

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

Ecole nationale Polytechnique-ENP



Ecole Doctorale Sciences de l'Eau et Développement Durable

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

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

BATANA Fatima Zohra

Ingénieur d'État en Génie des Procédés Pharmaceutiques

Thème

***Etude de la mobilité du cadmium à travers
un sol***

Membre de jury :

Mr. KETTAB Ahmed	Président	Professeur à l'ENP
Mlle. BOUTRIA Samira	Promotrice	Maitre assistante à l'ENP
Mme. MOUSSAOUI Khadija-Meriem	Examinatrice	Professeur à l'ENP
Mr. BENRACHDI Khaled	Examinateur	Professeur Université de Boumerdes
Mr. CHERGUI Abdelmalek	Examinateur	Maitre de conférences à l'ENP

2009/2010

ENP 10, Avenue Hassan Badi (ex Belfort), El-Harrach, Alger.

Dédicaces

A ma mère et mes frères

Remerciements

Dernière touche au manuscrit, les remerciements n'en sont pas moins importants : en général, c'est là que commence la lecture.

Importants peut être aussi parce qu'il s'agit de la seule partie non scientifique avant 100 pages de texte.

Avant de présenter les résultats qui font l'objet de ce mémoire, je tiens à remercier Mr. KETTAB Ahmed (Professeur à l'ENP), responsable de l'école doctorale (SEDD) et Mr. KERBACHI Rabah (Professeur à l'ENP), responsable de l'option Sciences et Technique de l'Environnement (STE) ainsi que l'ensemble des enseignants de l'école doctorale.

Aussi, je désire remercier particulièrement les membres de jury qui ont accepté de lire et d'évaluer mon mémoire et qui ont bien voulu siéger à cette soutenance :

- Mr. KETTAB Ahmed, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique,
- Mme. MOUSSAOUI Khadija-Meriem, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique,
- Mr. BENRACHDI Khaled, Professeur à l'Université M'hamed Bouguerra Boumerdes,
- Mr. CHERGUI Abdelmalek, Maitre de conférences à l'ENP.

Je remercie particulièrement ma promotrice Mlle. BOUTRIA Samira, maître assistante à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail ainsi que pour sa bienveillance, ses conseils avisés à mon égard et l'entière autonomie qu'elle m'a accordée durant mon travail.

Je voudrais également assurer ma profonde gratitude à Mr. KETTAB Ahmed à qui je dois l'accès au Centre Nucléaire d'Alger.

Ma profonde gratitude et mes sincères remerciements vont aussi à Mme. MOUSSAOUI Khadija-Meriem pour m'avoir aiguillée sur des points ainsi que pour son aide précieuse et ses conseils éclairés durant mon travail.

Je tiens également à remercier Mr. BERTAL Djamel, recteur de l'Université Amar Télidji- Laghouat ainsi que les équipes des Laboratoires de Recherche de Génie Civil et de Chimie Industrielle à l'Université Amar Télidji- Laghouat pour leurs supports techniques et leurs précieux soutiens sans lesquels la réalisation de la partie expérimentale du projet de recherche n'aurait pas été menée à bien.

Je ne dois surtout pas oublier Mr. CHETTEH Mohamed, responsable du Laboratoire de Recherche de Génie Civil pour son accueil au sein de son laboratoire et Mrs. M. YOUSFI ainsi que B.SAIDAT pour leur collaboration.

Mes vifs remerciements s'adressent à Mr. LOUNICI Hakim, professeur à l'université de Tizi Ouzou et directeur du Laboratoire de Recherche Biotechnologie à l'Ecole Nationale Polytechnique pour sa disponibilité, son attention et ses conseils.

Ce travail n'aurait pas pu se réaliser sans la collaboration de tout le personnel du Laboratoire Sciences et Techniques de l'Environnement à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Au-delà de l'école, il y a la vraie vie, les connaissances, les amis, la famille, qui ont tous, sans être nécessairement conscients, joué à leur échelle un rôle important et rendu cette période fort supportable.

Merci à tous.

ملخص:

بهدف دراسة تلوث التربة بالكاديوم، اجريت تجارب الامتزاز (الادمصاص) في نظام ثابت لتقييم انتقال و تثبيث هذا الملوث. تم تحليل عينات الكاديوم المد مص بواسطة جهاز SAA أقيمت التجارب على أفقين لنوعين من التربة (تربة المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات و تربة واد السمار) حيث أن خصائص الترتبتين قد درست في عمل سابق. يتمحور الجزء الأول من هذه الدراسة حول حركية التثبيث حيث تبين أن بلوغ التوازن يكون بعد 30 ثانية بالنسبة لتربة المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات و 5 دقائق لتربة واد السمار. الجزء الثاني يخص ايزوترم الادمصاص فهو من الشكل L بالنسبة للتربتين و يبين تمثيله الخطي أن نموذج فرنديش صالح لتربة المدرسة الوطنية بينما نموذج لانقمير فهو محقق بالنسبة لتربة واد السمار. في الجزء الثالث من هذا العمل، درس تأثير العوامل المختلفة (كمية التربة، النسبة S/L, pH, القوة الأيونية) على سلوك الكاديوم في التربة، وبينت الدراسة أن مكونات التربة والعوامل الفيزيو-كيمياوية تتدخل بشكل معتبر في تثبيث الكاديوم في التربة.

الكلمات المفتاحية: الكاديوم، التربة، التثبيث، امتزاز، الانتقال، الحركية، ايزوترم.

Résumé

Dans le but d'étudier la contamination des sols par le cadmium, des essais d'adsorption en batch, pour évaluer la mobilité et la rétention de ce polluant, ont été réalisés. L'analyse du cadmium adsorbé a été faite par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Les expérimentations ont été effectuées sur, respectivement, deux horizons de deux sols différents (sol ENP et sol Oued Smar) dont les caractéristiques ont été étudiées dans un travail précédent.

La première partie de cette étude a porté sur les cinétiques d'adsorption. Elle a montré que l'équilibre est atteint au bout de 30 secondes pour le sol ENP et 5 minutes pour le sol Oued Smar.

Le seconde partie est consacrée aux isothermes d'adsorption et montre qu'elles sont du type L pour les deux sols étudiés et leur linéarisation indique que le modèle de Freundlich est mieux adapté pour le sol ENP, tandis que, pour le sol Oued Smar, le modèle de Langmuir est plus approprié.

Dans la troisième partie de ce travail, l'influence des différents paramètres (quantité de sol, rapport solide/liquide, pH et force ionique) sur le comportement du cadmium dans le sol a été étudiée et a montré que les constituants du sol et ses paramètres physico-chimiques interviennent de manière significative dans la rétention du cadmium dans le sol.

Mots clés : Cadmium, sol, rétention, adsorption, mobilité, cinétique, isotherme.

Abstract

In order to study soils contamination by cadmium, batch adsorption experiments have been conducted to evaluate the mobility and the retention of this pollutant. Analysis of the adsorbed cadmium has been realized by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). These experiments have been performed respectively on two horizons of two different types of soils (soil ENP and soil Oued Smar) that have been characterized in a previous work.

The first part of this study is devoted to adsorption kinetics. It showed that an equilibrium is reached after 30 seconds for the soil ENP and 5 minutes for the soil Oued Smar.

The second part is relative to the adsorption isotherms. The results showed that they are of L type for both soils and their linearization indicates that the Freundlich model is better fitted for the soil ENP, whereas for the soil Oued Smar, the Langmuir model fits better.

In the third part of this work, the influence of different parameters (soil quantity, solid / liquid ratio, pH, ionic strength) on cadmium behavior in the soils have been studied. The results demonstrate that the soil constituents and its physico-chemical properties play a significant role on the retention of cadmium on the soils.

Key words: Cadmium, soil, retention, adsorption, mobility, kinetics, isotherm.

Sommaire

Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
Liste des abréviations	ix
Introduction	1
Chapitre I : Les métaux lourds	
1. Introduction	3
2. Les métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM)	3
2.1. Définition	3
2.2. Sources des ETM dans le sol	3
2.3. Impact toxicologique des métaux lourds	4
2.4. Le cadmium	6
2.4.1. Caractéristiques et généralités	6
2.4.2. Propriétés du cadmium	7
2.4.3. Domaines d'utilisation du cadmium	8
2.4.4. Principales sources de pollution de l'environnement par le cadmium	9
2.4.5. Cycle biogéochimique du cadmium	10
2.4.6. Voies ou sources d'exposition des êtres vivants au cadmium	11
2.4.7. Effets du cadmium sur la santé humaine	11
2.4.8. Dose et de temps d'exposition	12
2.4.9. Valeurs limites de rejets	12
2.4.10. Méthodes d'élimination du cadmium dans les eaux	13
3. Méthodes d'analyse du cadmium	13
3.1. Méthode par spectrophotométrie d'absorption moléculaire (SAM)	13
3.2. Méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique à four de graphite (GFAAS)	13
3.3. Méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (SAA)	14
3.4. Méthode par spectrophotométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP) et plasma à couplage de spectrométrie de masse (ICP- MS)	15

3.5. Méthode par chromatographie ionique	15
------------------------------------------	----

Chapitre II : Le sol

1. Définition, origine et horizons d'un sol	16
1.1. Définition et origine d'un sol	16
1.2. Horizons d'un sol ou profil pédologique	17
2. Phases et principaux constituants d'un sol	17
2.1. Les différentes phases d'un sol	17
2.1.1. Phase gazeuse	17
2.1.2. Phase liquide	18
2.1.3. Phases solides	18
2.2. Les constituants minéraux d'un sol	18
2.2.1. Les minéraux primaires	18
2.2.2. Les minéraux secondaires	18
2.3. Constituants organiques d'un sol	22
3. Paramètres caractéristiques d'un sol	23
3.1. Texture du sol (granulométrie)	23
3.2. Masse volumique	24
3.2.1. Masse volumique vraie	24
3.2.2. Masse volumique apparente humide ρ	24
3.2.3. Masse volumique apparente sèche ρ_d	24
3.2.4. Masse volumique réelle ρ_s	24
3.3. Porosité ϵ	24
3.4. Humidité résiduelle	25
3.5. Perméabilité	25
3.6. Le pH	26
3.7. Capacités d'échanges cationique et anionique	26
4. Méthodes de prélèvement, d'échantillonnage et de conservation des échantillons de sol	27
4.1. Echantillonnage	27
4.2. Transport et stockage des échantillons	28
4.3. Extraction et analyse des échantillons de sol au laboratoire	28

Chapitre III : Le cadmium dans le sol

1. Les formes chimiques (spéciation) des éléments métalliques	29
1.1. Définition	29
1.2. Spéciation du cadmium dans le sol	29
1.3. Les différentes formes chimiques de cadmium	29
2. Principaux constituants impliqués dans l'interaction sol-métal	30
2.1. Les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium	30
2.2. Les argiles	30
2.3. Les carbonates	30
2.4. La silice	30
3. Interactions entre le sol et le cadmium	31
4. Mécanismes de rétention des métaux lourds par le sol	31
4.1. Sorption	32
4.1.1. Absorption	32
4.1.2. Adsorption	33
4.2. Complexation	34
4.3. Précipitation et co-précipitation	35
4.3.1. Précipitation	35
4.3.2. Co-précipitation	35
4.4. Isothermes d'adsorption	35
4.5. Les modèles d'adsorption	37
4.5.1. Le modèle de Freundlich	38
4.5.2. Le modèle de Langmuir	38
5. Mobilité et biodisponibilité des éléments traces métalliques	38

Chapitre IV : Partie expérimentale

1. Produits et matériel	41
1.1. Produits chimiques	41
1.2. Matériel	41
2. Caractéristiques des sols étudiés	41
3. Essais d'adsorption du cadmium sur les sols étudiés	44
3.1. Préparation des solutions métalliques	45
3.2. Calcul des quantités adsorbées ou « quantités résiduelles »	45
3.3. Etude de la cinétique d'adsorption du cadmium sur le sol	46
3.3.1. Protocole expérimental	46

3.3.2. Résultats	46
3.3.3. Interprétation des résultats	48
3.4. Isothermes d'adsorption du cadmium sur les sols étudiés	49
3.4.1. Protocole expérimental	49
3.4.2. Résultats	49
3.4.3. Interprétation des résultats	54
3.4.4. Modèles d'adsorption	54
3.5. Effets de la variation de certains paramètres sur l'adsorption du cadmium sur les sols étudiés	61
3.5.1. Effet de la quantité de sol	61
3.5.2. Etude de l'évolution du pH au cours des essais d'adsorption	66
3.5.3. Effet du pH sur la quantité adsorbée	69
3.5.4. Effet de la variation de la force ionique	72
4. Synthèse des résultats et étude comparative	78
4.1. Synthèse des résultats	78
4.2. Etude comparative	79
Conclusion	83
Annexes	

Liste des figures

Figure I.1 : Cycle biogéochimique des ETM	10
Figure I.2: Appareil SAA du laboratoire du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger	14
Figure I.3 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique SAA	14
Figure II.1 : Fixation des ions sur le complexe argilo-humique	16
Figure II.2: Structure schématique de la couche tétraédrique	19
Figure II.3: Structure schématique de la couche octaédrique	19
Figure II.4 : Triangle des textures	23
Figure II.5 : Principales étapes de l'échantillonnage	27
Figure II.6 : Schéma des différentes étapes de prélèvement, transport et analyse des échantillons	28
Figure III.1: Répartition des éléments traces métalliques dans le sol	31
Figure III.2: Différents mécanismes de sorption	32
Figure III.3: Les mécanismes d'adsorption	34
Figure III.4: Classification des isothermes d'adsorption selon Hinz	37
Figure IV.1: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1	47
Figure IV.2: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2	47
Figure IV.3: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1	48
Figure IV.4: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2	48
Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1	50
Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2	50
Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1	51
Figure IV.8 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2	51
Figure IV.9 : Effet de la concentration initiale du cadmium sur le taux d'adsorption sur l'horizon ENP H1	52
Figure IV.10 : Effet de la concentration initiale du cadmium sur le taux d'adsorption sur l'horizon ENP H2	52
Figure IV.11 : Effet de la concentration initiale du cadmium sur le taux d'adsorption sur l'horizon Oued Smar H1	53
Figure IV.12 : Effet de la concentration initiale du cadmium sur le taux d'adsorption sur l'horizon Oued Smar H2	53
Figure IV.13 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1 par le modèle de Langmuir	55
Figure IV.14 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1 par le modèle de Freundlich	56
Figure IV. 15 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2 par le modèle de Langmuir	56

Figure IV. 16 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2 par le modèle de Freundlich	57
Figure IV.17 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1 par le modèle de Langmuir	57
Figure IV.18 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1 par le modèle de Freundlich	58
Figure IV.19 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2 par le modèle de Langmuir	58
Figure IV.20 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2 par le modèle de Freundlich	59
Figure IV.21 : Effet de la variation de la quantité du sol sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1	61
Figure IV.22 : Effet de la variation de la quantité du sol sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2	62
Figure IV.23 : Effet de la variation de la quantité du sol sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1	62
Figure IV.24 : Effet de la variation de la quantité du sol sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2	63
Figure IV. 25 : Effet de la variation du rapport solide / liquide sur le taux d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1	64
Figure IV. 26 : Effet de la variation du rapport solide / liquide sur le taux d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2	64
Figure IV. 27 : Effet de la variation du rapport solide / liquide sur le taux d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1	65
Figure IV. 28 : Effet de la variation du rapport solide / liquide sur le taux d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2	65
Figure IV. 29: Evolution des pH initial et final des solutions pour l'horizon ENP H1	67
Figure IV. 30: Evolution des pH initial et final des solutions pour l'horizon ENP H2	67
Figure IV. 31: Evolution des pH initial et final des solutions pour l'horizon Oued Smar H1	68
Figure IV. 32: Evolution des pH initial et final des solutions pour l'horizon Oued Smar H2	68
Figure IV.33 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1	70
Figure IV.34 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2	70
Figure IV.35 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1	71
Figure IV.36 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2	71
Figure IV.37 : Effet de la variation de la force ionique sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1	73
Figure IV.38 : Effet de la variation de la force ionique sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2	73

Figure IV.39 : Effet de la variation de la force ionique sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1	74
Figure IV.40 : Effet de la variation de la force ionique sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2	74
Figure IV.41 : Ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium en fonction de la force ionique sur l'horizon ENP H1	76
Figure IV.42 : Ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium en fonction de la force ionique sur l'horizon ENP H2	76
Figure IV.43 : Ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium en fonction de la force ionique sur l'horizon Oued Smar H1	77
Figure IV.44 : Ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium en fonction de la force ionique sur l'horizon Oued Smar H2	77

Liste des tableaux

Tableau I.1: Temps de demi-vie biologique de quelques éléments métalliques et leur impact sur la santé humaine	6
Tableau I.2: Propriétés du cadmium	8
Tableau I.3 : Temps de demi-vie et abondance des isotopes de cadmium	8
Tableau I.4: Valeurs limites de rejet pour le cadmium en France	12
Tableau I.5 : Méthodes et techniques d'élimination de cadmium dans les eaux	13
Tableau II.1 : Différents composés rencontrés dans les sols	22
Tableau II.2 : Classement des constituants et des fractions du sol	22
Tableau II.3: Valeurs de perméabilité de différents types de sols	26
Tableau III.1 : Différence entre physisorption et chimisorption	33
Tableau IV.1 : Composition minéralogique des deux sols ENP et Oued Smar	41
Tableau IV.2 : Caractérisation physico-chimique des deux sols ENP et Oued Smar	42
Tableau IV.3 : Composition chimique des deux sols ENP et Oued Smar	43
Tableau IV.4 : Teneurs initiales en ETM des deux sols ENP et Oued Smar	44
Tableau IV.5: Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich	59
Tableau IV.6 : Valeurs de coefficient de séparation R_L pour les deux sols étudiés	61
Tableau IV.7 : Valeurs des coefficients de distribution K_d et des capacités d'adsorption maximum A_m pour les deux horizons des deux sols étudiés	78
Tableau IV.8 : Synthèse des résultats obtenus pour la rétention du cadmium sur les deux sols étudiés	79
Tableau IV.9 : Etude comparative du comportement du cadmium et du cuivre dans le sol ENP	80

Liste des abréviations

α : vitesse initiale d'adsorption	(mg. g⁻¹. h⁻¹)
β : constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimiosorption	(mg. g⁻¹)
C₀ : concentration initiale de soluté dans la solution aqueuse	(mg. L⁻¹)
C_e : concentration du soluté après adsorption et à l'équilibre dans la solution aqueuse	(mg. L⁻¹)
ETM : éléments traces métalliques	
k₁ : constante de vitesse de pseudo ordre 1	(h⁻¹)
k₂ : constante de vitesse de pseudo ordre 2	(g. mg⁻¹.h⁻¹)
K_d : coefficient de distribution	(mL. g⁻¹)
k_{id} : constante de la vitesse de diffusion intra-particulaire	(mg. g⁻¹.h^{-1/2})
K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du sol pour le métal	(mg^{1-(1/n)}. L^{1/n}. g⁻¹)
K_L : constante de Langmuir caractérisant l'équilibre thermodynamique d'adsorption	(L. mg⁻¹)
m : masse de solide	(g)
n : constante indicatrice de l'intensité d'adsorption	
pH : potentiel d'hydrogène	
q_{ads} : quantité de soluté adsorbée sur le solide	(mg. g⁻¹)
q_e : quantité adsorbée à l'équilibre	(mg. g⁻¹)
q_m : quantité maximale adsorbée	(mg. g⁻¹)
q_t : quantité adsorbée à l'instant t	(mg. g⁻¹)
R : taux d'adsorption	(%)
R² : coefficient de corrélation	
R_L : facteur de séparation	
SAA : spectroscopie d'absorption atomique à flamme	
S/L : rapport solide – liquide	(g. mL⁻¹)
t : temps	(h)
T : température	(°C)
v : vitesse d'agitation	(tr. min⁻¹)
V : volume de la solution	(mL)

Introduction

Le sol est souvent considéré comme un milieu capable d'absorber toutes sortes de produits polluants et résidus sans penser aux dégradations qu'il subit et aux conséquences qui en résultent pour son utilisation et sur l'environnement.

En effet, en matière d'environnement, l'attention s'est portée durant des années sur les phénomènes visibles tels que la pollution des eaux superficielles et plus récemment la pollution de l'air. Ce n'est que depuis une vingtaine d'années que l'on intègre la pollution des sols et des sous sols dans la lutte pour la protection de l'environnement ; ce domaine, compte tenu de son importance, fait, actuellement, l'objet de nombreux travaux à travers le monde

En Algérie, cependant, la pollution des sols reste à explorer et peu de recherches y font référence.

La prise en charge tardive de ce problème peut s'expliquer par la latence des phénomènes de pollution mis en jeu dans ce milieu et qui ne permet d'en voir les conséquences que des années plus tard, voire des décennies dans certain cas.

Les rejets industriels, les retombées atmosphériques, l'utilisation des pesticides et l'exploitation minière sont à l'origine de la pollution de l'environnement, en particulier, la contamination des sols et des sous sols par les éléments traces métalliques (métaux lourds). Ces substances sont généralement toxiques, non biodégradables et persistantes dans l'environnement.

Leur devenir est conditionné, en particulier, par les caractéristiques du sol, leurs interactions avec celui-ci, les composés chimiques qui y sont présents en solution et le comportement biologique du sol.

C'est dans ce contexte que se justifie le présent travail qui est le prolongement de deux autres travaux précédemment réalisés au laboratoire [1, 2] et qui a pour objet l'étude de

la pollution des sols par le cadmium (Cd). Dans cet objectif, nous nous sommes intéressés à un sol supposé non pollué (sol ENP) situé à l'intérieur de l'Ecole Nationale Polytechnique et à un autre sol (sol Oued Smar) situé à proximité de la décharge de Oued Smar. Ce sol est situé dans la zone industrielle de Oued Smar et, par conséquent, est considéré comme pollué.

Le comportement du cuivre dans le sol ENP a été étudié par S. Sebih [1] et celui du cadmium dans le sol Oued Smar a été étudié par R. Benoughlis et H. Boutali [2].

Notre travail a plus spécialement porté sur les phénomènes de mobilité et de rétention du cadmium sur ces deux sols. Le cadmium a été choisi pour sa toxicité élevée et ses impacts néfastes sur l'environnement.

En première partie, notre travail a porté sur les cinétiques d'adsorption du cadmium sur deux horizons de chaque sol mentionné précédemment.

En seconde partie, nous nous sommes intéressés aux isothermes d'adsorption.

Enfin, en troisième partie, l'influence de différents paramètres (pH, rapport solide/liquide et force ionique) sur la rétention du cadmium a été étudiée.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

L'histoire de l'homme et du développement des sociétés est étroitement associée à l'extraction, la transformation et l'utilisation des métaux, ce qui génère des polluants inorganiques dans l'environnement qui ne peuvent jamais disparaître, contrairement aux polluants organiques qui sont biodégradables.

2. Les métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM)

2.1. Définition

Le terme "métal lourd" implique souvent une notion de toxicité [3]. Il est utilisé pour décrire les éléments métalliques à partir de la quatrième période du tableau périodique, dont la sous couche d est en cours de remplissage [4]. Les métaux lourds sont définis selon leur densité minimum (5 g. cm^{-3}), en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique.

Les métaux lourds sont appelés aussi éléments traces métalliques (ETM) en référence à leurs concentrations massiques faibles dans certains milieux. Ils deviennent des éléments traces de la croûte terrestre lorsque leur teneur dans celle-ci est inférieure à un pour mille (1 ‰) en moyenne.

La dénomination élément trace est parfois confondue avec celle de métal lourd, de micropolluant métallique [4].

Les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd sont ceux compris entre le cuivre et le plomb dans le tableau périodique des éléments, en excluant le fer. Parmi ceux-ci, on trouve : l'Arsenic (As), le Cadmium (Cd), le Cobalt (Co), le Chrome (Cr), le Cuivre (Cu), le Mercure (Hg), le Nickel (Ni), le Plomb (Pb), le Sélénium (Se), le Vanadium (V), le Zinc (Zn) [3].

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée, car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (par exemple le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple) [4].

2.2. Sources des ETM dans le sol

Les éléments traces métalliques dans les sols ont deux origines ; une origine naturelle issue de l'altération de la roche-mère et une autre liée à l'activité humaine.

Un sol développé sur une roche riche en un élément donné sera nécessairement riche en cet élément.

Les métaux issus de cet héritage constituent le fond pédogéochimique qui correspond aux teneurs en éléments résultant de phénomènes géologiques et pédogénétiques en l'absence de toutes contaminations liées à l'activité humaine [5].

Les métaux lourds peuvent exister naturellement sous forme de traces [6], mais la principale source de pollution par ces métaux est l'activité industrielle. L'agriculture et les rejets non contrôlés de déchets peuvent, dans certains cas, être à l'origine de pollutions ponctuelles des sols (Cd dans les engrais phosphatés, Cu dans la bouillie bordelaise, métaux lourds contenus dans les déchets organiques de ferme ou dans les déchets industriels) [7].

Les métaux lourds peuvent contaminer les sols supportant les activités humaines suivantes [6, 8, 9]:

- transformation industrielle des minerais et des métaux,
- utilisation des métaux et de leurs dérivés,
- enfouissement sanitaire et dépôts de résidus,
- combustion de combustibles fossiles solides ou liquides.

La pollution par les métaux lourds peut être également d'origine naturelle via entre autres les volcans, l'activité des sources thermales et l'infiltration des eaux usées.

Les métaux lourds communément retrouvés dans les sols contaminés par ces activités sont Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr et Hg. Ils se retrouvent souvent sous forme de particules métalliques distinctes et/ou associées aux constituants géochimiques de la phase solide du sol.

À l'inverse des contaminants organiques, les métaux lourds ne sont pas dégradés ou éliminés par les mécanismes naturels. En outre, leur persistance dans les sols semble nettement plus grande que dans les autres compartiments de la biosphère, voire même permanente [8].

2.3. Impact toxicologique des métaux lourds

L'impact toxicologique des métaux lourds ne dépend pas seulement de leur forme chimique et de leur concentration, mais aussi du contexte environnemental dans lequel ils se trouvent et de la possibilité de leur passage dans la chaîne alimentaire [6].

Cet impact peut également varier selon les caractéristiques physicochimiques de l'élément considéré, le type d'émission et la quantité émise de celui-ci.

La pollution par les métaux lourds peut être ponctuelle, localisée autour de la source, ou diffuse, c'est-à-dire à longue distance.

Les pollutions ponctuelles posent des problèmes aigus de contamination des sols, de phytotoxicité et finalement d'intoxication humaine, mais, par contre, les pollutions diffuses ont un impact plus controversé.

D'un point de vue général, les polluants inorganiques comme les métaux lourds ont en commun certaines caractéristiques environnementales telles que [7] :

- bioaccumulation affectant plus particulièrement la composition des plantes sans toutefois causer de dommages facilement détectables,
- réaction dans les tissus vivants : perturbation du métabolisme et réduction de la photosynthèse des plantes.

On distingue en particulier les métaux suivants : mercure, plomb et cadmium, pour lesquels d'une part on ne peut pas mettre en évidence de rôle positif dans l'organisme vivant et qui, d'autre part, peuvent être à l'origine de maladies graves [6].

Dans tous les cas, les métaux lourds sont des polluants qui ont un fort impact toxicologique, une augmentation des concentrations de ces derniers conduisant à des phénomènes de toxicité humaine, animale et végétale [7, 9].

Les effets chroniques dus à l'intoxication par les métaux lourds apparaissent plus de six mois après l'absorption de petites ou de très petites quantités de ces métaux et les effets aigus apparaissent quelques jours au maximum après une absorption unique de ceux-ci. Notons cependant que les effets toxiques ne sont pas nécessairement irréversibles.

La plupart des métaux lourds, suite à une absorption importante, provoquent des troubles respiratoires et digestifs (diarrhées, vomissements, douleurs abdominales, etc.) pouvant être extrêmement graves, allant jusqu'à entraîner la mort. Les dysfonctionnements rénaux sont également fréquents.

En cas d'intoxication chronique, le système nerveux central est ciblé, entraînant des troubles moteurs (coordination des mouvements, tremblements), du comportement, de la mémoire et une altération des capacités intellectuelles [10].

En ce qui concerne la santé humaine, divers cas d'intoxication ont déjà été recensés à travers le monde. On peut ainsi citer, en zone urbaine, les concentrations élevées de plomb et de cadmium ayant provoqué en Grande-Bretagne et en Belgique des troubles neurologiques et rénaux. Des rejets d'eaux résiduaires contaminées en Hg dans les eaux de surface ont eu des conséquences désastreuses à Minamata [7].

L'inhalation de poussières et d'aérosols reste la principale source d'intoxication, mais les risques liés à l'absorption de métaux lourds par ingestion d'eau ou de nourriture ne sont toutefois pas négligeables.

Il existe une troisième voie d'introduction des polluants dans l'organisme, la voie dermique, qui intervient en cas de contact direct avec les substances contenant ces polluants.

Cependant, quel que soit le mode de contamination, les éléments toxiques s'accumulent dans l'organisme (sang, foie, cerveau, reins...) et ne sont éliminés que très lentement.

Il faut souligner que de la même façon que le comportement des éléments traces métalliques dans l'environnement dépend de leur forme chimique (spéciation), leur toxicité varie également énormément en fonction de celle-ci [11].

Le Tableau I.1 montre le temps de demi-vie biologique des métaux, c'est-à-dire la durée au bout de laquelle l'organisme a éliminé la moitié de la quantité absorbée.

Tableau I.1: Temps de demi-vie biologique de quelques éléments métalliques et leur impact sur la santé humaine [9, 11]

Éléments	Toxicité	Temps de demi-vie biologique
Molybdène (Mo)	--	5 jours
Cuivre (Cu)	--	13-33 jours
Manganèse (Mn)	--	15-20 jours
Plomb (Pb)	Troubles du système nerveux, affection du foie et des reins	20-30 jours dans le sang 40-60 jours dans les reins, la moelle, le foie, le cerveau (2-10 ans dans les os)
Mercure (Hg)	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)	30-60 jours (1 an dans le cerveau)
Chrome (Cr)	Cancers, troubles dermatologiques, anémie	1-2 ans
Cobalt (Co)	--	2-15 ans
Zinc (Zn)	--	2-3 ans
Cadmium (Cd)	Affections respiratoires, troubles rénaux	30 jours dans le sang 20-30 ans dans le rein

2.4. Le cadmium

2.4.1. Caractéristiques et généralités

Le cadmium est un métal luisant d'un blanc doux teinté de bleu. Il existe dans la nature sous forme de cation divalent (Cd^{2+}) [12]. Il peut être lessivé par l'eau, mais les déchets industriels et les ordures ménagères sont également des sources importantes de pollution par ce métal. L'air, l'eau et le sol, et par conséquent la chaîne alimentaire, peuvent être contaminés par ce polluant [13].

Le cadmium fut découvert en 1808 par le chimiste suédois **Magnus Martin Pontin**, mais c'est en 1817 que l'Allemand **Friedrich Stromeyer** le sépara pour la première fois [14].

Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, ancien nom donné au carbonate de zinc dans lequel le cadmium se trouve sous forme d'impuretés.

On ne reconnaît au cadmium aucune fonction essentielle à la vie. Il est toxique pour les plantes, les animaux et l'homme. Le cadmium en excès dans les sols provoque sur la végétation chlorose et brunissement des feuilles et des racines (inactivation de certains enzymes et blocage de la photosynthèse). Le seuil de phytotoxicité se situerait entre 3 et 8 ppm.

Il n'existe pas de cadmium pur dans la nature ; seule la greenockite ou sulfure de Cd (CdS), rare et sans valeur commerciale, contient 76% de Cd [7].

