

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
**Département Génie Minier**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Minier

**Thème**

**Etude de la mobilité de l'Argent (Ag) « métal »  
dans un sol contaminé**

Réalisé par :

**HANNACHE Mohamed**  
**CHERIFI Mohamed Yacoub**

Soutenu devant le jury :

<b>Dr.OULD HAMOU Malek</b>	<b>Président</b>
<b>Dr.DERAMCHI Karima</b>	<b>Promotrice</b>
<b>Dr.BOUTRIA Samira</b>	<b>Co-promotrice</b>
<b>MM.MERCHICHI Amira</b>	<b>Examinatrice</b>

Promotion juin 2015

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Génie Minier, Département de Génie Minier au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

On exprime notre profonde gratitude et nos remerciements :

À notre promotrice, madame DERAMCHI.K Professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger Chargée du cours d'analyse des minerais, et du laboratoire de chimie de notre département, ainsi qu'à notre co-promotrice madame BOUTRIA.S. Professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger chargée du cours de biomine,

Pour l'aide compétente qu'elles nous ont apportée, l'attention avec laquelle elles ont dirigé ce travail et leurs encouragements.

À Monsieur OULD HAMOU.M, Chef du département de Génie Minier et Professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger, chargé du cour de minéralurgie, Qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Hommages respectueux.

On tien a le remercier pour tous les efforts qu'il fournit et toutes les dispositions qu'il met au bien-être de ses étudiants.

À Madame MERCHICHI.A, Professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger, Qui nous a fait l'honneur de participer au jury et d'examiner ce travail.

Remerciements chaleureux.

On ne saurait oublier tous ceux qui nous ont apporté leurs savoirs faire, leurs aides techniques, leur expérience, nécessaires pour la réalisation et le développement de ce travail.

On remercie tout particulièrement Monsieur. HAMIOUD ; Directeur des mines au ministère de l'industrie et des mines et Monsieur le PDG de l'ORGM qui

nous a accepté au sein de leur établissement, Et à tout le personnel de la division mines du ministère ainsi que toute l'équipe des laboratoires de l'ORGM, À Monsieur MENDILI, Tami, Cherifi, sans oublier tous les ingénieurs et les techniciens de l'ORGM, pour leur accueil chaleureux, leur gentillesse et leurs encouragements.

À nos professeurs du Département de Génie Minier, pour leur soutien, leurs encouragements et leur compréhension, Durant toutes ces années.

Et finalement à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail, qu'ils trouvent ici le témoignage de notre sincère reconnaissance.

## *Dédicaces*

### *On dédie ce modeste travail*

*A nos très chers parents qui nous ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, en reconnaissance de leur soutien, amour, sacrifice et confiance qu'ils ont toujours su nous donner qu'on saurait jamais remercier autant, Un grand et tout particulier « Merci ».*

*À nos frères et sœurs....Qui ont su nous encourager et nous soutenir.*

*À tous les membres de notre famille sans exception.*

*HANNACHE Mohamed*

*CHERIFI Mohamed Yacoub*

## **Résumé**

La mobilité et le transport des métaux lourds est gouverné par plusieurs processus physico-chimiques complexes, tel que l'adsorption et la désorption.

Ce travail consiste à qualifier ces phénomènes d'adsorption et de désorption, étudier le comportement de la mobilité et du transport de métal Argent (Ag) à travers un sol contaminé par ce métal.

Cette mission de caractérisation et essais interviennent après la présélection des techniques, La caractérisation préliminaire du sol étudié, permet notamment de définir sa nature et ses affinités avec le contaminant (Argent), et de constater l'influence de la présence du plomb et du zinc sur les différents mécanismes de rétention et transport de l'argent métal dans le sol.

Donc ce travail permettra de déterminer et interpréter ces phénomènes de contamination et décontamination, connaître les meilleures conditions et le désorbant qui offre la meilleure gamme de performances prévisionnelles. Les informations qui découlent de ce type d'essais servent à aiguiller le choix d'un ou plusieurs procédés potentiels, dans la problématique de réhabilitation des sols pollués, et apporter une contribution financière aux activités industrielles et minières.

**Mots clés :** Sols, Argent, adsorption, désorption, mobilité, isotherme.

## **Abstract**

Mobility and transport of heavy metals such as Ag are affected by several rate-limiting processes including adsorption and desorption in contaminated mining soils.

In this study, the objective was to qualify adsorption and desorption phenomena, transport behavior and mobility of silver in a contaminated mining soil. This study also investigated the influence of the presence of Zn and Pb on Ag retention and transport in soils.

Experiments and characterization of those processes intervene after preselecting techniques and mining soil preliminary characterization, which enable knowing its nature and affinity among contaminant (silver).

So, assessing and interpretation of contamination and remediation phenomena, and defining the appropriate conditions and the best desorbing reagent which offer the best range of

provisional performance. The information resulting from these standard experiments help for making the choice from the potential proceedings to suggest the best solutions for mining soil rehabilitation and bring financial contribution in enhancing industrials and mining activities.

**Key words:** Silver, Soil, Adsorption, Désorption, Isothermes, Mobility, Transport.

### ملخص:

يتأثر تحرك ونقل المعادن الثقيلة مثل الفضة بالعديد من العمليات الفيزيوكيميائية بما في ذلك التثبيت و الامتزاز في تربة ملوثة.

في هذه الدراسة، كان الهدف هو معرفة وتقييم ظواهر الامتصاص والامتزاز وسلوك نقل وتحرك الفضة في تربة ملوثة. كما تم ايضا التحقق من تأثير وجود الزنك والرصاص على تنقل و تثبيت الفضة في التربة.

بعد وصف أولي للتربة ومعرفة طبيعتها. اثبتت التجارب ان عملية التثبيت و الامتزاز تمكنا من معرفة تأثير التربة بالملوثات (الفضة).

لذلك، تقييم وتفسير ظواهر التلوث ومعالجته وتحديد الظروف المناسبة مع استنتاج أفضل مركب كيميائي للامتزاز توفر لنا أفضل النتائج.

المعلومات الناتجة عن هذه التجارب القياسية تساعد على اختيار أهم الإجراءات المحتملة لاقتراح أفضل الحلول لإعادة تأهيل التربة المنجمية وتقديم المساهمة المالية في تعزيز القطاع الصناعي وأنشطة التعدين.

**الكلمات المفتاحية:** الفضة، التربة، الامتصاص، التثبيت، الامتزاز،

النقل، التحرك، إيزوترم.

## Liste des tables :

Tableau 1: Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).....	7
Tableau 2 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	15
Tableau 3: Quelques modèles d'isothermes d'adsorption en système mono-élémentaire.....	22
Tableau 4: les propriétés de l'argent.....	27
Tableau 5: Caractéristiques physico-chimiques des deux horizons de sol ENP H1 et ENP H1 .....	37
Tableau 6: Teneurs initiales en métaux lourds des deux horizons ENP H1 et ENP H2.....	37
Tableau 7: Composition chimique des deux horizons du sol ENP.....	38
Tableau 8: Résultats de l'analyse des bases échangeables, sodium échangeable et CEC des deux horizons du sol ENP (SORAYA. SEBIH, 2007/2008 ; Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique) .....	38
Tableau 9: composition qualitative minéralogique des deux horizons du sol ENP .....	38
Tableau 10: Résumé d'interprétation de résultats de caractérisation. ....	39
Tableau 11: Résultats des modèles d'adsorption Langmuir et Freundlich .....	60
Tableau 12: la cinétique d'adsorption d'ENP H1.....	88
Tableau 13: la cinétique d'adsorption d'ENP H2.....	88

## Listes des figures :

Figure 1 : Structure d'un sol .....	4
Figure 2 : Structure des minéraux argileux .....	6
Figure 3 : Adsorption des cations métalliques sur les (hydr)oxydes de surface (Bourg, 1988). 8	
Figure 4 : Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral [Extrait dans Sposito (1989)]......	14
Figure 5: Echelle de temps pour obtenir l'équilibre de différents types de réactions (d'après Sparks, 1999).....	20
Figure 6 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. 1960 .....	20
Figure 7: Futura-Sciences 11/02/2008 .....	27
Figure 8: propriétés Physico chimique de l'argent métal et quelque sels. (Concise International Chemical Assessment Document CICAD).....	27
Figure 9 : Stabilité de différentes espèces d'argent en présence d'halogénures, .....	31
Figure 10: Solubilité de différentes espèces d'Ag à des activités ioniques .....	32
Figure 11*INSID : Institut National des Sols, de l'Irrigation et du Drainage 2007.....	35
Figure 12 : Photos du profil sol ENP (SORAYA. SEBIH, 2007/2008 ; Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique) .....	36
Figure 13: le triangle des textures (Soil Survey Staff-USDA, 2004).....	39
Figure 14: Agitateur à retournement .....	42
Figure 15: titrage de Mohr .....	44
Figure 16: La cinétique d'adsorption d'ENP H1 .....	47

Figure 17: La cinétique d'adsorption d'ENP H2.....	47
Figure 18: Le taux d'adsorption $Ad\ Ce/Ci$ fonction du temps pour les deux horizons .....	48
Figure 19: ENP H1 Isotherme d'adsorption de Qads ( $mg.g^{-1}$ ) $C_m$ ( $g.l^{-1}$ ) par la méthode de Mohr.....	50
Figure 20: ENP H2 Isotherme d'adsorption de Qads ( $mg.g^{-1}$ ) $C_m$ ( $g.l^{-1}$ ) par la méthode de Mohr.....	51
Figure 21: Le taux d'élimination pour ENP H1 (Méthode de Mohr).....	51
Figure 22: Le taux d'élimination pour ENP H2 (Méthode de Mohr).....	52
Figure 23: Qads en fonction de la concentration initiale d'AgNO <sub>3</sub> en utilisant le SAA.....	53
Figure 24: Qads en fonction de la concentration initiale d'AgNO <sub>3</sub> en utilisant le SAA.....	53
Figure 25: Le taux d'adsorption R% en fonction de la concentration d'équilibre $C_e$ pour ENP H1 .....	54
Figure 26: Le taux d'adsorption R% en fonction de $C_e$ pour ENP H2.....	54
Figure 27: ENP H1 l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption par la méthode de Mohr .....	55
Figure 28: ENP H2 l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption par la méthode de Mohr .....	55
Figure 29: ENP H1; Modèle de Langmuir par le SAA .....	56
Figure 30: ENP H2; Modèle de Langmuir par le SAA .....	57
Figure 31: ENP H1; Modèle de langmuir par la méthode de mohr .....	57
Figure 32: ENP H2; modèle de Langmuir; par la méthode de Mohr .....	58
Figure 33: ENP H1: Freundlich $Ln(Qads)$ fct de $Ln(C_e)$ SAA.....	58
Figure 34: ENP H2: Freundlich $Ln(Qads)$ en fonction de $Ln(C_e)$ SAA.....	59
Figure 35 : ENP H1, modèle de Freundlich par la méthode de Mohr.....	59
Figure 36: ENP H2, modèle de Freundlich par la méthode de Mohr.....	60
Figure 37: ENP H1 Qads en fonction de la masse du sol $M(g)$ ; $C_i=0.3g/l$ ; $t=48h$ ; $T=20^{\circ}C$ ..	61
Figure 38: ENP H2 Qads en fonction de la masse du sol $M(g)$ ; $C_i=0.3g/l$ ; $t=48h$ ; $T=20^{\circ}C$ ..	62
Figure 39: ENP H1 L'effet du pH sur l'adsorption .....	63
Figure 40: L'effet du pH sur l'adsorption pour ENP H2 par le SAA.....	63
Figure 41: ENP H1 l'adsorption de l'argent dans la présence du plomb et du zinc.....	64
Figure 42: ENP H2 l'adsorption de l'argent dans la présence du plomb et du zinc.....	65
Figure 43: ENP H1 ; l'influence de la présence du Plomb sur l'adsorption de l'argent.....	65
Figure 44: L'influence de la présence du Plomb sur l'adsorption de l'argent .....	66
Figure 45: ENP H1:l'influence de la présence du zinc sur l'adsorption de l'argent.....	66
Figure 46: ENP H2:l'influence de la présence du Plomb et de zinc sur l'adsorption de l'argent .....	67
Figure 47: ENP H1 ; La compétition sur les sites d'adsorption entre l'argent et le plomb, notons qu'ils ont les memes concentrations initiales $350mg.l^{-1}$ .....	67
Figure 48: ENP H2 ; La compétition sur les sites d'adsorption entre l'argent et le plomb, notons qu'ils ont les memes concentrations initiales $350mg.l^{-1}$ .....	68
Figure 49: Compétition entre l'argent et le zinc sur les sites d'adsorption.....	68
Figure 50: La désorption de l'argent du sol ENP H1 par les différentes désorbants (l'eau distillée ; le $Ca(NO_3)_2$ , le $NaNO_3$ et l'EDTA .....	71



Figure 51: La désorption de l'argent du sol ENP H2 par les différents désorbants (l'eau distillée ; l'eau a pH=2 ; l'eau a ph=6.5, le CaNO3, le NaNO3 et l'EDTA) .....	72
Figure 52: Comparaison entre la désorption des deux horizons du sol par le NaNO3 .....	73
Figure 53: ENP H1 L'influence du milieu acide sur la désorption pour des pH (2;6.5;7) avec une concentration initiale de 0.45mg.l <sup>-1</sup> .....	74
Figure 54: ENP H2 L'influence du milieu acide sur la désorption pour des pH (2;6.5;7) avec une concentration initiale de 0.45mg.l <sup>-1</sup> .....	74
Figure 55: désorption par l'eau distillée en fonction de la concentration initiale pour les deux horizons .....	75
Figure 56:désorption par l'EDTA en fonction de la concentration initiale pour les deux horizons .....	75
Figure 57: désorption par le nitrate de calcium en fonction de la Concentration initiale pour les deux horizons .....	76
Figure 58: l'influence du milieu acide pH (2 ; 6.5 ; 7) sur la désorption pour les deux horizons .....	77
Figure 59: désorption de l'argent par l'EDTA et les boues activées "horizon ENP H1" .....	78
Figure 60: désorption de l'argent par l'EDTA et les boues activées "horizon ENP H2" .....	78
Figure 61: le dosage par titrage d'une espèce chimique .....	85
Figure 62: un courbe d'étalonnage .....	87
Figure 63: ENP H1 Qads en fct de la concentration initiale Ci (SAA).....	89
Figure 64: ENP H2: l'effet de la concentration initiale Ci sur l'adsorption Qads (SAA).....	89
Figure 65: ENP H1 la quantité adsorbée Qads en fonction de la concentration initiale Ci a un pH acide.....	90
Figure 66: ENP H2 la quantité adsorbée Qads en fonction de la concentration initiale Ci a un pH acide.....	90
Figure 67 : ENP H1 la quantité adsorbée Qads en fonction de la concentration initiale Ci a un pH basique.....	91
Figure 68: ENP H2 la quantité adsorbée Qads en fonction de la concentration initiale Ci a un pH basique.....	91

### Listes des équations :

Équation 1 .....	7
Équation 2 .....	12
Équation 3 .....	16
Équation 4 .....	17
Équation 5 .....	18
Équation 6 .....	19
Équation 7 .....	19
Équation 8 .....	19
Équation 9 .....	23
Équation 10 .....	23
Équation 11 .....	23
Équation 12 .....	24

Équation 13 .....	23
Équation 14 .....	24
Équation 15 .....	24
Équation 16 .....	45
Équation 17 .....	43
Équation 18 .....	43
Équation 19 .....	43
Équation 20 .....	44
Équation 21 .....	44
Équation 22 .....	44
Équation 23 .....	45
Équation 24 .....	45
Équation 25 .....	45
Équation 26 .....	48
Équation 27 .....	50
Équation 28 .....	50
Équation 29 .....	51
Équation 30.....	54
Équation 31.....	54
Équation 32 .....	88

# Table des matières

REMERCIEMENTS	
Dédicaces	
Résumé	
Abréviations	
La liste des tables	
Listes des figures	
La listes des équations	
Introduction générale.....	2
I. Le sol : .....	4
I.1 Qu'est-ce qu'un sol ? .....	4
I.2 Horizons d'un sol ou profil pédologique : .....	4
I.3 Définitions d'un sol pollué ou contaminé : .....	5
I.4 Risques de drainage minier acide : .....	5
I.5 Mécanismes responsables du transfert des métaux lourds dans le sol.....	5
I.5.1 Eléments (en) traces métalliques ETM : .....	5
I.5.2 Mesures physico-chimiques : .....	6
I.6 Éléments constitutifs du sol : .....	6
I.6.1 Les minéraux argileux : .....	6
I.6.2 Les carbonates : .....	7
I.6.3 Les hydr(oxydes) de fer, d'aluminium et de manganèse : .....	8
I.6.4 La matière organique : .....	8
I.7 Les paramètres physico-chimiques : .....	9
1. Le pH du matériau solide : .....	9
I.7.1 La capacité d'échange cationique : .....	10
I.7.2 Les conditions d'oxydo-réduction : .....	10
I.7.3 La force ionique : .....	11
I.7.4 L'activité microbienne : .....	11
I.7.5 La granulométrie : .....	11
I.7.6 La densité : .....	11
I.7.7 Le taux d'humidité : .....	12
II. Les mécanismes de rétention des métaux lourds par le sol .....	14
II.1 Mécanismes physico-chimiques : .....	14
II.1.1 Adsorption : .....	14
II.1.2 Spécificité de l'adsorption: .....	16

II.2	Échange ionique : .....	16
II.3	Complexation : .....	16
II.4	Précipitation et co-précipitation : .....	17
II.5	Modélisation des interactions physico-chimiques - Approche par isothermes d'adsorption : 17	
II.5.1	Modèles de cinétiques d'adsorption : .....	18
II.5.2	Isothermes d'adsorption : .....	20
Généralités .....		25
III.	L'argent (Ag) : .....	26
III.1	Propriétés physiques-chimiques de l'argent métal : .....	26
III.2	Usages : .....	27
III.3	Toxicité : .....	28
2.	Notion de toxicité : .....	28
III.3.1	Évaluation de la toxicité d'une substance .....	28
III.4	Source potentiel des contaminants : .....	28
III.5	Toxicité de l'argent : .....	29
III.5.1	Valeurs Toxicologiques de Référence : .....	29
3.	Toxicité chronique : .....	29
III.5.2	Effets cancérigènes, mutagène et, reprotoxiques : .....	29
III.6	La spéciation chimique de l'argent : .....	30
III.6.1	Spéciation : .....	30
III.7	Réactivité de l'Ag vis-à-vis les sols : .....	32
IV.	Echantillonnage et caractéristiques du sol étudié .....	34
IV.1	L'échantillonnage : .....	34
IV.1.1	Choix du site d'échantillonnage et du sol : .....	34
IV.2	Caractérisation : .....	35
IV.3	Bases échangeables Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> et capacité d'échange cationique CEC (méthode Metson) .....	37
IV.4	Composition minéralogique : .....	37
IV.4.1	Structure et classification des minéraux argileux.....	37
IV.5	Interprétation des résultats de la caractérisation des sols de l'ENP.....	37
V.	Etude d'adsorption de l'argent par le sol : .....	40
V.1	Essais d'adsorption de l'argent par les horizons ENP H1 et H2 : .....	40
V.2	Méthodes d'analyses : .....	40
V.2.1	Essais en batch (discontinu) .....	40

V.2.2	Dosage d'une espèce chimique .....	40
V.3	Préparation de la solution de Mohr : .....	41
V.4	La méthode de Mohr : .....	42
V.4.1	Principe : .....	42
V.4.2	Domaine de travail .....	43
V.4.3	Mise en œuvre expérimentale .....	43
V.5	Calcul d'incertitude : .....	43
V.6	Calcul des quantités adsorbées ou « quantités résiduelles » : .....	44
V.7	Etude de la cinétique d'adsorption de l'argent sur le sol : .....	45
	Le taux d'adsorption (Ad) .....	47
V.8	Isothermes d'adsorption d'argent par les sols étudiés : .....	49
4.	Protocole expérimental : .....	49
V.9	Le taux d'adsorption : .....	53
V.10	L'effet de la concentration initiale d'AgNO <sub>3</sub> sur l'adsorption : .....	54
V.10.1	L'effet de la concentration initiale d'AgNO <sub>3</sub> sur l'adsorption par la méthode de Mohr : 54	
V.10.2	L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption par la SAA : .....	55
V.11	Modèle d'adsorption : .....	55
V.11.1	Le Modèle de Langmuir par la SAA : .....	55
V.11.2	Le Modèle de Langmuir par la méthode de mohr : .....	56
V.12	Le modèle de Freundlich : modèle linéaire .....	57
V.12.1	Le Modèle de Freundlich par la SAA : .....	57
V.12.2	Le Modèle de Freundlich par la méthode de mohr : .....	58
V.13	Comparaison entre la méthode de Mohr et la méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour le dosage de l'argent : .....	60
V.13.1	L'effet de la masse de soluté sur l'adsorption : .....	60
V.13.2	L'effet du pH : .....	61
V.13.3	L'effet de la présence du plomb et de Zinc sur l'adsorption de l'argent : .....	63
V.13.4	L'influence du plomb sur l'adsorption de l'argent : .....	64
V.13.5	L'adsorption de l'argent et du zinc : .....	65
	L'adsorption de l'argent et du plomb .....	66
V.13.6	L'adsorption de l'argent et du zinc : .....	67
V.14	La désorption de l'argent : .....	70
V.14.1	Les essais de désorptions : .....	70
V.14.2	Résultats et interprétation des essais de désorptions : .....	70

L'influence du milieu acide sur la désorption de l'argent : .....	73
La désorption par les boues activées en comparant avec l'EDTA : .....	77
CONCLUSION GENERALE .....	80
Annexes .....	83
Bibliographie.....	91

## Abréviations

(Ad) : Le taux d'adsorption

CEC : Capacité d'Echange cationiques

SAA : Spectrométrie d'Absorption atomique

Re% : taux d'élimination

R% : taux d'adsorption

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

$C_i$  : concentration initiale ( $g.l^{-1}$ )

$C_e$  : concentration d'équilibre ( $g.l^{-1}$ )

$V_p$  : volume prélevé durant le titrage

F : facteur de dilution

ENP H1 : horizon 1 du sol de l'école nationale polytechnique

ENP H2 : horizon 2 du sol de l'école nationale polytechnique

$K_2CrO_4$  : chromate de potassium

NaCl : chlorure de sodium

$(Ca(NO_3)_2)$  : Le nitrate de calcium

$(NaNO_3)$  : Le nitrate de sodium

L'EDTA : acide éthylène-diamine tétra-acétique)

**Introduction générale**



## **Introduction générale :**

A l'interface avec l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère, le sol possède un rôle majeur pour la faune et la flore dans les écosystèmes tout en étant le support des activités humaines. Il joue un rôle irremplaçable à la surface du globe (concept de « critical zone », Brantley et al., 2006) et, tout en évoluant, garde aussi en mémoire l'Histoire des civilisations et des cultures (Gobat et al., 2010). Depuis le début de l'industrialisation au 19<sup>e</sup> siècle, le développement des activités anthropiques s'est accompagné de contaminations de sols à des niveaux et de natures variables, dont les risques sanitaires, aussi bien pour l'Homme que pour l'ensemble des espèces vivantes, ne sont pas encore toujours bien maîtrisés.

De toutes les sources de contamination que sont les activités industrielles, incinérateurs, trafic routier, l'extraction minière, par la production inéluctable de déchets souvent fortement contaminés en éléments métalliques et/ou métalloïdes, est l'une de celles étant à l'origine de contaminations environnementales et en particulier des sols (soit par retombées atmosphériques, soit par dépôts de déchets). De ce fait, la plupart des pays ont mis en place une législation de réhabilitation des sites miniers plus ou moins précise et exigeante (Le Roux, 2002). Quelle que soit la législation, la nature de la réhabilitation doit être adaptée à la configuration du site en tenant compte de la nature et du niveau de la contamination.

Les sites pollués ne peuvent être ignorés et sont à décontaminer pour plusieurs raisons. Ils représentent une source de contamination diffuse pour les eaux superficielles et souterraines par lessivage ainsi que pour l'atmosphère sous forme de particules éoliennes. L'être humain en sera la cible, soit par la filière alimentaire, soit par la voie pulmonaire. De plus, une pénurie de sols de qualité pour la production alimentaire d'une population mondiale en croissance.

L'extraction minière est l'une des principales activités productrice de déchets souvent à haute teneur en EMTs. En effet, le procédé d'extraction d'un minerai s'accompagne de l'extraction de la roche encaissante susceptible d'être composée de phases minérales riches en éléments métalliques et métalloïdes formant ensuite le déchet minier. Ce dernier est alors stocké et constitue le stérile. Dans le cas de l'extraction d'or, le métal extrait est souvent associé à des arsénopyrites riches en arsenic devenant par conséquent l'un des éléments potentiellement toxiques du déchet minier. L'altération des matériaux résultant de cette extraction et par conséquent des phases primaires conduit à la formation de phases secondaires potentiellement plus stables dans les conditions supergènes.

Cette étude a pour but :

- de simuler et de décrire les phénomènes de contamination par l'Argent « métal » et de décontamination de deux horizons d'un sol préalablement caractérisé et prélevé au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique
- de montrer leur application à la récupération de ce métal dans des minerais à faibles teneurs.

# Chapitre I

---

## Le sol

## I. Le sol :

### I.1 Qu'est-ce qu'un sol ?

Il existe plusieurs définitions pour le sol, selon le profil des spécialistes. D'une façon générale, on peut le définir comme étant la fine couche de surface de l'écorce terrestre qui participe directement au fonctionnement de la biosphère. C'est une couche où s'exerce une activité biologique significative. En dessous d'une profondeur de 1 à 2 m (dans le meilleur des cas), cette activité disparaît (CORPEN 2007).

Le sol provient en général de l'altération de la roche mère sous-jacente, appelée sous-sol.

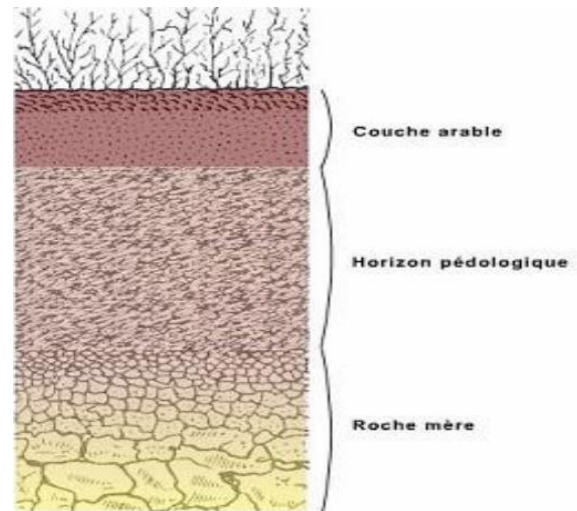


Figure 1 : Structure d'un sol

### I.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 [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.]

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 [J. Beauchamp, 2008, Propriétés des sols, Sédimentologie, Université de Picardie Jules Verne, CRDP Grenoble] :

- 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.

### **I.3 Définitions d'un sol pollué ou contaminé :**

D'après Juste cité dans (Baize) 5D. Baize. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Edition INRA, (1997) p408.], «contamination» doit être employée pour les sols lorsqu'il y a des apports anthropiques importants mais sans effet apparent pour l'environnement. Par contre, il préconise le terme «pollution» lorsque des apports liés à des activités humaines ont des effets négatifs visibles sur l'environnement. A la notion de contamination on peut associer deux idées : un accroissement des teneurs suite aux activités humaines, locales ou générales et un accroissement du risque de nuire aux fonctions des sols naturels. Pour le polluant est défini comme un élément dangereux susceptible de présenter un risque pour les milieux et les organismes vivants. Toutefois les termes «polluant» et «contaminant» sont la plupart du temps synonymes.

### **I.4 Risques de drainage minier acide :**

Les stériles résultants de l'exploitation minière et les rejets de concentration contenant des minéraux sulfurés métalliques présentent une grande instabilité chimique. Exposés à l'air libre et à l'eau, ils subissent diverses réactions générant de l'acide sulfurique, permettant la solubilisation des éléments métalliques.

Ce phénomène connu sous le nom de Drainage Minier Acide (DMA) peut être à l'origine de pollutions et de déséquilibres écologiques sévères et irréversibles. La prévision de ce phénomène est nécessaire afin d'éviter les coûts énormes qu'implique la remédiation.

### **I.5 Mécanismes responsables du transfert des métaux lourds dans le sol**

#### **I.5.1 Éléments (en) traces métalliques ETM :**

On appelle « éléments (en) traces métalliques » (ETM), un ensemble d'éléments à comportement métallique, difficilement dégradables et dont le rejet dans l'environnement doit être sévèrement contrôlé compte tenu de leur toxicité à des doses parfois très faibles (BAIZE et TERCE, 2002 ; BLIEFERT et PERRAUD, 2001 ; COLINET, 2003 ; GARNAUD et al. 2001).

L'appellation « ETM » remplace le terme « métaux lourds » dont l'usage dans le domaine environnemental est abandonné car peu précis, désignant tantôt les éléments de densité supérieure à 5, tantôt les éléments qui forment des sulfures insolubles même en milieu acide, tantôt ceux qui diminuent ou inhibent l'activité des enzymes (KANIKI, 2005 ; BLANCHARD, 2000 ; RONDIA, 1989). Ce terme a été utilisé, à tort, pour désigner les métalloïdes et les non métaux (exemple As et Se), et même des métaux qui ne sont pas particulièrement lourds (par exemple Al). Cela a conduit certains auteurs à considérer le terme métaux lourds comme ambigu (BLANCHARD, 2000 ; RONDIA, 1989), ainsi que sans fondement scientifique ni application juridique (MIQUEL, 2001). Les ETM forment un groupe d'éléments caractérisés par leur non destructibilité et leur propriété de pouvoir s'accumuler dans l'environnement. Certains, comme le manganèse, le cuivre et le zinc, sont essentiels pour les organismes vivants (oligoéléments), et leur absence peut entraîner des troubles graves. D'autres comme l'Hg, le Pb, le Cd et éventuellement l'As et l'Ag, n'ont pas

de fonctions biologiques et peuvent provoquer des empoisonnements en très petites quantités (GOBAT et al. 2003 ; BLIEFERT et PERRAUD, 2001 ; COLINET, 2003) ; ils n’entrent pas dans la composition des êtres vivants, bien qu’on les trouve en faibles quantités dans les environnements naturels (GOBAT et al. 2003).

### I.5.2 Mesures physico-chimiques :

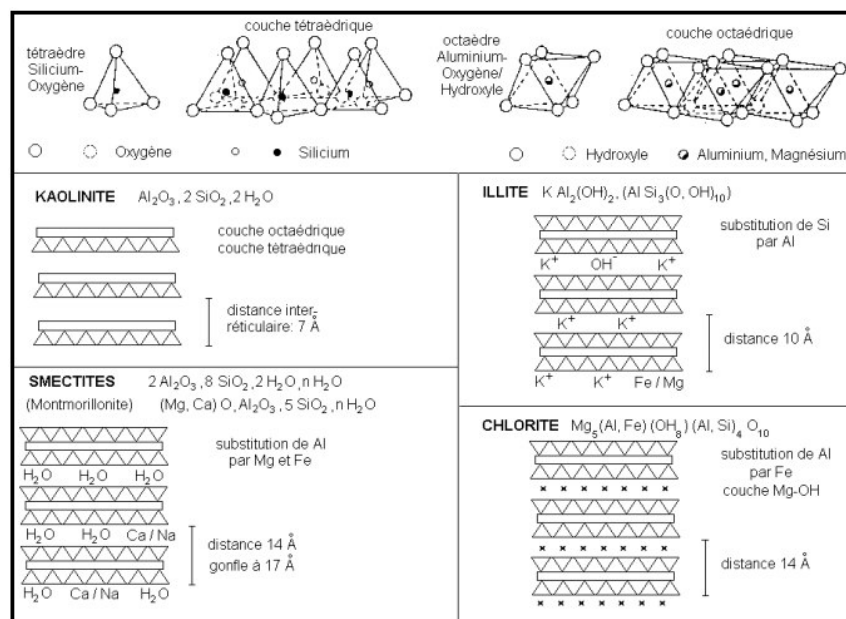
La mobilité par définition désigne l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment du sol à un autre. Tandis que La biodisponibilité désigne la capacité d'un élément, présent dans le sol, à être absorbée par les végétaux.