Il est généralement présent dans les minerais de plomb, de cuivre et de zinc (la teneur en cadmium varie de 0,01 à 0,05%), ainsi que dans les phosphates naturels.

Industriellement, il est obtenu comme sous produit de la métallurgie du zinc et sa production dépend de celle de ce dernier, dans une proportion variable de 1,8 à 6 kg de cadmium par tonne de Zn élaboré (3 kg. t^{-1}). Sa production mondiale s'est stabilisée à 18000 tonnes par an [7, 13, 15].

2.4.2. Propriétés du cadmium

La forme élémentaire du cadmium est insoluble dans l'eau, alors que la solubilité des sels de cadmium varie de 0,00013 à 1400 g. L^{-1} [12].

De configuration électronique $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$, il possède 2 électrons appariés sur la dernière couche. Cette configuration électronique autorise le degré d'oxydation (+II) en plus de la forme métal (0) [10].

Dans le milieu naturel, le cadmium peut être rencontré sous la forme de 6 isotopes stables :

^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd et ^{114}Cd dont les pourcentages d'abondance sont respectivement 1,254%, 0,892%, 12,4912%, 12,808%, 24,1314% et 28,7328%.

Les tableaux I.2 et I.3 récapitulent les différentes propriétés du cadmium et les différents isotopes du cadmium, leurs demi-vies et leur abondance [13, 14, 15].

Tableau I.2: Propriétés du cadmium

Informations générales	
Nom, Symbole, Numéro atomique	Cadmium, Cd, 48
Série chimique	Métal de transition
Groupe, période, bloc	IIB, 5, d
Couleur	Gris argenté métallique
Propriétés atomiques	
Masse atomique	112,411 uma
Rayon atomique	155 pm
Etat d'oxydation	+II
Structure cristalline	Hexagonale
Propriétés physiques	
Etat ordinaire	Solide
Caractéristiques	Souple
Température de fusion	594,22 K (321,1°C)
Température d'ébullition	1040 K (766,9°C)
Energie de fusion	6,192 kJ. mol ⁻¹
Energie de vaporisation	100 kJ. mol ⁻¹
Masse volumique	8,64 g. cm ⁻³
Pression de vapeur	1,4 mm Hg

Tableau I.3 : Temps de demi-vie et abondance des isotopes de cadmium [13]

Isotopes	Temps de demi-vie (t _{1/2})	Abondance %
¹⁰⁶ Cd	Stables	1,254
¹⁰⁸ Cd		0,892
¹⁰⁹ Cd	426,6 jours	-
¹¹⁰ Cd	Stables	12,4912
¹¹¹ Cd		12,808
¹¹² Cd		24,1314
¹¹³ Cd	7,7.10 ¹⁵ ans	-
¹¹⁴ Cd	Stable	28,7328
¹¹⁵ Cd	53,46 heures	-
¹¹⁶ Cd	2,9.10 ¹⁹ ans	7,4912

2.4.3. Domaines d'utilisation du cadmium

Le cadmium a cinq usages industriels principaux [12]:

- les piles de nickel/cadmium,
- les revêtements appliqués par électrodéposition sur d'autres métaux afin d'améliorer leur apparence et les protéger contre la corrosion,
- les pigments,
- les alliages,

- les agents stabilisateurs dans les plastiques et les produits synthétiques.

De plus, le cadmium est enregistré comme fongicide pour utilisation dans la production de gazon [14]. Actuellement, trois pesticides contenant du cadmium comme ingrédient actif sont commercialisés au Canada [12].

Les composés du cadmium sont utilisés dans la production de chlorure de polyvinyle (PVC) et de lampes écrans pour les télévisions. Le cadmium est aussi présent dans les soudures cadmium-argent [14], les fils téléphoniques et les fils de tramway, les feuilles de métal pour les radiateurs d'automobiles, les tiges et les boucliers de contrôle pour les réacteurs nucléaires, les huiles à moteur et les agents de traitement pour le caoutchouc [12].

2.4.4. Principales sources de pollution de l'environnement par le cadmium

La pollution par le cadmium peut être d'origine naturelle (volcanisme, altération de certains calcaires) ou anthropique. On distingue 3 types d'activités à l'origine des pollutions par le cadmium : les industries de production (mines de Zn/Cd, Cu, Pb), les industries de transformation des métaux et les industries où le cadmium se trouve à l'état d'impuretés.

Des niveaux élevés de cadmium résultent également du rejet de boues des stations d'épuration, de l'utilisation de combustibles fossiles et de l'érosion des métaux galvanisés [7, 12, 16].

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement, soit environ 25 000 tonnes par an, dont la moitié est libérée dans les rivières lors de l'usure de la roche ; une autre partie est libérée dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans et le reste provient des activités humaines.

Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols.

Cependant, en Europe et grâce à la mise en place de règles strictes, peu de cadmium est rejeté dans l'environnement [17].

Le sol est le milieu le plus directement touché (94% des rejets de cadmium) ; quant aux émissions atmosphériques, celles-ci ne représentent que 2%.

La concentration moyenne en cadmium dans les sols oscille entre 0,07 et 1,1 mg. kg⁻¹ de sol, avec une moyenne de 0,5 mg. kg⁻¹ de sol. Toutefois, on rencontre occasionnellement des valeurs beaucoup plus élevées pouvant aller jusqu'à 160 mg. kg⁻¹ de sol.

Dans les sols, la solubilité du cadmium ne dépend pas du pH seulement, mais aussi de la nature des surfaces adsorbantes.

D'une manière générale, la solubilité de cadmium est contrôlée par la matière organique dans les sols acides et par des processus de précipitation dans les sols alcalins. Le cadmium est surtout mobile dans des sols acides dont le pH varie entre 4,5 et 5,5. [7, 12, 16].

2.4.5. Cycle biogéochimique du cadmium

Le cadmium contenu dans les roches peut, par altération de celles-ci, se retrouver dans les sols à des teneurs variables selon la composition initiale de la roche mère. Il peut également être présent comme il a déjà été mentionné précédemment, dans tous les autres compartiments de l'environnement (eaux, air et même êtres vivants).

La localisation ou la forme chimique du cadmium dans l'environnement peut varier selon des phénomènes naturels ou selon l'intervention de l'homme.

Il existe donc un véritable cycle biogéochimique du cadmium (tout comme il existe un cycle pour les éléments majeurs et les autres éléments traces) qui peut être schématisé selon la Figure I.1 et au cours duquel le cadmium change de compartiment de l'environnement et de forme chimique sous l'influence de processus naturels ou anthropiques [14].

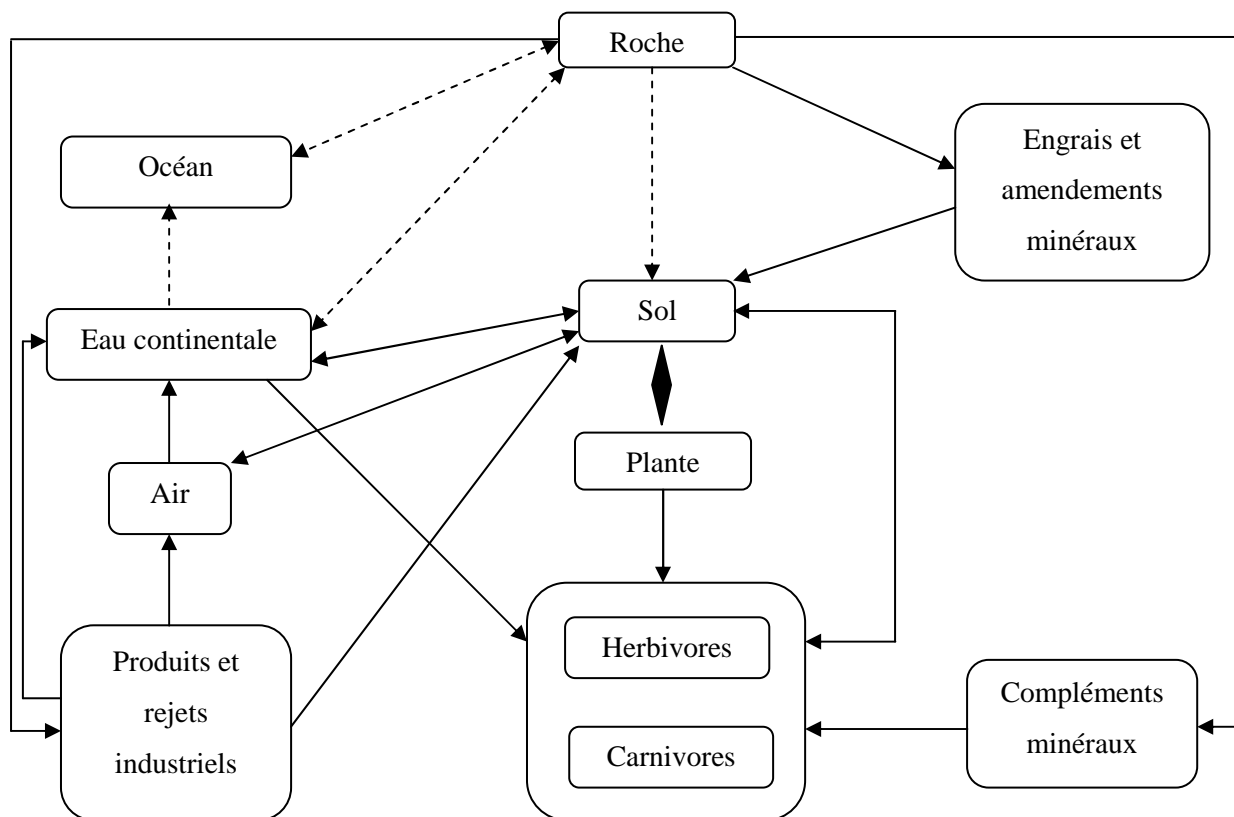


Figure I.1 : Cycle biogéochimique des ETM (Lamand et al, 1991) [14]

2.4.6. Voies ou sources d'exposition des êtres vivants au cadmium

Le cadmium est reconnu depuis les années cinquante comme étant très toxique sous toutes ses formes (métallique, vapeur, sels, composés organiques) et il est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal [14].

L'homme peut être exposé au cadmium par inhalation, par ingestion et par voie cutanée. L'exposition moyenne quotidienne au cadmium est de 22-35 µg par personne en Europe, dont 20-30 µg par l'alimentation, 1-5 µg par la cigarette, et 0,02-0,03 µg par l'air respiré. La voie cutanée est négligeable, sauf pour les personnes qui sont en contact avec le cadmium par leur profession [4].

Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons ; celui-ci sera ensuite transporté par le sang à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent.

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux.

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par le biais de la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent donc augmenter de façon importante la concentration de celui-ci dans le corps humain [17].

L'ingestion de nourriture est donc la voie prédominante pour l'entrée du cadmium dans le corps humain [4].

2.4.7. Effets du Cadmium sur la santé humaine [17]

Une fois respiré, le cadmium est d'abord transporté par le sang jusqu'au foie pour former des complexes qui seront transportés à leur tour jusqu'aux reins, où le cadmium s'accumule pour endommager les mécanismes de filtration, ce qui entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et provoque d'autres dégâts aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété hors du corps.

D'autres problèmes peuvent être provoqués par le cadmium. On peut citer parmi ceux-ci :

- diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants,
- fracture des os,
- échec de reproduction et même, probablement, infertilité,
- problèmes au niveau du système immunitaire et du système nerveux central,
- désordre psychologique,

- altération de l'ADN ou développement de cancer.

La consommation de tabac peut représenter jusqu'à 75% de l'absorption alimentaire humaine en cadmium.

Le cadmium est principalement absorbé par inhalation et se fixe à 30 - 40% dans les reins où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) [14].

2.4.8. Dose et temps d'exposition

Les notions de dose et de temps d'exposition sont fondamentales pour l'étude de la toxicité des métaux lourds.

L'exposition aiguë des organismes vivants à une dose élevée de cadmium ou bien son accumulation dans les tissus suite à une exposition chronique, entraînent des effets très toxiques pour ces organismes.

De nos jours, les principaux risques d'intoxication sont liés aux expositions prolongées à faibles doses de cadmium [14].

2.4.9. Valeurs limites de rejets

En raison de sa toxicité, le cadmium est soumis à des normes strictes de rejets.

Ainsi, en France, l'arrêté du 2 février 1998, dit 'arrêté intégré'5, et l'arrêté du 12 mars 2003 [18] imposent des valeurs limites de concentration et de flux pour certains rejets industriels comme indiqué dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Valeurs limites de rejet pour le cadmium en France [18]

Domaine d'activité	Valeur limite de Concentration (mg. L ⁻¹)	Valeur limite de flux (g. kg ⁻¹ de Cd traité)	Arrêté (France)
Industrie des métaux non ferreux et du cadmium métallique	0,2	--	2 février 1998
Fabrication de composés de cadmium	0,2	0,5	2 février 1998
Fabrication de pigments	0,2	0,3	2 février 1998
Fabrication de stabilisants	0,2	0,5	2 février 1998
Fabrication de batteries primaires et secondaires	0,2	1,5	2 février 1998
Verrerie	0,05	--	12 mars 2003

2.4.10. Méthodes d'élimination du cadmium dans les eaux

On peut citer plusieurs méthodes et techniques d'élimination de cadmium et chacune a son efficacité.

Le tableau I.5 récapitule les différentes techniques et méthodes permettant l'élimination du cadmium dans les eaux.

Tableau I.5 : Méthodes et techniques d'élimination de cadmium dans les eaux [19].

Techniques	Résultats
Pré-chloration	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds
Coagulation	-
Filtres à sable	*** (efficacité entre 95 et 99%)
Echangeurs d'ions	***
Charbon actif	**

** : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur

*** : Excellent

3. Méthodes d'analyse du cadmium

3.1. Méthode par spectrophotométrie d'absorption moléculaire (SAM)

La méthode par spectrophotométrie d'absorption moléculaire (SAM) permet de doser le cadmium sans disposer de matériel très spécialisé, mais elle nécessite, cependant, de nombreuses manipulations et sa limite de détection est de $20 \mu\text{g. L}^{-1}$ [20].

3.2. Méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique à four de graphite (GFAAS)

Le principe de cette méthode est d'injecter une solution à l'intérieur d'un four de graphite où elle sera séchée puis minéralisée.

Dans une dernière phase, les sels de cadmium sont dissociés à l'état de cadmium atomique [20].

La méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique à four de graphite (GFAAS) ou avec atomisation électrothermique est la méthode de choix en raison de sa relative facilité de mise en œuvre et de sa limite de détection qui est de $1\mu\text{g. L}^{-1}$ [21].

3.3. Méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (SAA)

L'analyse consiste en une nébulisation de l'échantillon (éventuellement après dilution) dans la flamme acétylène-air d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

L'absorbance de la solution est alors mesurée aux longueurs d'onde correspondant à l'élément choisi (228,8 nm pour le cadmium).

La détermination de la concentration de l'élément à dosé est établie à l'aide d'une courbe d'étalonnage [22].

La limite de détection de cette méthode est de $2 \mu\text{g. L}^{-1}$ [20].

La figure I.2 montre l'un des appareils utilisés lors de notre étude.



Figure I.2: Appareil SAA du laboratoire du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

La figure I.3 donne le principe de fonctionnement de la SAA.

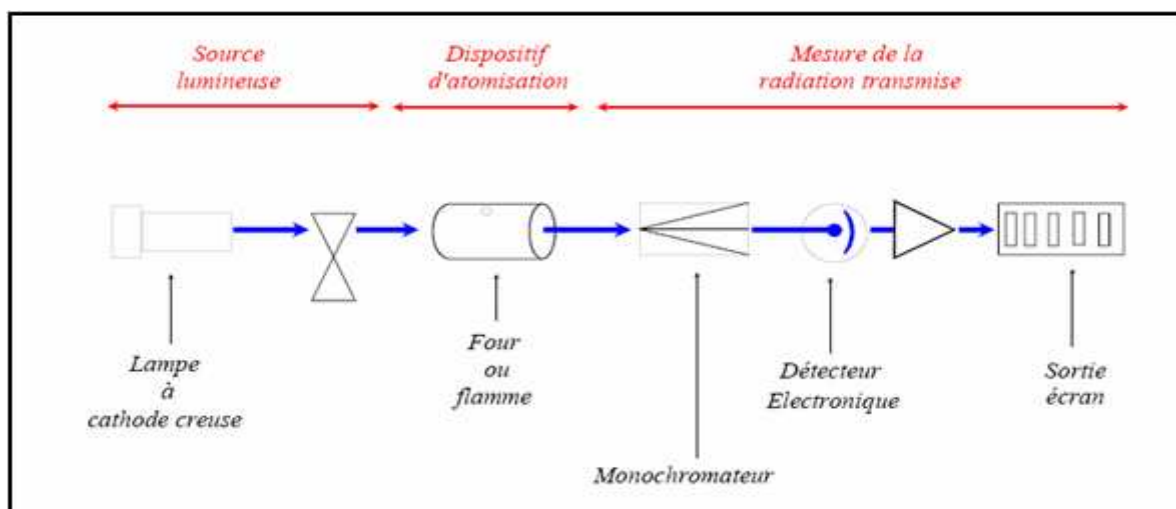


Figure I.3 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique SAA [24]

3.4. Méthode par spectrophotométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP) et plasma à couplage de spectrométrie de masse (ICP- MS)

C'est une technique récente associant une torche à plasma à un spectromètre de masse. Un nébuliseur transforme la solution en un aérosol facilement transportable par un flux de gaz (argon). Le flux d'argon entraîne l'aérosol et le vaporise dans le plasma constitué d'argon ionisé. Dans les conditions de températures atteintes par le plasma (6000K à 8000K) les échantillons sont ionisés. L'utilisation du vide et d'un système de lentille électrostatique conduit les ions positifs vers le spectromètre de masse qui les séparera en fonction de leur rapport masse/charge [22].

La limite de détection de la méthode par spectrophotométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP) est de $50 \mu\text{g. L}^{-1}$ [20].

3.5. Méthode par chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une chromatographie liquide utilisée spécialement pour l'analyse des espèces ionisables. Cette méthode est une norme expérimentale de l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

Le principe consiste à injecter une prise d'essai de l'échantillon dans un flux d'éluant. La séparation des espèces se produit ensuite sur une résine échangeuse d'ions et la détection de celles-ci se fait par conductimétrie. Enfin, une identification d'après le temps de rétention et une quantification au moyen d'une courbe d'étalonnage permet l'obtention des résultats [22].

1. Définition, origine et horizons d'un sol

1.1. Définition et origine d'un sol

En pédologie, le sol est une entité parfaitement définie et complètement caractérisée aux plans morphologique, hydrique, minéralogique et biologique.

On peut le décrire à partir des interactions entre ses différents constituants, qu'ils soient inertes (eau, air, minéraux...) ou qu'il s'agisse d'êtres vivants, végétaux ou animaux [11].

Le sol représente la couche superficielle meuble de la croûte terrestre [25]. Il prend naissance à partir de la roche mère puis il évolue sous l'action des facteurs du milieu qui sont essentiellement le climat, la végétation et les organismes vivants. On différencie le sol de la croûte terrestre par la présence de vie [26].

L'épaisseur du sol, de l'ordre de quelques décimètres à quelques mètres, est négligeable devant celle de la lithosphère (environ 100 kilomètres) [11].

La formation du sol (de la roche mère en un système à l'équilibre) fait intervenir deux phases plus ou moins successives :

- altération de la roche mère : elle est le résultat de processus physiques qui fragmentent la roche et de processus chimiques qui dissolvent le calcaire et hydrolysent les minéraux silicatés pour engendrer des complexes d'altération (argiles, oxydes de fer, sels...) [27].
- incorporation de la matière organique par minéralisation de molécules organiques fraîches et humification, c'est à dire formation du complexe argilo-humique de la terre et du sol [27, 28].

La structure en feuillets des argiles confère au complexe une puissante charge négative qui attire les nombreux cations libres de la solution du sol (Ca^{2+} , K^+ , H^+ , Na^+ , etc.) [29].

La figure II.1 montre la fixation des différents ions sur le complexe argilo-humique.

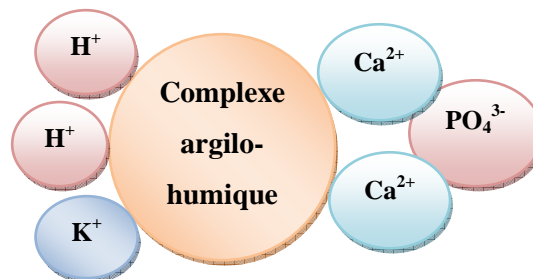


Figure II.1 : Fixation des ions sur le complexe argilo-humique, (Morel 1996)

Le sol est formé de strates suite à une superposition et une juxtaposition d'horizons qui forment un profil pédologique [11, 25].

1.2. Horizons d'un sol ou profil pédologique

Un horizon est une « couche » de sol c'est-à-dire un volume considéré comme homogène dont les dimensions horizontales sont de l'ordre de la dizaine de mètres jusqu'au kilomètres et dont la dimension verticale est de l'ordre du centimètre jusqu'au mètre.

Les horizons sont généralement visibles à l'œil nu sur des coupes transversales de sol. Les caractéristiques physico-chimiques, morphologiques et biologiques peuvent varier fortement entre deux horizons voisins [11].

L'ensemble des horizons et leur structure constitue le profil pédologique qui varie grandement suivant les différentes catégories de sols.

Chaque horizon peut être déterminé selon les caractéristiques suivantes [27]:

- Profondeur et épaisseur ;
- Limites avec les horizons voisins : nette, graduelle, rectiligne, ondulée... ;
- Couleur ;
- Texture, appréciée au toucher sur un échantillon de terre sèche écrasée ou de terre humide pétrie ;
- Structure : la façon dont les constituants du sol sont assemblés ;
- Teneur en calcaire ;
- Activité biologique.

2. Phases et principaux constituants d'un sol

2.1. Les différentes phases d'un sol

Un sol contient en moyenne 25% d'air (phase gazeuse), 25% d'eau (phase liquide), 45% de composés minéraux et 5% de composés organiques (phase solide) [11].

2.1.1. Phase gazeuse [11, 30]

Un mélange gazeux (essentiellement air et vapeur d'eau) provenant de l'atmosphère augmente la capacité d'oxydation du sol et favorise ainsi l'insolubilisation des éléments traces, ce qui limite leur biodisponibilité. Ce mélange gazeux se trouve soit sous forme d'une phase continue qui s'écoule dans le milieu poreux et transporte des espèces volatiles, soit sous forme de bulles fermées piégées dans la matrice poreuse.

2.1.2. Phase liquide

L'eau est le constituant majeur de la solution du sol. Vecteur d'éléments dissous, de complexes et de particules, elle occupe le reste de l'espace vide laissé dans les pores.

Les différents types de sols ont une teneur en eau variable (plus importante pour les sols argileux que pour les sols sableux) qui influence tous les paramètres physico-chimiques et biologiques du sol.

L'eau du sol se trouve généralement sous 2 formes : soit sous forme d'eau mobile qui participe à l'écoulement, soit sous forme d'eau immobile liée aux particules solides par des forces d'adsorption moléculaire et piégée dans des pores isolés de l'écoulement [31].

2.1.3. Phases solides

Les principales phases solides des sols sont les minéraux aluminosilicatés issus de l'altération des roches et de la matière organique résultant de la dégradation des végétaux. Ces deux phases s'associent et forment un support mécaniquement stable pour les végétaux [32].

2.2. Les constituants minéraux d'un sol

Les constituants minéraux du sol se répartissent en deux classes : les minéraux primaires et les minéraux secondaires [32].

2.2.1. Les minéraux primaires

Ce sont des minéraux hérités de la roche mère et qui se trouvent dans le sol, plus ou moins fragmentés, mais peu ou pas altérés. Certains sont très résistants aux agents de l'altération et se trouvent intacts dans les sols ; d'autres sont plus vulnérables aux actions chimiques et se transforment en de nouveaux minéraux [33].

D'une manière générale, les minéraux primaires sont peu réactifs et retiennent moins les substances polluantes par adsorption du fait de leur faible surface spécifique [32].

2.2.2. Les minéraux secondaires

Ce sont soit des minéraux primaires altérés, soit des minéraux résultant de la précipitation [35]. On compte parmi eux les argiles et plus généralement les oxydes ou hydroxydes d'aluminium, de fer et de manganèse [32].

❖ Les argiles

Le terme d'argile correspond à deux définitions. Au sens agronomique, l'argile est la fraction minérale du sol dont les particules ont une taille inférieure à 2 μm ; c'est donc une fraction à structure hétérogène. Au sens minéralogique, les argiles sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins et à structure en feuillets (phyllites). Le feuillet le plus simple est celui de la kaolinite. Il est formé par l'association de deux couches superposées :

- une couche tétraédrique (T), le centre de chaque tétraèdre étant occupé par un atome de silicium, encadré par des atomes d'oxygène ;
- une couche octaédrique (O), le centre de chaque octaèdre étant occupé par des ions aluminium, et encadrés de groupements (OH).

Les deux types de couches, tétraédrique et octaédrique, sont illustrés respectivement sur les figures II.2 et II.3

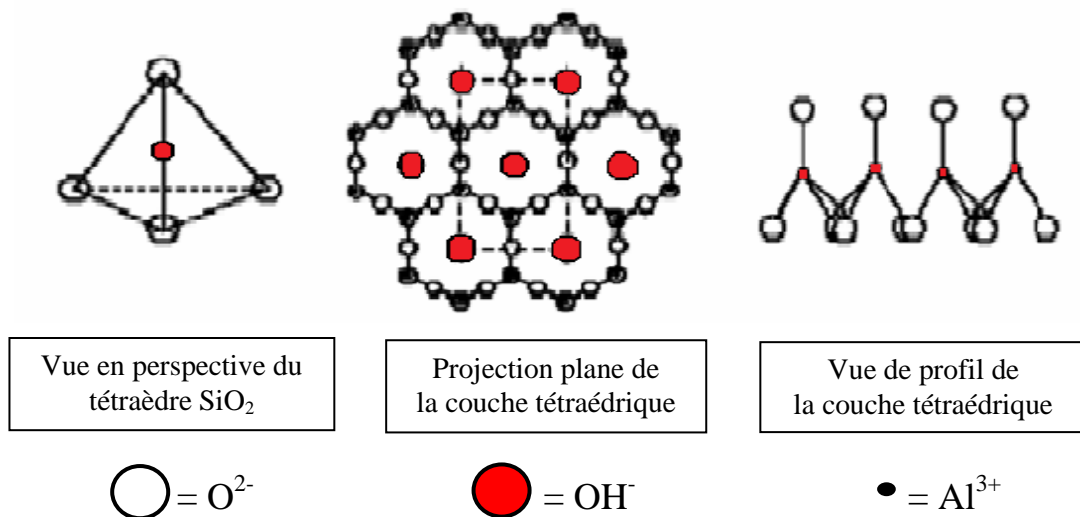


Figure II.2: Structure schématique de la couche tétraédrique [34]

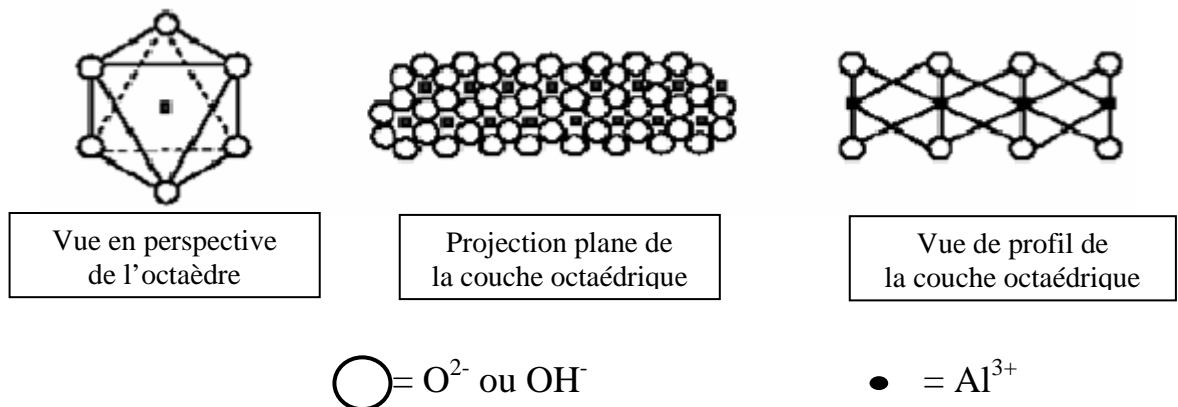


Figure II.3: Structure schématique de la couche octaédrique [34]

Il existe également des structures où le feuillet est constitué de 3 couches telles que la montmorillonite (T-O-T) et des feuillets à 4 couches comme les chlorites (T-O-T-O).

Les argiles sont chargées négativement car certains cations du réseau sont substitués par des cations de valences moindres (Si^{4+} par Al^{3+} ; ou Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces substitutions ont pour conséquence majeure un déficit en charges positives qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative.

Cette structure tridimensionnelle des argiles induit trois propriétés physico-chimiques :

- Des surfaces internes et externes importantes ($700\text{-}800 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour la montmorillonite) ;
- Une charge de surface négative (pH neutre), d'où la possibilité de retenir des cations ;
- Une capacité à retenir un grand nombre de molécules d'eau entre les différents feuillets (argiles gonflantes).

Toutes ces propriétés font des argiles les constituants minéraux les plus réactifs des sols, contribuant ainsi largement aux propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols [36].

Parmi les argiles, on trouve les micas et les illites :

➤ Les micas

Ce sont des silicates constitués par l'assemblage d'unités composées de deux couches tétraédriques ; entre ces deux dernières se trouve une couche octaédrique qui contient des cations Al^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} coordonnés à des anions O^{2-} et OH^- [35].

➤ Les illites

Les illites sont des minéraux argileux dont la structure est très proche de celle des micas. Leur feuillet est donc aussi du type T-O-T. Elles présentent cependant des différences par rapport aux micas bien cristallisés :

- il y a moins de substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ,
- les cations compensateurs ne sont pas totalement des cations K^+ , ceux-ci pouvant être remplacés par d'autres cations comme Mg^{2+} , Ca^{2+} et H^+ ,
- la dimension des particules est plus petite.

❖ Oxydes et hydroxydes métalliques

Ils sont abondants dans la lithosphère. Les composés du fer, de l'aluminium et du manganèse sont les plus fréquents [33].

Ces derniers sont présents dans la fraction argileuse des sols et leur faible taille implique une surface spécifique élevée [32], laquelle est facilement hydroxylée et ils peuvent aussi développer une charge positive ou négative selon le pH [37].

Ils jouent ainsi un rôle important dans le processus de rétention de polluants dans les sols [32]. On distingue [5, 37]:

- Les hydroxydes de fer (goethite (α -FeOOH), hématite (α -Fe₂O₃), magnétite (Fe₃O₄), ferrihydrite (Fe₁₀O₁₅, 9H₂O)),
- Les oxydes d'aluminium (gibbsite (Al(OH)₃) qui sont généralement les oxydes majoritairement présents dans les sols et existent sous forme amorphe ou cristalline,
- Les oxydes de manganèse (vernadite (MnO₂), birnessite (K₄Mn₁₄O₂₇, 9H₂O)), sont généralement présents sous forme amorphe et en quantité moindre dans les sols.

❖ La silice (SiO₂)

Elle est présente dans les sols, à l'état cristallin ou amorphe. Par hydratation, des groupements hydroxyles de surface se forment et peuvent permettre la fixation des cations métalliques, par adsorption physique et chimique. Cependant, sous forme cristalline, elle présente une surface spécifique nettement plus faible que les autres composants du sol, ce qui minimise son rôle dans les phénomènes de rétention des éléments métalliques.