La mobilité et la biodisponibilité des ETM dans l’environnement sont gouvernées par des paramètres physico-chimiques aussi bien du matériau que du milieu (QUEVAUVILLER, 2007). Les principales sont : le pH, la granulométrie, la densité, le taux d’humidité et les sites de sorption des différents constituants du sol, tels que les carbonates, les phosphates, la matière organique, les silicates et les (hydr)oxydes. Dans les sols minéraux, la présence des argiles les hydr(oxydes) de Fe et Mn contrôlent également la sorption des espèces métalliques bien qu’une forte teneur en carbonates et en matière organique puisse jouer aussi un rôle important (Stumm, 1992; Sipos et al. 2008).

## I.6 Éléments constitutifs du sol :

### I.6.1 Les minéraux argileux :

Les minéraux argileux (Cf. Figure 2) sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaédres  $Al(OH)_6$  et de tétraédres  $SiO_4$  reliées par les atomes d’oxygène (O) et d’hydroxyle (OH) mis en commun. Ils sont des silicates d’aluminium microcristallins dont le diamètre n’excède pas  $2\ \mu m$  selon la définition de l’Association Internationale de la science du sol.



Les argiles sont des adsorbants importants pour les métaux lourds avec une surface spécifique importante (jusqu’à  $800\ m^2/g$ ) , des charges négatives et des groupements de

surface réactifs, leur conférant une capacité d'échange cationique (CEC) élevée, jusqu'à 1500 meq.kg<sup>-1</sup> (Musy et Soutter, 1991; Duchaufour, 1995; Heidmann et al., 2005). Ils peuvent donc former avec les métaux des complexes de surface de sphère interne (liaisons covalentes et électrostatiques) et externe (liaisons électrostatiques) (Sigg et al., 2000), en une ou deux étapes (Angove et al., 1998). Le Tableau 1 présente quelques valeurs de surface spécifique et de CEC pour certains minéraux argileux.

Tableau 1: Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).

<b>Minéral</b>	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>CEC (méq/kg)</b>
Kaolinite	1-10	50-150
illite	20-175	100-400
smectites	80-800	800-1500
vermiculite	80-760	1000-1500
chlorite	100-175	100-400

## I.6.2 Les carbonates :

Les carbonates sont des minéraux caractérisés par l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Les principaux minéraux carbonatés rencontrés dans les sols sont la calcite (CaCO<sub>3</sub>), la magnésite (MgCO<sub>3</sub>), la dolomite [(Ca, Mg)CO<sub>3</sub>], le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O) et la sidérite (FeCO<sub>3</sub>). La présence des carbonates dans le sol rend le sol alcalin, favorisant ainsi la sorption des ions métallique. Ceux-ci peuvent être fixés par adsorption, par précipitation sous la forme d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de CaCO<sub>3</sub> (Perrono, 1999; Martin-Garin et al. 2003; Larmet, 2007). Leurs équilibres de dissolution sont fortement contrôlés par le pH et la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans le sol (Cf. Eq. 1). Une diminution du pH et une augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> favorisent ainsi une dissolution accrue des carbonates, ce qui permet donc le relargage des métaux lourds leur étant associés (Dubé, 2001).



Dans les sols carbonatés, les métaux peuvent subir des mécanismes d'adsorption et de précipitation de surface en s'associant aux grains de calcite. Par exemple, le cadmium peut précipiter sous forme d'otavite (CdCO<sub>3</sub>) à forte concentration (Butcher et al., 1996). Le plomb a tendance à précipiter rapidement à des concentrations relativement faibles, sous forme de cérusite (PbCO<sub>3</sub>), d'hydrocérusite [Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], d'oxydes ou d'hydroxydes de plomb [PbO, Pb(OH)<sub>2</sub>] (Maskall et Thornton, 1998; Song et al., 1999).

### I.6.3 Les hydr(oxydes) de fer, d'aluminium et de manganèse :

Les hydr(oxydes) de fer, d'aluminium et de manganèse sont présents sous forme amorphe ou cristalline dans les sols. Dans certaines conditions de pH, ils jouent un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques en raison de leur faible solubilité. Ils peuvent être soit des échangeurs d'anions, ou cations, soit des espèces neutres en fonction du pH (Stumm et Sulzger, 1992; Herbillon, 1994; Chatain, 2004). Présentant une surface spécifique élevée de l'ordre de 100-800 m<sup>2</sup>/g, contre 0,05 m<sup>2</sup>.g/1 pour le sable (Musy et Soutter, 1991), ils représentent une phase de rétention privilégiée pour beaucoup de métaux (Bourg, 1988; Musy et Soutter, 1991; Perrono, 1999). En revanche, leur CEC sont assez faible de l'ordre de 2 à 6 méq/kg (Musy et Soutter, 1991). Les liaisons formées avec les métaux sont des complexations de surface, qui dépendent très fortement du pH (Angove et al. 1998; Heidmann et al. 2005). D'une manière générale, la sorption des ions métalliques est contrôlé par la chimisorption, la formation de complexes de surface, la coprécipitation (Plassard, 1999), l'adsorption spécifique avec les pesticides ou adsorption chimique avec les molécules organiques (Dechesne, 2002). Toutefois, les ions métalliques sont chimisorbés à la surface des hydroxydes et oxydes de fer et de manganèse (Cf. Figure 4).

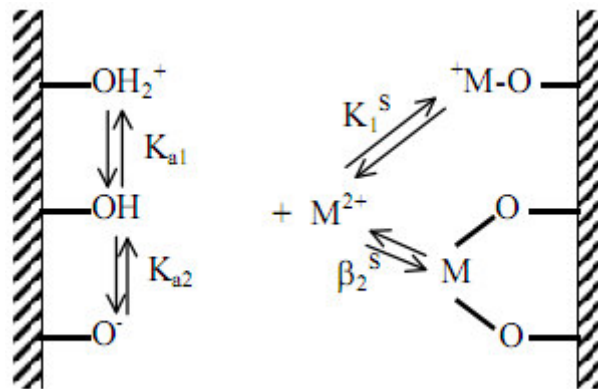


Figure 3 : Adsorption des cations métalliques sur les (hydr)oxydes de surface (Bourg, 1988)

REMARQUE : l'adsorption chimique est une adsorption spécifique

### I.6.4 La matière organique :

La matière organique joue un rôle important dans le comportement environnemental d'un matériau. En effet, elle modifie les propriétés physico-chimiques du matériau par sa capacité de retenir l'eau, d'offrir des nutriments aux bactéries et de participer aux phénomènes d'adsorption (BLIEFERT et PERRAUD, 2001). Elle se compose de deux fractions:

- La fraction vivante (micro-organisme, faune, rhizosphère des végétaux supérieurs, animaux fouisseurs). Son influence sur la fixation des éléments trace est importante, elle modifie le potentiel redox ou le pH [A. Kabata-Pendias. Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition (2001). CRC Press, Boca Raton, USA.]
- La fraction morte (débris végétaux et animaux plus ou moins décomposés en humus, carbone rapporté). La matière organique est donc un facteur clef des échanges ioniques et des cycles géochimiques des éléments métalliques.

## I.7 Les paramètres physico-chimiques :

### 1. Le pH du matériau solide :

Il permet de caractériser la capacité du matériau à neutraliser les solutions acides ou basiques auxquelles il est soumis. Il permet aussi de renseigner sur la mobilité des ETM étant donné l'interaction avec les phénomènes d'adsorption. Plusieurs méthodes existent pour mesurer le pH d'un matériau solide. Ces méthodes consistent à fragmenter le matériau et le mettre en contact, pendant un temps donné, avec des solutions acides, basiques ou neutres pour un rapport solide/liquide fixé. Les paramètres opératoires sont choisis afin d'atteindre un état stationnaire avant de procéder à la mesure du pH. La norme ISO 10390 recommande l'utilisation de l'eau (pH H<sub>2</sub>O) pour mesurer l'acidité réelle (appelée aussi acidité actuelle ou active) et une solution de KCl (pH KCl) pour mesurer l'acidité d'échange (ISO, 2005).

Le pH constitue un facteur dont le rôle est important dans la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution (McLaughlin et al. 2000). Bien que les eaux météoriques puissent être très acides, elles sont très rapidement tamponnées lorsqu'elles ruissellent sur les surfaces urbaines et leur pénétration dans le sol ne génère pas une diminution sensible du pH (Martinelli, 1999). Cependant, la diminution du pH du sol entraîne également une diminution de la sorption (adsorption et précipitation) des ions métalliques car ils sont plus mobiles en conditions acides (Schulin et al., 1995; Pardo et Guadaluix, 1996; Durand, 2003; Sastre et al., 2006; Larmet, 2007). D'après Förstner et Wittman (1979), le transfert des métaux lourds de la phase solide vers la phase liquide est principalement causé par quatre types de changements dans l'état chimique de l'eau interstitielle :

- ✓ Une baisse du pH conduisant à la dissolution des carbonates et des hydroxydes relarguant ainsi les métaux lourds qui leur sont associés. Une diminution du pH peut aussi causer la désorption des métaux lourds par un remplacement de ces derniers par les ions H<sup>+</sup>;
- ✓ Des changements dans les conditions redox du système se traduisant par une baisse de l'oxygène dissous. Ce phénomène est souvent relié à des conditions d'eutrophisation avancées. Quant aux hydroxydes de Fe et de Mn, ils peuvent être partiellement ou complètement dissous et les métaux lourds qui leur sont associés peuvent être également relargués ;
- ✓ Une augmentation de la teneur en sels dissous, où les métaux alcalins et les alcalino-terreux vont entrer en compétition pour les sites échangeables des particules solides ;
- ✓ Une utilisation accrue d'agents complexants synthétiques et naturels [(polyphosphates et complexants organiques biodégradables (ex. NTA dans les détergents)]. Ces agents forment des complexes solubles stables avec les métaux lourds normalement adsorbés sur des particules solides.

Par ailleurs, il existe un pH en dessous duquel les métaux sont brusquement relargués. Ce pH est différent selon le métal considéré : pH 4 pour le plomb, pH 5 pour le cuivre, pH 5,5 pour le zinc et pH 6 pour le cadmium (Duchaufour, 1995; Martinelli, 1999). L'augmentation



du pH induit souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques.

Elle favorise la déprotonation des particules du sol et donc l'augmentation de la fixation des cations dans le sol (Alloway, 1995). En revanche, elle entraîne l'accroissement de la dissociation des groupes fonctionnels, en particulier les carboxyles et les phosphates, ce qui augmente la stabilité des complexes métalliques (Schulin et al., 1995). A faible pH, les groupes fonctionnels deviennent chargés positivement, réduisant ainsi les interactions avec les métaux. Ils sont en effet préférentiellement associés à d'autres cations, en particulier les protons (on parle de protonation des sites), mais aussi à l'ion  $Al^{3+}$  (Muris, 2004 ; Heidmann et al. 2005; Sastre et al. 2006; Larmet, 2007).

### **I.7.1 La capacité d'échange cationique :**

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la quantité d'ions susceptibles d'être retenus par échange sur un solide, en présence d'un excès d'ions échangeurs en solution . Elle est exprimée en équivalent par gramme de sol sec (ég/g), correspondant au nombre de moles potentiellement adsorbés sur la matrice solide. Sa teneur est fonction du milieu (cation saturant, pH, force ionique, présence d'autres ions...), ainsi que des conditions de réalisation influençant le rendement des réactions d'échange (Remy et Orsini, 1976). Dans les sols alcalins, les échanges que l'on rencontre le plus souvent, font intervenir  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  (Sposito, 1989). Cependant, les cations métalliques peuvent aussi s'échanger avec les ions  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  (Delmas-Gadras, 2000; Février, 2001; Marcos, 2001). En effet, plus la valence d'un cation est élevée, plus le cation peut être facilement adsorbé.

A titre d'exemple les ions  $Al^{3+}$  s'adsorbent plus spontanément que les ions  $Ca^{2+}$ , et ceux-ci s'adsorbent plus que  $K^+$ . A valence équivalente, les cations les moins hydratés sont adsorbés préférentiellement.

### **I.7.2 Les conditions d'oxydo-réduction :**

D'après Blanchard (2000), les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes: (i) changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même, (ii) changement du degré d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément lui-même pour former un complexe, et (iii) formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace (les oxydes de fer par exemple). Le pH est également influencé par les conditions oxydo-réductrices de la solution du sol ; des conditions réductrices ont tendance à entraîner généralement une augmentation du pH, alors que les conditions oxydantes le diminuent (Alloway, 1995). Pour certains éléments divalents, des conditions réductrices induisent des effets indirects sur leur spéciation et leur mobilité. Elles peuvent limiter la disponibilité des éléments traces à cause de la compétition qui existent avec le fer et le manganèse solubilisés (Martinelli, 1999). Par exemple, dans des conditions réductrices intermédiaires, les solubilités du cadmium, du plomb et du zinc apparaissent contrôlées par les carbonates.

En revanche, une diminution des conditions d'oxydo-réduction accroît la solubilité et donc la mobilité des métaux dans le sol. Cependant, cette mobilité n'implique pas la biodisponibilité

des éléments. A titre indicatif, sous forme de chélate, les métaux lourds sont mobiles et pourtant ils ne sont pas biodisponibles.

### **I.7.3 La force ionique :**

La force ionique est un paramètre de contrôle important dans la mobilité des métaux (Bourg, 1988; Schulin et al. 1995; Larmet, 2007). Elle est conditionnée par la teneur en sels dissous dans le sol : anions (nitrates, bicarbonates, chlorures, sulfates) et cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption du métal dans le sol, en favorisant la formation de complexes d'un part, et d'autre part la compétition entre eux pour les sites d'adsorption. Cette compétition peut toute fois inhiber l'adsorption ultérieure d'autres métaux. Dans les sols, les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (Schulin et al., 1995) et  $\text{Mg}^{2+}$  (Sastre et al., 2006) sont des compétiteurs importants avec les métaux lourds, mais ce sont surtout les ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui ont un rôle prédominant (Bourg, 1988). En particulier, l'adsorption est proportionnellement moins importante lorsque la concentration en métaux est élevée, qu'avec de faibles teneurs (Larmet, 2007). Cela peut s'expliquer par le fait que les sites d'adsorption spécifique des métaux sont saturés, et une partie de la sorption est assurée par des sites moins sélectifs, avec des liaisons plus faibles, accentuant ainsi la compétition entre les cations ainsi que les phénomènes d'échange cationique (Sigg et al. 2000; Sastre et al. 2006).

### **I.7.4 L'activité microbienne :**

Les micro-organismes agissent sur la mobilité des éléments traces métalliques du sol par la mise en œuvre de diverses voies métaboliques qui influent sur leur spéciation et aboutissent, soit à leur solubilisation dans la phase liquide, soit à leur précipitation (Berthelin et al. 1994; Bayard et al. 2002; Chatain, 2004). Ils ont une action directe sur les polluants métalliques dont le métabolisme peut entraîner des changements considérables de solubilisation ou d'insolubilisation. La solubilisation peut se faire par exemple par dissolution d'une phase porteuse d'un élément, tandis que l'insolubilisation peut résulter de la formation de sulfures métalliques insolubles par l'action de bactéries sulfato-réductrices (Blanchard, 2000).

### **I.7.5 La granulométrie :**

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent l'ensemble du matériau. La méthode de détermination de la granulométrie la plus simple est obtenue par passage au travers d'une série de tamis de mailles décroissantes (CEAEQ, 2006).

La mesure de la granulométrie est importante étant donné qu'elle est liée à la surface spécifique qui est le siège même des interactions et des réactions chimiques.

### **I.7.6 La densité :**

La densité est le rapport de la masse volumique du matériau par la masse volumique du corps de comparaison, qui est l'eau pour les solides et les liquides. Les mesures doivent être effectuées dans les mêmes conditions. Ce paramètre est important et intervient dans beaucoup de calculs se rapportant aux essais de lixiviation en colonne.

### I.7.7 Le taux d'humidité :

L'humidité du matériau doit être déterminée car elle permet de calculer la masse sèche des échantillons. Ceci permet de supprimer l'étape de séchage des échantillons soumis aux tests ou de corriger le poids contenus en un élément donné. Le principe de la détermination de l'humidité consiste à sécher le matériau à une température d'environ 105°C (BLANCHARD, 2000)

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{\text{masse du rejet humide} - \text{masse du rejet sec}}{\text{masse du rejet humide}} \times 100 \quad \text{Équation 2}$$

Le matériau est considéré comme sec lorsque la variation du poids entre deux pesées à des temps différents devient nulle ou très négligeable. Plusieurs modes opératoires basés sur ce principe sont proposés dans la littérature. La norme internationale ISO 11465, initialement élaborée pour les sols, est actuellement la plus utilisée dans le domaine de l'environnement aussi bien pour les rejets solides que les sédiments pollués (ISO, 1994).

## Chapitre II

---

### Les mécanismes de rétention des métaux lourds par le sol

## II. Les mécanismes de rétention des métaux lourds par le sol

### II.1 Mécanismes physico-chimiques :

#### II.1.1 Adsorption :

Le terme « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre la phase liquide et des surfaces solides, sans le développement d'un arrangement moléculaire à trois dimensions (Sposito, 1989; Chatain, 2004). Elle peut être liée à des interactions chimiques (spécifiques), faisant intervenir des liaisons covalentes, ou physiques (nonspécifiques), où elle est interprétée en termes d'interactions électrostatiques (Bourg, 1988; Idefonse et al. 1999). On parle respectivement de « chimisorption » et de « physisorption » ; la première est une liaison forte, la seconde est plus faible (Pardo et Guadalix, 1996; Sigg et al. 2000).

##### II.1.1.1 Chimisorption ou adsorption chimique :

La chimisorption est assimilable à une formation de complexe de sphère interne (Cf. Figure 5a) faisant intervenir des liaisons ioniques, covalentes ou une combinaison des deux, plus stables que la liaison électrostatique de sphère externe. Dans la chimisorption, l'énergie de liaison est beaucoup plus forte et le processus est beaucoup moins réversible et parfois même irréversible (Pitter, 1999; Hlavackova, 2005). Ce type d'adsorption dépend fortement du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions métalliques. Le mécanisme qui gouverne la chimisorption des ions métalliques est la complexation de la surface (Sigg et al. 2000).

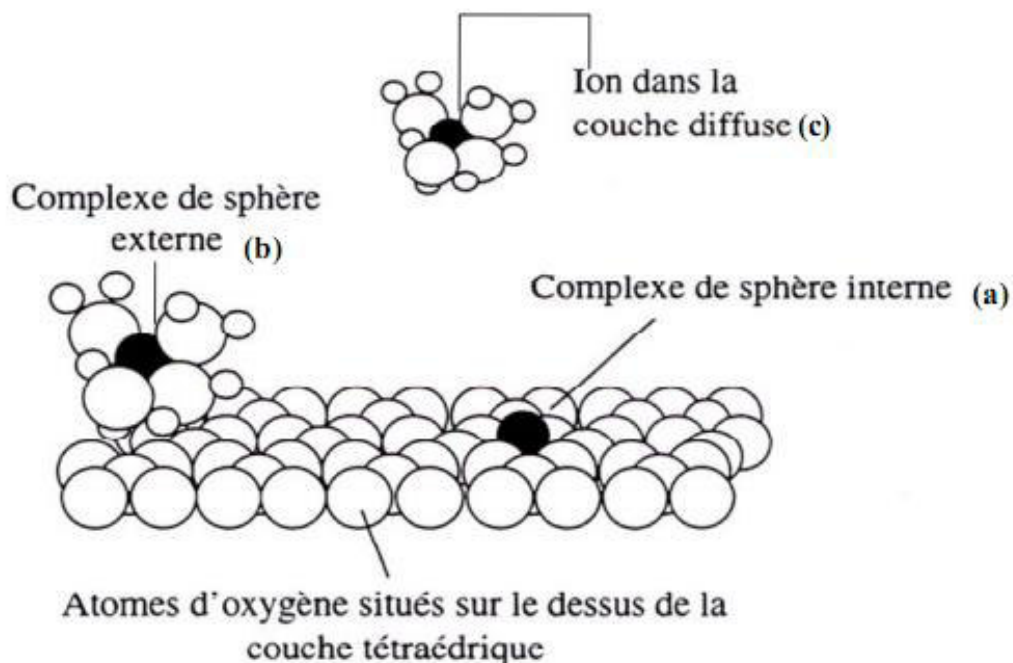


Figure 4 : Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral [Extrait dans Sposito (1989)].

### II.1.1.2 Physisorption ou adsorption physique :

La physisorption ou adsorption physique est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée jusqu'à maintenir l'électro neutralité. Les énergies mises en jeu dans la physisorption sont relativement faibles et il n'y a pas de formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté (Sposito, 1989). La fixation des molécules ou des ions sur une surface polarisée se fait essentiellement par des forces électrostatiques vers les charges négatives du sol. Ce sont alors les minéraux argileux et la matière organique, souvent réunis pour former le complexe argilo-humique, qui participent le plus à la charge négative du sol (Chaignon, 2001; Remon, 2006). La présence de ces charges à la surface solide peut provenir soit de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un divalent), soit de réactions chimiques de surface dues aux variations de pH (Delmas-Gadras, 2000).

Dans la physisorption, les atomes métalliques ne sont pas directement en contact avec la surface des particules du sol. Ils sont présents au sein d'une sphère de molécules d'eau enrobant les particules du sol, appelée couche d'hydratation (Remon, 2006). En effet, la matrice solide immergée en milieu aqueux n'est pas électriquement neutre: les imperfections et l'assemblage des particules résultent en un champ électrique interagissant avec les anions et les cations présents dans l'eau. Ce type d'interactions est appelé « complexes de sphère interne, et correspondent à la formation de paire d'ion en solution (Sigg et al. 2000). Dans le cas où l'association entre l'ion adsorbé et le sol est faible, les ions adsorbés servant à contrer la charge de surface du sol sont facilement échangés avec d'autres cations en solution par complexation de sphère externe (Cf. Figure 5b) (Evans, 1989). De même, la distribution des ions et des contre-ions résulte de la compétition entre l'attraction électrostatique (Coulomb) et le mouvement cinétique (brownien), qui induit une diffusion des ions depuis la surface pour atteindre la même concentration que dans la solution (Hillel, 1998). La couche diffuse (Cf. Figure 5c), plus mobile, et plus facilement échangeable: on a alors l'échange d'ions (Larmet, 2007). Les cations de la double-couche peuvent être remplacés ou échangés par d'autres ions présents dans la solution, attirés électrostatiquement par les surfaces chargées négativement (Heidmann et al. 2005).

Tableau 2 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Conduit tout ou plus à une monocouche

### II.1.2 Spécificité de l'adsorption:

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis-à-vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées. La question se pose donc de justifier cette spécificité, d'expliquer pourquoi un solide donné est susceptible d'adsorber certains corps plus que d'autre. Pour répondre à cette question on se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

### II.2 Échange ionique :

L'échange ionique est la substitution d'une espèce sur un matériau par une autre espèce ionique issue d'une solution aqueuse en contact avec le matériau. Les argiles et la matière organique sont les éléments participant le plus à la charge négative du sol, et donc sont considérés comme les échangeurs d'ions le plus reconnus du fait de leur omniprésence dans les sols naturels.

### II.3 Complexation :

Le phénomène de complexation apparait lorsqu'un cation métallique réagit avec un anion qui fonctionne comme un ligand inorganique. Les complexes formés entre les ions métalliques et les ligands inorganiques sont beaucoup plus faibles que ceux formés par les ligands organiques (Blanchard, 2000). Les ligands qui complexent les ions métalliques sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs et donneurs d'électrons comme O, N et S. Ainsi, la formation de complexes conditionne pour une grande part l'état chimique sous lequel se trouvent les ions en solution et en particulier les cations métalliques (Chatain, 2004). On distingue alors la « complexation de surface » ayant pour conséquence l'adsorption du métal sur la matrice solide, et la « complexation en solution » qui favorise la mobilité du métal (Bourg, 1988).

La complexation métallique est la formation d'une entité chimique comportant au moins une liaison de coordination, entre un atome donneur d'électron (ligand L) et un métal M (Bourg, 1988; Hebrard-Labit, 1998). On représente la complexation d'un ion métallique  $Me^{m+}$  en solution avec un ligand anionique  $\equiv R-L^{-1}$  contenu dans un matériau humique de la façon suivante :



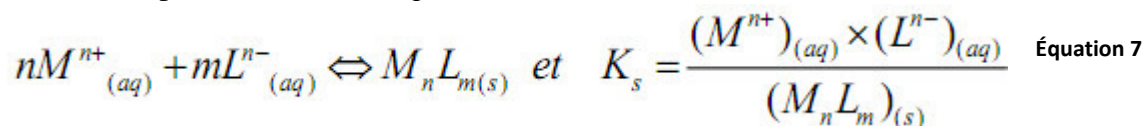
La liaison est appelée covalente coordonnante car seul les ligands fournissent les électrons de liaison et le composé est désigné sous le terme de composé coordonnant. La plupart des ligands inorganiques sont monodentés c'est-à-dire qu'ils ne peuvent former qu'une seule liaison de complexation. En revanche, si un ligand peut fournir plusieurs doublets d'électrons libres, il est dit multidenté, c'est le cas particulier des ligands organiques (Evans, 1989). Le nombre d'atomes ligands caractérise la nature nucléophile du ligand : la capacité de coordination multiple (ligand multidenté) est liée directement au nombre d'atomes ligands et induit une stabilité supérieure à celle des liaisons monodentées

(Yong et al. 1992; Blanchard, 2000; Chatain, 2004). Ainsi, la complexation par coordination avec les ligands multidentés est appelée **chélation**.

Par ailleurs, la complexation de surface des cations dans les sols se fait principalement par les oxydes hydratés (oxydes de fer, de manganèse, d'aluminium, etc.) et par la matière organique qui possède un grand nombre de groupes fonctionnels (groupes carboxyliques, phénoliques, hydroxyliques, etc.) avec une forte affinité pour les métaux (Hlavackova, 2005). Toutefois, la stabilité des complexes formés augmente avec le pH (ionisation croissante des groupes fonctionnels) et la température. Cette stabilité est également soumise à variation selon l'hydratation des groupes fonctionnels (Yong et al. 1992).

#### II.4 Précipitation et co-précipitation :

La précipitation et la coprécipitation sont considérées, après l'adsorption, comme les principaux mécanismes qui gouvernent le mode de transfert des métaux lourds dans le sol. La précipitation se traduit, soit par un accroissement de la surface solide, soit par la formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel (Sposito, 1989). Quant à la coprécipitation, elle peut être considérée comme la précipitation simultanée d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments (Chatain, 2004). La précipitation peut se produire dans l'eau de pores ou à la surface des particules solides du sol et elle est généralement favorisée par une augmentation de pH et par une concentration élevée en soluté (Evans, 1989; Yong et al. 1992). Les phénomènes de précipitation correspondent au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide (inverse de la dissolution), représentés selon l'équilibre :



Où M et L représentent des espèces dans la phase liquide n et m leurs stœchiométries respectives ; K<sub>s</sub> le produit de solubilité de la réaction d'équilibre. Il est à noter que lorsque le pH est très élevé et que les produits de solubilité (K<sub>s</sub>) sont atteints, alors les métaux lourds se précipitent sous forme de carbonates (ex. PbCO<sub>3</sub>, CdCO<sub>3</sub>) et d'hydroxydes [ex. Pb(OH)<sub>2</sub>, Cd(OH)<sub>2</sub> ou Cu(OH)<sub>2</sub>] en conditions oxydantes et sous forme de sulfures (ex. PbS).

#### II.5 Modélisation des interactions physico-chimiques - Approche par isothermes d'adsorption :

L'évaluation du comportement des polluants métalliques nécessite la mise en place de modèles mathématiques simplifiant les interactions entre eux et le sol. Il existe alors deux approches différentes de modélisation de l'adsorption des métaux lourds (Bradl, 2004). L'approche du modèle empirique visant à la description empirique des résultats expérimentaux et l'approche semi-empirique ou mécanistique qui essaie de donner une compréhension à la description des mécanismes de base (Papini et Majone, 2002). La différence entre les modèles empiriques et mécanistiques est souvent très distincte.



Les modèles mécanistes contiennent les termes électrostatiques, tandis que les modèles empiriques ne les contiennent pas. En effet, des modèles empiriques simplistes peuvent être étendus en prenant en compte des mécanismes additionnels tels que la compétition sur les sites d'adsorption ou l'hétérogénéité de la phase solide (Bradl, 2004). L'équation mathématique des modèles empiriques est aussi simple que possible avec peu de paramètres variables et celle des modèles semi empiriques est plus complexe en raison du nombre de paramètres à ajuster.

En raison de sa simplicité, les modèles empiriques sont le plus utilisés dans les études d'adsorption métallique. Ils sont basés sur des hypothèses simplistes et peuvent être très utiles si on vise seulement la description empirique des résultats expérimentaux.

Les modèles empiriques, sont habituellement basés sur de simples relations mathématiques entre la concentration métallique dans la phase liquide et la phase solide à l'équilibre et à la température constante. Cet équilibre peut être défini par l'égalité des potentiels chimiques des deux phases (Toth, 2002). Ces relations sont ainsi dénommées isothermes. Une grande partie des études d'adsorption d'un contaminant sur un matériau naturel s'effectue à l'aide d'«isothermes d'adsorption». Ceux-ci sont des représentations graphiques des résultats expérimentaux, à une température donnée, reliant les concentrations du polluant à l'équilibre ( $C_e$ ) à sa quantité adsorbée ( $q_e$ ) sur la matrice solide. Ainsi, pour un métal quelconque, la quantité adsorbée sur la phase solide est calculé à partir de l'Eq. 4, relation mathématique couramment utilisée dans la littérature pour l'évaluation du comportement d'un polluant sur des matériaux naturels (Benguella et Benaiss, 2002; Chaturvedi et al. 2006; Sevil et Bilge, 2007).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad \text{Équation 10}$$

Où  $q_e$  est la quantité d'ions métalliques adsorbée sur la phase solide exprimée en mg/g ;  $C_0$  la concentration initiale d'ions métalliques en solution en mg/L ;  $C_e$  est la concentration d'ions métalliques à l'équilibre en mg/L ;  $V$  est le volume solution utilisé en ml ;  $W$  est la masse de sol sec, en g. Toutefois, les isothermes d'adsorption n'ont de sens que si un état d'équilibre chimique entre phase aqueuse et phase solide est atteint (Bourg et Sauty 1987). De ce fait, leur obtention nécessite donc la détermination préalable de la cinétique d'adsorption.

### II.5.1 Modèles de cinétiques d'adsorption :

Les études d'adsorption métallique dépendent en grande partie des cinétiques de réaction et le temps de contact entre les ions et le sol (Plassard et al., 2000). Les modèles les plus couramment utilisés pour la modélisation des cinétiques sont le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre. L'équation du pseudo-premier ordre (Banat et al. 2004; Achak et al. 2009; Goud et al. 2005) est linéairement exprimée par :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Équation 13}$$

Où  $q_t$  est la quantité de métal adsorbé au temps  $t$ (min) et  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) est la constante de vitesse du modèle pseudo-premier ordre. La valeur de  $k_1$  est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de  $\ln(q_e - q_t)$  vs  $t$  pour les différentes concentrations métalliques. L'expression mathématique couramment utilisée, pour le modèle pseudo-second ordre, est celle développée par Ho et McKay (1998) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Équation 16}$$

$k_2$  est la constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre ne prenant en compte certaines conditions limites à savoir de  $t=0$  à  $t=t$  et de  $q_t=0$  à  $q_t=q_t$  (Qin et al., 2006), on obtient donc par intégration la forme simplifiée suivante (Ho, 2004) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Équation 19}$$

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  donne une relation linéaire avec une pente de  $1/q_e$  et  $1/k_2 q_e^2$  comme coordonnées à l'origine de la droite. Les valeurs de  $k_2$  et de  $q_e$  sont obtenues à partir de la pente et des coordonnées à l'origine du tracé de  $t/q_t$  respectivement.

### II.5.1.1 Cinétique et réversibilité des échanges solide-liquide :

Les échanges solide - liquide des métaux peuvent se produire avec des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde à l'année en fonction du type de surface et du métal (Figure 5). Par exemple, la vitesse de réaction du molybdate, sulfate, sélénate et sélénite sur la goéthite est de l'ordre de la milliseconde, et celle de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  est de l'ordre de 5 à 15 s (Sparks, 1999; Sparks et al. 1999).