Tous ces oxydes et hydroxydes interviennent dans les réactions d'oxydoréduction et aussi dans les réactions d'échange cationique. Ils possèdent une forte densité de sites de surface qui leur confère une forte réactivité. De ce fait, ils possèdent une forte capacité d'adsorption et jouent alors un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques [5].

➤ Les carbonates (calcaire)

Le sol contient différents minéraux carbonatés comme la calcite (CaCO₃), la magnésite (MgCO₃), la dolomite (CaCO₃.MgCO₃), le carbonate de sodium (Na₂CO₃, 10H₂O) et la sidérite (FeCO₃). La calcite apparaît comme minéral carbonaté primaire tandis que la dolomite apparaît comme secondaire.

La surface des carbonates peut être le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques par absorption et adsorption [5].

Le tableau II.1 récapitule les composés les plus fréquemment rencontrés dans les sols.

Tableau II.1 : Les différents composés rencontrés dans les sols [5]

Métal	Nom	Formule chimique
Fer	Ferrihydrite	$\text{Fe}_{10}\text{O}_{15}, 9\text{H}_2\text{O}$
	Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$
	Hématite	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
	Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Gibbsite	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$
Aluminium- lithium- manganèse	Lithiophorite	$(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$
Manganèse	Birnessite	$\text{Na}_{0,7} \text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_7\text{O}_{14}, 2\text{H}_2\text{O}$

2.3. Constituants organiques d'un sol

La matière organique est constituée de résidus de plantes et d'animaux en état de décomposition partielle, de la fraction biologique vivante impliquée dans la dégradation de la matière organique et des produits dérivés de celle-ci [35]. La matière organique est présente surtout dans les horizons supérieurs des sols.

La minéralisation de la matière organique conduit à différents produits selon l'avancement de la décomposition. Parmi ces produits, on trouve les substances humiques dont les acides fulviques (des substances organiques de couleur claire, à faible poids moléculaire) et les acides humiques (des substances organiques foncées, à très haut poids moléculaire) [38].

Le tableau II.2 résume les différents constituants et fractions du sol.

Tableau II.2 : Classement des constituants et des fractions du sol [11, 30, 39]

Source ou origine des constituants minéraux	Source ou origine des constituants organiques
Désagrégation de la roche du sous sol ou apportés par l'homme.	Organismes végétaux ou animaux du sol, ou apportés au sol.
Classification d'après le diamètre des particules - Pierres plus de 2 cm - Graviers 2 mm à 2 cm - Sables grossiers 0,2 à 2 mm - Sables fins 0,05 à 0,2 mm - Limons grossiers 0,02 à 0,05 mm - Limons fins 0,002 mm à 0,02 mm - Argiles, colloïdes minéraux < 0,002 mm	- matière organique (MO) vivante (végétaux, animaux, micro-organismes vivants) - matière organique (MO) fraîche (déjections animales, végétaux et animaux morts mais non décomposés) - humus, fraction colloïdale et stable des matières organiques.
Source ou origine de la solution du sol	
Pluie, apports par l'homme, décomposition de la roche et des matières organiques, eau du sol contenant les éléments solubles dissous: $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$	
Source ou origine de la phase gazeuse du sol	
Air contenant $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2$, gaz issus des décompositions organiques et de la respiration des êtres vivants ($\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4$).	

3. Paramètres caractéristiques d'un sol

La texture d'un sol correspond à la répartition des minéraux par catégorie de taille, indépendamment de la nature et de la composition de ces minéraux. Elle est invariable dans le temps tandis que sa structure est le mode d'assemblage, à un moment donné, de ces constituants solides [34].

3.1. Texture du sol (granulométrie)

La granulométrie du sol est une notion purement quantitative, qui permet de distinguer les sols sur la base d'une répartition de grains solides en fonction de leur géométrie (volume et forme).

Cette répartition selon des classes de dimensions prédéfinies conduit à la notion de granulométrie. Plusieurs normes définissent des classes de dimensions différentes [40].

La texture, qui se mesure par l'analyse et s'apprécie au toucher, est la teneur centésimale en sables grossiers et fins, en limons, en argile, en humus et en calcaire.

Selon cette teneur, la texture du sol est déterminée d'après le triangle des textures représenté sur la figure II.4.

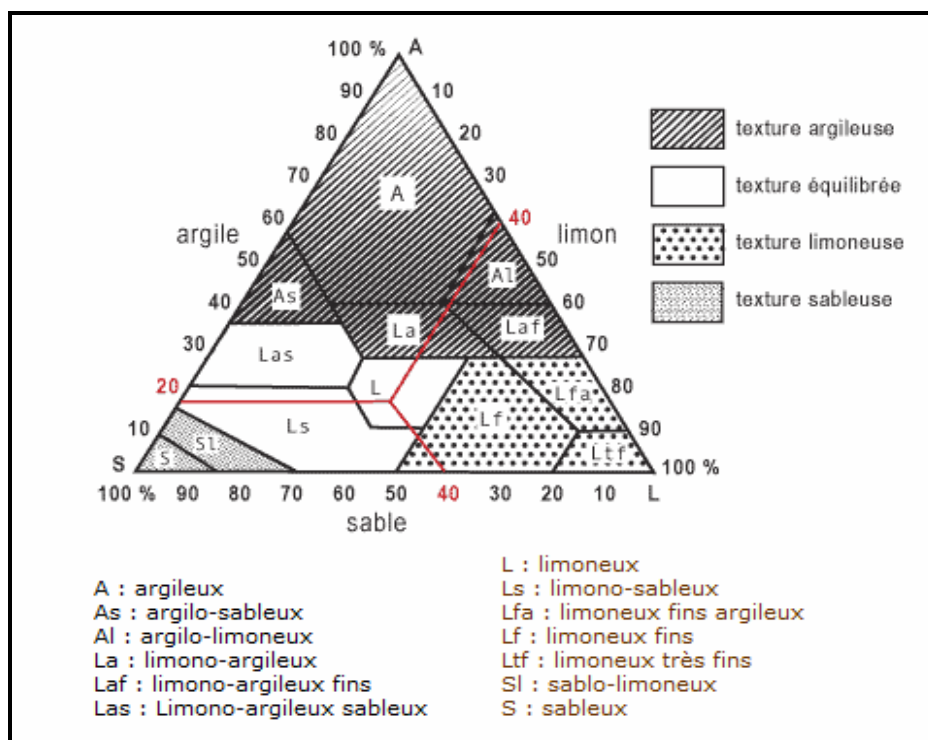


Figure II.4 : Triangle des textures [40]

3.2. Masse volumique

3.2.1. Masse volumique vraie

Elle peut être définie comme étant le rapport entre la masse et le volume réel d'un solide. Sa détermination se fait seulement par pycnométrie [42].

3.2.2. Masse volumique apparente humide ρ

La masse volumique apparente humide, ou totale, d'un milieu poreux est exprimée par :

$$\rho = M_t / V_t \quad (1)$$

où :

M_t : masse totale de sol humide

V_t : volume total de sol humide

3.2.3. Masse volumique apparente sèche ρ_d

Elle est définie comme étant le rapport entre la masse de sol sec et le volume total de sol.

$$\rho_d = M_s / V_t \quad (2)$$

où :

M_s : masse de sol sec

V_t : volume total de sol sec

Elle est en général plus élevée pour les sols sableux (1,4 à 1,7 g. cm⁻³) que pour les sols argileux (1 à 1,5 g. cm⁻³) [34].

3.2.4. Masse volumique réelle ρ_s

Elle est définie par la relation suivante :

$$\rho_s = M_s / V_s \quad (3)$$

où :

M_s : masse de sol

V_s : volume de sol

3.3. Porosité ε

L'espace du milieu poreux non occupé par la phase solide (volume occupé par les phases gazeuse et liquide) constitue l'espace poral.

La porosité traduit la distribution quantitative des vides dans le sol ; elle est donc définie par le rapport du volume des vides au volume total de sol [34].

$$\varepsilon = (V_t - V_s)/V_t = 1 - (\rho_d / \rho_s) \quad (4)$$

où :

V_t : volume total de sol sec

V_s : volume de sol

ρ_d : masse volumique apparente sèche

ρ_s : masse volumique réelle

3.4. Humidité résiduelle [31]

La masse perdue après séchage d'un échantillon à 103°C dont la masse est constante à 40°C représente l'humidité résiduelle.

Le principe de la mesure consiste à sécher une masse donnée du sol à 103°C à l'étuve, jusqu'à une masse constante selon la norme AFNOR (X31- 102).

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

$$H = ((m_0 - m_1) / m_0) * 100 \quad (5)$$

où :

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

m_1 : masse finale de l'échantillon séché à 103°C [31]

3.5. Perméabilité [43]

L'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par l'eau, sous l'action d'un gradient hydraulique, s'appelle la perméabilité. Le coefficient de perméabilité est défini par la loi de Darcy comme suit :

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

où :

K : perméabilité (cm. s⁻¹)

Q : débit d'échantillon (cm³. s⁻¹)

h : hauteur du sol (cm)

S : Section du tube perméamètre (cm²)

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

Le tableau II.3 donne quelques valeurs de perméabilité.

Tableau II.3 : Valeurs de perméabilité (selon la norme NF P 94 – 512 – 11)

K (cm. s ⁻¹)	10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹
Drainage	Bon					Mauvais		Quasiment nul			
Type de sol	Gravillon	Sable		Sable et argile				Argiles			
Type de zone	Zone perméable				Zone imperméable						

3.6. Le pH

Parmi les caractéristiques physico-chimiques du sol les plus importantes, le pH qui joue un rôle considérable dans la forme chimique des espèces, la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métalliques.

Il est défini par la relation suivante :

$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+} \quad (7)$$

où :

a_{H^+} : activité des ions hydrogène en solution

Le pH d'un sol est le même que celui d'une solution en équilibre avec lui. On peut déterminer l'acidité réelle dans le cas où le solvant utilisé est l'eau déionisée: c'est le pH_{eau} .

Par contre, l'acidité potentielle représente le pH d'une solution de sol dans une solution normale de KCl (pH_{KCl}).

Les normes AFNOR X 31-103 et AFNOR X 31-104 respectivement préconisent la détermination du pH du sol dans l'eau et dans une solution de KCl 1M [31].

3.7. Capacités d'échanges cationique et anionique

La capacité d'échange est la mesure de la quantité d'ions susceptibles d'être retenus sur un solide par échange, en présence d'un excès des ions échangeurs en solution [28].

Cette capacité peut être cationique (CEC) si la surface du milieu est chargée négativement ; dans le cas inverse, on dit que la capacité d'échange est anionique (CEA) [41].

La détermination de la CEC d'un solide consiste à mesurer un paramètre qui caractérise un état d'équilibre entre l'échantillon de sol et son environnement expérimental. Les valeurs obtenues sont fonction du milieu (pH, force ionique, nature du cation saturant,

présence d'autres ions...), ainsi que des conditions de réalisation influençant le rendement des réactions d'échange. La capacité d'échange cationique est exprimée en (méq. g⁻¹) [31].

4. Méthodes de prélèvement, d'échantillonnage et de conservation des échantillons de sol [44]

L'évolution, dans le temps, des concentrations des substances polluantes présentes dans les matrices de sols est dépendante des propriétés physicochimiques de ces substances et de celles du sol qui les contient. Les substances présentes dans les échantillons de sols prélevés subissent une évolution durant la phase qui précède l'analyse, c'est-à-dire du prélèvement à l'étape analytique proprement dite.

Qu'il s'agisse d'opérations de surveillance ou de programme de recherche, l'analyse comprend trois étapes importantes qui sont : l'échantillonnage, le transport et le stockage et enfin l'extraction et l'analyse.

4.1. Echantillonnage :

Cette opération est d'une importance capitale étant donné les variabilités spatiale et temporelle des milieux naturels.

Des procédures d'échantillonnage sont décrites dans plusieurs documents normatifs, pour les sols (AFNOR, 1992 ; NF-ISO, 1999, 2003a, 2003b).

Afin d'avoir un échantillon de sol représentatif de la pollution, il faut suivre plusieurs étapes qui sont indiquées sur la figure II.5.

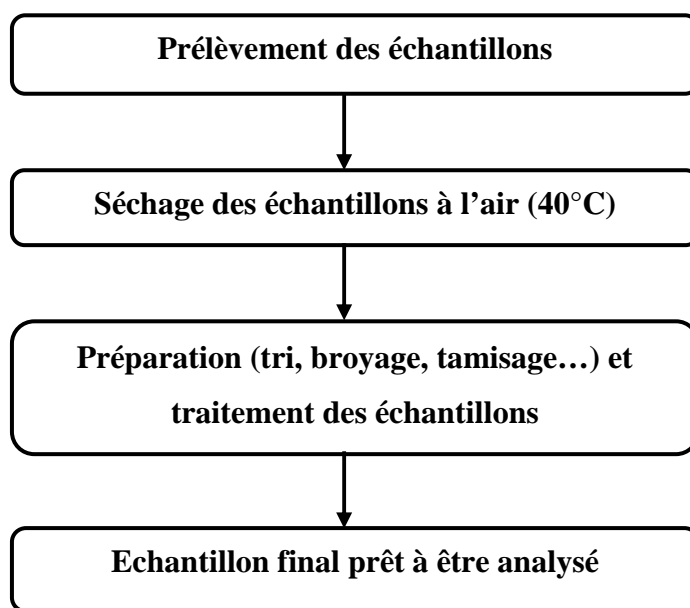


Figure II.5 : Principales étapes de l'échantillonnage [44]

4.2. Transport et stockage des échantillons

Il est indispensable de transporter les échantillons et de les conserver de façon appropriée avant leur analyse. Ces opérations présentent des risques de détérioration des échantillons, soit par des pertes résultant de la dégradation, de la volatilisation ou de l'adsorption sur les matériaux des récipients utilisés, soit par contamination à partir de matériels insuffisamment nettoyés [44].

Durant le stockage des échantillons (pendant le transport, lors de son arrivée au laboratoire avant le lancement des analyses ou après les dosages pour d'éventuelles vérifications), il est indispensable de minimiser toutes les causes de pertes liées aux propriétés physicochimiques des polluants, au conditionnement et aux conditions de stockage [45].

4.3. Extraction et analyse des échantillons de sol au laboratoire [44]

La figure II.6 schématise les différentes étapes de prélèvement, transport et analyse des échantillons.

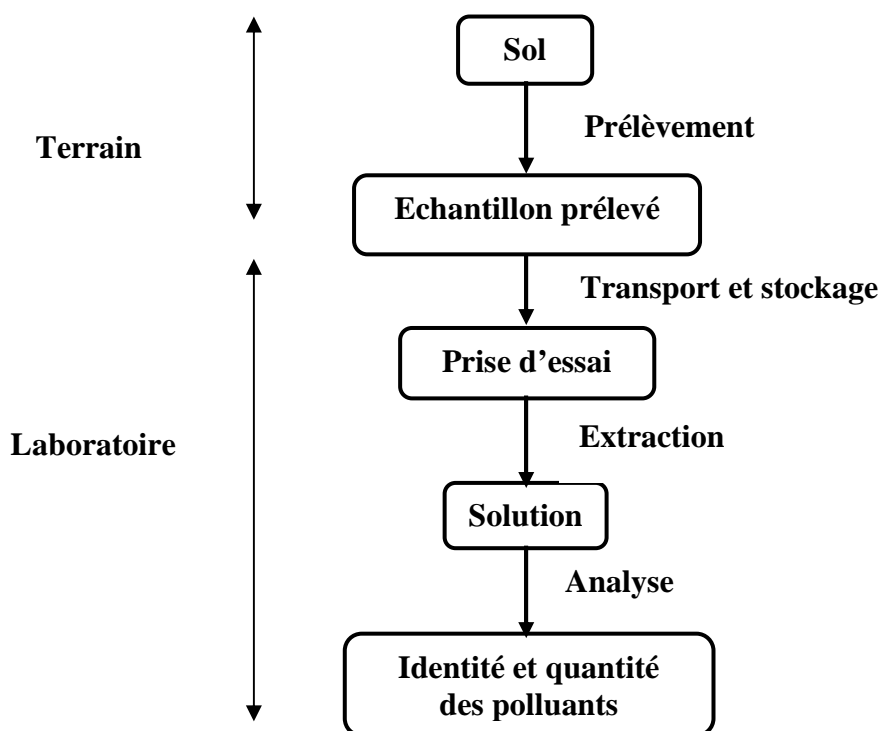


Figure II.6 : Schéma des différentes étapes de prélèvement, transport et analyse des échantillons [44]

1. Les formes chimiques (spéciation) des éléments métalliques

1.1. Définition

On peut définir la spéciation d'un élément métallique comme :

- la forme spécifique de cet élément selon sa composition isotopique, sa structure électronique ou son état d'oxydation, sa présence sous forme de complexe et/ou sa structure moléculaire.
- l'activité analytique (extraction séquentielle) qui identifie et/ou quantifie les espèces chimiques individuelles d'un élément dans un échantillon.

La connaissance de la spéciation a donc pour but d'aller plus loin que la simple détermination de la concentration totale d'un élément dans un échantillon [46].

1.2. Spéciation du cadmium dans le sol

Dans le sol, les variations des conditions physico-chimiques du milieu (pH, potentiel d'oxydo-réduction, capacité d'échange cationique, concentrations ioniques...) gouvernent les multiples réactions d'adsorption / désorption, de précipitation / dissolution et d'oxydation / réduction qui contrôlent le devenir du cadmium, c'est-à-dire les concentrations en cadmium ionique et complexé dans la solution du sol et, par conséquent, sa mobilité.

La spéciation du cadmium est définie ici comme la répartition et la quantification des différentes formes chimiques de cet élément dans le sol [47]. Elle est très simple car il ne possède qu'une seule forme ionique : le cation divalent Cd^{2+} , formé par la perte de deux électrons au niveau de la couche périphérique de l'atome neutre (Cd).

Le cadmium à l'état élémentaire (atome) n'est pas toxique pour les organismes vivants mais il le devient après transformation (chimique ou biochimique) à l'état d'entité ionisée (chargée positivement) [48].

1.3. Les différentes formes chimiques de cadmium

L'état d'oxydation du cadmium le plus stable dans l'environnement est l'ion Cd^{2+} . Il peut réagir avec les gaz tels que l'oxygène (O_2), le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau, le dioxyde et le trioxyde de soufre (SO_2 , SO_3) et le chlorure d'hydrogène (HCl) pour former respectivement des oxydes de cadmium (CdO), des carbonates (CdCO_3), des hydroxydes ($\text{Cd}(\text{OH})_2$), des sulfures (CdS) et des chlorures (CdCl_2).

Il est considéré comme le métal du XX^{ème} siècle car 65 % de la production mondiale ont été réalisés durant ces quelques dernières dizaines d'années [46].

2. Principaux constituants impliqués dans l'interaction sol-métal

Les interactions sol-cadmium sont de même nature que celles sol-métal d'une façon générale.

2.1. Les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium

Ces oxydes interviennent dans les réactions d'oxydoréduction, mais aussi dans les réactions d'échange cationique. Ils possèdent une surface spécifique importante et une forte densité de sites de surface qui leur confèrent une forte réactivité. De ce fait, ils possèdent une forte capacité d'adsorption et jouent alors un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques.

Les mécanismes pouvant intervenir dans la rétention du métal sont principalement la chimisorption, et dans une moindre mesure, la physisorption et la précipitation [5].

2.2. Les argiles

Selon l'Association Internationale de la Science du Sol (SAIS), les argiles sont les particules dont le diamètre n'excède pas 2µm.

Grâce à leur taille, les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques allant jusqu'à 800 m².g⁻¹. Les ions métalliques sont fixés sur les argiles par :

- échange ionique,
- adsorption physique ou chimique.

2.3. Les carbonates

Une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin et contrôle partiellement le pH du sol. De plus, leur surface est le siège de sorption des ions métalliques par :

- absorption (diffusion à l'intérieur de la phase solide),
- adsorption (accumulation de matière entre les phases solide et liquide),
- précipitation (croissance de la phase solide).

2.4. La silice

Elle représente une surface spécifique nettement plus faible par rapport aux autres composés du sol. Par hydratation, des groupements hydroxyles de surface se forment et permettent de fixer des cations métalliques par adsorption [43].

3. Interactions entre le sol et le cadmium

Il est reconnu que le devenir des métaux lourds dans le sol dépend considérablement à la fois de la nature du métal et de la nature du sol [49].

Les métaux lourds tendent à s'associer chimiquement aux constituants solides du sol, ce qui limite leur mobilité et par conséquent leur potentiel de relargage vers la phase aqueuse.

Des conditions acides entraînent la mobilisation des métaux lourds retenus par la phase solide du sol, ce qui représente un danger potentiel pour l'environnement ou la santé publique. En effet, les métaux lourds sous forme ionique libre sont reconnus comme étant mobiles, hautement biodisponibles et très toxiques. Réciproquement, des variations contrôlées du pH, lors d'un traitement par exemple, permettent d'augmenter le potentiel de restauration d'un sol contaminé par les métaux lourds.

La distribution d'un métal lourd parmi les constituants du sol indique la sensibilité relative de chacune de ses formes chimiques aux variations des conditions géochimiques. Il a été démontré lors d'études antérieures que la distribution géochimique des métaux lourds se révèle être un paramètre essentiel à l'évaluation de leur mobilité ainsi qu'à la détermination du potentiel de restauration d'un sol contaminé par ces polluants [49].

La figure III.1 représente la répartition des éléments traces métalliques dans le sol.

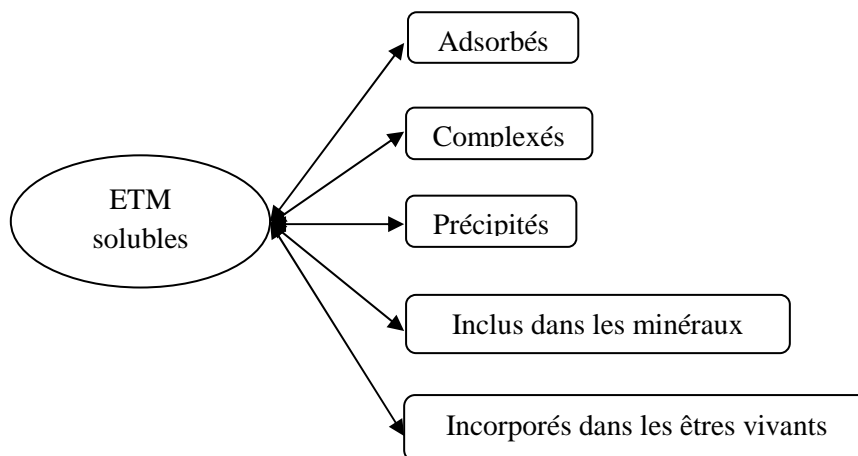


Figure III.1: Répartition des éléments traces métalliques dans le sol [49]

4. Mécanismes de rétention des métaux lourds par le sol

Les mécanismes responsables de la distribution géochimique des métaux lourds parmi les constituants solides d'un sol sont [49, 50] :

- la sorption : adsorption et absorption,
- la précipitation/co-précipitation,
- la complexation et la coagulation avec la matière organique,
- le relargage (la désorption),
- l'activité bactérienne.

4.1. Sorption

La sorption est un des mécanismes de rétention des métaux lourds dans le sol. Plus précisément, elle peut désigner différentes réactions (figure III.2) [30].

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques.

On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [51].

Les mécanismes de sorption à l'interface solide-liquide peuvent affecter le transfert des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines [50].

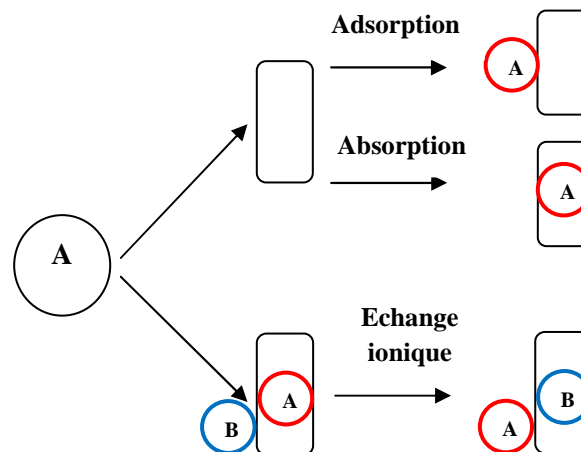


Figure III.2: Différents mécanismes de sorption [52]

4.1.1. Absorption

Elle correspond à la pénétration de molécules (A) au sein du réseau tridimensionnel plus ou moins dense de la matrice du sol [30].

4.1.2. Adsorption

a. Adsorption physique ou physisorption [5, 51]

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro-neutralité.

Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type forces de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible et peut aussi être définie comme adsorption non spécifique.

b. Adsorption chimique ou chimisorption [5]

Dans ce cas, la molécule adhère (A) à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée.

Le tableau III.1 récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau III.1 : Différences entre physisorption et chimisorption [53]

	Physisorption (non spécifique)	Chimisorption (spécifique)
Type de liaison	Van der Waals (attraction électrostatique)	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (kJ. mol⁻¹)	50	100 à 500

c. Mécanismes d'adsorption

D'après Sposito (1989), l'adsorption sur une particule de sol peut se produire sous l'effet de trois mécanismes : sphère interne, sphère externe et diffusion ionique [25], tels qu'indiqués sur la figure III.3.

- **Adsorption par complexation de surface de sphère interne**

Les mécanismes de complexation de sphère interne correspondent à des liaisons ioniques ainsi que covalentes (spécifiques).

La liaison covalente dépend de façon significative des configurations électroniques particulières du groupe superficiel ainsi que de l'ion complexé, ce qui donne des complexes beaucoup plus stables que ceux de la couche externe.

- **Adsorption par complexation de surface de sphère externe**

Les mécanismes d'adsorption de sphère externe concernent presque exclusivement les liaisons électrostatiques entre les cations et les sites de surface par l'intermédiaire de molécules d'eau et par conséquent la formation d'un complexe qui n'est pas stable.

- **Adsorption par diffusion ionique**

Une couche diffuse d'accumulation des cations et d'exclusion des anions est due à l'équilibre créé près de la surface des minéraux. Dans ce cas, on parle de la neutralisation de la charge de surface [30, 54].

La figure III.3 résume les trois mécanismes d'adsorption.

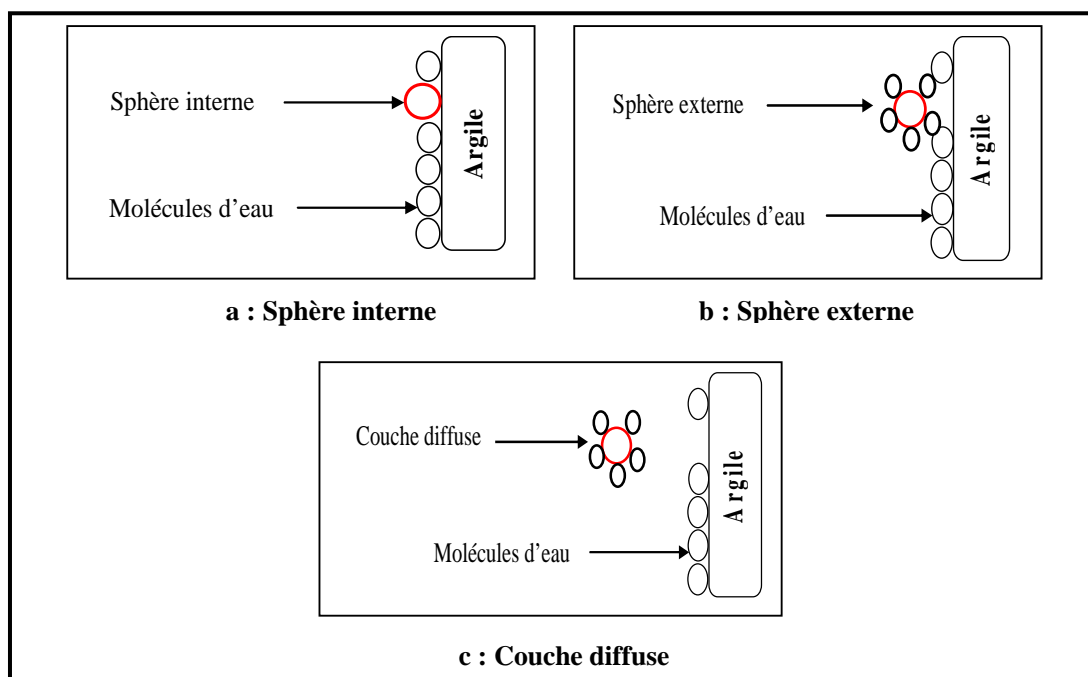


Figure III.3: Les mécanismes d'adsorption [25]

4.2. Complexation

La complexation des métaux tels que le cadmium par des ligands inorganiques (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-}) modifie la charge de l'ion et par conséquent son adsorption sur les constituants du sol. Dans certaines conditions, ces complexes peuvent aussi précipiter [49].

4.3. Précipitation et co-précipitation

4.3.1. Précipitation : C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides.

Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (K_s), pour un soluté de formule A_x et B_y :

$$K_s = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \quad (8)$$

où $[A^{y+}]$ et $[B^{x-}]$ représentent les activités des espèces ioniques dans le liquide et x et y leurs stœchiométries respectives. Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé [51].

4.3.2. Co-précipitation :

Dans la plupart des cas, l'élément métallique n'est pas présent à des teneurs élevées et il est plus probable que le principal processus, outre l'adsorption, soit l'incorporation de cet élément dans un autre minéral majeur, par exemple, par le biais d'un processus de co-précipitation [47].

La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée de plusieurs espèces chimiques.

La précipitation et la co-précipitation sont réversibles et peuvent à la fois intervenir dans les processus de rétention ou de désorption des éléments métalliques [5].

La différence essentielle entre l'adsorption et la précipitation est que dans le premier cas, l'atténuation n'est que provisoire dans le temps (effet retard) et que dans le second, la solubilité de l'élément est contrôlée par la phase précipitée (limite de solubilité). Autrement dit, dans le cas de l'adsorption, la rétention de la substance est réversible et il n'y a pas d'atténuation à long terme alors que dans le cas de la précipitation de l'élément dans un réseau cristallin, il peut y avoir une atténuation significative à long terme si les conditions géochimiques ne changent pas [58].

4.4. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la concentration en métal en solution à l'équilibre (C_e) à la quantité adsorbée par gramme de sol sec (q_{ads}) à l'équilibre et à une température et une pression données [25, 54].

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour représenter l'effet de la concentration à l'équilibre de l'élément adsorbé sur la surface du sol, sur la quantité adsorbée. La grande majorité des isothermes peut être classée en quatre types selon leur allure.

La Figure III-4 illustre les différentes catégories d'isothermes d'adsorption selon Hinz qui peuvent être observées dans les sols [54, 56].

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [55] :

- La courbe **S** est caractérisée par une faible pente initiale qui augmente avec la concentration, c'est-à-dire, une affinité faible au début qui augmente au fur et à mesure que le système se charge.
- La courbe **L** est caractérisée par une pente initiale qui n'augmente pas avec la concentration du soluté. Ce comportement suggère une affinité importante des particules de sol pour les ions, qui diminue au fur et à mesure que les surfaces d'échange du sol deviennent saturées par ces ions. Ce type d'isotherme est le plus courant en chimie des sols.
- La courbe **H** est une version extrême de la courbe L. Ce type de courbes décrit des très fortes interactions entre le sol et les ions.
- La courbe **C** est caractérisée par une partition constante du soluté entre la surface et la solution, ce qui se traduit par une droite.