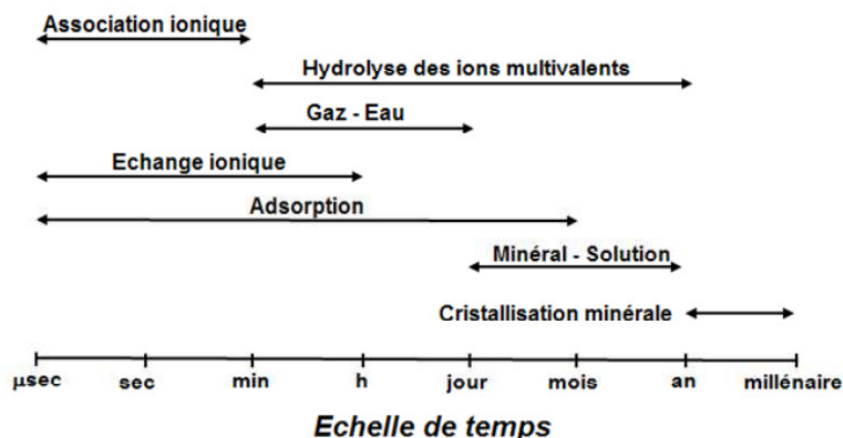


Figure 6: Echelle de temps pour obtenir l'équilibre de différents types de réactions (d'après Sparks, 1999).

## II.5.2 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre et à une température et une pression données.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption ont été classées par (Giles et al. 1960) en quatre principaux types selon leur allure.

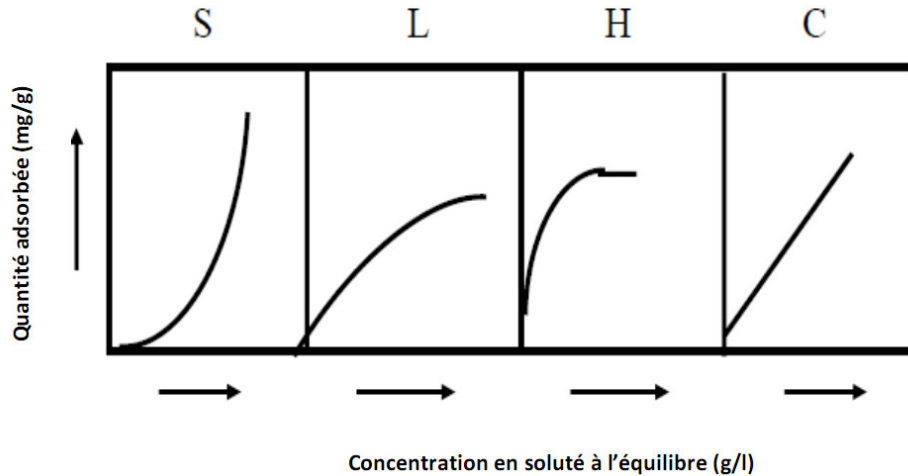


Figure 7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. 1960

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'isothermes 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 traduit par une droite.

### I.5.2.1 Modèles des isothermes d'adsorption :

Plusieurs équations ont été mises en évidence afin de représenter les isothermes d'adsorption dont la plus communément utilisée est le modèle de Langmuir ayant été initialement développée pour étudier l'adsorption des gaz sur des surfaces planes telles que le verre, le mica et le platine (Langmuir, 1918). Ce modèle est généralement appliqué dans les études d'adsorption des ions métalliques sur les sols et les constituants du sol (Bradl, 2004). Outre le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich est également utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption des ions métalliques dans le sol. D'autres

équations mathématiques plus complexes dérivées soit du modèle de Langmuir ou de Freundlich ont été également développées dans ce domaine.

### II.5.2.1.1 Isothermes d'adsorption en systèmes mono-élémentaires

De nombreux modèles sont développés pour l'étude d'adsorption en systèmes mono-élémentaires d'un soluté sur la phase solide (Cf. Tableau 3). On en distingue :

- ✓ les modèles à deux paramètres (par exemple: Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich)
- ✓ les modèles à trois paramètres (par exemple : Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth);
- ✓ les modèles à quatre paramètres ou plus (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007) ;
- ✓ les modèles numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non Linéaire -les réseaux de neurones artificiels (Brasquet et Le Cloirec, 2000).

Tableau 4: Quelques modèles d'isothermes d'adsorption en système mono-élémentaire

Modèles	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
<b>Modèles à 2 paramètres</b>			
Freundlich	$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
Langmuir	$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m}$	$q_e$ vs $C_e$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{q_m} = \ln(K_E q_m) - \left(\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs $q_e$
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_\tau C_e)$	$q_e = B_\tau \ln K_\tau + B_\tau \ln C_e$ $\left(\text{avec } B_\tau = \frac{q_m RT}{\Delta Q}\right)$	$q_e$ vs $\ln C_e$
<b>Modèles à 3 paramètres et modèles de Langmuir – 2 sites</b>			
Sips ou Koble-Corrigan	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b C_e^n}{1 + b(C_e)^n}$	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{1}{b C_e^n} + 1$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e^n}$
Langmuir-Freundlich	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b C_e^n}{1 + (b C_e)^n}$	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{1}{b C_e^n} + \frac{1}{b}$	$\frac{q_e}{q_m}$ vs $\frac{1}{C_e^n}$
Langmuir 2 sites	$q_e = \frac{b_1 q_{m(1)} C_e}{1 + b_1 C_e} + \frac{b_2 q_{m(2)} C_e}{1 + b_2 C_e}$	-	-
Langmuir Généralisé	$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{b_G C_e}{1 + b_G C_e}\right)^n$	$\left(\frac{q_m}{q_e}\right)^{\frac{1}{n}} = \frac{1}{b_G C_e} + 1$	$\left(\frac{q_m}{q_e}\right)^{\frac{1}{n}}$ vs $\frac{1}{C_e}$

La liste des modèles répertoriés pour représenter les isothermes d'adsorption n'est pas exhaustive. Il est à remarquer que la plupart des modèles synthétisés au Tableau 3 sont

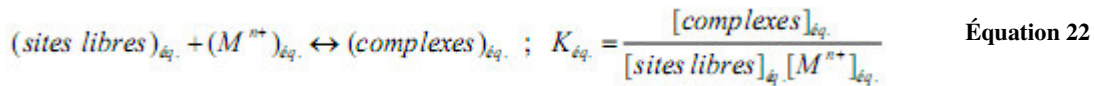
majoritairement basés sur le développement des modèles de Langmuir ou de Freundlich, mais la différence réside au niveau du choix des paramètres.

### II.5.2.1.2 Langmuir simple (LS)

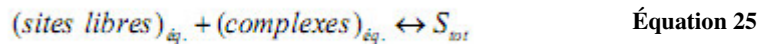
Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes (Weber et al., 1991; Delmas-Gadras, 2000) :

- Les molécules adsorbées s'organisent en monocouche,
- Tous les sites de surface ont la même réactivité et sont identiques,
- Il n'y a pas d'interactions entre les composantes adsorbées,
- La réaction est instantanée et réversible.

Le modèle de Langmuir simple est basé théoriquement sur une application de la loi d'action de masse aboutissant à la constante thermodynamique d'équilibre ( $K_{eq}$ ). A l'équilibre, la réaction et la constante thermodynamique d'un métal  $[M^{n+}]$  pour des sites d'adsorption libres du sol, est donnée selon la relation suivante :



En faisant le bilan de masse des sites d'adsorption on obtient :



$$[complexes]_{\text{éq.}} = \frac{[S_{\text{tot}}] \times K_{\text{éq.}} \times [M^{n+}]_{\text{éq.}}}{1 + K_{\text{éq.}} [M^{n+}]_{\text{éq.}}} \quad \text{Équation 28}$$

Donc :

Où  $S_{\text{tot}}$  est la concentration totale des sites d'adsorption. Les activités des espèces adsorbées peuvent être exprimées comme une surface moyenne fractionnelle en divisant par  $S_{\text{tot}}$ . Langmuir a utilisé une approche de cinétique pour déduire l'équation de l'adsorption d'un gaz sur une surface et a obtenu l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{mL} C_e}{b + C_e} \text{ avec } b = \frac{1}{K_{\text{éq.}}} \text{ et } S_{\text{tot}} = q_{mL} \quad \text{Équation 31}$$

Où  $q_{mL}$  est la quantité maximale de métal adsorbée (mg/g) à l'équilibre ;  $b$  est la constante d'équilibre, reliée à l'enthalpie d'adsorption (l/mg). Les paramètres  $b$  et  $q_{mL}$  sont déterminées en faisant linéariser l'Eq. 11 sous la forme de :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{mL}} + \frac{1}{b q_{mL}} \quad \text{Équation 34}$$

L'inverse du ratio  $C_e/q_e$  est appelé coefficient de distribution ( $K_d$ ), qui permet de définir les interactions entre l'ion en solution et la matrice solide. Ce coefficient est un

paramètre utile pour comparer les capacités d'adsorption de différents sols ou matériaux pour un ion particulier dans les mêmes conditions expérimentales (Alloway, 1995; Usman, 2008). Le  $K_d$  représente aussi l'affinité des ions métalliques en solution pour la phase solide du sol et peut être utilisé comme un outil d'évaluation pour étudier la mobilité et la rétention métal/cation dans les sols (Gomes et al., 2001). Une valeur élevée de  $K_d$  indique une forte rétention des métaux dans la phase solide due à l'adsorption et aux réactions chimiques, entraînant une faible biodisponibilité potentielle du métal. En revanche, une faible valeur indique qu'une forte quantité de métal, reste dans la solution (Anderson et Christensen, 1988; Gomes et al., 2001; Usman, 2008); ce qui représente ainsi un risque à la fois pour la qualité des sols et des eaux souterraines.

### II.5.2.1.3 Freundlich simple (FS) :

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires (Hinz et al., 1994; Blanchard, 2000). Il est appliqué à de nombreux cas, notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'expression de l'équation de Freundlich est donnée par :

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation 37}$$

Où  $K_F$  est le coefficient de distribution de Freundlich (L/mg) ; n, une constante empirique (sans unité) qui donne une indication sur l'intensité d'adsorption et est compris entre 0 et 1. Les paramètres du modèle sont estimés par le tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  en faisant initialement linéariser l'Eq. 13 sous la forme de :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Équation 40}$$

## Chapitre III

---

### Généralités sur l'argent «métal »

## **Généralités :**

L'argent fait partie des métaux nobles. Il y a des différences significatives entre l'or et l'argent-métal. La demande d'or est presque entièrement destinée à des fins financières (protection et profit) et pour des utilisations en joaillerie. Bien peu d'or est consommé, en réalité. Dans ce domaine, l'or est à l'opposé complet d'un métal de base comme le fer, que les gens achètent uniquement dans le but de l'utiliser. L'argent-métal a un pied dans chacun de ces domaines ; on en achète dans le but de le consommer, ou bien pour des raisons de profit ou de protection financière.

L'argent, contrairement à l'or, est chimiquement actif. Lorsqu'on utilise de l'argent, on en exploite une bonne partie qui est consommée sans qu'on puisse le récupérer. Et puisque l'argent est bien moins rare que l'or, on fait moins d'effort pour le sauvegarder et le protéger. La production minière et la consommation annuelles sont considérables, par rapport aux réserves existantes, si bien que les fluctuations du prix proviennent de changements dans ces deux facteurs, mais également des changements affectant la demande d'argent pour un but financier.

La plupart des mines d'argent sont en fait des mines plomb-zinc-argent, cuivre-argent ou or-argent dont l'argent n'est qu'un sous-produit. En fait, entre 70% et 80% de tout l'argent-métal est un sous-produit de l'extraction de cuivre, de plomb et de zinc. Dans la mesure où ces sous-produits représentent une vaste proportion de l'offre de nouvel argent, la production ne réagit pas beaucoup au prix. Cela met les quelques mines produisant en priorité de l'argent dans une position extrêmement risquée. Au cours des deux dernières décennies, les mines de cuivre et de plomb extrayaient aussi de l'argent, même si les cours étaient bas ; la plupart des mines d'argent pures ont régulièrement perdu des fonds, et aucune d'entre elles n'a été franchement profitable. Au cours des 20 années précédant 2003 (et parfois plus), aucune mine d'argent pure n'a généré de cash libre.

Cependant, on trouve bon nombre de gisements et de réserves prouvées prêtes à être exploitées dès que l'argent-métal franchit le seuil de prix le rendant économiquement viable. De plus, des prix bas pour l'argent ne mettent pas nécessairement fin à l'exploration ; ce sont les prix du cuivre, du plomb et du zinc qui nourrissent ces opérations.

La consommation grignote à un rythme phénoménal les réserves d'argent extrait depuis des décennies : elle a fait passer les réserves totales de métal de 2,1 milliards d'onces (estimées) en 1990 à environ 400 millions d'onces aujourd'hui une dégringolade de 1,7 milliards d'onces. Une bonne partie de cette baisse, 240 millions d'onces environ, provient de ventes gouvernementales. Mais cette source a quasiment disparu, les gouvernements ne détenant plus que 87 millions d'onces d'argent-métal environ à la fin 2005. (Doug Casey article)

L'industrie a consommé en 2013, 60% de la production mondiale d'argent.



### III. L'argent (Ag) :

L'argent naturel, métal très rare (63<sup>ème</sup> rang dans l'ordre d'abondance des éléments de l'écorce terrestre) est disséminé sur toute la surface de la terre. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est de 0,1 mg.kg<sup>-1</sup> (Förstner et Wittman, 1981). Les principales espèces minéralogiques considérées comme minerais possibles d'argent se répartissent en trois groupes : l'argent natif, les minerais sulfurés (argentite, Ag<sub>2</sub>S), séléniés et tellurés, les minerais halogénés dont le plus important est le chlorure (cérargyrite). Dans les eaux douces, la concentration moyenne en argent est de 0,15 µg.l<sup>-1</sup> (Coughtrey et Thorne, 1983). Les activités anthropiques conduisent à une redistribution importante de l'argent naturel (Petering et McClain, 1991). À titre d'illustration, les concentrations moyennes dans les boues de stations d'épuration sont de 20 mg.kg<sup>-1</sup> soit 200 fois plus importantes que dans la croûte terrestre en moyenne (Förstner et Wittmann, 1981).

Tableau 6: les propriétés de l'argent

The Properties of Copper	
Chemical Symbol:	Ag
Relative density:	10.5
Hardness:	3.25 on Mohs scale
Malleability:	High
Ductility:	High
Electrical conductivity:	Highest known
Thermal conductivity:	Highest known
Melting point:	961.93°C
Boiling point:	2212°C
Atomic Mass:	107.87



Figure 9: Futura-Sciences  
11/02/2008

#### III.1 Propriétés physiques-chimiques de l'argent métal :

Figure 12: propriétés Physico chimique de l'argent métal et quelque sels. (Concise International Chemical Assessment Document CICAD)

Propriétés	Argent	Nitrate d'Argent	Sulfure d'Argent	Chlorure d'Argent
Formule chimique	Ag	AgNO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> S	AgCl
Masse moléculaire	107.87	169.89	247.80	143.34
Etat physique	Métal	Solide cristalline	Solide gris-noire	Solide blanc
Point d'ébullition	2212 °C	Se décompose à 440 °C	Se décompose à 810 °C	1550 °C
Solubilité dans l'eau (à 20 °C)	Insoluble	2160 g/litre	Insoluble	1.93 mg/litre
Solubilité dans les solvants organiques/acides	Soluble dans l'acide nitrique mais pas l'acide sulfurique	Soluble dans l'éthanol et l'acétone		
Densité (20 °C)	10.5 g/cm <sup>3</sup>	4.35 g/cm <sup>3</sup>	7.33 g/cm <sup>3</sup>	5.56 g/cm <sup>3</sup>

### III.2 Usages :

[La ductilité, la conductivité et la malléabilité sont les qualités physiques de l'argent de plus en plus sollicitées avec la miniaturisation de l'électronique. Les principaux usages de l'argent concernent :

- l'électronique en tant que conducteur (téléphones mobiles, ordinateurs, équipements électroniques, cellules solaires, etc.) ;
- les usages bactéricides (nanotechnologies, industrie du textile, pansements, produits à usages médicaux, purificateurs d'eau, etc.) ;
- l'équipement chimique, car il résiste particulièrement bien à l'action des bases, des sels alcalins et de beaucoup d'acides minéraux ;
- la fabrication de miroirs par évaporation thermique ;
- son rôle de catalyseur dans un certain nombre de réactions dont la plus importante est la combustion du monoxyde de carbone.