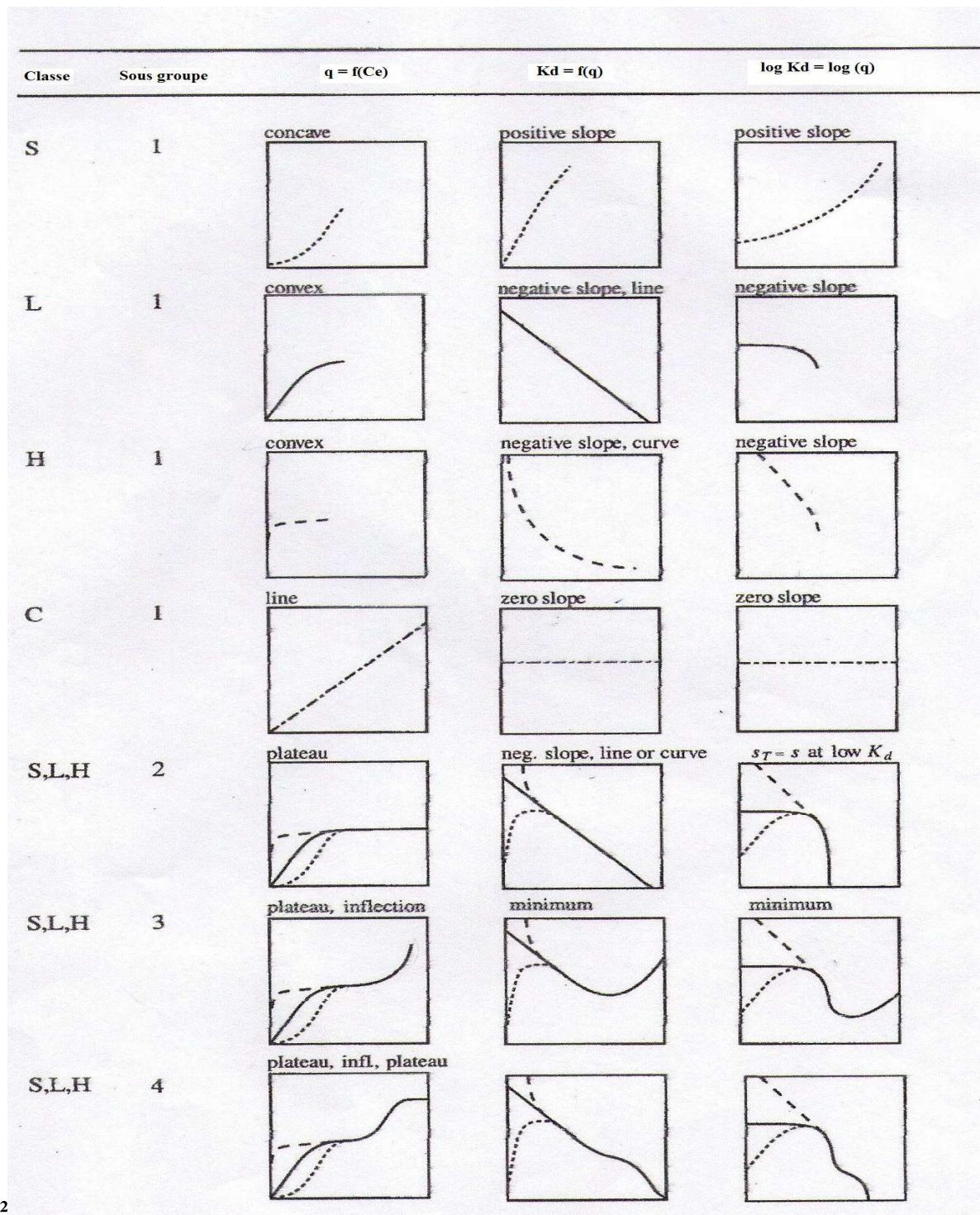


Figure III.4: Classification des isothermes d'adsorption selon Hinz [54, 56]

4.5. Les modèles d'adsorption

Le choix du modèle d'adsorption est capital pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés pour l'adsorption des métaux lourds sur le sol sont les suivants [49] :

4.5.1. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est caractérisé par le facteur d'hétérogénéité ($1/n$). Il décrit une adsorption réversible et non restreinte à une formation de monocouche.

La forme linéarisée de ce modèle est la suivante :

$$\log q_{\text{ads}} = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (9)$$

où :

q_{ads} : quantité adsorbée (mg. g^{-1})

K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du sol pour le métal
(mg. g^{-1})(L. mg^{-1})^(1/n)

$1/n$: constante de Freundlich qui caractérise l'affinité de l'élément pour le sol.

C_e : concentration en métal à l'équilibre (mg. L^{-1})

4.5.2. Le modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption en monocouche d'un soluté à la surface d'un adsorbant.

La forme linéarisée de ce modèle est donnée par l'équation ci-dessous :

$$C_e/q_{\text{ads}} = 1/(q_m \cdot K_L) + C_e/q_m \quad (10)$$

où :

q_{ads} : quantité adsorbée (mg. g^{-1})

q_m : quantité maximale adsorbée (mg. g^{-1})

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (constante de Langmuir)
(L. mg^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (mg. L^{-1})

5. Mobilité et biodisponibilité des éléments traces métalliques

La forme physico-chimique d'un composé détermine sa mobilité, sa biodisponibilité et sa toxicité vis à vis des organismes vivants [59].

La mobilité par définition désigne l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment du sol à un autre.

La biodisponibilité désigne la capacité d'un élément, présent dans le sol, à être absorbé par les végétaux.

La mobilité d'un métal donné dépend du type de sol, de sa texture et des paramètres qui affectent les interactions des métaux avec ce sol. Il s'agit principalement du pH, de la salinité (force ionique), de la teneur en carbonates, de la teneur en matière organique et du

potentiel redox. Elle dépend également de la nature de la contamination et des conditions environnementales [5].

❖ Influence de différents paramètres sur la mobilité des métaux

Il est primordial de connaître les paramètres pouvant influencer la mobilité des métaux. Ces paramètres sont [5, 43] :

- **La salinité** : l'augmentation de la salinité entraîne la remobilisation des métaux par compétition des ions magnésium et calcium vis à vis des autres métaux sur les sites de fixation [59].
- **Le pH** : Il dépend de l'activité biologique et de la capacité tampon du système [59].

Les variations de pH ont pour effet la modification de la spéciation des éléments métalliques.

En effet, l'augmentation du pH favorise la déprotonation des complexes aqueux et des groupements fonctionnels de surface des phases solides. Ainsi, la solubilité des cations métalliques diminue lorsque le pH augmente.

Dans le cas des anions, la diminution du pH favorise la libération des ions OH⁻. Ainsi, la solubilité des anions diminue lorsque le pH diminue.

Les formes chimiques en solution sont déterminées par les conditions du milieu et par la nature de l'élément métallique [5].

- **Le potentiel redox** : il est un des facteurs les plus importants pour la mobilité des métaux. Son augmentation entraîne une oxydation des sulfures sous forme de sulfates et donc la libération de métaux dans le milieu [59].

Le potentiel d'oxydoréduction ou le potentiel de l'électron-libre est défini par la relation suivante [32]:

$$pe = - \log [e] \quad (11)$$

où :

e : électrons libres,

pe : potentiel d'oxydo-réduction (potentiel d'électron libre).

Ce facteur intervient également sur les composants du sol qui fixent les métaux (principalement les oxydes de fer et de manganèse).

Lorsque le sol est aéré, les composés ferriques et manganiques sont très peu solubles et immobilisent les métaux qui leur sont associés. A l'inverse, en conditions d'aération

limitées, les éléments fer et manganèse sont réduits et solubilisés et libèrent ainsi les éléments métalliques qui leur sont associés [5].

- **Le carbone organique** : c'est également un composant important dans l'adsorption des métaux, aussi bien dans la partie oxygénée du sol que dans la partie anoxique lorsque les métaux sont en quantité supérieure aux ions sulfures [59].
- **Les micro-organismes**

Tous les groupes de micro-organismes sont largement représentés dans les sols. De nombreuses populations bactériennes et fongiques interviennent directement ou indirectement dans la transformation des minéraux et modifient ainsi l'état des divers éléments présents (solubilité, état redox...).

De nombreux mécanismes microbiens peuvent intervenir sur la mobilité des éléments métalliques dans les sols [5].

PARTIE
EXPERIMENTALE

1. Produits et matériel

1.1. Produits chimiques

- Produits chimiques utilisés pour les essais d'adsorption :

Nitrate de cadmium pur $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (PROLABO), acide nitrique HNO_3 (BIOCHEM), hydroxyde de sodium NaOH , nitrate de sodium NaNO_3 et eau distillée.

Tous les réactifs utilisés sont de grade analytique.

1.2. Matériel

L'étude des sols ENP et Oued Smar a nécessité l'utilisation du matériel suivant :

- Balance analytique DENVER Instrument,
- Agitateur à retournement,
- Installation pour la filtration sous vide (Büchner, erlenmeyer, filtres membranes millipores 0,45 μm en acétate de cellulose, pompe à vide),
- pH mètre HANNA instrument pH 211,
- Spectrophotomètres d'absorption atomique à flamme Solaar et Shimadzu 6200 utilisés avec un mélange air- acétylène,
- Centrifugeuse Hettich MIKRO 22 R,
- Verrerie courante de laboratoire.

2. Caractéristiques des sols étudiés

Chaque sol, objet de l'étude, est constitué de deux horizons ENP H1 et ENP H2 pour le sol ENP, Oued Smar H1 et Oued Smar H2 pour le sol Oued Smar.

Les caractéristiques physico-chimiques et les compositions chimiques et minéralogiques de ces deux sols sont indiqués respectivement dans les tableaux IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 [1, 2].

Tableau IV.1 : Composition minéralogique des deux sols ENP et Oued Smar [1, 2]

Echantillon		Composition minéralogique					
		Composition	Formule	Composition	Formule	Composition	Formule
ENP	H1	Quartz	SiO_2	Calcite	CaCO_3	Micas Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	H2	Quartz	SiO_2	Micas Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		
Oued Smar	H1	Quartz	SiO_2	Calcite	CaCO_3	Micas, Illite Kaolinite	$\text{Al}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	H2	Quartz	SiO_2	Calcite	CaCO_3	Illite Kaolinite	$\text{Al}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Le tableau IV.1 montre que les deux sols étudiés se composent de quartz, micas et calcite.

En plus des minéraux argileux cités précédemment, il en existe d'autres tels que la muscovite, l'illite et la kaolinite suivant la nature des sols.

Tableau IV.2 : Caractérisation physico-chimique des deux sols ENP et Oued Smar [1, 2]

Caractéristiques du sol		ENP H1	ENP H2	Oued Smar H1	Oued Smar H2
Granulométrie	Sable (%)	42,6	13,2	11,6	5,0
	Limon fin (%)	5,0	5,0	15,0	20,0
	Limon grossier (%)	22,4	31,8	23,4	20,0
	Argile (%)	30	50	50,0	55,0
Humidité résiduelle du sol (%)		1,23	1,46	1,74	2,14
Masse volumique absolue ρ_{abs} (g.cm ⁻³)		2,22	2,12	1,94	2,02
Masse volumique apparente ρ_{ap} (g.cm ⁻³)		0,99	1,14	1,36	1,43
Porosité ε (%)		55,31	46,23	29,53	28,97
Perméabilité K (cm.h ⁻¹)		3,68	2,48	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$6,82 \cdot 10^{-6}$
pH	pH _{eau}	8,04	7,27	8,91	9,42
	pH _{KCl}	7,99	6,97	8,07	8,34
Conductivité électrique (10 ⁻¹ S.m ⁻¹)		0,12	0,14	0,25	0,46
CaCO ₃ (%)		4,22	2,32	6,76	12,67
Phosphore assimilable (ppm)		12,08	19,46	6,4	3,2
Potassium assimilable (ppm)		2,42	1,69	4,13	2,92
Carbone organique (%)		1,51	0,87	2,31	6,83
Matière organique MO (%)		2,59	1,49	3,96	11,74
Capacité d'échange cationique CEC (még/100g de sol)		19,89	14,24	19,46	26,48
Bases échangeables (még/100g de sol)	Ca ²⁺	0,18	0,15	1,47	1,34
	Mg ²⁺	0,12	0,68	0,45	0,54
	Na ⁺	0,15	0,16	3,67	4,07
	K ⁺	2,63	1,53	0,13	0,02
Azote total (%)		0,07	0,05	0,15	0,09
Les sels solubles (%)	SO ₄ ²⁻	0,014	0,034	Traces	Traces
	Cl ⁻	0,007	0,006	0,53	0,47

Ces résultats indiquent une structure limono-argileuse pour l'horizon ENP H1 et une structure argilo-limoneuse pour les horizons ENP H2, Oued Smar H1 et Oued Smar H2.

Les deux sols sont alcalins, ce qui favorise la rétention du cadmium, et sont moyennement calcaires.

Le sol ENP est moyennement perméable ($3,68 \text{ cm. h}^{-1}$ et $2,48 \text{ cm. h}^{-1}$) respectivement pour les horizons ENP H1 et ENP H2, tandis que le sol Oued Smar est imperméable ($1,47 \cdot 10^{-5} \text{ cm. h}^{-1}$ et $6,82 \cdot 10^{-6} \text{ cm. h}^{-1}$) respectivement pour les horizons Oued Smar H1 et Oued Smar H2.

Ils présentent des capacités d'échange cationique et des teneurs en matière organique moyennes.

Tableau IV.3 : Composition chimique des deux sols ENP et Oued Smar [1, 2]

Echantillon (%)	ENP		Oued Smar	
	H1	H2	H1	H2
Na₂O	0,16	0,18	0,40	0,50
MgO	1,67	1,74	2,96	3,14
Al₂O₃	15,93	20,39	17,88	17,83
SiO₂	59,05	52,91	48,46	46,96
P₂O₅	0,08	0,05	0,24	0,19
K₂O	1,69	1,90	2,44	2,33
SO₃	0,06	0,05	0,15	0,18
CaO	2,82	0,61	5,12	6,76
TiO₂	0,47	0,41	0,76	0,74
MnO	0,07	0,02	0,07	0,07
Fe₂O₃	9,62	11,55	7,43	7,26

D'après le tableau IV.3, nous remarquons que les deux sols étudiés ont une teneur très importante en silice (supérieure à 45%) et le rapport massique SiO₂/ Al₂O₃ est donc égal respectivement à 3,7 ; 2,6 ; 2,7 et 2,6 pour les horizons ENP H1, ENP H2, Oued Smar H1 et Oued Smar H2.

Les deux horizons du sol ENP contiennent plus d'oxydes de fer que le sol Oued Smar, ce qui peut impliquer que la capacité d'adsorption du premier sol soit supérieure à celle du second.

La présence de grandes quantités de Fe et Al entraîne une grande réactivité, une grande surface spécifique et une couche des minéraux secondaires.

Les oxydes de Fe et Al sont connus par leur grande affinité à adsorber les cations tels que Cd^{2+} . [60]

Tableau IV.4 : Teneurs initiales en ETM des deux sols ENP et Oued Smar [1, 2]

	ENP				Oued Smar			
	H1		H2		H1		H2	
	Teneur (ppm)	Pourcentage massique (%)	Teneur (ppm)	Pourcentage massique (%)	Teneur (ppm)	Pourcentage massique (%)	Teneur (ppm)	Pourcentage massique (%)
Cu	0,32	0,008	0,20	0,004	0,36	0,009	0,28	0,007
Zn	0,4	0,010	0,24	0,006	0,52	0,013	0,52	0,013
Mn	1,8	0,045	1,4	0,035	2,4	0,060	2,32	0,058
Pb	0,48	0,012	0,44	0,011	0,2	0,005	0,28	0,007
Cd	0,2	0,005	0,2	0,005	0,2	0,005	0,2	0,005
Cr	0,88	0,022	0,6	0,015	0,68	0,017	0,76	0,019
Sr	0,36	0,009	0,28	0,007	0,84	0,021	1	0,025
Y	0,12	0,003	0,08	0,002	0,08	0,002	0,56	0,014
Rb	0,6	0,015	0,72	0,018	0,8	0,020	0,68	0,017
Ni	0,28	0,007	0,32	0,008	0,36	0,009	0,48	0,012
Zr	0,8	0,020	0,64	0,016	0,96	0,024	0,76	0,019
V	0,52	0,013	0,60	0,015	0,56	0,014	0,52	0,013

D'après le tableau IV.4, nous remarquons que les teneurs initiales en métaux lourds des deux sols étudiés sont très faibles, voire négligeables (teneurs inférieures à 2,5 ppm).

3. Essais d'adsorption du cadmium sur les sols étudiés

Afin de comprendre les phénomènes de sorption du cadmium sur les deux sols étudiés, nous avons procédé à des essais d'adsorption en mode statique (batch) qui est une méthode très simple à mettre en œuvre et rapide.

Les essais d'adsorption en batch ont été réalisés dans des flacons en polypropylène de 80 mL parfaitement agités. Le cadmium utilisé est sous forme de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Le contact solide / liquide est maintenu par agitation à retournement continue à une vitesse de 14 tours. min^{-1} , suivie par une centrifugation pendant 20 minutes à 6000 tours. min^{-1} et filtration sous vide sur membrane en acétate de cellulose de diamètre de pores de 0,45 μm .

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante de $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Le filtrat obtenu est ensuite analysé par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) à une longueur d'onde de 228,8 nm qui correspond à la longueur d'onde d'absorption du cadmium.

Afin d'éviter la dégradation des échantillons avant l'analyse, ces derniers (étalons et filtrats) ont été stockés au réfrigérateur à 4°C, dans des flacons en polyéthylène [36].

3.1. Préparation des solutions métalliques

Les solutions métalliques utilisées dans cette étude ont été préparées à partir du nitrate de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) pur.

4,206 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ont été dissous dans 1L d'eau distillée afin d'obtenir une solution mère de concentration initiale de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en Cd^{2+} . Des solutions filles ont été préparées par dilution à partir de la solution mère.

3.2. Calcul des quantités adsorbées ou « quantités résiduelles »

Nous appliquons la méthode des restes pour déterminer les quantités adsorbées sur les surfaces solides des sols.

Afin de calculer la quantité de produit adsorbée, une masse m (en grammes) de sol est mise en contact avec un volume V (en mL) d'une solution métallique de cadmium de concentration C_0 .

Cette méthode est basée sur la variation de concentration de l'espèce étudiée 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_e à l'équilibre sera déterminée par dosage de la solution surnageante, après adsorption ; soit :

C_0 : concentration initiale de soluté ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_e : concentration du soluté après adsorption et à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

m : masse de solide mise dans les flacons (g)

V : volume de la solution (mL)

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

$$q_{\text{ads}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = ((C_0 - C_e) / m) (1000 \cdot V) \quad (12)$$

Les isothermes d'adsorption sont représentées par les courbes :

$$q_{\text{ads}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = f(C_e) \quad (13)$$

3.3. Etude de la cinétique d'adsorption du cadmium sur le sol

Dans cette partie, l'adsorption du cadmium a été étudiée séparément pour chaque horizon, à température ambiante.

Les essais d'adsorption nécessitent de connaître au préalable le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide – solide étudié. Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané.

Des essais ont donc été menés sur deux horizons des sols étudiés pendant des temps suffisamment longs pour atteindre la concentration d'équilibre.

3.3.1. Protocole expérimental

Pour réaliser l'étude de la cinétique d'adsorption, nous avons opté pour les paramètres suivants : un rapport solide/ liquide (S/L) égal à 1/10 (3g de sol pour 30 mL de solution) qui est le rapport optimum indiqué dans la littérature pour les essais d'adsorption dans les sols [43], une concentration initiale de cadmium C_0 égale à 2000 mg. L⁻¹, un pH initial mesuré est égal à $7 \pm 0,5$ et une température ambiante de $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Après agitation par retournement des flacons contenant les solutions de sol et de cadmium, des prélèvements sont effectués à différents temps ; ensuite, nous procédons à une filtration, une centrifugation et une filtration sous vide dans les mêmes conditions que précédemment. Le surnageant obtenu est ensuite stabilisé à un $\text{pH} < 2$ par ajout d'acide nitrique HNO_3 afin de le conserver jusqu'au moment de l'analyse. La conservation des échantillons s'est faite dans des flacons en polyéthylène, dans le noir et à 4°C [36] et l'analyse a été effectuée par spectroscopie d'absorption atomique SAA avec flamme.

3.3.2. Résultats

L'évolution de la concentration du cadmium adsorbé au cours du temps, pour les deux horizons de chacun des deux sols étudiés, est présentée sur les figures IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 respectivement, où q_t représente q_{ads} à l'instant t .

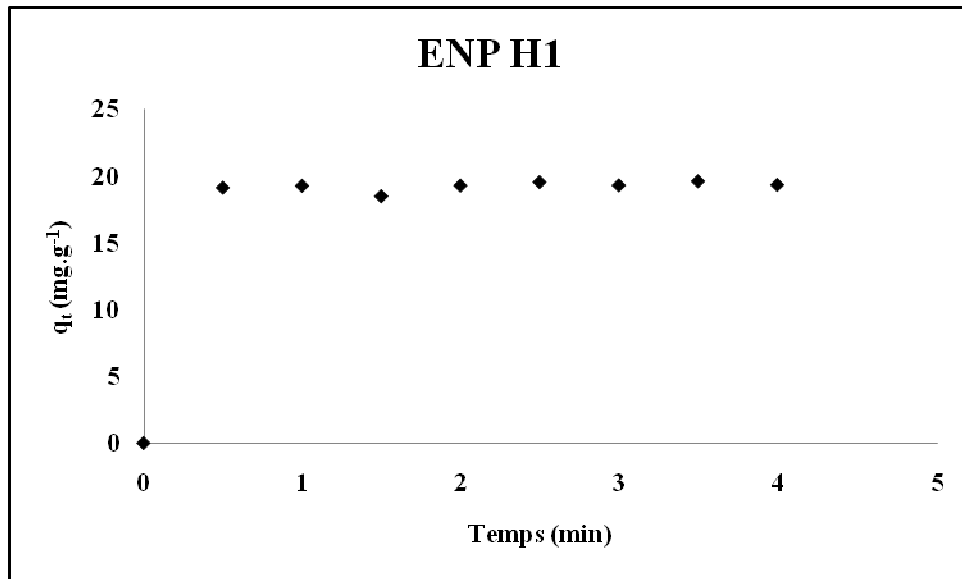


Figure IV.1: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1

$C_0 = 2000 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

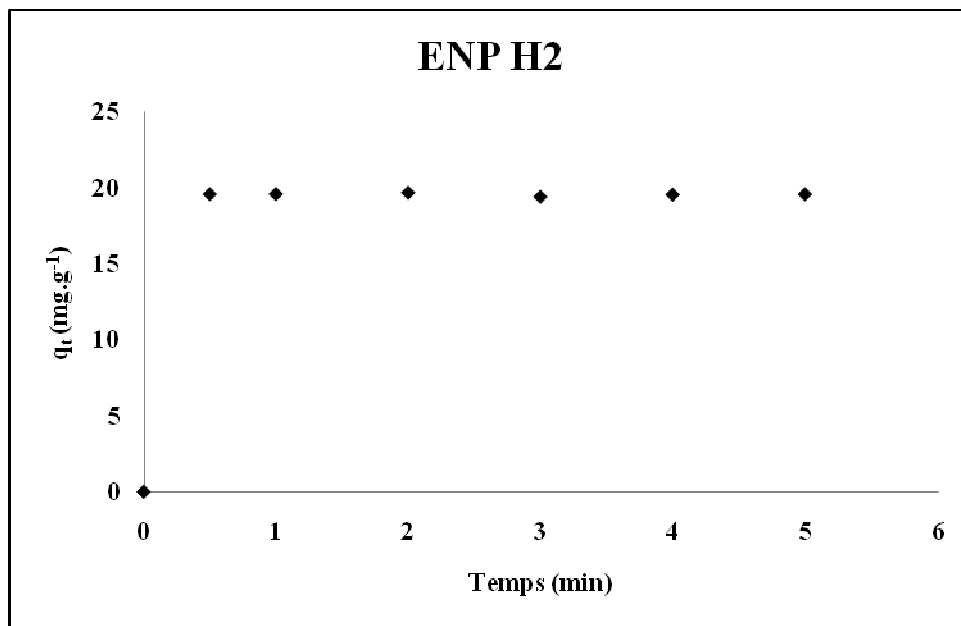


Figure IV.2: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2

$C_0 = 2000 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

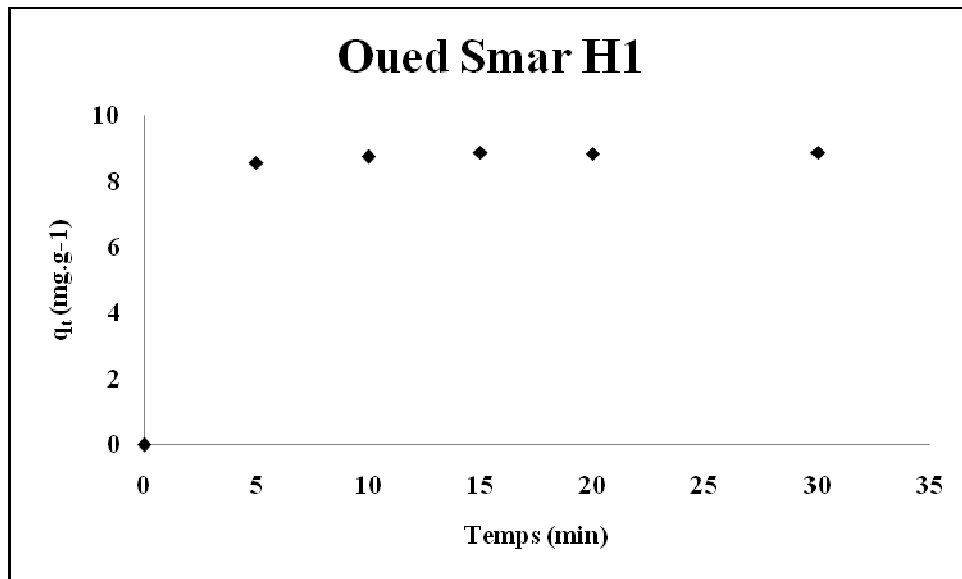


Figure IV.3: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1
 $C_0 = 2000 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

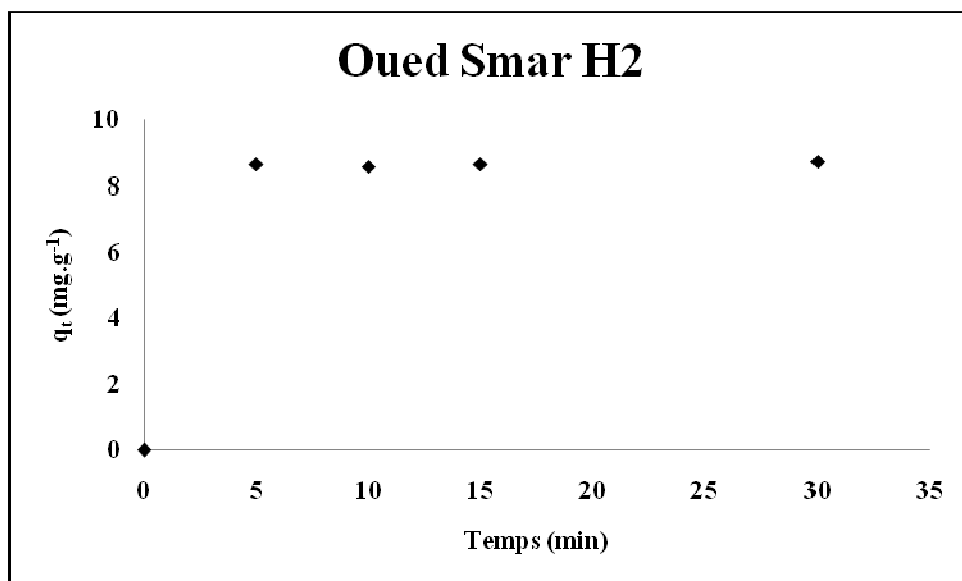


Figure IV.4: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2
 $C_0 = 2000 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

3.3.3. Interprétation des résultats

Plusieurs études sur les cinétiques d'adsorption indiquent que l'adsorption du cadmium est divisée en deux étapes : une étape initiale rapide (diffusion de la solution

jusqu'à la surface externe du sol), suivie par une autre étape lente (diffusion à l'intérieur des pores) [61].

Au stade initial, la charge de la surface d'adsorption inter-granulaire domine et par conséquent, la cinétique est rapide. Ensuite, la réaction d'adsorption intra-granulaire devient de plus en plus dominante au cours du temps.

Par ailleurs, on observe une adsorption importante du cadmium au cours du temps. Les résultats expérimentaux montrent, en effet, que l'équilibre est atteint au bout de 30 secondes, et que l'adsorption est de l'ordre de 97,97% et 98,51% de la quantité totale adsorbée durant les 27 heures, respectivement pour les horizons ENP H1 et ENP H2 du sol ENP.

Dans le cas du sol de Oued Smar, la quantité de cadmium adsorbée est relativement faible, et est de l'ordre de 43% pour les deux horizons après 5 minutes, ce qui représente le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Ceci peut être dû au fait que les horizons du sol ENP ont une plus forte capacité d'adsorption que les deux horizons du sol Oued Smar.

En effet, les teneurs moyennes de saturation sont respectivement de 19,59 mg. g⁻¹ et 19,70 mg. g⁻¹ pour les horizons ENP H1 et ENP H2 du sol ENP ; par contre, pour le sol de Oued Smar, les teneurs sont beaucoup plus faibles et pratiquement les mêmes pour les deux horizons et sont de 8,53 mg. g⁻¹ et 8,6 mg. g⁻¹ respectivement pour les horizons Oued Smar H1 et Oued Smar H2.

3.4. Isothermes d'adsorption du cadmium sur les sols étudiés

3.4.1. Protocole expérimental

Pour obtenir les isothermes d'adsorption du cadmium sur le sol, les essais d'adsorption ont été réalisés avec des concentrations en cadmium variant de 100 à 2000 ppm (100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500 et 2000 ppm) pour le sol ENP et de 50 à 1500 ppm (50, 100, 250, 500 et 1500 ppm) pour le sol Oued Smar, et ceci afin de déterminer la capacité de rétention des horizons de sols étudiés en cas de contamination massive par ce métal.

3.4.2. Résultats

Les figures IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8 illustrent les résultats respectivement obtenus pour chacun des deux horizons des sols ENP et Oued Smar.

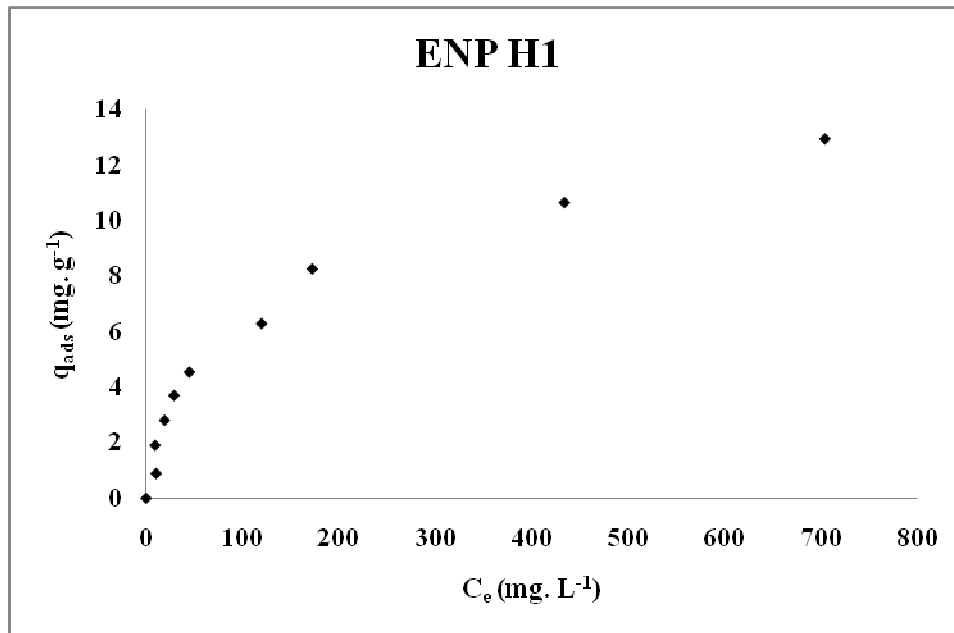


Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1

$C_0 = (100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000 \text{ mg. L}^{-1})$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

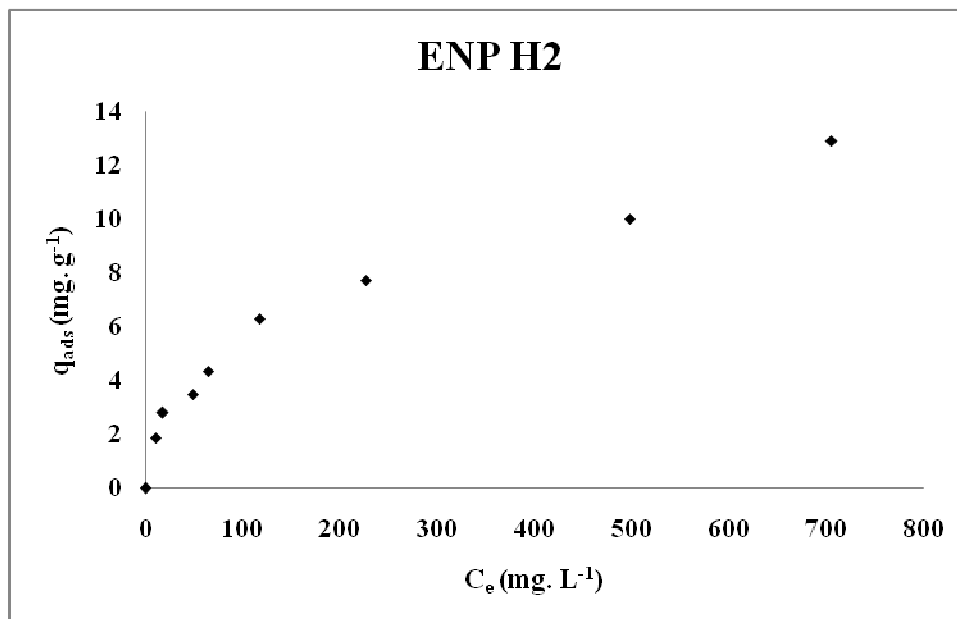


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2

$C_0 = (100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000 \text{ mg. L}^{-1})$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

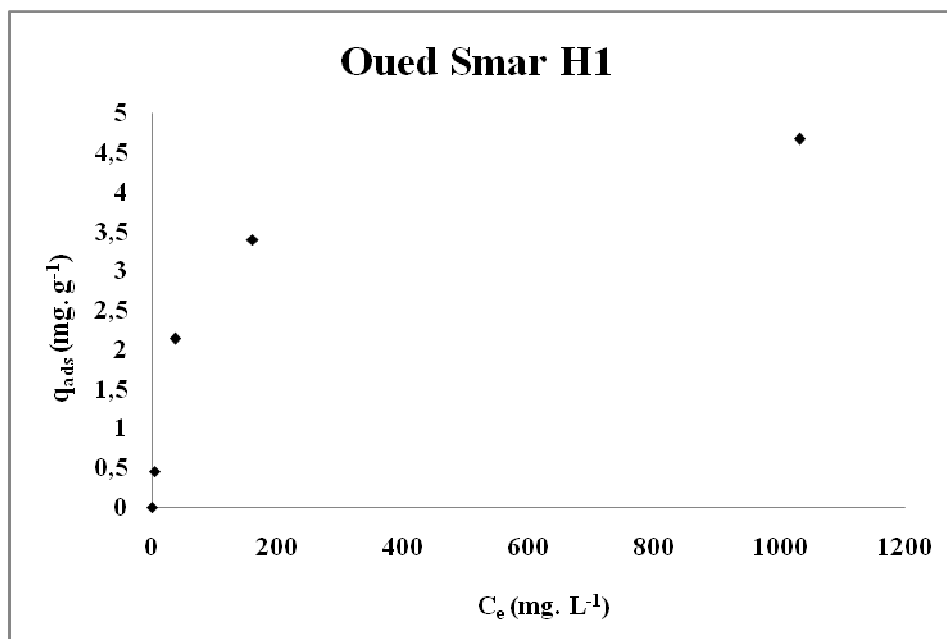


Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1
 $C_0 = (100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000 \text{ mg. L}^{-1})$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

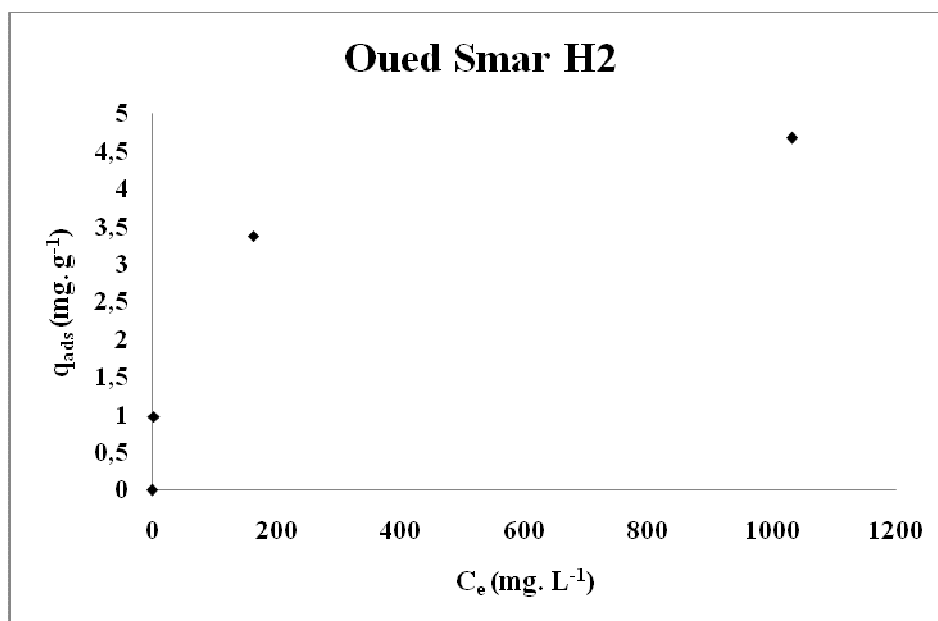


Figure IV.8 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2
 $C_0 = (100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000 \text{ mg. L}^{-1})$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

Par ailleurs, les pourcentages de rétention du cadmium en fonction de la concentration initiale sont indiqués sur les figures IV.9, IV.10, IV.11 et IV.12

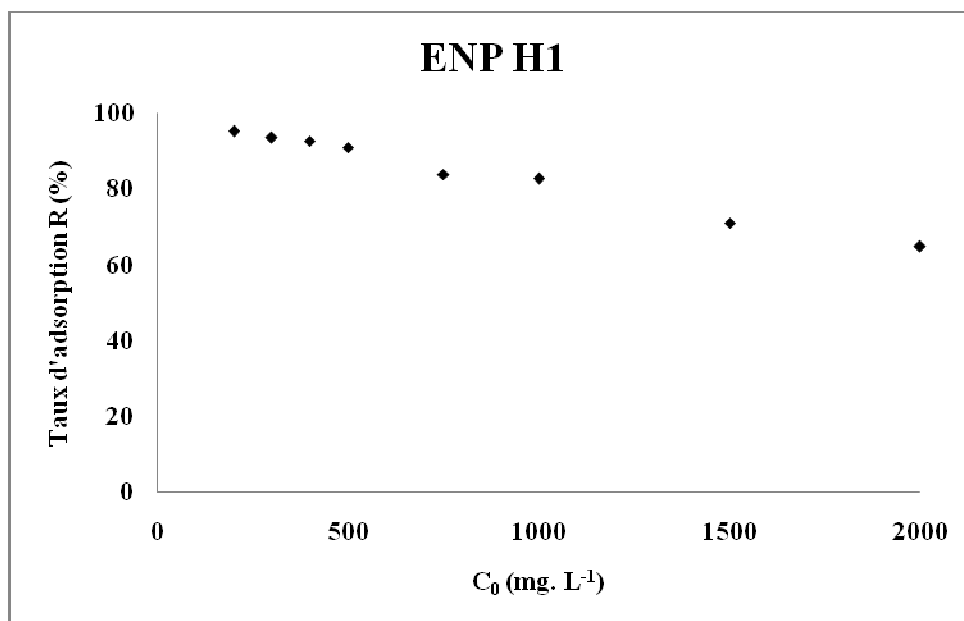


Figure IV.9 : Effet de la concentration initiale du cadmium sur le taux d'adsorption sur l'horizon ENP H1

$C_0 = (100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000 \text{ mg. L}^{-1})$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

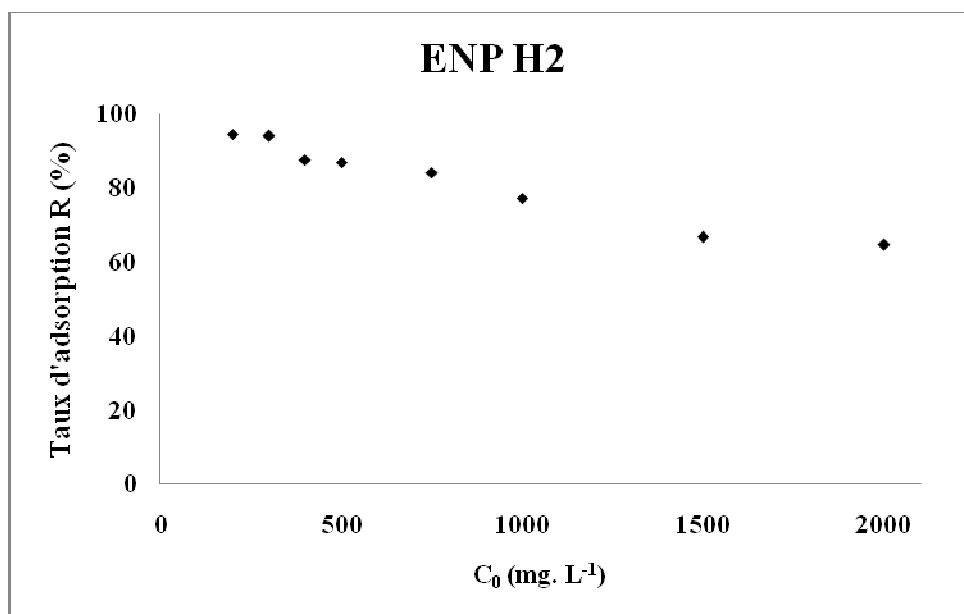


Figure IV.10 : Effet de la concentration initiale du cadmium sur le taux d'adsorption sur l'horizon ENP H2

$C_0 = (100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000 \text{ mg. L}^{-1})$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

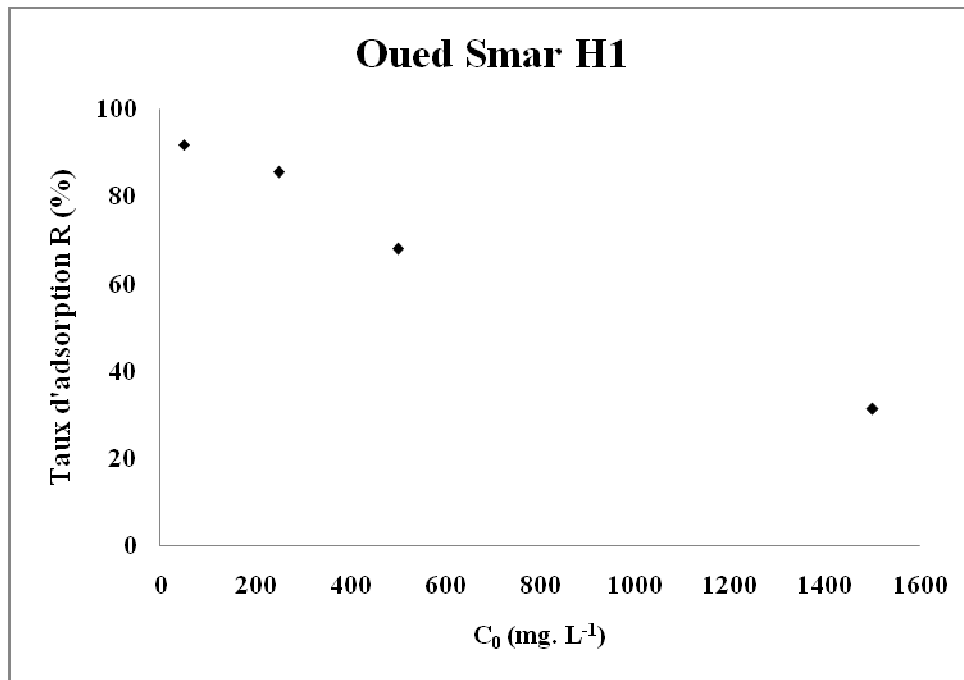


Figure IV. 11 : Effet de la concentration initiale du cadmium sur le taux d'adsorption sur l'horizon Oued Smar H1

$C_0 = (50, 100, 250, 500, 1500 \text{ mg. L}^{-1})$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$,
 $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

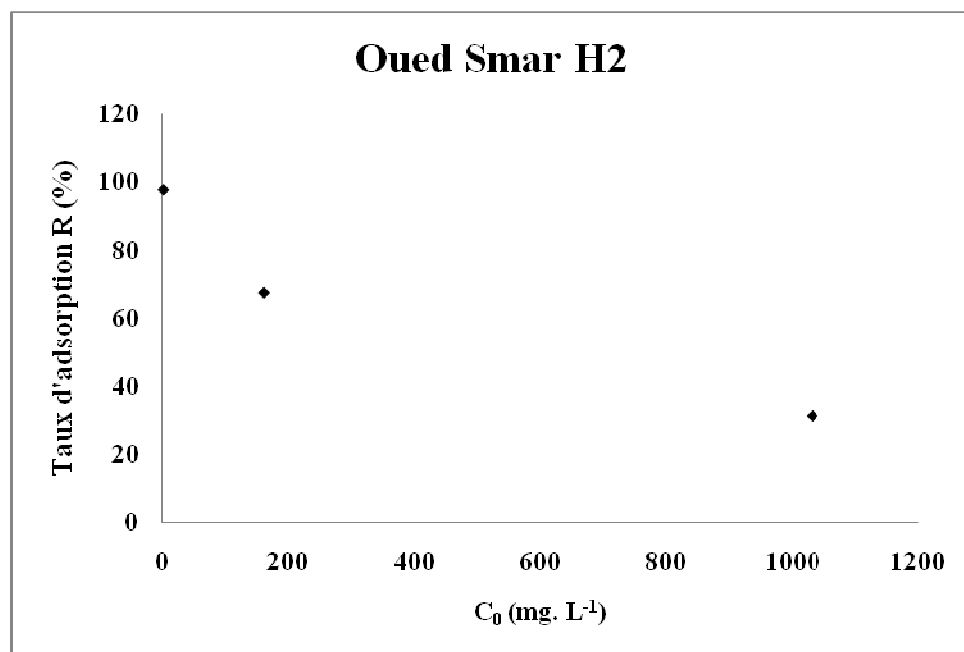


Figure IV. 12 : Effet de la concentration initiale du cadmium sur le taux d'adsorption sur l'horizon Oued Smar H2

$C_0 = (50, 100, 250, 500, 1500 \text{ mg. L}^{-1})$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$,
 $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$, $S/L = 1/10$

3.4.3. Interprétation des résultats

Les figures IV.5 à IV.8 montrent que la quantité de cadmium adsorbée augmente avec l'augmentation des concentrations initiales.

L'allure des isothermes d'adsorption du cadmium sur les sols ENP et Oued Smar est de type L ce qui peut être expliqué par la grande affinité des ions pour les particules de sol [62].

Selon la classification de Giles et al., les isothermes d'adsorption des deux horizons ENP et Oued Smar sont de type L1 (Fig. III. 14).

Par ailleurs, les figures IV.9 à IV.12 montrent que le pourcentage d'adsorption du cadmium diminue, notamment pour les fortes concentrations initiales en cadmium, ce qui pourrait indiquer une saturation des sites d'adsorption [63].

3.4.4. Modèles d'adsorption

L'ajustement linéaire des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et Freundlich :

- **Modèle de Lagmuir**

Il est donné par l'équation suivante comme cela a été vu dans la partie bibliographique, chapitre III-4.3:

$$q_{\text{ads}} = q_m \cdot K_L \cdot C_e \cdot (1 / (1 + K_L \cdot C_e)) \quad (14)$$

L'ajustement linéaire des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir est donné par la relation suivante :

$$C_e / q_{\text{ads}} = 1 / (q_m \cdot K_L) + C_e / q_m \quad (15)$$

où :

C_e : concentration à l'équilibre (mg. L⁻¹)

q_{ads} : quantité adsorbée (mg. g⁻¹)

q_m : quantité maximale adsorbée (mg. g⁻¹)

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (constante de Langmuir) (L. mg⁻¹)

- **Modèle de Freundlich**

Il est donné par l'équation suivante comme vu précédemment :

$$q_{\text{ads}} = K_F \cdot C_e^{(1/n)} \quad (16)$$

Et selon le modèle de Freundlich par la relation suivante :

$$\log q_{\text{ads}} = \log K_{\text{F}} + (1/n) \log C_e$$

où :

q_{ads} : quantité adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

K_{F} : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du sol pour le métal
($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)^(1/n)

1/n : constante de Freundlich qui caractérise l'affinité de l'élément pour le sol.

C_e : concentration en métal à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Les ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium sur les deux horizons de chacun des deux sols ENP et Oued Smar par les modèles de Langmuir et Freundlich sont respectivement représentés sur les figures IV.13 à IV.20.

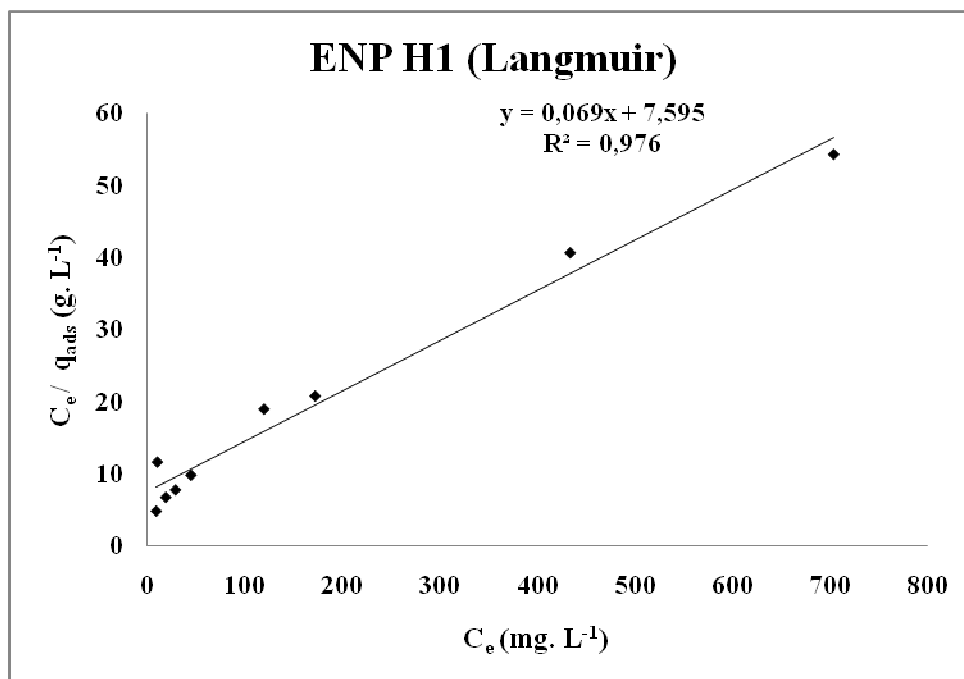


Figure IV.13 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1 par le modèle de Langmuir

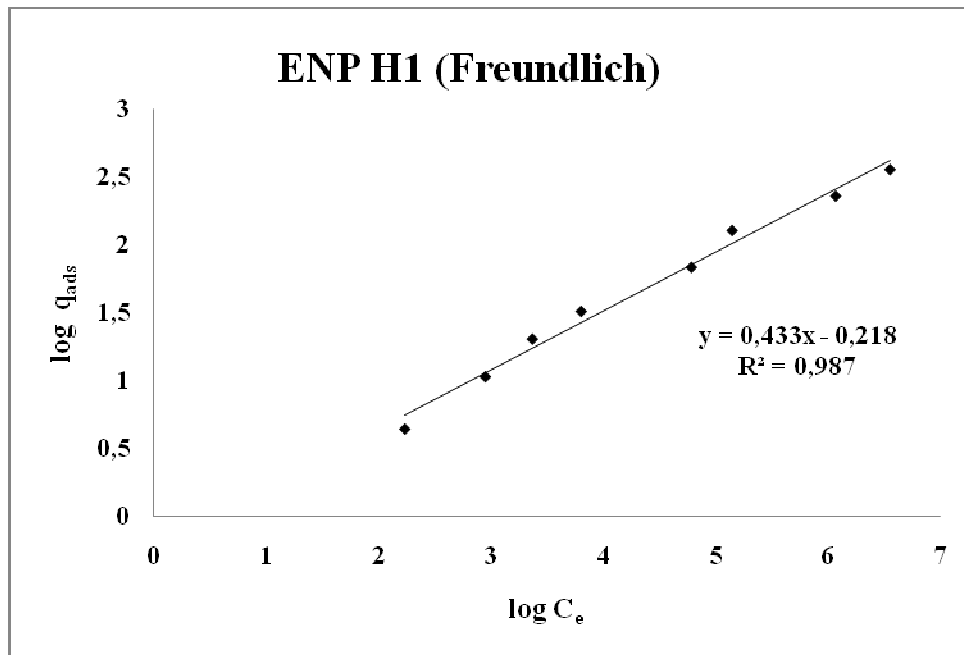


Figure IV.14 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1 par le modèle de Freundlich

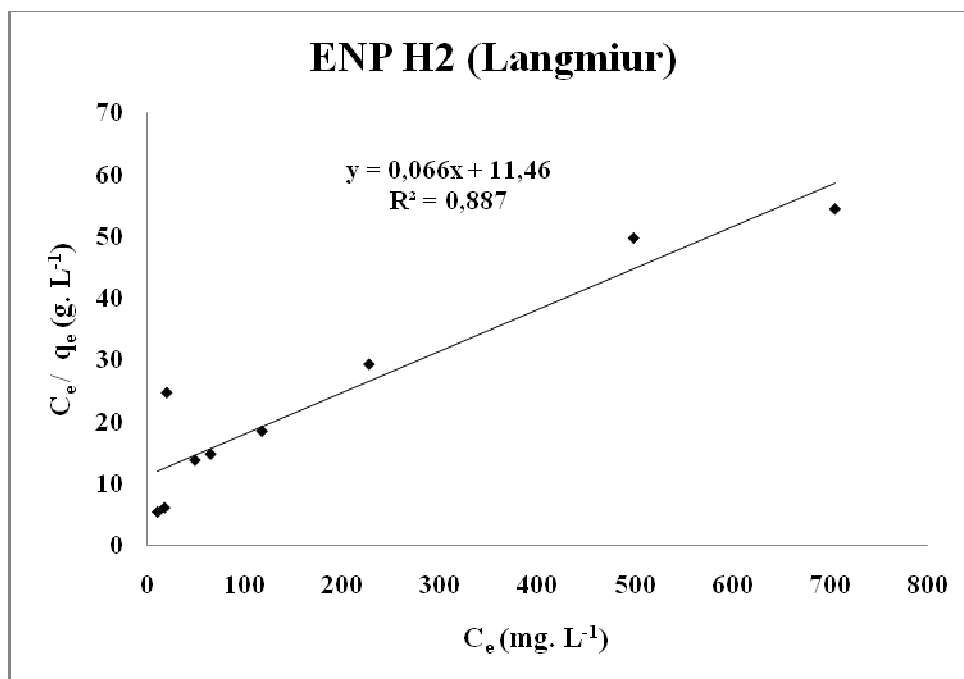


Figure IV. 15: Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2 par le modèle de Langmuir

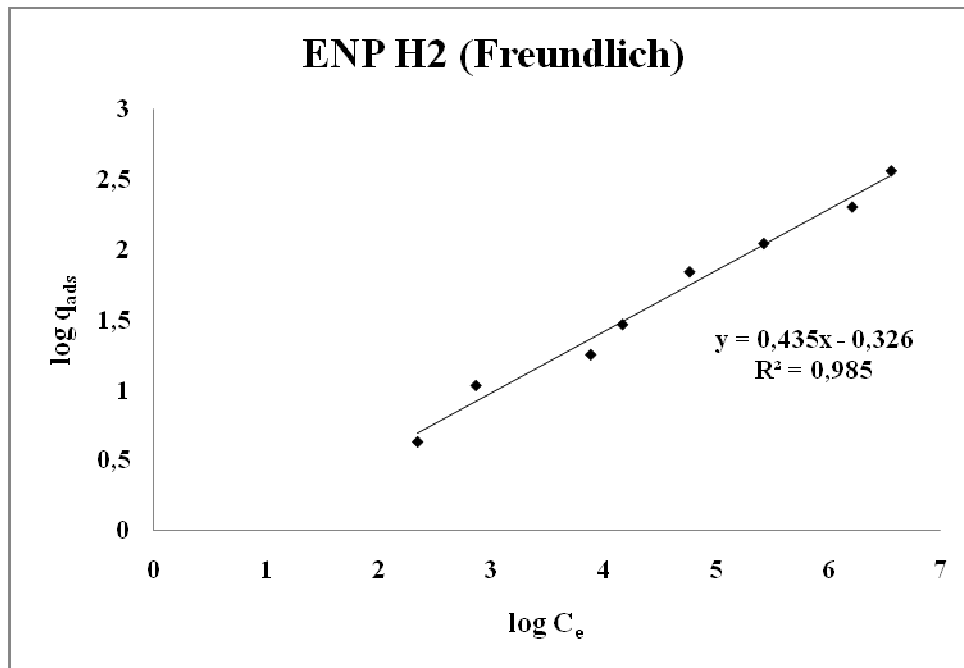


Figure IV. 16: Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2 par le modèle de Freundlich

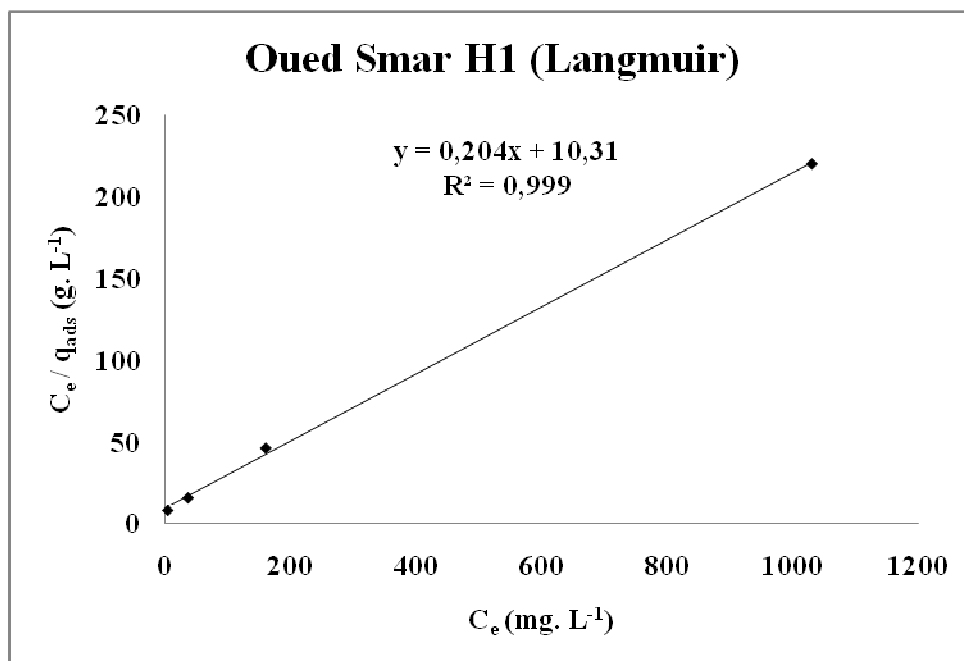


Figure IV.17 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1 par le modèle de Langmuir

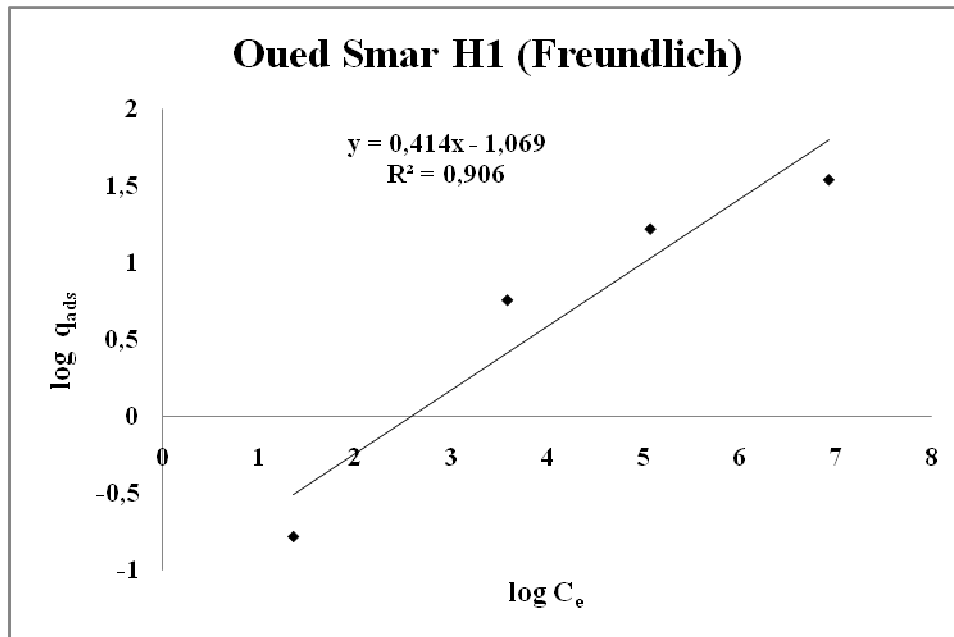


Figure IV.18 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1 par le modèle de Freundlich