Dans les alliages d'argent, par addition d'un métal étranger, on cherche à remédier aux deux défauts principaux de l'argent : le manque de dureté et la réactivité vis-à-vis du soufre et des sulfures.

L'accroissement de la résistance mécanique est généralement obtenu par addition de cuivre. Les principaux alliages sont les alliages d'orfèvrerie à 7,5 % et 10 % de cuivre. Ils sont également utilisés dans l'industrie électrique, car la conductivité de l'argent est peu altérée. L'accroissement de la résistance vis-à-vis du soufre et des sulfures est obtenu par addition de cadmium, de zinc ou d'antimoine, mais la couleur de l'argent est presque toujours altérée.

Les alliages ternaires, notamment argent-cuivre-zinc, sont utilisés pour la brasure et leur importance ne cesse de croître, car leur emploi est très général. Les alliages avec l'or et les métaux précieux (palladium, platine) sont employés en orfèvrerie et dans l'art dentaire. Enfin, il existe de très nombreux pseudo-alliages (cermets) avec des composés minéraux.

Le plus important de tous les sels d'argent est le nitrate, qui est utilisé pour la préparation de tous les autres sels. Ses principaux débouchés sont :

- la fabrication réduite mais encore présente des émulsions photographiques ;
- la fabrication des miroirs (argenture chimique) ;
- la fabrication d'encre indélébiles, de teintures ;
- les applications médicales (solutions ophtalmologiques, crayons de nitrate d'argent).

C'est aussi un réactif analytique très important.]

(Robert COLLONGUES, « ARGENT, métal », *Encyclopædia Universalis*)

### **III.3 Toxicité :**

#### **2. Notion de toxicité :**

Une substance est dite toxique lorsque mise en contact avec un organisme vivant, elle peut entraîner chez lui une réaction spécifique ou un stress compromettant la réalisation de ses fonctions physiologiques au point d'avoir des effets néfastes sur lui-même et sur sa progéniture (Sasseville, 1980). Les substances toxiques peuvent atteindre les organismes vivants par la respiration, la pénétration au travers de la peau et par la voie trophique (Ramade, 1977).

Les êtres vivants présentent des troubles physiologiques variés selon les quantités absorbées et la durée d'exposition à une substance toxique. On peut donc définir trois types de toxicité (Ramade, 1977) : i) toxicité aiguë : provoquant la mort ou de très graves troubles physiologiques après un court délai suite à l'absorption d'une dose assez importante; ii) toxicité subaiguë ou sublétale : une proportion significative de la population peut survivre à l'intoxication même si tous les individus présentent des signes cliniques découlant de l'absorption; iii) toxicité à long terme ou chronique : l'exposition à de très faibles concentrations des substances polluantes, dont la répétition d'effets cumulatifs finit par provoquer des troubles plus insidieux.

#### **III.3.1 Évaluation de la toxicité d'une substance**

Le degré de résistance des organismes vivants à une substance nocive est évalué à l'aide de tests toxicologiques. Les mécanismes d'action d'un composé chimique sur un organisme vivant sont liés à sa spéciation, c'est-à-dire aux formes chimiques sous lesquelles il se présente. La spéciation d'un composé est fonction des propriétés physicochimiques du milieu tels le pH et les conditions d'oxydoréduction (Howard,1998). On détermine le potentiel toxique d'une telle substance en caractérisant son action auprès d'une population. L'estimation de la mortalité provoquée par une substance toxique dans des conditions expérimentales standardisées sur un échantillon d'une population d'une espèce de référence permet l'évaluation des diverses formes de toxicité du composé toxique donné (Environnement Canada, 2002). Plusieurs types d'essais visant à évaluer la toxicité aiguë, sublétale et chronique existent. Cependant, la durée actuelle de la plupart des tests (96 heures) permet surtout de déterminer la toxicité aiguë et sublétale (Chevalier, 1995).

### **III.4 Source potentiel des contaminants :**

Lors des activités d'extraction de minerai et de traitement des métaux précieux et de base, la principale source de contamination des eaux provient de l'oxydation des minéraux sulfurés contenus dans les murs des galeries souterraines, les parois des fosses à ciel ouvert, les parcs à résidus de roches stériles. Les minéraux sulfurés, lorsqu'ils sont exposés à l'air, subissent une oxydation provoquant une acidification des eaux. Cette eau très acide dissout les métaux contenus dans certains minéraux. Lorsqu'ils se retrouvent dans le milieu récepteur, ces métaux peuvent affecter grandement la faune et la flore. Les mines

de métaux de base sont en première ligne de la génération d'acidité des eaux, mais certains sites miniers de métaux précieux sont également concernés (CANADA, Ministère de l'Environnement et de la Faune, 1998).

### **III.5 Toxicité de l'argent :**

L'argent, élément non essentiel à la vie, est le plus souvent considéré comme l'un des métaux les plus toxiques sous la forme ionique, Selon Ratte, l'ion d'argent a été classé comme l'un des plus toxiques étant dans la même classe de toxicité que le cadmium, le chrome (VI), le cuivre et le mercure (Ratte, 1999). Les composés solubles de l'argent peuvent être rapidement absorbés dans le corps et ainsi produire des effets néfastes. Les effets néfastes pour l'humain les plus connus sont une décoloration de la peau en gris ou bleu-gris (argyrie) dû à une exposition chronique à l'argent.

#### **III.5.1 Valeurs Toxicologiques de Référence :**

Sans fournir de valeur de référence, l'OMS estime que des teneurs en argent jusqu'à 0,1 mg/l peuvent être tolérées dans l'eau de boisson, sans risque pour la santé humaine [WHO, 2004].

### **3. Toxicité chronique :**

Le contenu normal du corps humain en argent est de l'ordre de 1 mg. L'exposition par voie orale à l'argent sur de longues durées provoque une coloration grise ou bleu-grise de la peau (argyrie ; à partir de 4 – 5g d'argent dans l'organisme). Cela est dû au stockage de l'argent dans des granules au niveau de la peau. Une sensibilisation allergique peut apparaître du fait de contacts répétés de la peau avec l'argent et ses dérivés. Des études menées chez des animaux (rats généralement) décrivent d'autres effets chroniques de l'argent : perte de poids, diminution de l'activité du système nerveux central.

D'autres effets chroniques peuvent apparaître telle une dégénération du foie et des reins. L'argent peut aussi s'accumuler dans le cerveau et dans les muscles (Bernhardt et al. 2010b). L'ion Ag<sup>+</sup> est toxique pour les champignons, les algues et les bactéries. De plus, Ag<sup>+</sup> inhibe les enzymes responsables pour les cycles nutritifs de P, S et N. Il inhibe aussi l'activité microbienne ainsi que la croissance des algues (Ratte, 1999).

La toxicité de l'argent est plus grande lorsque le composé est soluble tel que le thiophosphate d'argent ou le nitrate d'argent en comparaison des sulfures et chlorure d'argent. Selon (Erickson, 1998; Cobb et al. 1996) le thiophosphate d'argent est (15,000 -17,000) moins toxique que le nitrate d'argent. En contact avec l'argent, la croissance et la germination de certaines plantes ont été affectées. Dans le cas de vers de terre, leur croissance était aussi diminuée en présence d'argent pendant une exposition de 28 jours pour une concentration de 62 mg Ag/kg (Ratte, 1999).

#### **III.5.2 Effets cancérigènes, mutagène et, reprotoxiques :**

Aucune étude sur l'Homme n'a pu être trouvée. Des expériences réalisées sur des cultures de cellules de mammifères suggèrent le caractère génotoxique de l'argent.

Il a été démontré que l'argent est un métal bioaccumulable. Les algues ont la capacité d'accumuler l'argent et cette bioaccumulation est encore plus grande chez des organismes filtreurs comme les bivalves et certains mollusques (Bernhardt et al. 2010a). L'argent s'accumule aussi dans les truites via le canal de sodium (Bernhardt et al. 2010b). Comme l'argent est bioaccumulable, il y a un plus grand risque de toxicité.

### III.6 La spéciation chimique de l'argent :

#### III.6.1 Spéciation :

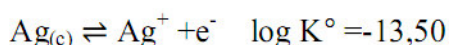
Le terme spéciation a largement été utilisé pour différents types d'analyses incluant la détermination des espèces physico-chimiques mais aussi celles de procédures d'extraction.

En chimie, le terme spéciation est également employé pour désigner la forme chimique (nombre d'oxydation, structure moléculaire, électronique ou nucléaire) d'un élément ; Selon l'état chimique, les propriétés physico-chimiques, biochimiques et toxicologiques diffèrent souvent de manière importante.

Il est très réactif et peut former de nombreux complexes en solution. Ses sels sont en général peu solubles, sauf le nitrate, le perchlorate, le fluorure, l'acétate et le chlorate. Le sel le moins soluble est Ag<sub>2</sub>S. En ce qui concerne les composés solubles, la réaction avec les halogénures et halogénoïdes donne des complexes plus ou moins stables dont l'ordre de stabilité décroissante est le suivant : I > CN > Br > SCN > Cl > F. Des complexes peuvent également être formés avec des groupements sulfhydriles et aminés, avec les sulfures, le thiosulfate, ainsi qu'avec des composés organiques. L'argent peut présenter plusieurs états de valence, de 0 à +3. Ag<sup>+</sup> forme des complexes anioniques et cationiques très stables avec de nombreux composés minéraux et organiques. La forme Ag<sup>++</sup> est très oxydante (Charlot, 1983). La matière organique peut jouer un rôle important dans le contrôle du cycle biogéochimique, de la mobilité et de la sorption sur les sols (Jacobson et al. 2005).

La prochaine figure montre la spéciation d'Ag<sup>+</sup> dans les sols lorsqu'en présence de différents ions communs dans les sols. La Figure 13 montre les différents minéraux d'argent stables dans le sol, dépendamment de l'activité des halogénures.

Elle montre aussi l'équilibre de l'activité des Ag<sup>+</sup> avec Ag(c) (argent sous forme cristalline) à différentes valeurs de pe (-log de l'activité de e<sup>-</sup>). Ces valeurs sont basées sur la réaction d'équilibre :



$$\text{Log Ag}^+ = -13,50 + pe$$

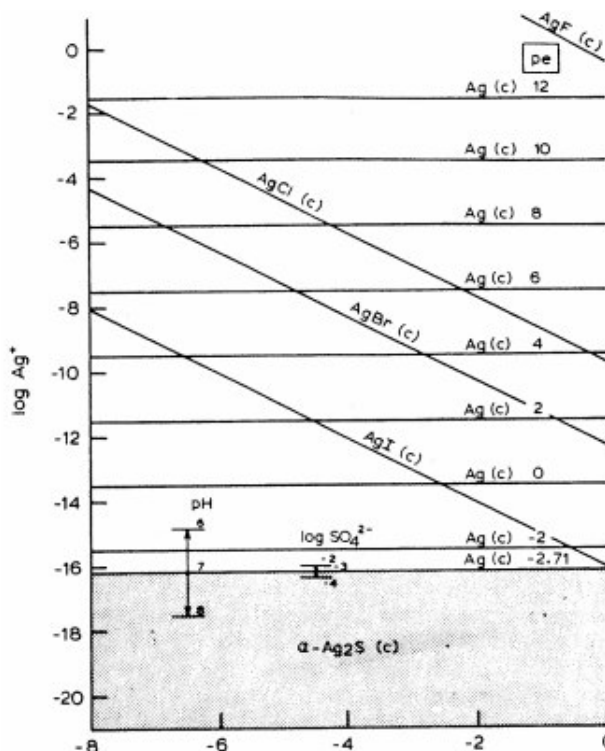


Figure 13 : Stabilité de différentes espèces d'argent en présence d'halogénures,

Ainsi lorsque  $pe=0$ ,  $\log$  de l'activité des  $Ag^+$  en équilibre avec  $Ag(c)$  est  $-13,50$  et cette valeur augmente pour chaque unité de  $pe$ . En bas d'un  $pe$  de  $-2,71$ , le minéral stable est plutôt  $\alpha$ - $Ag_2S(c)$ .

La figure 16 montre différentes solubilités de composé d'argent dans les sols selon le  $\log$  de l'activité d' $Ag^+$  et le pH. Dans cette figure, on voit l'activité de  $NO_3^-$  comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}M$ . Afin de former le composé insoluble  $AgNO_3$ , l'activité d' $Ag^+$  doit être plus grande que  $2 M$ . Dans le cas de  $SO_4^{2-}$ , pour obtenir un minéral stable, la concentration d' $Ag^+$  doit être proche de  $0,1 M$ . Les carbonates d'argent sont trop solubles pour être persistants dans les sols, à moins d'une grande quantité d'argent ou d'un pH élevé (pH plus grand que 8). En général, ces composés sont très peu présents dans les sols car la concentration requise en  $Ag^+$  est trop grande.

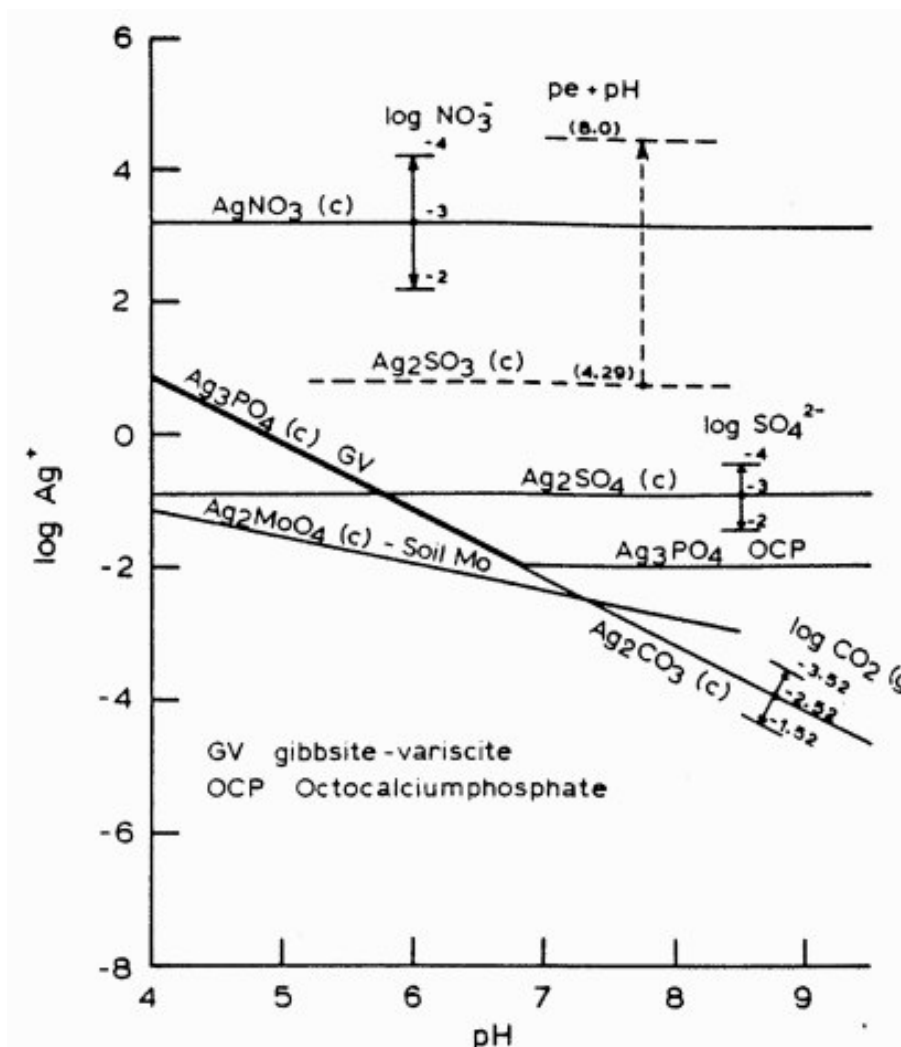


Figure 16: Solubilité de différentes espèces d'Ag à des activités ioniques

Finalement, les oxydes, sulfates, carbonates et phosphates sont trop solubles pour persister dans le sol. Par contre, dépendamment de leur activité, les halogénures peuvent former  $AgI(c)$ ,  $AgBr(c)$  et  $AgCl(c)$ . L'argent forme aussi des complexes solubles avec les

halogénures, l'ammoniac, les nitrates, les sulfates, sulfites et sulfures. Les complexes avec les halogénures sont assez significatifs dans les sols tandis que les complexes avec les nitrates, sulfates et sulfites ne sont pas très stables dans cet environnement.