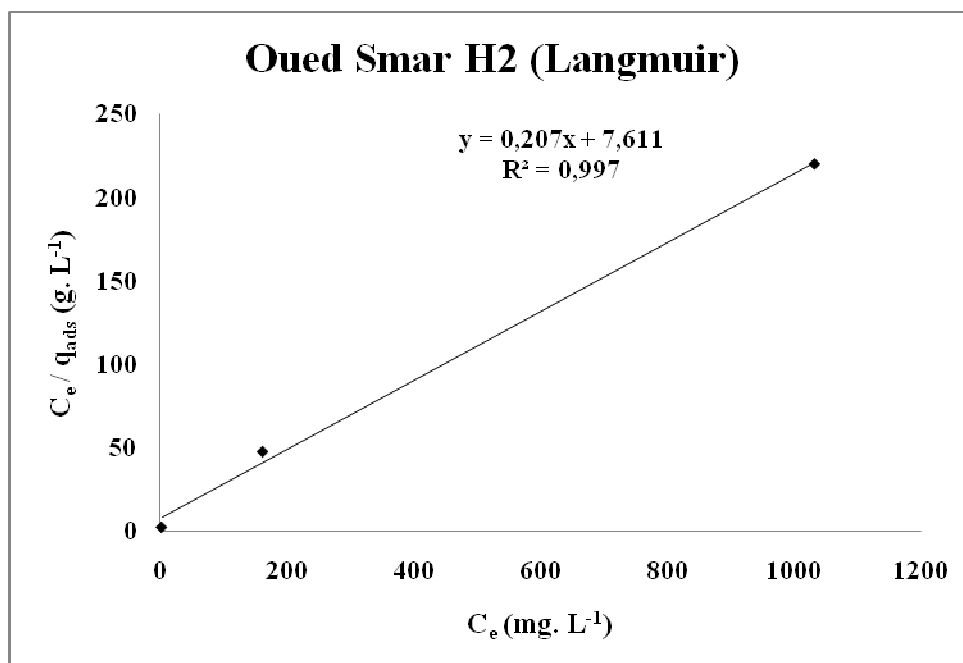


Figure IV.19 : Ajustement linéaire de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2 par le modèle de Langmuir

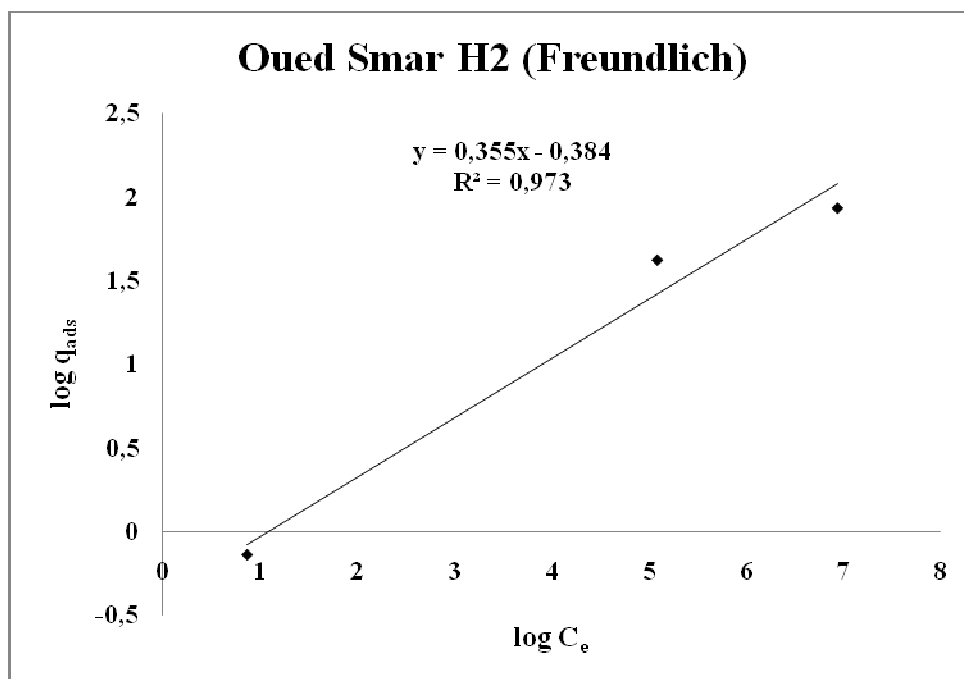


Figure IV.20 : Ajustement linéaire de l’isotherme d’adsorption du cadmium sur l’horizon Oued Smar H2 par le modèle de Freundlich

A partir des résultats obtenus, nous avons calculé les différents paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich. Ces derniers sont présentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich

ENP H1						ENP H2					
Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
K_L (L.mg ⁻¹)	q_m (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F (mg.g ⁻¹) (L.mg ⁻¹) ^(1/n)	1/n	R^2	K_L (L.mg ⁻¹)	q_m (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F (mg.g ⁻¹) (L.mg ⁻¹) ^(1/n)	1/n	R^2
0,01	14,5	0,976	0,605	0,433	0,987	0,005	14,55	0,887	0,472	0,435	0,985
OUED SMAR H1						OUED SMAR H2					
Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
K_L (L.mg ⁻¹)	q_m (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F (mg.g ⁻¹) (L.mg ⁻¹) ^(1/n)	1/n	R^2	K_L (L.mg ⁻¹)	q_m (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F (mg.g ⁻¹) (L.mg ⁻¹) ^(1/n)	1/n	R^2
0,02	4,9	0,999	0,085	0,415	0,906	0,027	4,83	0,997	0,413	0,355	0,973

D’après le tableau IV.5, les deux modèles de Langmuir et de Freundlich semblent, à priori, convenir pour la description des isothermes d’adsorption (R^2 supérieur à 0.88 pour les deux horizons du sol ENP) avec des coefficients de corrélation $R^2 = 0,987$ pour ENP H1 et $R^2 = 0,985$ pour ENP H2 pour le modèle de Freundlich, $R^2 = 0,976$ pour ENP H1 et $R^2 = 0,887$ pour ENP H2 pour celui de Langmuir.

En ce qui concerne le sol Oued Smar, le coefficient de corrélation R^2 est proche de l'unité pour le modèle de Langmuir et supérieur de 0,90 pour celui de Freundlich ce qui pourrait confirmer l'adéquation des deux modèles.

Pour le modèle de Freundlich, $1/n$ est compris entre 0,1 et 1 pour les deux horizons des sols ENP et Oued Smar, ce qui représente une bonne adsorption du cadmium sur ces sols [64].

D'après le tableau IV.5, nous constatons que les deux horizons ENP H1 et ENP H2 ont des valeurs de K_F plus élevées que celles des deux horizons Oued Smar ce qui indique que les deux horizons du sol ENP ont une plus grande capacité d'adsorption que les deux horizons du sol Oued Smar

La valeur de K_F indique cependant un plus grand pouvoir adsorbant pour l'horizon ENP H1 que pour les autres horizons ($K_F = 0,605, 0,472, 0,085$ et $0,413$ pour ENP H1, ENP H2, Oued Smar H1 et Oued Smar H2 respectivement).

Pour le sol Oued Smar, nous remarquons que les deux horizons adsorbent de la même façon et que la quantité maximale adsorbée q_m dans le modèle de Langmuir est pratiquement la même pour les deux horizons de sol et est égale à $4,9 \text{ mg. g}^{-1}$ et $4,83 \text{ mg. g}^{-1}$ respectivement pour Oued Smar H1 et Oued Smar H2.

Une meilleure adsorption du cadmium sur le sol ENP que sur le sol Oued Smar pourrait s'expliquer par la différence des caractéristiques physico-chimiques de ces deux sols. On constate en effet que les deux horizons ENP H1 et ENP H2 contiennent plus de sable (tableau IV.2), d'oxydes de fer (tableau IV.3). Les oxydes de fer et la silice favorisent l'adsorption du cadmium [65].

A partir des résultats obtenus précédemment (isotherme de Langmuir), nous pouvons définir le paramètre adimensionnel de l'équilibre ou le facteur de séparation R_L , défini par l'équation suivante [66]:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (17)$$

où :

K_L : constante de Langmuir (L. mg^{-1})

C_0 : concentration initiale en cadmium (mg. L^{-1})

Le facteur R_L est considéré comme indicateur de l'adsorption [67]:

$R_L > 1$: isotherme défavorable,

$R_L = 1$: isotherme linéaire,

$0 < R_L < 1$: isotherme favorable,

$R_L = 0$: isotherme irréversible.

Le tableau IV.6 indique les valeurs de R_L obtenus pour chaque horizon des deux sols étudiés :

Tableau IV.6 : Valeurs de coefficient de séparation R_L pour les deux sols étudiés

	ENP H1	ENP H2	Oued Smar H1	Oued Smar H2
R_L	0,048	0,091	0,032	0,024

A partir du tableau IV.6, nous constatons que l'adsorption est favorable pour les deux sols étudiés.

3.5. Effet de la variation de certains paramètres sur l'adsorption du cadmium sur les sols étudiés

3.5.1. Effet de la quantité de sol

Nous avons étudié l'effet de la quantité de sol sur l'adsorption en faisant varier la masse de sol de 0,6 g à 6 g soit 0,6 ; 1,5 ; 3 et 6 g correspondant respectivement aux rapports solide / liquide suivants 1/50, 1/20, 1/10 et 1/5 avec des concentrations initiales en cadmium de 500, 1000, 1500 et 2000 ppm respectivement, ce qui nous a permis d'obtenir les résultats indiqués sur les figures IV.21 à IV.24.

• Résultats

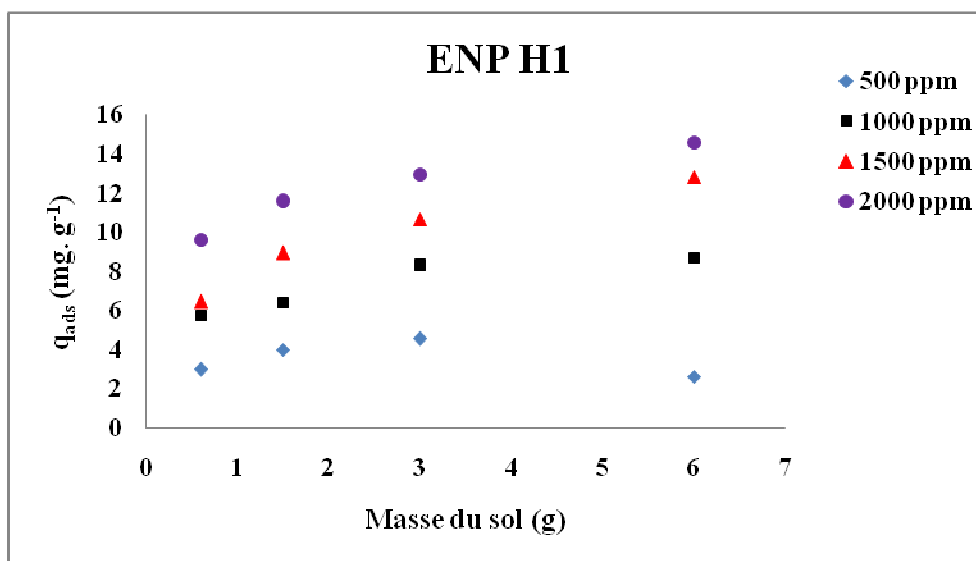


Figure IV.21: Effet de la variation de la quantité du sol sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1

$C_0 = 500$ à 2000 mg. L⁻¹, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $t = 90$ min,
 $v = 14$ tr. min⁻¹

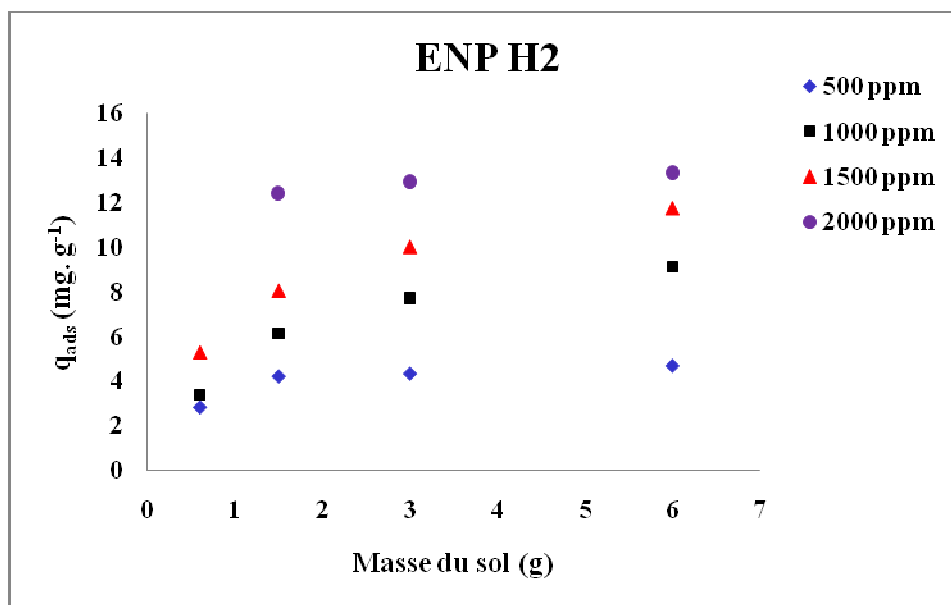


Figure IV.22: Effet de la variation de la quantité du sol sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2

$C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $t = 90 \text{ min}$,
 $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$

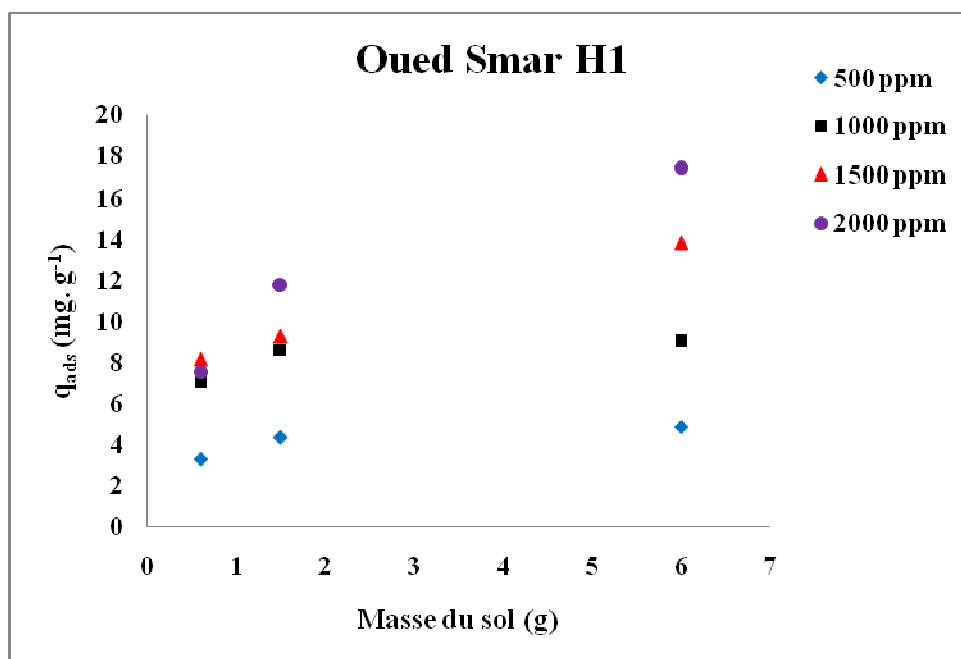


Figure IV.23 : Effet de la variation de la quantité du sol sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1

$C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $t = 90 \text{ min}$,
 $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$

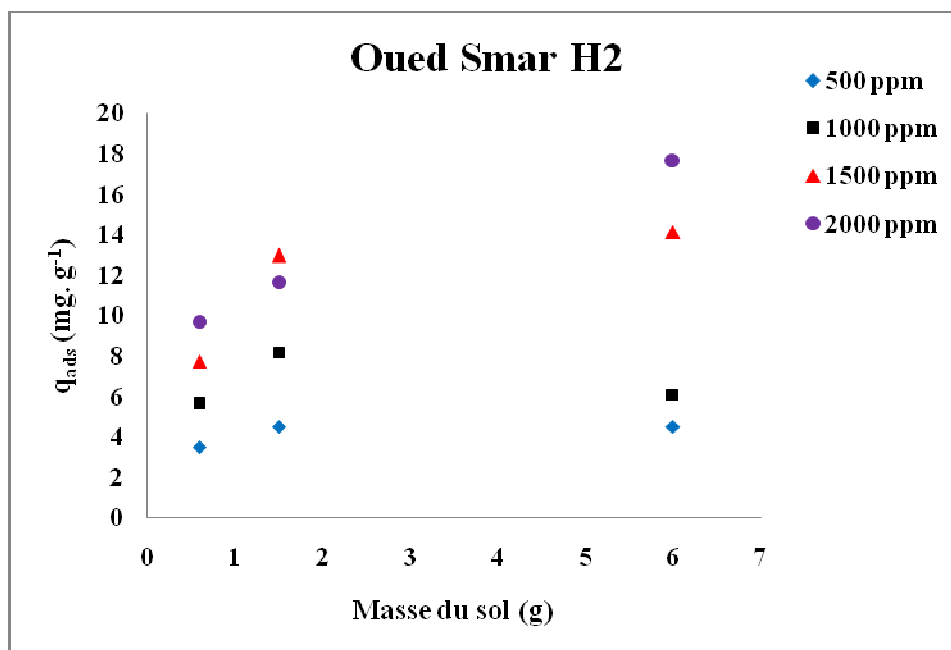


Figure IV.24 : Effet de la variation de la quantité du sol sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2

$C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, $t = 90 \text{ min}$,
 $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$

- **Interprétation des résultats**

D'après les figures IV.21 et IV.22 nous remarquons pratiquement peu d'influence de l'augmentation de la masse de sol des horizons ENP H1 et ENP H2 sur l'adsorption. Ceci peut être expliqué par la grande capacité d'adsorption des deux horizons [68].

Tandis que les figures IV.23 et IV.24 montrent que pour les deux horizons de Oued Smar, l'augmentation de la masse de sol entraîne une augmentation importante de la rétention du cadmium pour les concentrations initiales en cadmium de 1500 et 2000 ppm, ce qui peut être expliqué par une capacité d'adsorption, pour ces sols, plus faible que celle des deux horizons ENP et donc l'augmentation de la quantité du sol de Oued Smar entraîne l'augmentation du nombre de sites d'adsorption.

Généralement, la sorption du cadmium croît avec l'augmentation de la quantité du sol ; cela peut être attribué à l'augmentation de la surface spécifique du sol et par conséquent la disponibilité des sites de sorption [69].

Les taux d'adsorption ou d'élimination (R%) obtenus en fonction du rapport S/L sont représentés sur les figures IV.25 à IV. 28.

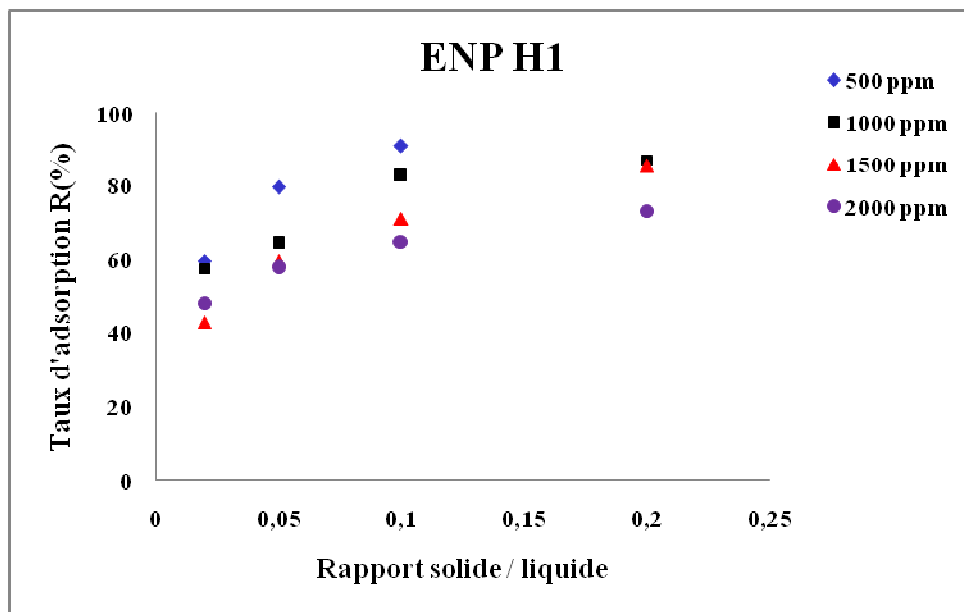


Figure IV. 25 : Effet de la variation du rapport solide / liquide sur le taux d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1

$C_0 = 500 \text{ à } 2000 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$

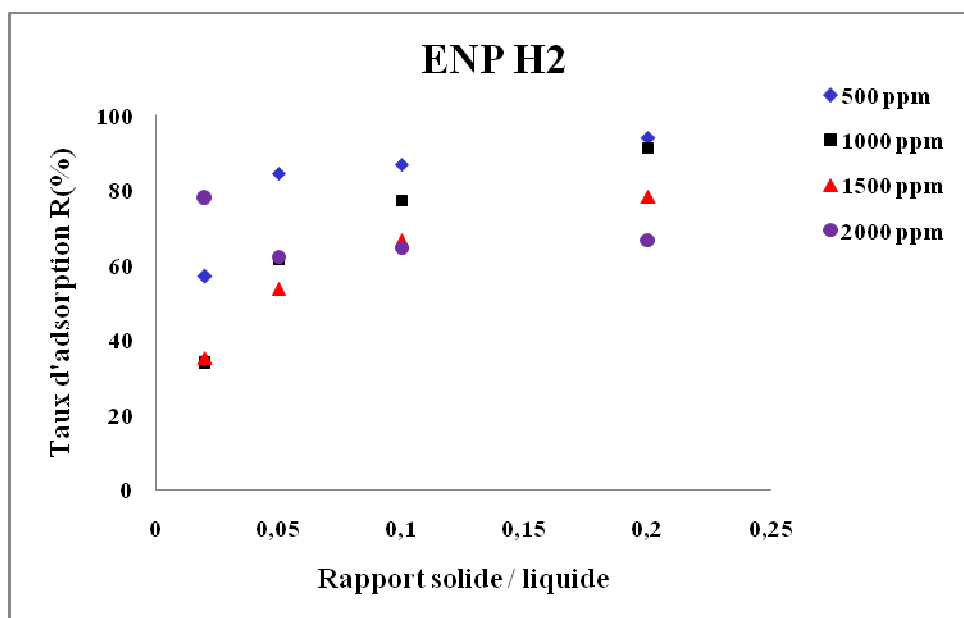


Figure IV. 26 : Effet de la variation du rapport solide / liquide sur le taux d'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2

$C_0 = 500 \text{ à } 2000 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$

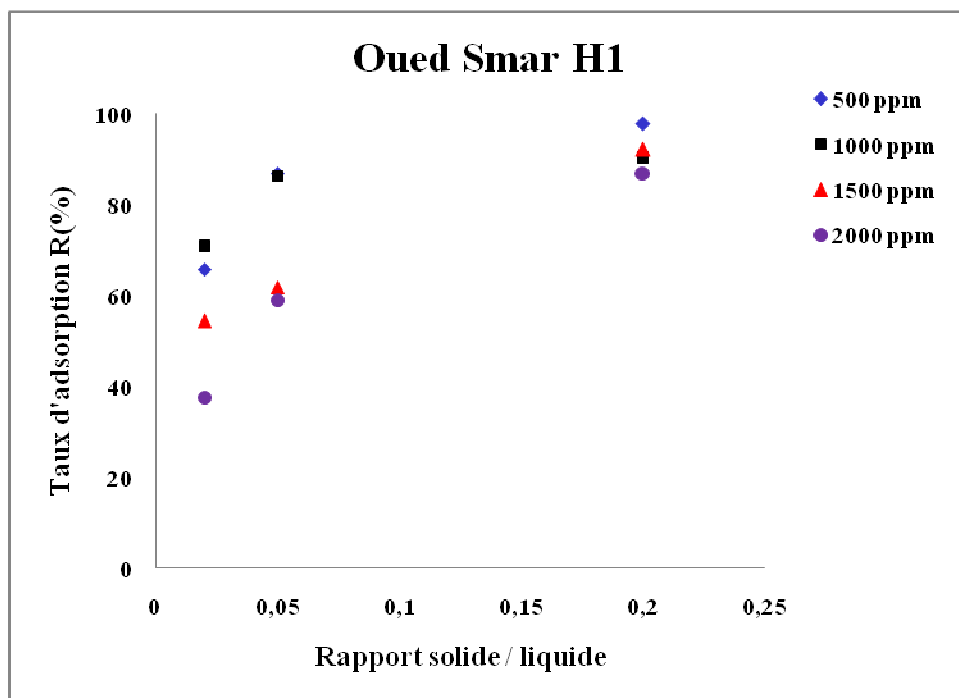


Figure IV.27 : Effet de la variation du rapport solide / liquide sur le taux d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1
 $C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$

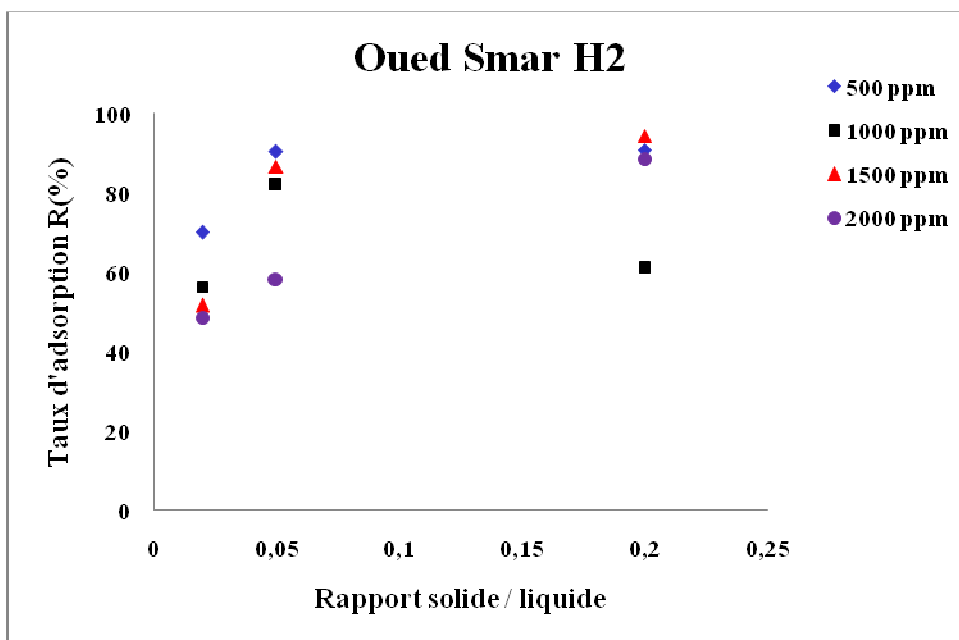


Figure IV.28 : Effet de la variation du rapport solide / liquide sur le taux d'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2
 $C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $\text{pH} = 7 \pm 0,5$

Pour les deux horizons du sol ENP, nous remarquons une nette diminution de l'adsorption et du pourcentage d'adsorption lorsque le rapport solide / liquide est réduit jusqu'à 1/50 ce qui indique qu'une réduction de la masse du sol en dessous de 1,5 g entraîne une diminution importante de la rétention du cadmium.

Ce même comportement est observé pour les deux horizons de Oued Smar, mais la diminution de l'adsorption est beaucoup plus importante dans ce cas ce qui confirme les résultats obtenus précédemment concernant l'influence de la masse de sol sur la rétention du cadmium.

Nous constatons que 1/5 est le rapport S/L optimum mais nous avons conservé pour la suite de notre travail le rapport S/L égal à 1/10 et ceci afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux des essais d'adsorption effectués précédemment avec ce même rapport. S/L égal à 1/10 est le rapport optimum indiqué généralement dans la bibliographie dans les cas des sols ; ce rapport est en particulier préconisé par Young et al. [70].

3.5.2. Etude de l'évolution du pH au cours des essais d'adsorption

La mobilité du cadmium à travers le sol dépend largement des variations du pH qui est un facteur important pour les phénomènes de rétention et fixation du cadmium sur le sol.

Dans le but de suivre l'évolution de ce paramètre au cours des essais d'adsorption du cadmium, nous avons choisi des concentrations initiales en cadmium allant de 100 à 2000 ppm en effectuant des mesures de pH avant et après agitation.

- **Résultats**

Les figures IV.29, IV.30, IV.31 et IV. 32 illustrent les résultats obtenus.

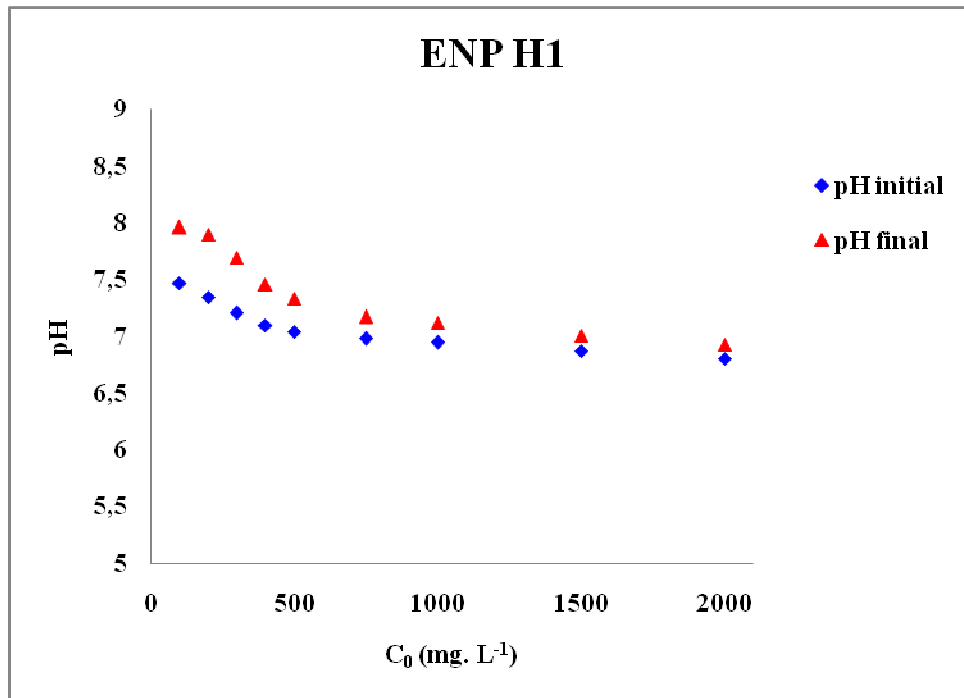


Figure IV. 29: Evolution des pH initial et final des solutions pour l'horizon ENP H1
 $C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $S/L = 1/10$

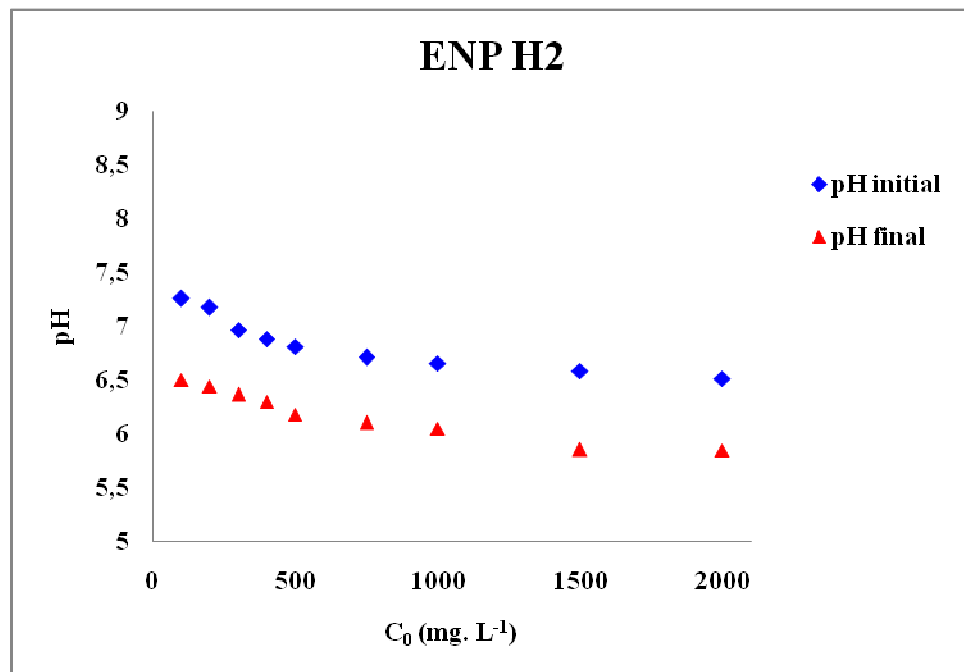


Figure IV.30: Evolution des pH initial et final des solutions pour l'horizon ENP H2
 $C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $S/L = 1/10$

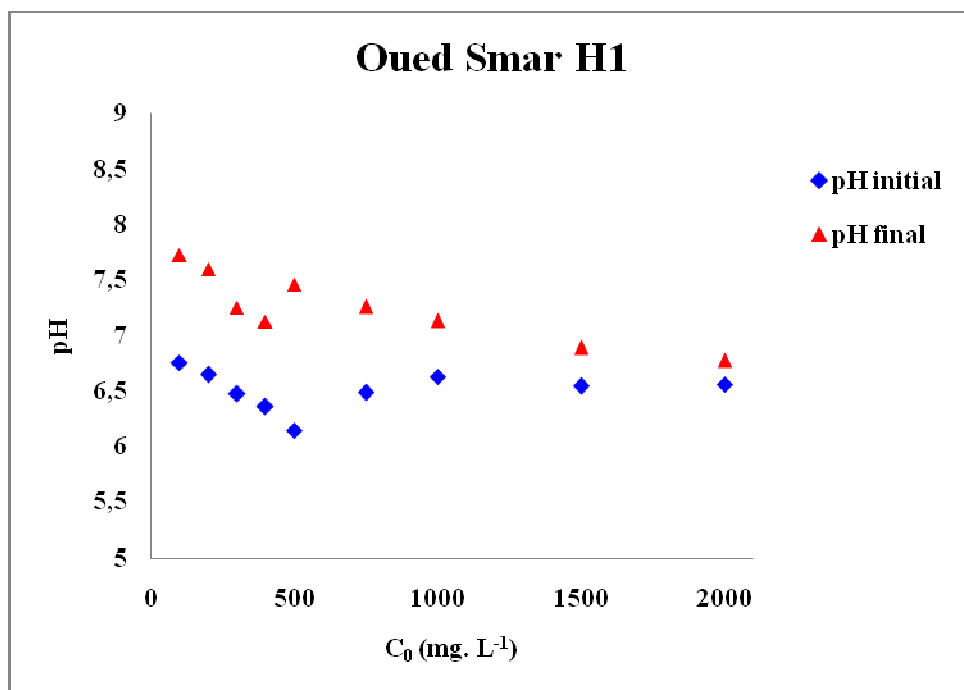


Figure IV.31 : Evolution des pH initial et final des solutions pour l'horizon Oued Smar H1
 $C_0 = 500$ à 2000 mg. L⁻¹, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90$ min, $v = 14$ tr. min⁻¹,
 $S/L = 1/10$

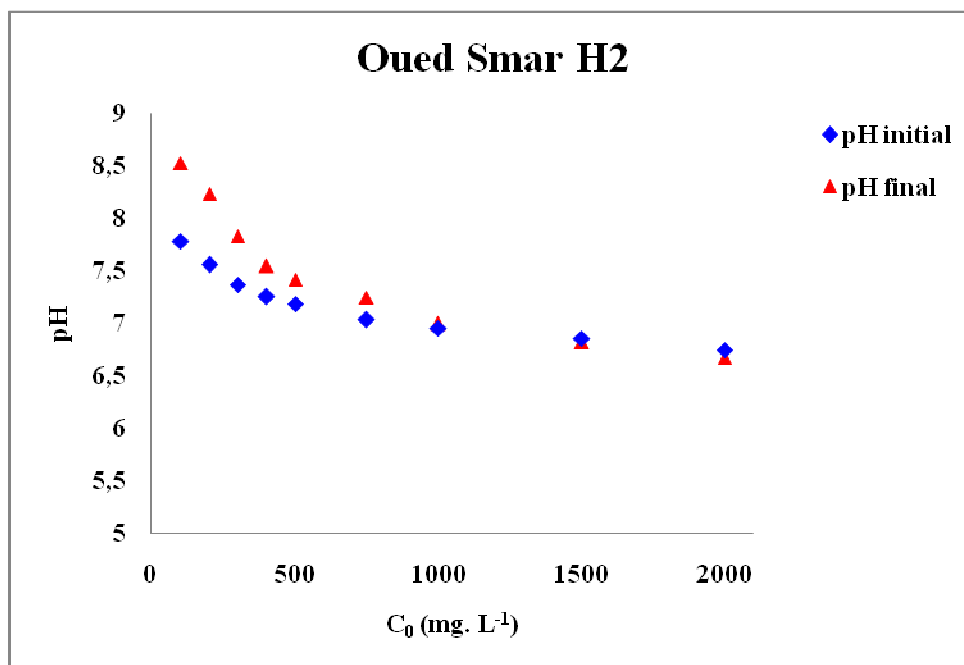
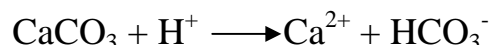


Figure IV.32 : Evolution des pH initial et final des solutions pour l'horizon Oued Smar H2
 $C_0 = 500$ à 2000 mg. L⁻¹, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90$ min, $v = 14$ tr. min⁻¹,
 $S/L = 1/10$

Interprétation des résultats

Nous remarquons peu ou pas de variation entre le pH initial et le pH final pour les horizons ENP H1 et Oued Smar H2 ce qui pourrait être dû à l'effet tampon de ces sols. Toutefois, nous constatons, à l'exception de l'horizon ENP H2, que le pH final est supérieur au pH initial pour tous les horizons ce qui pourrait être dû à la dissolution de la calcite CaCO_3 selon la réaction suivante [34]:



La calcite se trouve en plus grande quantité dans ces trois horizons que dans l'horizon ENP H2. Celui-ci présente des pH initiaux supérieurs aux pH finaux ce qui pourrait s'expliquer par la faible quantité de CaCO_3 présente dans cet horizon [34].

La diminution du pH pourrait également s'expliquer par la libération des ions H^+ qui sont remplacés par les ions Cd^{2+} sur les sites d'adsorption [33].

3.5.3. Effet du pH sur la quantité adsorbée

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la concentration et du pH sur la capacité d'adsorption du cadmium sur le sol.

Nous avons choisi des concentrations initiales en cadmium allant de 500 à 2000 ppm, et en faisant varier le pH de 4 (par ajout d'acide nitrique) pour simuler un milieu acide, à environ 6 (sans aucun ajout d'acide), et enfin à 8 (par ajout d'hydroxyde de sodium) pour simuler un milieu basique.

- **Résultats**

Les figures IV.33, IV.34, IV.35 et IV. 36 illustrent les résultats obtenus.

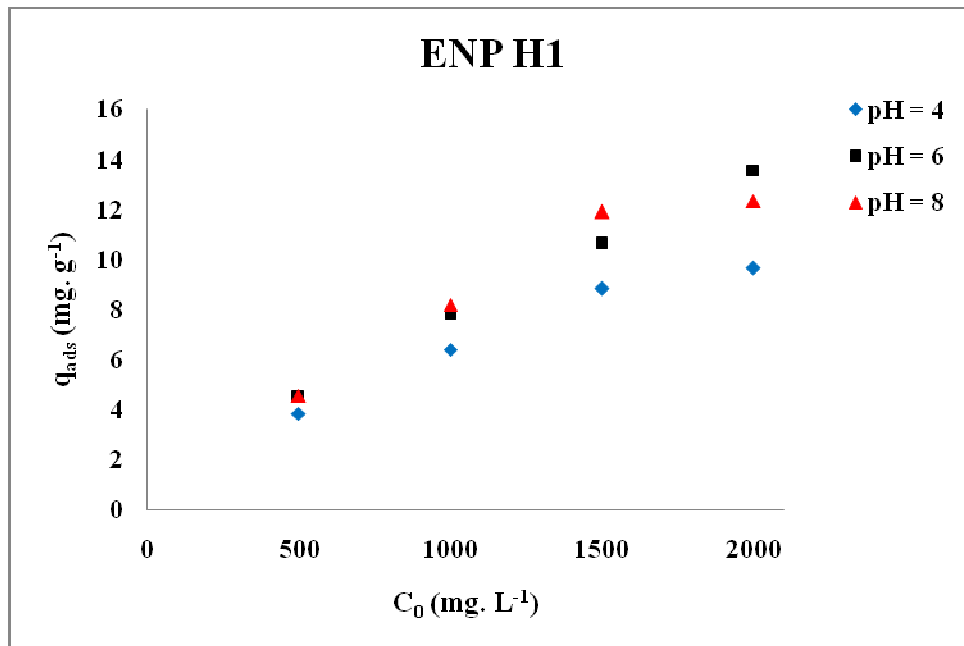


Figure IV.33 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1
 $C_0 = 500$ à 2000 mg. L⁻¹, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90$ min, $v = 14$ tr. min⁻¹,
 $S/L = 1/10$

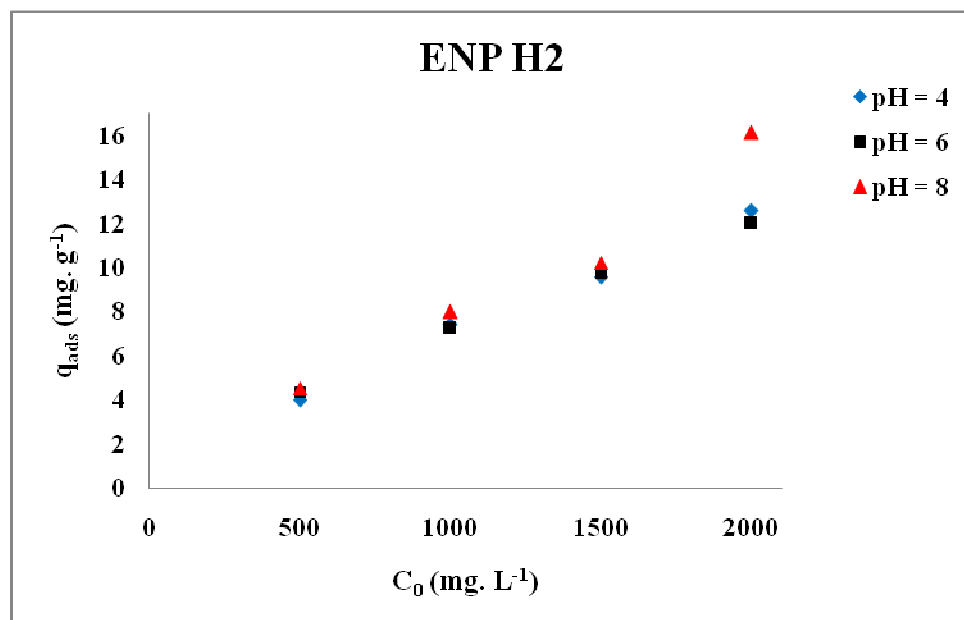


Figure IV.34 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2
 $C_0 = 500$ à 2000 mg. L⁻¹, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90$ min, $v = 14$ tr. min⁻¹,
 $S/L = 1/10$

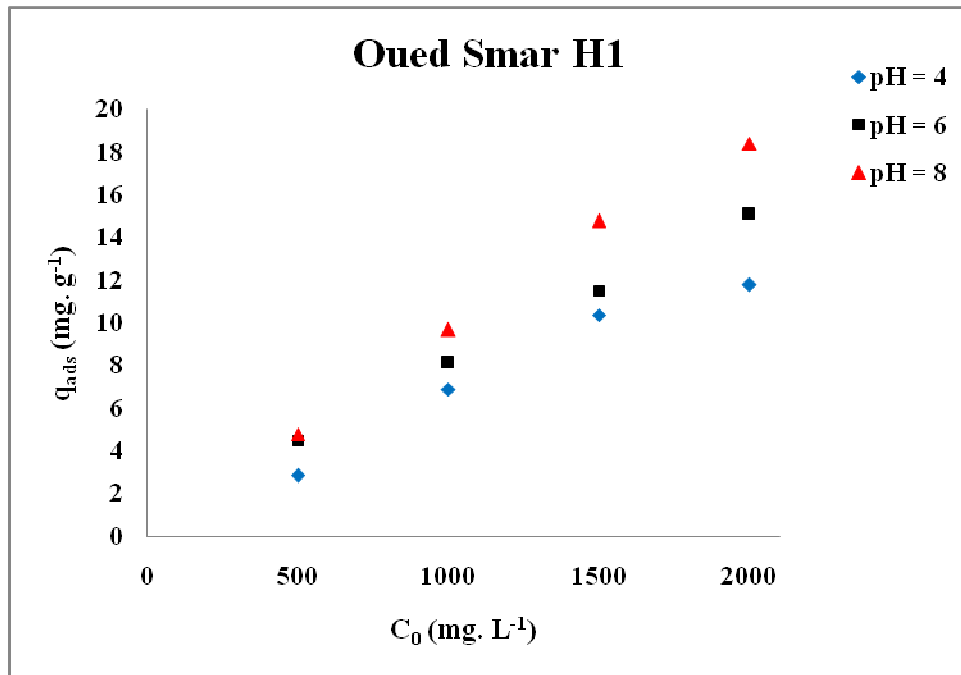


Figure IV.35 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1
 $C_0= 500$ à 2000 mg. L⁻¹, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90$ min, $v = 14$ tr. min⁻¹,
 $S/L = 1/10$

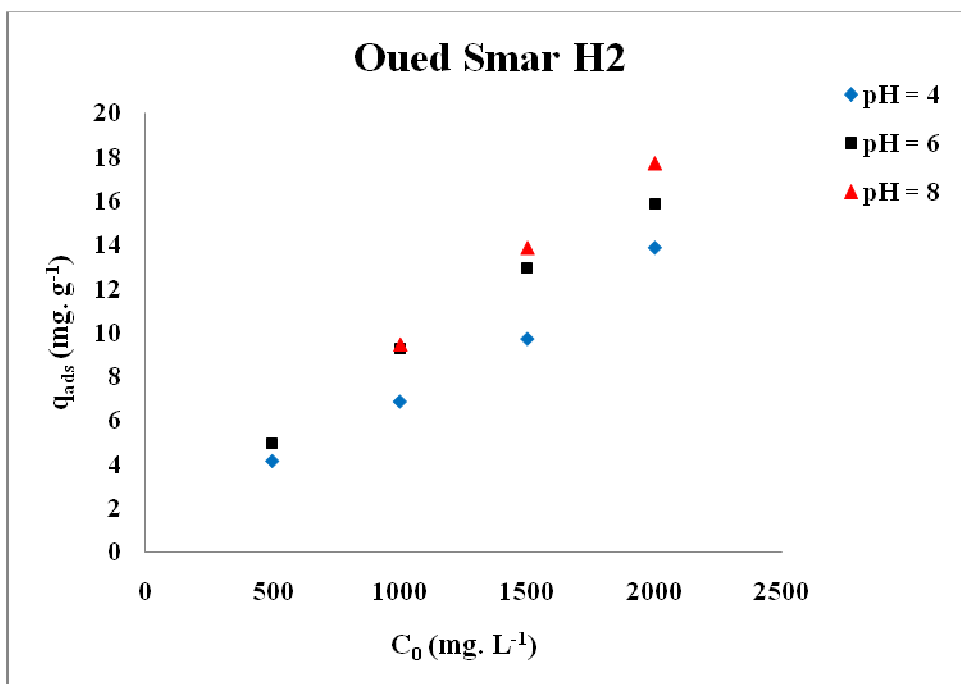


Figure IV.36 : Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2
 $C_0= 500$ à 2000 mg. L⁻¹, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90$ min, $v = 14$ tr. min⁻¹,
 $S/L = 1/10$

- **Interprétation des résultats**

Nous pouvons constater sur les figures IV.33, IV.34, IV.35 et IV.36, qu'en augmentant les valeurs de pH de 4 à 8, la quantité de cadmium retenue (adsorbée ou précipitée) augmente pour les deux horizons de sol ENP ou Oued Smar. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans la littérature [71].

L'augmentation de l'adsorption du cadmium avec l'augmentation du pH peut être le résultat de l'adsorption de l'ion Cd^{2+} chargé positivement sur les surfaces minérales (argiles) qui sont chargées négativement et spécialement à pH inférieur à 9 [60, 61].

D'après le diagramme de solubilité du cadmium, une précipitation apparaît probablement aux valeurs voisines de $\text{pH} = 7$, une dissolution (relargage du métal) aux valeurs de $\text{pH} < 4$, ce qui permet de conclure que l'adsorption est favorable (dominante) dans la zone de pH allant de 4 à 7 [34].

À des pH faibles, les cations métalliques sont en compétition avec les protons (H^+) pour s'adsorber sur les sites du sol.

De plus, plusieurs sites d'adsorption dans le sol dépendent du pH (oxydes de fer et de manganèse, carbonates, minéraux argileux) ; quand les valeurs de pH sont faibles, les oxydes de fer et de Mn peuvent être dissous et libérer les ions métalliques adsorbés [61].

Il faut noter surtout que pour des pH élevés, la précipitation d'une partie de cadmium est très probable et que, par conséquent, les valeurs trouvées correspondent en fait à la somme du cadmium adsorbé et du cadmium précipité.

3.5.4. Effet de la variation de la force ionique

Afin d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption du cadmium sur les deux sols étudiés, nous avons choisi des concentrations initiales en cadmium variant de 500 à 2000 ppm, tout en faisant varier la concentration de nitrate de sodium (NaNO_3) de 0,01 à 0,5 mol. L^{-1} .

- **Résultats**

Les figures IV.37, IV.38, IV.39 et IV.40 illustrent les résultats obtenus.

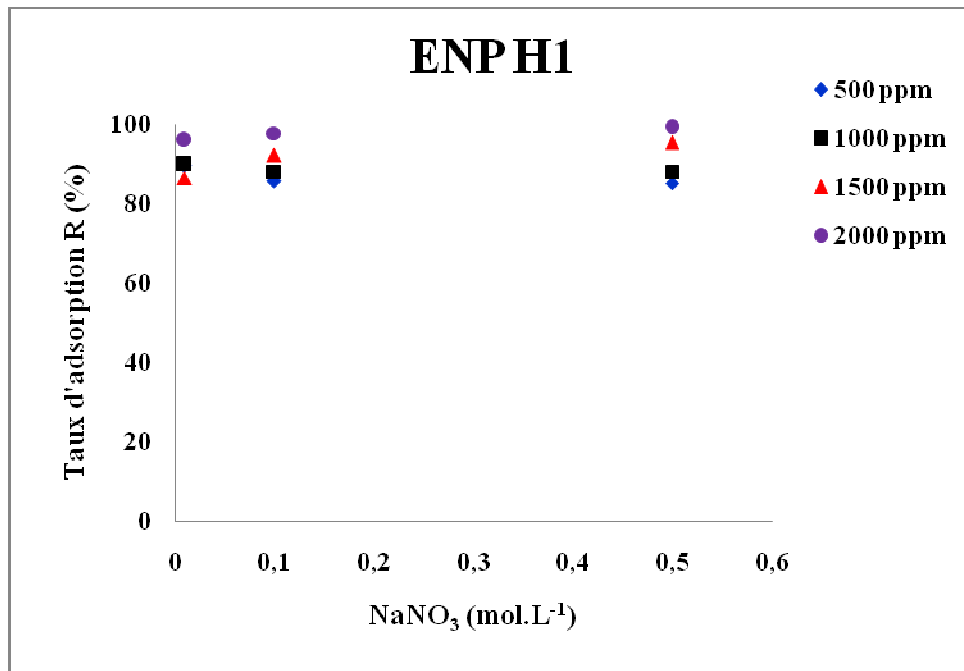


Figure IV.37 : Effet de la variation de la force ionique sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H1

$C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $S/L = 1/10$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$

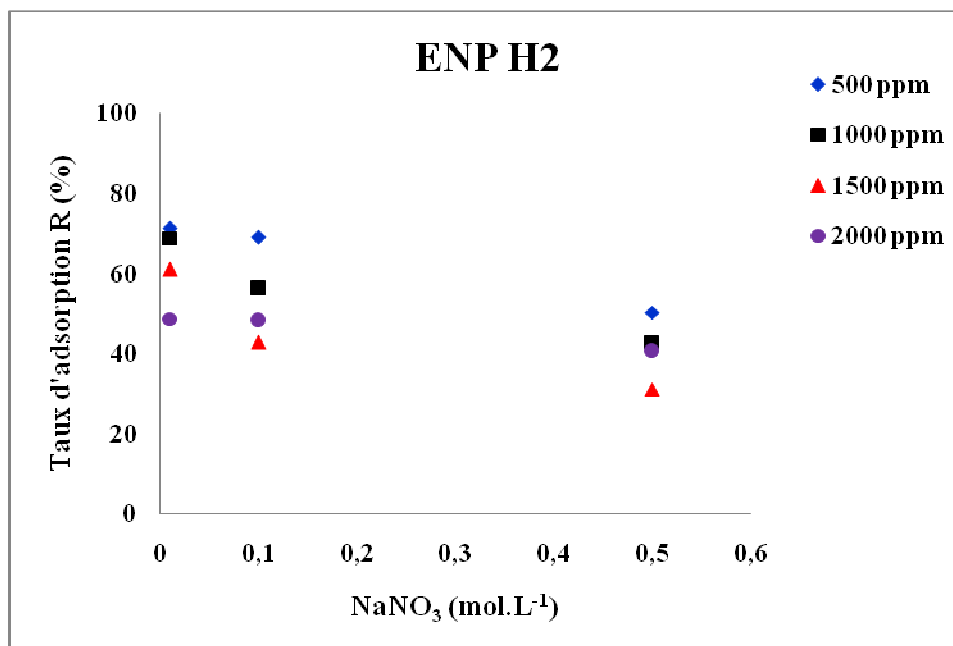


Figure IV.38 : Effet de la variation de la force ionique sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon ENP H2

$C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $S/L = 1/10$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$

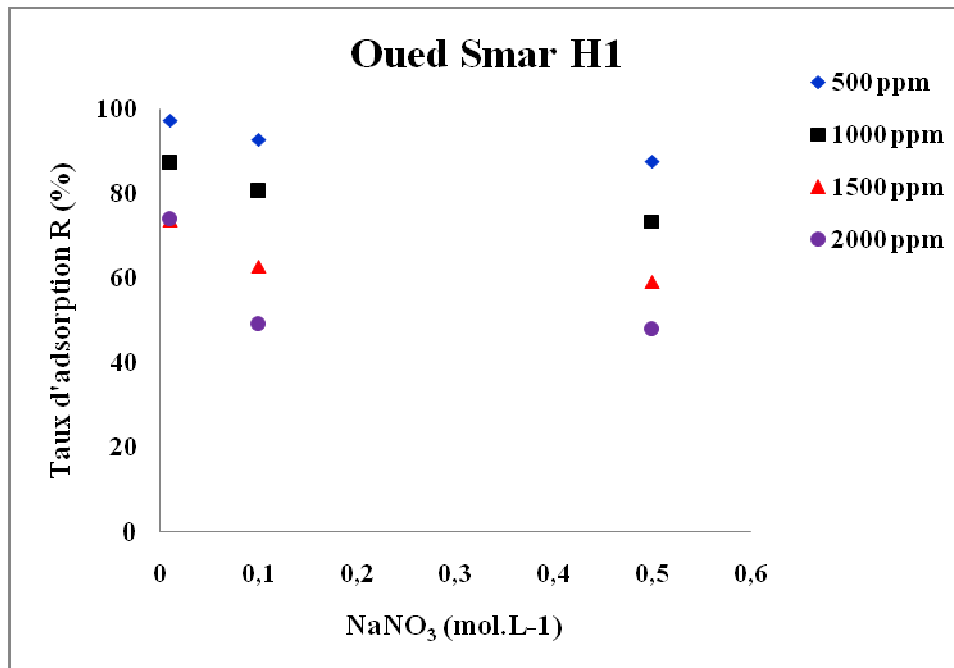


Figure IV.39 : Effet de la variation de la force ionique sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H1

$C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $S/L = 1/10$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$

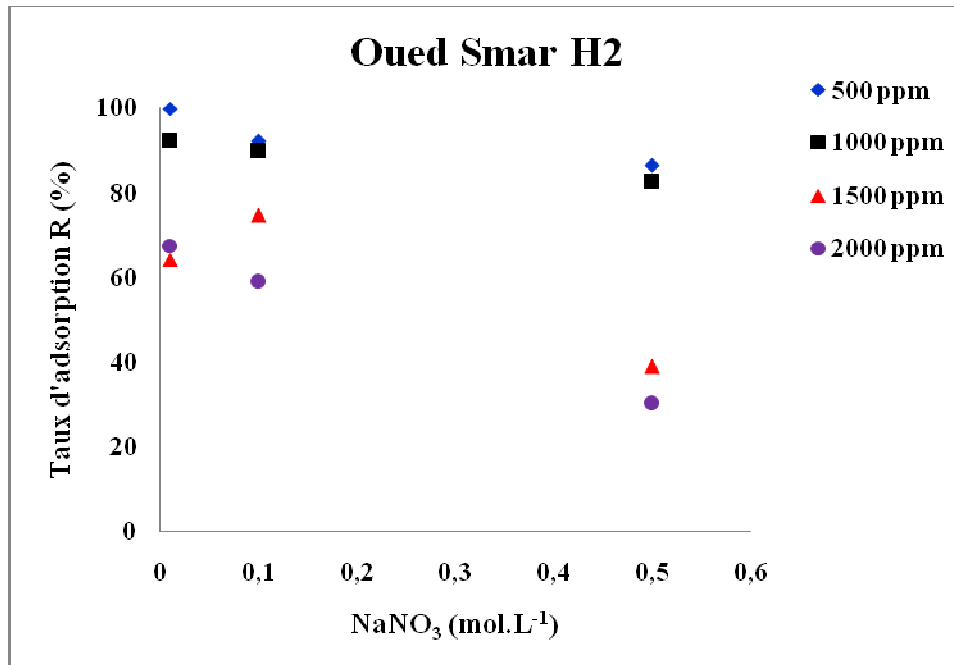


Figure IV.40 : Effet de la variation de la force ionique sur l'adsorption du cadmium sur l'horizon Oued Smar H2

$C_0 = 500$ à 2000 mg. L^{-1} , $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 14 \text{ tr. min}^{-1}$,
 $S/L = 1/10$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$

Interprétation des résultats

D'après les figures IV.38, IV.39 et IV.40, nous constatons une diminution du pourcentage d'adsorption lorsque la force ionique augmente ce qui indique une compétition entre les ions Na^+ et Cd^{2+} pour les sites d'adsorption, contrairement à la figure IV.37 où on observe une légère augmentation.

La force ionique peut favoriser ou défavoriser l'adsorption [33].

Pour l'horizon ENP H1, et pour une concentration en cadmium de 2000 ppm, il y a une amélioration de la quantité retenue ce qui pourrait s'expliquer par une précipitation du cadmium. Cela, pourrait également s'expliquer par une plus grande compétition du cadmium, à cette concentration, par rapport à l'ion Na^+ pour les sites d'adsorption.

En ce qui concerne l'horizon ENP H2, il y a une diminution de l'adsorption indiquant une compétition entre Na^+ et Cd^{2+} et donc la rétention du métal se fait par échange ionique [64].

Pour les deux horizons du sol Oued Smar, il y a également une diminution du rendement d'élimination avec l'augmentation de la force ionique particulièrement pour 0,5 mg. L^{-1} NaNO_3 en raison d'une compétition plus grande des ions Na^+ [72].

- **Le coefficient K_d**

Dans le but de mieux évaluer l'effet de la force ionique sur la sorption du cadmium par les deux sols ENP et Oued Smar, nous avons calculé le coefficient de distribution K_d qui représente l'affinité des cations métalliques pour la phase solide de la solution du sol. Il peut être utilisé pour étudier et évaluer la mobilité et la rétention du cadmium par le sol.

Le coefficient K_d en (mL. g^{-1}) est défini par l'équation suivante :

$$q_{\text{ads}} = (K_d * A_m * C_e) / (1 + K_d * C_e) \quad (18)$$

où :

q_{ads} : quantité adsorbée (mg. g^{-1})

K_d : coefficient de distribution (mL. g^{-1})

A_m : capacité d'adsorption maximale (mg. g^{-1})

C_e : concentration du soluté après adsorption et à l'équilibre (mg. L^{-1})

La forme linéarisée de cette équation est donnée par :

$$q_{\text{ads}} = (-1/K_d * q_{\text{ads}}/C_e) + A_m \quad (19)$$

Les ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium en fonction de la force ionique sur les deux horizons de chacun des deux sols ENP et Oued Smar sont respectivement représentées sur les figures IV.41, IV.42, IV.43 et IV.44.