### **III.7 Réactivité de l'Ag vis-à-vis les sols :**

Pour la détermination de la réactivité des ions dans un sol, deux facteurs sont importants : la capacité d'échange cationique (CEC cation exchange capacity) et la capacité d'échange anionique (AEC anion exchange capacity). La capacité d'échange d'ion d'un sol est influencée par le pH. Lorsque le pH diminue, la CEC diminue et l'AEC augmente. Ces facteurs vont influencer la mobilité des ions. Par exemple, le cation  $\text{Ag}^+$  sera plus mobile dans des conditions acides et donc potentiellement plus facilement accessible aux organismes. Les propriétés chimiques des sols peuvent aussi avoir des effets sur ces échanges. Dans un sol où l'argile smectite domine et donc où les charges négatives sont nombreuses, la CEC changera très peu. Dans un sol où on retrouve plutôt de la kaolinite, une argile sans charges permanentes, la CEC dépendra beaucoup du pH. L'argent est un ion très compétitif dans les échanges de cations dû à son petit rayon hydraté (250 pm) en comparaison de  $\text{K}^+$  (300 pm) ou  $\text{Na}^+$  (450 pm) (VandeVoort & Arai, 2012).

## Chapitre IV

---

### Echantillonnage et caractéristiques du sol étudié



## IV. Echantillonnage et caractéristiques du sol étudié

### IV.1 L'échantillonnage :

L'objectif de l'échantillonnage est de prélever une partie représentative d'un ensemble ou d'un lot de minerai pour déterminer avec la plus grande précision possible la teneur moyenne en divers éléments de cet ensemble.

Pour analyser les sols afin de pouvoir évaluer leur pollution, plusieurs étapes sont nécessaires au préalable ; elles font toutes intervenir des méthodes et des techniques bien spécifiques.

- ✓ Prélèvement de l'échantillon de sol
- ✓ Principe de quartage
- ✓ Séchage à l'air (40°C max.)
- ✓ Tri, tamisage, broyage, homogénéisation.
- ✓ Echantillon final prêt à analyser.

#### IV.1.1 Choix du site d'échantillonnage et du sol :

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

La description :

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

Figure 17\*INSID : Institut National des Sols, de l'Irrigation et du Drainage 2007

Dans le cadre de notre étude, l'échantillonnage a été réalisé par SORAYA. SEBIH, 2007/2008 ; Département de Génie de l'Environnement avec l'aide d'un pédologue de l'INSID à l'Ecole Nationale Polytechnique, on a creusé un profil de 1m de 2 horizons :

**Horizon 1 (ENP H1) :** allant de la surface du sol jusqu'à 45 cm de profondeur (0 à 45 cm) ; c'est un horizon perturbé en raison de la présence de remblais. C'est un sol humide, de couleur 7,5 YR 5,5/8(selon la charte des couleurs de Munsel), c'est un sol limono-argileux à

argileux, non plastique, tassé, sans structure et avec présence de racines (taux faible de matière organique). Nous remarquons également la présence d'une ceinture de blocs et de cailloux de 15 à 20 cm au bas de cet horizon. Le test à l'acide chlorhydrique montre une forte effervescence indicatrice de la présence des carbonates. En outre, nous distinguons une transition nette entre les deux horizons.

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

Caractérisation physico-chimique du sol



Figure 18 : Photos du profil sol ENP (SORAYA. SEBIH, 2007/2008 ; Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique)

## IV.2 Caractérisation :

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

**Tableau 7: Caractéristiques physico-chimiques des deux horizons de sol ENP H1 et ENP H1**

Caractéristiques	ENP H1	ENP H2
Sable (%)	42,6	13,2
Limon fin (%)	5,0	5,0
Limon grossier (%)	22,4	31,8
Argile (%)	30	50
Masse volumique apparente $\rho_{ap}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,992	1,14
Porosité $\varepsilon$ (%)	55,31	46,23
pH <sub>eau</sub>	8,04	7,27
pH <sub>KCl</sub>	7,99	6,97
Conductivité électrique CE (10 <sup>-1</sup> S.m <sup>-1</sup> )	0,12	0,14
CaCO <sub>3</sub> (%)	4,22	2,32
Carbone organique (%)	1,51	0,87
Matière organique MO (%)	2,59	1,49

**Tableau 8: Teneurs initiales en métaux lourds des deux horizons ENP H1 et ENP H2**

Elément	Concentration (ppm)		Pourcentage massique (%)	
	ENP H1	ENP H2	ENP H1	ENP H2
<b>Cu</b>	<b>0,32</b>	<b>0,20</b>	<b>0,008</b>	<b>0,005</b>
<b>Zn</b>	<b>0,40</b>	<b>0,24</b>	<b>0,010</b>	<b>0,006</b>
<b>Mn</b>	<b>1,80</b>	<b>1,40</b>	<b>0,045</b>	<b>0,035</b>
<b>Pb</b>	<b>0,48</b>	<b>0,44</b>	<b>0,012</b>	<b>0,011</b>
<b>Cd</b>	<b>0,20</b>	<b>0,20</b>	<b>0,005</b>	<b>0,005</b>
<b>Cr</b>	<b>0,88</b>	<b>0,60</b>	<b>0,022</b>	<b>0,015</b>
<b>Ni</b>	<b>0,28</b>	<b>0,32</b>	<b>0,007</b>	<b>0,008</b>

**Tableau 9: Composition chimique des deux horizons du sol ENP**

Horizon	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
ENP H1	0,16	1,57	15,93	59,05	0,08	1,69	0,06	2,82	0,47	0,07	9,62
ENP H2	0,18	1,74	20,39	52,90	0,05	1,89	0,05	0,61	0,41	0,02	11,55

### IV.3 Bases échangeables Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et capacité d'échange cationique CEC (méthode Metson)

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

**Tableau 10: Résultats de l'analyse des bases échangeables, sodium échangeable et CEC des deux horizons du sol ENP (SORAYA. SEBIH, 2007/2008 ; Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique)**

Echantillon	Ca <sup>2+</sup> (mécq / 100 g de sol)	Mg <sup>2+</sup> (mécq / 100 g de sol)	Na <sup>+</sup> (mécq / 100 g de sol)	K <sup>+</sup> (mécq / 100 g de sol)	CEC (mécq / 100 g de sol)
ENP H1	0,178	0,123	0,154	2,634	19,890
ENP H2	0,149	0,685	0,157	1,528	14,240

### IV.4 Composition minéralogique :

#### IV.4.1 Structure et classification des minéraux argileux

**Tableau 11: composition qualitative minéralogique des deux horizons du sol ENP**

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

### IV.5 Interprétation des résultats de la caractérisation des sols de l'ENP

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

-L'horizon ENP H1 a une texture limono-argileuse.

-L'horizon ENP H2 il a une texture argileuse.

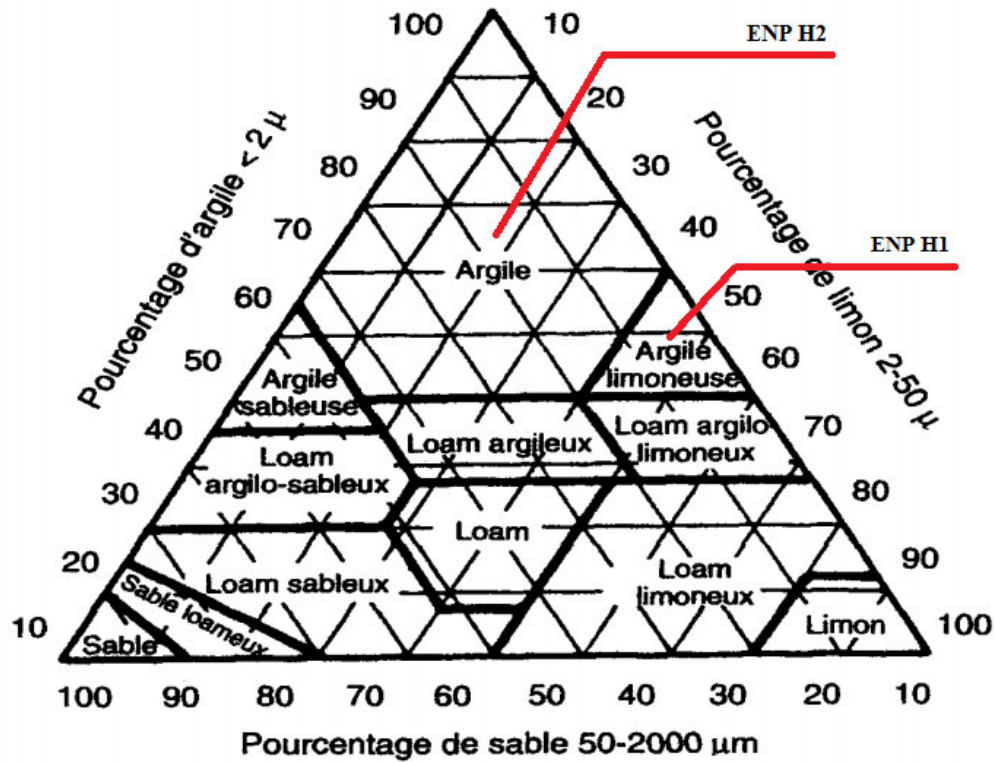


Figure 21: le triangle des textures (Soil Survey Staff-USDA, 2004)

Tableau 12: Résumé d'interprétation de résultats de caractérisation.

paramètres	Interprétations
Porosité $\varepsilon$ (%)	>50% donc les 2 horizons favorisent la lixiviation et la diffusion des métaux lourds.
PH	Entre 7.27-8.04 pour les 2 horizons ; donc ces deux sols favorisent la retentions des métaux lourds et les empêchent de s'infiltrer en profondeur ; l'argent reste donc en surface et sera retenu par la matière organique, les carbonates et les silicates
CEC	varie entre 14,24 et 19,89 méq.100g <sup>-1</sup> d'après Martins et Nolin 1991[1] elle est modérée pour les deux sols. On peut dire que notre sol est non saturé ; le taux de saturation est faible ce qui va privilégier la fixation de l'argent sur les sites libres
La matière organique MO	Les valeurs trouvées correspondent à un taux de matière organique moyen, modéré dans le sol (Iften, L., septembre 1989) la matière organique joue un rôle important du fait que celle-ci est un site privilégié pour l'adsorption spécifique des métaux notamment l'argent.

## Chapitre V

---

Etude de l'adsorption de  
l'argent par le sol

## V. Etude d'adsorption de l'argent par le sol :

### V.1 Essais d'adsorption de l'argent par les horizons ENP H1 et H2 :

Pour étudier la sorption de l'argent sur les deux horizons de sols (ENP H1 ; ENP H2) nous avons procédé à des essais en batch c'est-à-dire. En mode statique.

Pour les essais d'adsorption sur les deux horizons de sols nous avons utilisé des flacons en polypropylène de 50 ml. On y a introduit une quantité de sol de fractions  $<80\mu\text{m}$  avec une solution de  $\text{AgNO}_3$ . Ce dernier est un sel facilement soluble dans l'eau. Par la suite on les introduit dans un agitateur rotatif avec une vitesse constante afin de maintenir le contact solide-liquide pour une durée de 48h afin d'assurer l'équilibre ; ensuite on les met dans une centrifugeuse à 11000 tours.  $\text{min}^{-1}$  pendant 40 min.

Finalement, on filtre et on analyse la concentration d' $\text{Ag}^+$  contenu dans le filtrat. Pour les analyses nous avons utilisé les deux méthodes :

- ✓ La méthode chimique : une méthode de dosage par titrage
  - Méthode de Mohr
- ✓ La méthode physique : dosage par étalonnage
  - Méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Les essais d'adsorption sont faits dans le laboratoire de Génie Minier à l'Ecole Nationale Polytechnique à des températures ambiantes de  $19\pm 2^\circ\text{C}$

L'étalonnage par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour l'argent a été faite à la longueur d'onde de 328,1 nm au niveau de laboratoire de Chimie de l'ORGM à Boumerdes.

### V.2 Méthodes d'analyses :

#### V.2.1 Essais en batch (discontinu)

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

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

#### V.2.2 Dosage d'une espèce chimique

« Doser » une espèce chimique c'est déterminer sa quantité de matière ou sa concentration dans un système chimique. Il y a deux méthodes sont possibles :

- **une méthode chimique** : elle utilise une réaction chimique : cette méthode est appelée "titrage" (Voir l'annexe 1)

- **une méthode physique** : elle utilise la mesure d'une grandeur physique X (absorbance par exemple) attachée au système, qui dépend de la concentration C de l'espèce à doser cette méthode est appelée "dosage par étalonnage"(annexe2)

**Produits chimiques** : Nitrate d'argent pur  $\text{AgNO}_3$  (PROLABO); Nitrate de plomb  $\text{PbNO}_3$  ; carbonate de Zinc  $\text{ZnCO}_3$ ; Chromate de Potassium ;  $\text{NaCl}$  ;  $\text{HCl}$  ; hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  ; acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (BIOCHEM), nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$ , nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ; La fluorescéine : ( $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Na}_2\text{O}_5$ ) ; EDTA et eau distillée.

### Matériels :

- Balance analytique DENVER Instrument,
- Verrerie courante de laboratoire.
- pH mètre,
- Agitateur à retournement,
- Installation pour la filtration
- Centrifugeuse SIGMA
- flacons en propylène



Figure 22: Agitateur à retournement

### V.3 Préparation de la solution de Mohr :

Les solutions d'argent utilisées ont été préparées à partir du nitrate d'argent pur  $\text{AgNO}_3$  suivant les étapes ci-dessous :

- ✓ Nous avons pesé une masse  $m_0 = 1.0002$  g de  $\text{AgNO}_3$  solide ;
- ✓ Puis nous avons préparé une solution mère S de 1 g/l à partir de  $m_0$



Notre solution-mère S, de concentration C et de volume V, on souhaite en faire une solution-fille S', de concentration C'.

- ✓ Il faut d'abord verser une quantité suffisante de solution-mère dans un bécher afin de ne pas souiller l'ensemble de la solution-mère en y faisant le prélèvement.
- ✓ Ensuite, il faut prélever le volume  $V_p$  avec une pipette graduée et le verser dans une fiole jaugée (au volume souhaité de solution-fille,  $V_{fille}$ ). La pipette propre, doit avoir été rincée à l'eau, puis à la solution à prélever.
- ✓ Finalement, il faut compléter la fiole jusqu'au trait de jauge, en homogénéisant par agitation.

Relations entre solution-mère et solution-fille : À partir de la solution mère de concentration C et dont le volume V n'intervient pas dans le calcul, on veut préparer un volume V' de solution fille à la concentration C' :

Concentration et volume : la dilution n'affectant pas la quantité de matière de soluté,  $n' = n$  et donc  $C'.V' = C.V$ . Le volume V de la prise d'essai dans la solution mère est donc  $V = (C'.V')/C$  Équation 42

**Facteur de dilution F :**  $F=C/C'$  Équation 43

Pour la solution titrante, on a utilisé le chlorure de sodium NaCl (pour préparer une solution de NaCl on a suivi la même une procédure ci-dessus) et le chromate de potassium  $K_2CrO_4$  (jaune) comme indicateur coloré.

## V.4 La méthode de Mohr :

Nous avons essayé en premier temps d'utiliser la méthode de Mohr pour doser les ions  $Ag^+$  présents dans le mélange (sol + solution de  $AgNO_3$ ). Cette méthode de Mohr est utilisée couramment pour doser les ions halogénure tq le  $Cl^-$  ;  $Br^-$  ...etc. en utilisant le chromate de potassium comme indicateur de fin de réaction. Ce dosage consiste à faire réagir les ions chlorure avec les ions argent  $Ag^+$  en présence d'ions chromate  $CrO_4^{2-}$ . Le dosage de Mohr s'appuie sur le fait que le chlorure d'argent est beaucoup plus insoluble que le chromate d'argent.