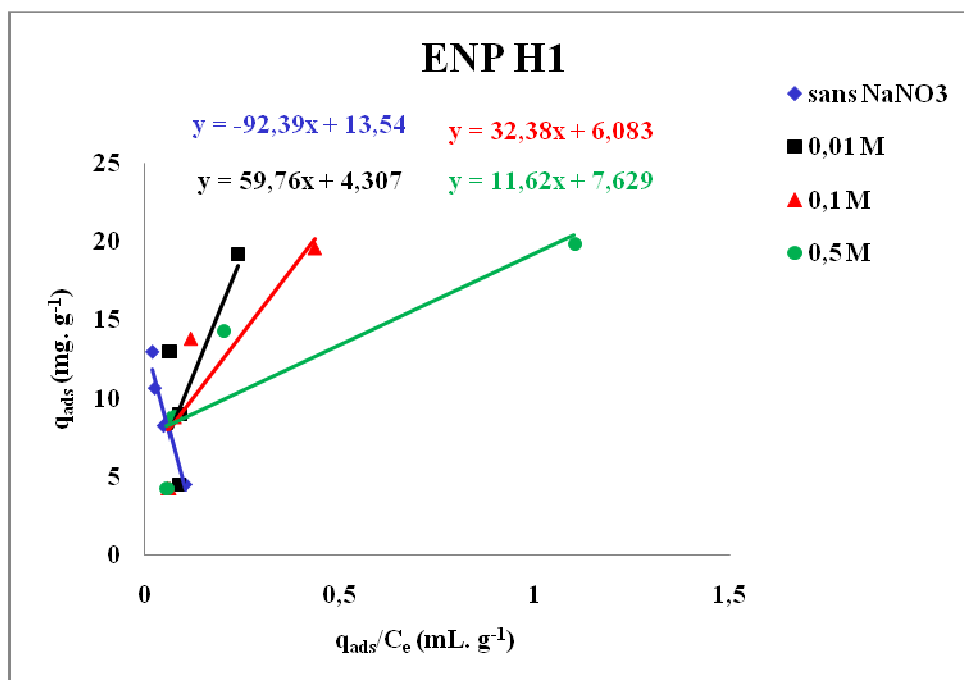


Figure IV.41 : Ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium en fonction de la force ionique sur l'horizon ENP H1

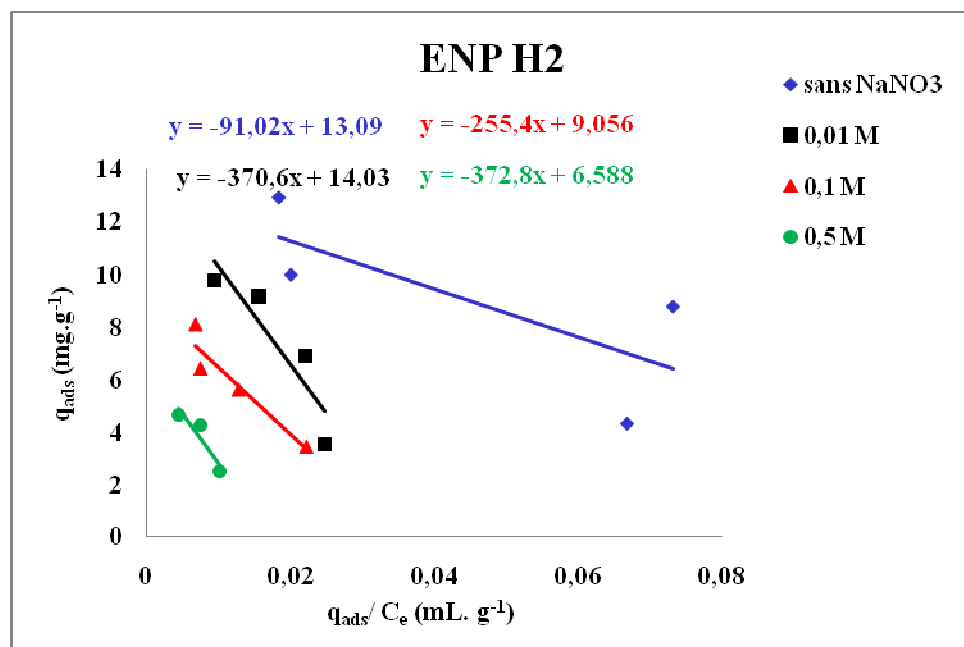


Figure IV.42 : Ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium en fonction de la force ionique sur l'horizon ENP H2

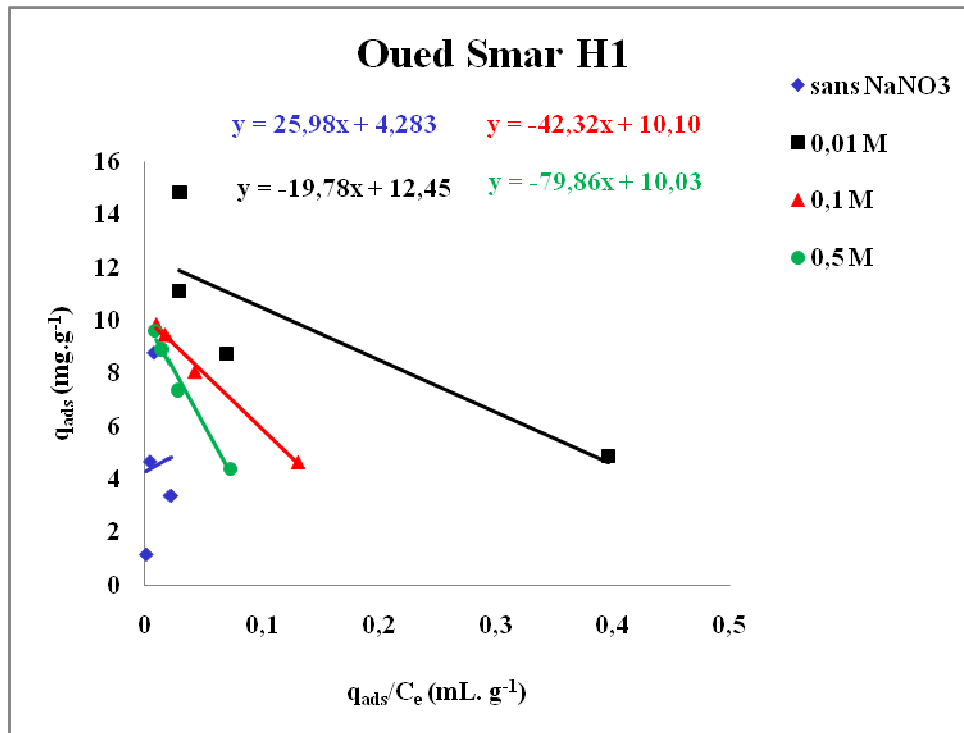


Figure IV.43 : Ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium en fonction de la force ionique sur l'horizon Oued Smar H1

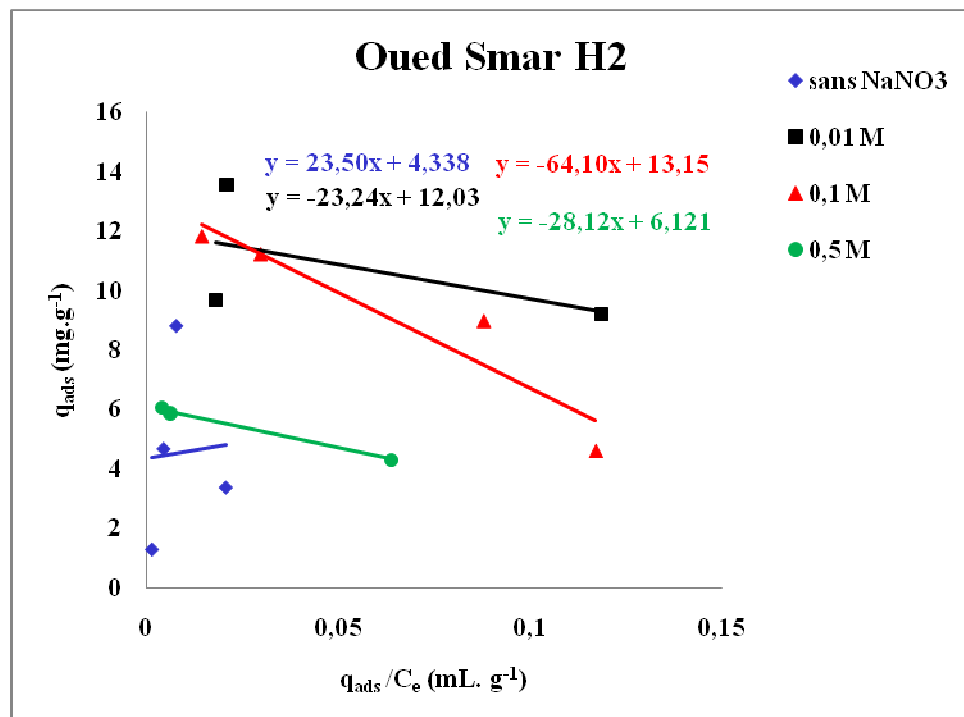


Figure IV.44 : Ajustements linéaires des isothermes d'adsorption du cadmium en fonction de la force ionique sur l'horizon Oued Smar H2

Interprétation des résultats

Les valeurs du coefficient K_d et de la capacité d'adsorption maximum A_m sont indiquées dans le tableau IV.7.

Nous obtenons des K_d négatifs en présence des ions Na^+ pour l'horizon ENP H1 et des K_d négatifs en absence des ions Na^+ pour les horizons Oued Smar H1 et Oued Smar H2. Des valeurs de K_d négatives indiquent que la sorption du cadmium sur ces horizons ne peut pas être représentée par le modèle de Langmuir [73].

Nous remarquons également une diminution de la capacité d'adsorption maximum pour les horizons ENP H1, ENP H2 et Oued Smar H1 pour une concentration de $NaNO_3$ supérieure ou égale à $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ et pour l'horizon Oued Smar H2 pour une concentration de $NaNO_3$ supérieure à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ (tableau IV.7) ce qui confirme les résultats obtenus avec les rendements d'élimination du cadmium qui diminuent en présence des ions Na^+ .

Tableau IV.7 : Valeurs des coefficients de distribution K_d et des capacités d'adsorption maximum A_m pour les deux horizons des deux sols étudiés

	ENP H1		ENP H2		Oued Smar H1		Oued Smar H2	
	K_d	A_m	K_d	A_m	K_d	A_m	K_d	A_m
Sans $NaNO_3$	0,011	13,54	0,011	13,09	-0,038	4,283	-0,042	4,338
0,01 (mol. L⁻¹)	-0,017	4,307	0,027	14,03	0,050	12,45	0,043	12,03
0,1 (mol. L⁻¹)	-0,031	6,083	0,039	9,056	0,024	10,10	0,016	13,15
0,5 (mol. L⁻¹)	-0,086	7,629	-0,007	6,588	0,012	10,03	0,035	6,121

4. Synthèse des résultats et étude comparative

4.1. Synthèse des résultats

Les résultats obtenus précédemment sont résumés dans le tableau IV. 8.

Tableau IV.8 : Synthèse des résultats obtenus pour la rétention du cadmium sur les deux sols étudiés

	ENP		Oued Smar	
	H1	H2	H1	H2
Temps d'équilibre	30 secondes	30 secondes	5 minutes	5 minutes
Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹)	19,59	19,7	8,53	8,6
Pourcentage	(97,97%)	(98,51%)	(43%)	(43%)
Ordre de la réaction	Très rapide (ordre non déterminable)	Très rapide (ordre non déterminable)	Très rapide (ordre non déterminable)	Très rapide (ordre non déterminable)
Type d'isotherme	L1	L1	L1	L1
Modèle de linéarisation et coefficient de corrélation R²	Freundlich 0,987 Langmuir 0,976	Freundlich 0,985 Langmuir 0,887	Freundlich 0,909 Langmuir 0,999	Freundlich 0,973 Langmuir 0,997
q_{ads} en fonction de la masse m du sol	q _{ads} augmente avec m	q _{ads} augmente avec m	q _{ads} augmente avec m	q _{ads} augmente avec m
Rapport solide/ liquide optimal	1/5	1/5	1/5	1/5

4.2. Etude comparative

Il nous a paru intéressant de comparer les résultats que nous avons obtenus dans l'étude du comportement du cadmium dans le sol ENP, avec ceux obtenus au laboratoire avec un autre métal : le cuivre, dans les mêmes conditions [1].

Cette étude comparative est présentée dans le tableau IV.9.

On peut y voir que le cadmium s'adsorbe beaucoup plus vite que le cuivre sur le même sol. Les quantités adsorbées à l'équilibre, bien qu'élévées dans les deux cas, présentent également une différence.

Par ailleurs, pour le cadmium, la quantité adsorbée augmente avec la masse de sol, alors que pour le cuivre, c'est le phénomène inverse qui est observé.

De plus, le rapport S/L pour lequel l'adsorption est optimale est 10 fois plus grand dans le cas du cadmium.

Il apparaît donc clairement que la nature du métal influe sur le comportement de ce dernier dans le sol.

Tableau IV.9 : Etude comparative du comportement du cadmium et du cuivre dans le sol ENP

	ENP H1		ENP H2	
	Cd (BATANA)	Cu (SEBIH)	Cd (BATANA)	Cu (SEBIH)
Temps d'équilibre	30 secondes	2 heures	30 secondes	15 minutes
Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹)	19,59 (97,97%)	9,97 (85%)	19,7 (98,51%)	6,22 (85%)
Ordre de la réaction	Très rapide (ordre non déterminable)	Pseudo second ordre	Très rapide (ordre non déterminable)	Pseudo second ordre
R²	-	0,9986	-	0,9996
Type d'isotherme	L1	L1	L1	L3
Modèle de linéarisation	Freundlich 0,987 Langmuir 0,976	Freundlich 0,95 Langmuir 0,95	Freundlich 0,985 Langmuir 0,887	Freundlich 0,95 Langmuir 0,88
q_{ads} en fonction de la masse m du sol	q _{ads} augmente avec m	q _{ads} diminue avec m	q _{ads} augmente avec m	q _{ads} diminue avec m
Rapport solide/ liquide optimal	1/5	1/50	1/5	1/50

Conclusion

Cette étude s'est organisée autour de l'influence des conditions physico-chimiques sur la rétention du cadmium par les sols ENP et Oued Smar. Le but était de déterminer si les variations de différents paramètres (pH, rapport solide/liquide et force ionique) entraînent des modifications sur la mobilité du métal.

Afin d'évaluer le danger environnemental que représente la migration du cadmium à travers le sol, deux sols de nature différentes ont été choisis. Il s'agit d'une part d'un sol à priori non pollué prélevé sur un terrain de l'Ecole Nationale Polytechnique et d'autre part d'un autre prélevé à proximité d'une zone très polluée à savoir la décharge de Oued Smar.

Les données rassemblées sur les métaux lourds, plus spécialement le cadmium et la caractérisation des deux sols constituent une première étape pour la compréhension des mécanismes de rétention des polluants métalliques qui se déroulent dans un sol. Les deux sols étudiés sont des matrices très complexes constituées de sables, limons, argiles et oxydes divers.

Les essais d'adsorption par agitation à retournement nous ont permis de suivre l'influence des différents paramètres sur la rétention du cadmium par les deux sols.

Les résultats obtenus à partir de la cinétique d'adsorption montrent que l'équilibre est rapidement atteint pour les deux sols (30 secondes pour le sol ENP et 5 minutes pour celui Oued Smar).

Selon la classification de Giles et al, les isothermes d'adsorption sont du type L1 pour les deux sols et leur linéarisation indique que les modèles de Freundlich et Langmuir conviennent parfaitement pour la description de l'adsorption du cadmium pour les deux horizons des sols ENP et Oued Smar avec des coefficients de corrélation R^2 supérieure à 0,88.

Pour les deux horizons de sol Oued Smar, en revanche, les résultats obtenus indiquent que le modèle de Freundlich est plus approprié avec des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,906 et 0,973.

Par ailleurs, il est apparu que la disponibilité et le devenir de cadmium dans les deux sols étudiés peuvent dépendre de plusieurs paramètres dont :

- la quantité de sol : son augmentation a entraîné une rétention importante du cadmium dans le sol Oued Smar et le meilleur taux d'adsorption a été pour le rapport solide/liquide le plus élevé c'est-à-dire 1/5.
- le pH : une augmentation de l'adsorption est remarquée suite à l'augmentation du pH dans un intervalle compris entre 6 et 8. Ceci pourrait être dû d'une part, à la précipitation d'une partie de cadmium et d'autre part, à la diminution des protons H^+ , ce qui entraîne une diminution de la compétition entre les ions Cd^{2+} et H^+ pour les sites d'adsorption.
- la force ionique : son augmentation se traduit par une diminution du pourcentage d'adsorption particulièrement lorsque la concentration de $NaNO_3$ est supérieure à 0,01 mg. L^{-1} ce qui indique une compétition entre les ions Na^+ et Cd^{2+} qui augmente avec la force ionique.

Les résultats obtenus ont également montré que la rétention du cadmium dans un sol ne dépend pas uniquement de la présence des argiles mais aussi de la composition minéralogique de ce sol.

La mobilité des métaux lourds dépend de plusieurs facteurs dont, entre autres, la nature du sol et la présence d'autres polluants. Aussi, il est important, dans le futur, d'étudier :

- quelles sont les caractéristiques physicochimiques et la composition minéralogique du sol qui interviennent réellement dans la rétention du cadmium,
- l'effet compétiteur de la présence d'autres ions métalliques sur la mobilité ou la rétention du cadmium,
- la spéciation ou répartition du cadmium dans le sol en absence et en présence d'autres ions métalliques.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] S. Sebih, 2008, transport du cuivre à travers un sol : étude des principaux paramètres physico-chimiques et mécanismes influençant la modélisation, mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [2] R. Benoughlis, H. Boutali, 2009, essais d'adsorption pour l'étude du comportement du cadmium dans un sol situé à proximité de la décharge de Oued Smar, projet de fin d'étude, Université des Sciences de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), Alger.
- [3] A. Tremel-Schaub, I. Feix, 2005, Contamination des sols : Transferts des sols vers les plantes, Ed. Sols et transfert, France.
- [4] L. JEAN, 2007, Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexants : Transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- [5] H. Khelfaoui, A. Hani, H. Chaffai, 2007, Etude de la pollution des eaux souterraines en métaux lourds et leur impact sur l'environnement, Faculté des Sciences de la Terre, Université d'Annaba, Algérie.
- [6] M. Benhamza, 2007, Contamination par les micropolluants métalliques des eaux souterraines de la zone nord numidique, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie.
- [7] C. Keller, 1991, Etude du cycle biogéochimique du cuivre et du cadmium dans deux écosystèmes forestiers, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de Lausanne, Suisse.
- [8] R. Jeannot, B. Lemièrre, S. Chiron, 2001, Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués, Document n° 298, Ed. BRGM, France.
- [9] M. Di Benedetto, 1997, Les métaux lourds, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France.
- [10] M. Cecchi, 2008, Devenir du plomb dans le système sol-plante, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [11] J. B. Sirven, 2006, Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Thèse de Doctorat, Université BORDEAUX 1, France.

- [12] Recommandations canadiennes pour la qualité des sols, 1999, Ed. Environnement et santé humaine. Canada.
- [13] D.C. Adriano, 2004, Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals: trace elements in terrestrial environments.
- [14] I. Martinelli, 1999, Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [15] C. Pagotto, 1999, Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Université de Poitiers, France.
- [16] Environmental Health Criteria n°135 « OMS » 1992
- [17] Traitement de l'eau et de l'air, 1998-2008, Ed. Lenntech, France - Belgique - Suisse – Canada - Pays Bas Rotterdamseweg.
- [18] J. M. Brignon, 2005, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Ed. I N E R I S, France.
- [19] Mémento technique de l'eau, 1989, Ed. 9, Dégremont.
- [20] J. Rodier et coll., 2005, L'analyse de l'eau, 8^{ème} édition, Dunod, Paris, France.
- [21] Norme AFNOR T 90 – 119, 1987, Dosage d'éléments minéraux (Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Pb, V, Sn, Ba, As, Se, Mo, Ti), Méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique.
- [22] E. Biger, 1996, Mesure du bruit de fond géochimique naturel et mise en évidence de l'influence anthropique en zone rurale : application au bassin de la Seine, Laboratoire de Géologie Appliquée, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France.
- [23] Norme AFNOR NF T 90 – 112, 1986, Dosage de dix éléments métalliques (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme, Méthodes de dosage direct et après complexation et extraction.
- [24] S. Garnaud, 2005, Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain, Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville Environnement (CEREVE), France.
- [25] G. Sposito, 1989, The chemistry of soil, New York, Oxford University press, pp 277.

- [26] J. Olzet, C. Mathieu, 1986, Dictionnaire science du sol, Ed. Lavoisier, France.
- [27] J. Beauchamp, 2008, Propriétés des sols, Sédimentologie, Université de Picardie Jules Verne, CRDP Grenoble.
- [28] L. Caner, E. Tertre, 2009, Cours de Science du Sol, Licence III, Ed. Terre & Environnement, Université de Poitiers, France.
- [29] M. Nakib, Cours pollution du sol et pédologie, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [30] S. Szenknect, 2003, Transfert de radioéléments en zone non saturée : Etude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl, Laboratoire d'Etude des Transferts dans les Sols et le sous-sol (LETS), Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire.
- [31] P. Hlavackova, 2005, Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [32] S. Vessigaud, 2007, Remobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillissement" du fluoranthène, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [33] R. Calvet, 2005, Le sol : propriétés et fonctions (constitutions et structure, phénomènes aux interfaces), Tome 1, Ed. France agricole, France.
- [34] L. Février, 2001, Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté, approche en colonnes de laboratoire, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [35] J. Crosnier, 1999, Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales : influence du compartiment microbien et des alternances de dessiccation/réhumectation sur le transfert du zinc dans la zone non saturée du sol, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon 1, France.
- [36] C. Gauthier, 2002, Contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium libéré dans des solutions de sols forestiers : Influence de la quantité et de la nature de la matière organique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- [37] C. Chabrouillet, 2007, Etude de la remobilisation d'éléments traces à partir d'un sol de surface contaminé, Thèse de Doctorat, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN).

- [38] F.J. Stevenson, 1994, Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, 2nd ed. Ed. John Wiley & Sons.
- [39] D. Soltner, 2005, Le sol et son amélioration : les bases de la production végétale, 24e édition, tome1, Ed. Sciences et techniques agricoles.
- [40] Protection de l'environnement, 2005, protection des sols et des sous sols, pollution et techniques de décontamination, ENSMP formation- industrie.
- [41] R. Chemlal, 2005, Traitement d'un sol contaminé par le gasoil à l'aide d'un procédé Biologique «Biopile», Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [42] M. Scotto, 1994, Masse volumique des fluides en conduite fermée, technique de l'ingénieur vol R1450.
- [43] C. Blanchard, 2000, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [44] R. Calvet, E. Barriuso, C. Bedos, P. Benoît, M.P. Charnay, Y. Coquet, 2005, Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales, Ed. France agricole, France.
- [45] P. Duchaufour, 1970, Précis de pédologie, 3ème Edition, Ed. Masson, Paris, France.
- [46] M. Sammut, 2007, Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique (approche de l'impact toxicologique des poussières), Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, France.
- [47] V. Chaignon, 2001, Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées : Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides, Thèse de Doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, France.
- [48] Plomb, cadmium et mercure dans l'alimentation : évaluation et gestion du risque, 1996, Conseil Supérieur d'Hygiène Publique en France, Ministère du Travail et des Affaires Sociales, Direction Générale de la Santé, Ed. Tec Doc, Lavoisier, France.
- [49] J. S. DUBE, 2001, Modifications hydrodynamiques des métaux lourds dans un sol hétérogène présentant une contamination résiduelle en NAPL : Étude sur la contamination mixte des sols, Thèse de Doctorat, Université Laval-Québec, Canada.

- [50] Eléments traces métalliques, 2006, Guide méthodologique, Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines, Rapport final, Rapport d'étude 28/08/2006.
- [51] T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, M. Mbonimpa, 2006, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, Université du Québec, Canada.
- [52] G. Sposito, 1984, The chemistry of soil, New york, Oxford University press.
- [53] Vertigo – La revue électronique en sciences de l'environnement, Vol7no2, septembre 2006.
- [54] B. L. PRADO PANO, 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, Grenoble I.
- [55] M. A. SLASLI, 2002, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Namur.
- [56] C. Hinz, 2001, Description of sorption data with isotherm equations, geoderma 99, Edition Elsevier, pp 225, 243.
- [57] C. M. Creanga, 2007, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [58] Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines, rapport final BRGM/RP – 52910 – janvier 2004, France.
- [59] O. Geffard, 2001, Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : Évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I.
- [60] C. Kantar, G. Ikizoglu, N. Koleli, O. Kaya, 2009, Modeling Cd(II) adsorption to heterogeneous subsurface soils in the presence of citric acid using a semi-empirical surface complexation approach, Journal of Contaminant Hydrology 110, pp100–109, Turkey.
- [61] D. Dong, X. Zhao, X. Hua, J. Liu, M. Gao, 2009, Investigation of the potential mobility of Pb, Cd and Cr(VI) from moderately contaminated farmland soil to groundwater in Northeast, Journal of Hazardous Materials 162, pp 1261–1268, China.

- [62] Q. Fu, Y. Deng, H. Li, J. Liu, H. Hu, S. Chen, T. Sa, 2009, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of the toxins of *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* by clay minerals, *Journal of Applied Surface Science*, Ed Elsevier, pp 4551-4557, China.
- [63] S. Zhu, H. Hou, Y. Xue, 2007, Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite, *Applied Clay Science*, Ed. Elsevier, China.
- [64] R. LIU Zhi, M. ZHOU Li, P. WEI, K. ZENG, C. WEN, H. LAN, 2008, Competitive adsorption of heavy metal ions on peat, *Journal of China University of Mining & Technology*, Ed. Elsevier, pp 255-260, China.
- [65] M. Shirvani, H. Shariatmadari, M. Kalbasi, F. Nourbakhsh, B. Najafi, 2006, Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics, *Journal of Colloids and Surfaces*, Ed. Elsevier, pp 182-190, Iran.
- [66] E. Pehlivan, B.H. Yanik, G. Ahmetli, M. Pehlivan, 2007, Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, Turkey.
- [67] W.J.F. Visser, 1993, In technical soil protection committee, Netherlands, the Hague.
- [68] A.K. Singh, S.B. Pandeya, 1998, Sorption and release of cadmium- fulvic acid complexes in sludge treated soils, *Bioresource Technology*, Ed. Elsevier, pp 119-127, India.
- [69] S. Azizian, M. Haerifar, J. Basiri-Parsa, 2007, Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir–Freundlich kinetics, *Chemosphere*, pp 2040-2046, Iran.
- [70] J.Y. Cornu, C. Parat, A. Schneider, L. Authier, M. Dauthieu, V. Sappin-Didier, L. Denaix, 2009, Cadmium speciation assessed by voltammetry, ion exchange and Geochemical calculation in soil solutions collected after soil rewetting, *Chemosphere*, pp 502-508, France.
- [71] R. D. Harter, R. Naidu, 2001, an assessment of environmental and solution parameter impact on trace metal sorption by soils, vol 65, *Soil Science Society of America Journal*.
- [72] K. O. Adebawale, I. E. Unuabonah, B. I. Olu-Owolabi, 2006, The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials* 134, pp 130–139, Nigeria.

- [73] R.N. Young, A.M.O. Mohamed, B.P. Warkentin, 1992, Principales of contaminant transport in soils, Ed. Elsevier, pp 327.
- [74] Y. Ascı, M. Nurbas, Y. Sag Acıkel, 2008, A comparative study for the sorption of Cd(II) by soils with different clay contents and mineralogy and the recovery of Cd(II) using rhamnolipid biosurfactant, *Journal of Hazardous Materials* 154, pp 663–673, Turkey.
- [75] E.I. Unuabonah, K. O. Adebawale, B. I. Olu-Owolabi, L.Z. Yang, L.X. Kong, 2008, Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies, *Hydrometallurgy* 93- pp 1-9, Nigeria, China.
- [76] W. Jaacob, A. Samsudin, T. Kong, 2008, The sorption distribution coefficient of lead and copper on the selected soil samples from Selangor, *Geological Society of Malaysia, Bulletin* 54, Novembre 2008, pp21- 26, Malaysia.

ANNEXES

Annexe I

Courbe d'étalonnage pour l'analyse du cadmium par SAA

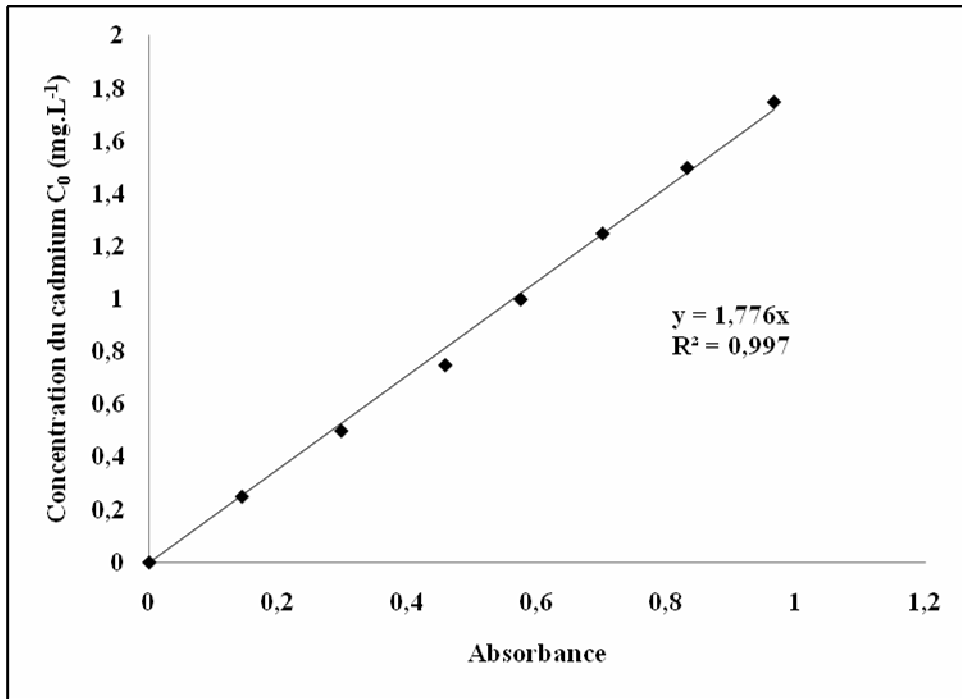


Figure.1 : Courbe d'étalonnage pour l'analyse du cadmium par SAA

Annexe II

Tableau n° 1 : Cinétique de pseudo ordre 1 et pseudo ordre 2 pour l'horizon ENP H1

	Pseudo ordre 1	Pseudo ordre 2
Temps (h)	$\log (q_e/(q_e-q_t))$	t / q_t
0	0	-
0,008	1,513	0,0004
0,017	1,627	0,0009
0,025	1,199	0,0013
0,03	1,646	0,0017
0,04	2,019	0,0021
0,05	1,663	0,0026
0,06	2,217	0,0030
0,07	1,703	0,0034
0,08	1,751	0,0043
0,12	2,011	0,0059
0,17	1,849	0,0085
0,25	1,941	0,0128
0,33	2,152	0,0170
0,42	1,715	0,0214
0,5	2,027	0,0255
0,58	2,076	0,0297
0,67	1,854	0,0341
0,75	2,130	0,0382
1	2,180	0,0509
1,25	1,976	0,0639
1,5	2,175	0,0763
1,75	2,737	0,0886
2	1,941	0,1023
2,25	2,759	0,1139
3	2,157	0,1527
4,5	1,899	0,2304
6	2,053	0,3060
7	2,237	0,3559
22	2,642	1,1148
24,5	2,593	1,2418
26	2,485	1,3188
27	2,451	1,36987

Tableau n°2 : Cinétique de pseudo ordre 1 et pseudo ordre 2 pour l'horizon ENP H2

	Pseudo ordre 1	Pseudo ordre 2
Temps (h)	$\log (q_e/(q_e-q_t))$	t / q_t
0	0	-
0,008	2,097	0,0004
0,017	2,122	0,0008
0,03	2,515	0,0017
0,05	1,772	0,0026
0,07	2,017	0,0034
0,08	2,087	0,0042
0,12	2,122	0,0059
0,17	1,548	0,0086
0,25	2,177	0,0127
0,42	2,268	0,0211
1,25	2,195	0,0635
2	2,768	0,1011
4,5	2,599	0,2277
6	1,789	0,3079
7	2,234	0,3554
23,5	2,842	1,1880
24	1,718	1,2352
25,5	1,811	1,3074
26	1,631	1,3439
26,5	1,622	1,3705
27	1,745	1,3880

**Tableau n°3 : Cinétique de pseudo ordre 1 et pseudo ordre 2 pour l'horizon
Oued Smar H1**

	Pseudo ordre 1	Pseudo ordre 2
Temps (h)	$\log (q_e/(q_e-q_t))$	t / q_t
0	1,26	-
0,08	1,44	0,58
0,17	1,64	1,14
0,25	1,64	1,69
0,33	1,65	2,25
0,5	1,68	3,37
0,75	1,84	5,06
1	1,81	6,7
1,25	1,81	8,38
1,5	2,05	10,05
4	1,96	13,2
5	1,92	19,8
6	2,18	26,63
7	1,96	33,37
23,6	2	40,09
24,6	2,11	46,51
26,6	2,36	147,98
29,6	1,26	157,28

**Tableau n°4 : Cinétique de pseudo ordre 1 et pseudo ordre 2 pour l'horizon
Oued Smar H2**

	Pseudo ordre 1	Pseudo ordre 2
Temps (h)	$\log (q_e/(q_e-q_t))$	t / q_t
0	0	-
0,08	1,42	0,58
0,17	1,34	1,16
0,25	1,42	1,73
0,5	1,54	3,44
1	1,91	6,76
16,6	1,87	10,15
17,5	-	115,83
18,1	-	121,67
19,1	1,75	122,99
20,1	2,25	120,08
22,1	-	147,85
23,1	2,48	147,88
24,1	2,35	154,75
25,1	1,49	166,09
39	1,91	169,48
40,6	1,67	266,14
41,6	-	299,63
42,6	1,67	283,64
44,6	-	293,45