### V.4.1 Principe :



Les ions sodium  $Na^+(aq)$  et nitrate  $NO_3^-(aq)$  sont des ions spectateurs.

Le précipité de chlorure d'argent  $AgCl (s)$  formé est blanc et noircit à la lumière.



Le précipité de chromate d'argent  $Ag_2CrO_4(s)$  formé est rouge brique.

### V.4.2 Domaine de travail

Pour doser les ions argent  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  selon la méthode de Mohr on utilise comme réactif titrant les ions chlorure  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ .

- En milieu basique ( $\text{pH} > 7,5$ ), cette méthode ne peut être utilisée, car une partie des ions  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  est consommée par une réaction parasite de précipitation qui forme  $\text{AgOH}_{(\text{s})}$ .
- En milieu acide ( $\text{pH} < 6,5$ ), le précipité de chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$  qui est un indicateur de fin de réaction est soluble : on ne peut donc plus repérer l'équivalence du dosage par apparition du précipité rouge brique. Cette méthode ne peut pas être utilisée en milieu acide avec  $\text{pH} < 6,5$ .

Par conséquent, le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la méthode de Mohr est restreint au domaine :

$$6,5 < \text{pH} < 7,5$$

Le dosage des ions  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  par les ions  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  selon la méthode de Mohr est un dosage direct. Le réactif titrant est l'ion  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  de concentration connue et le réactif titré est l'ion  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$

### V.4.3 Mise en œuvre expérimentale

Voir le Schéma ci-contre:

Soit  $C_0$  la concentration de la solution de chlorure de sodium.

À l'équivalence du dosage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, donc :

$$C_0 * C_{\text{eq}} = C_1 * V_1$$

$$C_1 = C_0 * V_{\text{eq}} / V_1 \quad \text{Équation 46}$$

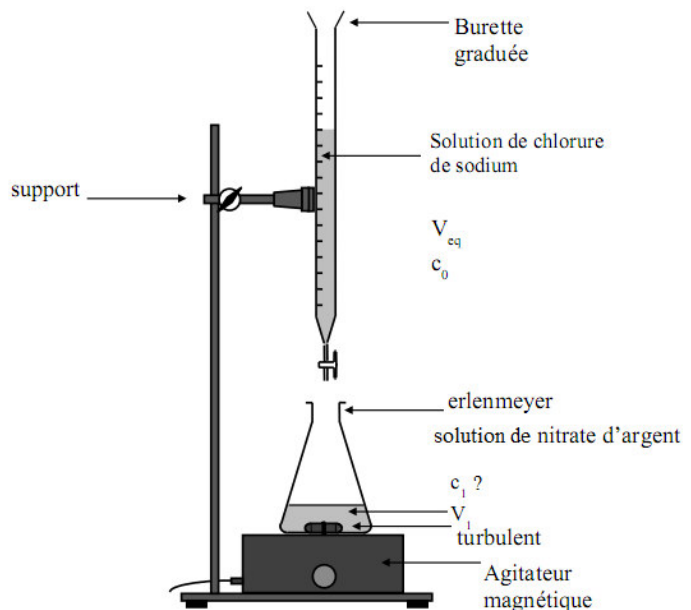


Figure 25: titrage de Mohr

### V.5 Calcul d'incertitude :

Appliquons la méthode logarithmique pour cette équation

$$C_1 = C_0 * V_{\text{eq}} / V_1 \iff \log C_1 = \log C_0 + \log V_{\text{eq}} - \log V_1 \quad \text{Équation 47}$$

Ecrivons à présent la différentielle logarithmique et développons ensuite :

$$dC_1 / C_1 = dC_0 / C_0 + dC_{\text{eq}} / C_{\text{eq}} - dV_1 / V_1 \quad \text{Équation 48}$$

Nous arrivons à l'expression de l'incertitude relative (après avoir changé le signe – en signe +) et en prenant l'incertitude absolue des nombres :

$$\frac{|dc1|}{|c1|} = \frac{|dc0|}{|c0|} + \frac{|dceq|}{|ceq|} + \frac{|dv1|}{|v1|} \quad \text{Équation 49}$$

### Essai à blanc :

Afin d'évaluer l'erreur induite par l'adsorption des flacons.

Un essai d'adsorption à blanc est effectué afin de constater si les flacons d'essais adsorbent ; si oui quel concentration. Ce teste consiste à mettre un volume de 30ml de la solution de nitrate d'argent dans un flacon d'essai vide. Et l'agité pour 48 heures par l'agitateur rotatif et mesuré la concentration de la solution.

Un deuxième essai est fait pour confirmer que l'eau distillée utilisé durant cette étude ne contient pas de l'argent.

Les essais ont données des résultants négatifs. Confirmant les hypothèses.

## V.6 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<sub>0</sub>.

Cette méthode est basée sur la variation de concentration de l'espèce étudiée avant et après l'adsorption. La concentration initiale C<sub>0</sub> du soluté est connue lors de la préparation de la solution. La concentration finale C<sub>e</sub> à l'équilibre sera déterminée par dosage de la solution surnageante, après adsorption ; soit :

C<sub>0</sub> : concentration initiale de soluté (mg. L<sup>-1</sup>)

C<sub>e</sub> : concentration du soluté après adsorption et à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>)

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:

$$q_{ads} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)} = ((C_0 - C_e) / m) (1000. V) \quad \text{Équation 50}$$

Les isothermes d'adsorption sont représentées par les courbes :

$$q_{ads} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)} = f(C_e) \quad \text{Équation 51}$$

Pour les essais d'adsorption nous avons adopté les paramètres suivants :

- Le temps de retournement (agitation rotative) de 48h afin d'assurer qu'on a abouti l'équilibre c.-à-d. que notre partie solide ne pourra plus adsorber la solution de  $\text{AgNO}_3$  ;
- Une vitesse de retournement de 14 tr/min.
- Un rapport solide/liquide (S/L) de 1/10 qui est le rapport optimum selon Young pour les essais d'adsorption (C. Blanchard, 2000) donc nous avons choisis 3g de sol dans 30ml de solution d' $\text{AgNO}_3$
- Une concentration de 350mg/l d' $\text{AgNO}_3$
- Un pH entre 7 et 8 pour les deux horizons de sol ENP H1 et H2.
- Une solution de 1g/l de NaCl pour le dosage de Mohr.
- Une solution de 0.5g/l de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .
- Une température de  $19 \pm 2^\circ\text{C}$ .
- Une vitesse de centrifugation de 11030tr/min.

## V.7 Etude de la cinétique d'adsorption de l'argent sur le sol :

Le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané.

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de l'argent nous avons opté les paramètres décrits précédemment ; nous avons contaminé 11 échantillons de chaque horizon d'une masse de 3g par une solution de 350mg/l de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  d'un volume de 30ml dans des flacons, nous avons les introduits dans l'agitateur de retournement pour des temps différentes allant de 1min, 5min, 30min ; 1h...48h. Ensuite on les met directement dans la centrifugeuse pour 40min jusqu'à que la solution de mélange serait transparente pour qu'on puisse la filtrer facilement et doser par le NaCl avec la méthode de Mohr.

Le PH de mélange (sol + solution) de  $\text{AgNO}_3$  était de :

- ✓ Pour ENP H1 le pH était de 7.76 à une température de  $17.8^\circ\text{C}$
- ✓ Pour ENP H2 le pH était de 7.95 à une température de  $18.8^\circ\text{C}$

Les résultats pour les deux horizons sont présentés dans les figures ci-dessous :

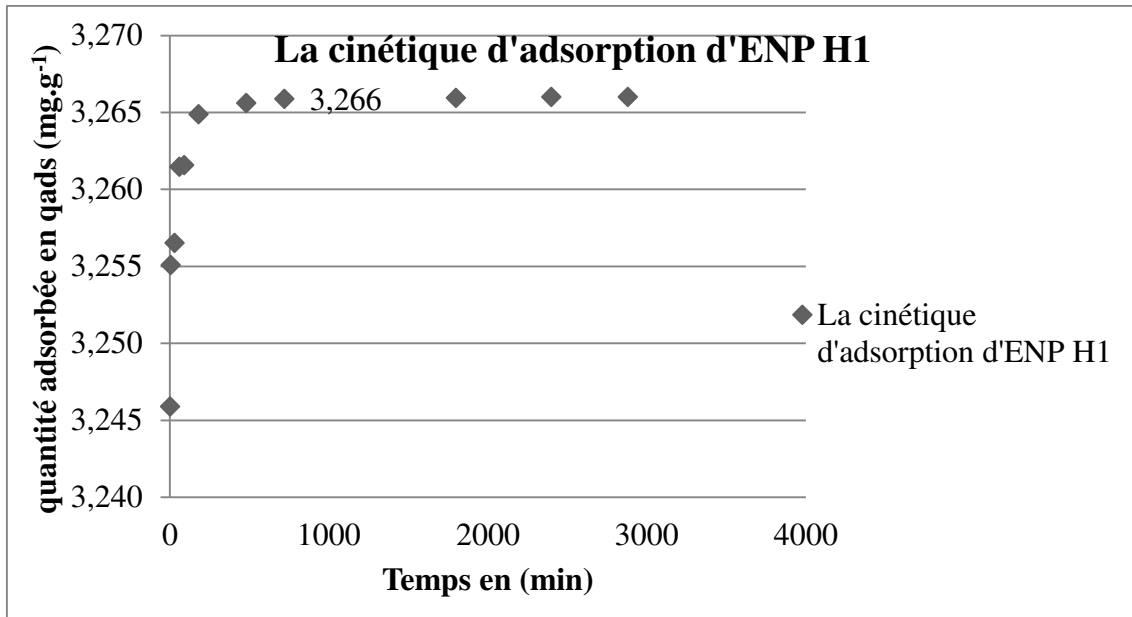


Figure 26: La cinétique d'adsorption d'ENP H1

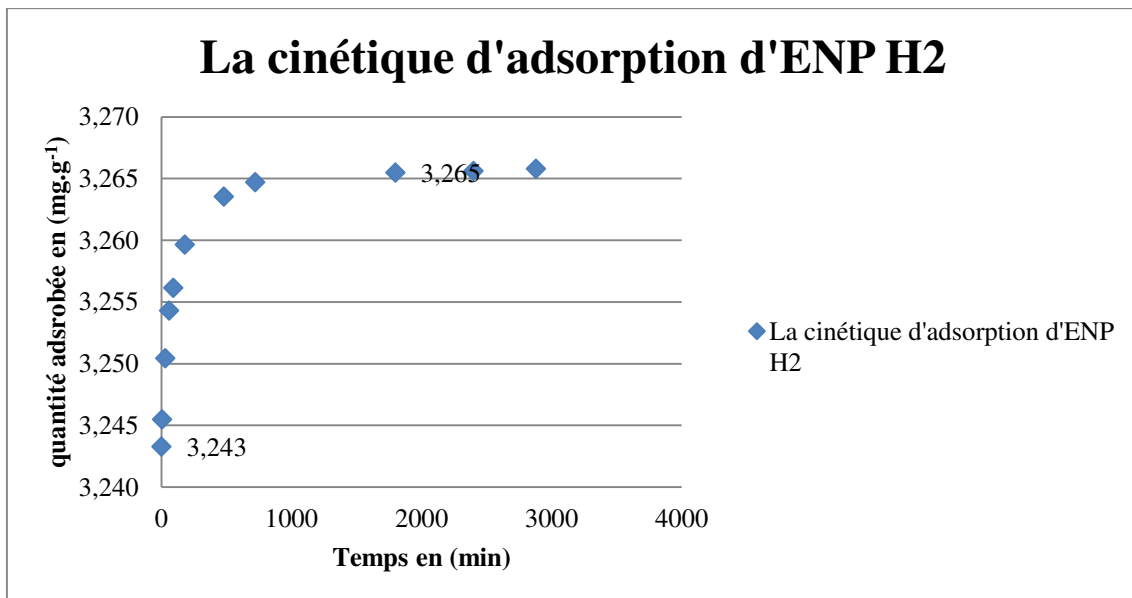


Figure 27: La cinétique d'adsorption d'ENP H2

**Commentaire :** on observe une adsorption importante après une minute 92.71% d'argent pour ENP H1 et 92.66% pour ENP H2.

Cette cinétique rapide peut être le fait de la composition et la structure du sol qui est argileux. Cette cinétique nous renseigne sur la sorption qu'elle s'agit des réactions d'échanges ioniques qui peuvent être instantanées ; il s'agit aussi d'une précipitation instantanée.

Les teneurs moyennes de saturation sont respectivement de 3.267 mg.g<sup>-1</sup> et de 3.66 mg.g<sup>-1</sup> pour ENP H1 ; ENP H2 respectivement

**Le taux d'adsorption (Ad) :**

$$Ad = \frac{C_{eq}}{C_i} * 100\% \quad \text{Équation 52}$$

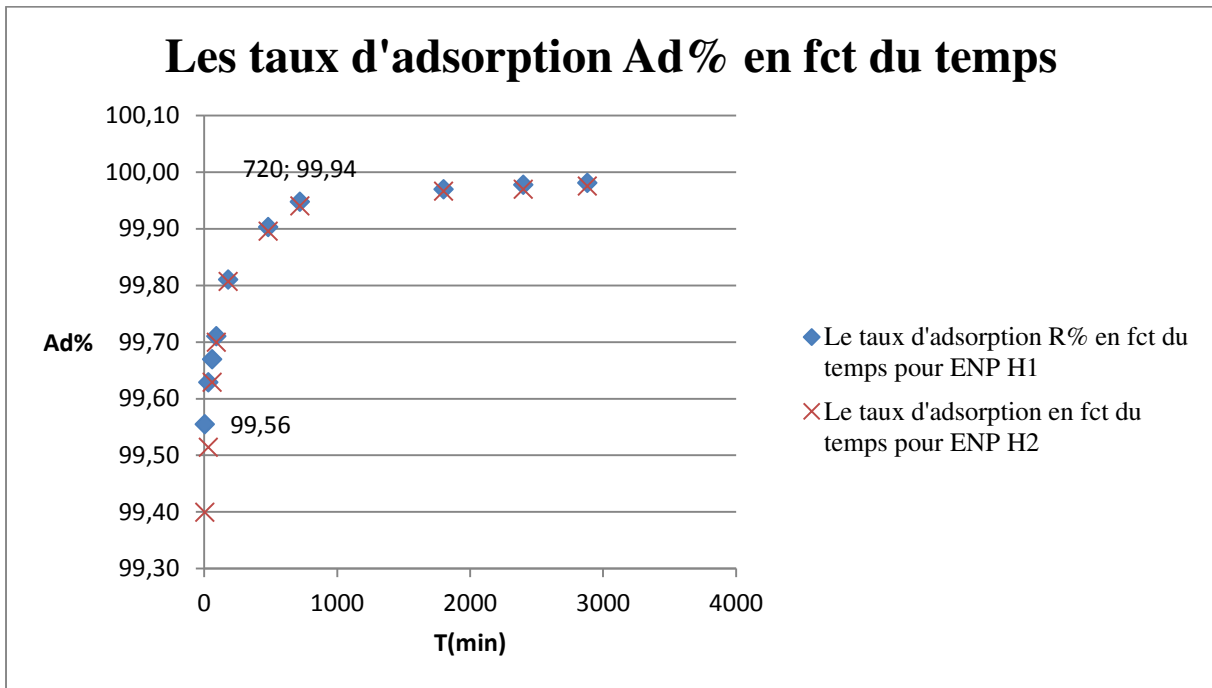


Figure 28: Le taux d'adsorption Ad Ce/Ci fonction du temps pour les deux horizons

**Interprétation :**

On remarque qu'un taux d'argent de 99.56% pour ENP H1 et 99.4% pour ENP H2 a été adsorbé dans les 5 cinq premières minutes. À 720min (12h) il n'y a plus d'adsorption : la presque totalité est adsorbées pendant les 5 premières minutes, ceci pourra être dû à la CEC du sol ENP en tenant compte la compétitivité d'ion Ag<sup>+</sup> ainsi que le pH du sol qui est légèrement basique donc privilège la rétention des métaux et défavorisent leur transfert vers les couches profondes du sol.

## Conclusion :

- ✓ La cinétique d'adsorption était spontanée pour les deux horizons de sols : plus de 92% d'argent était adsorbée après une minute cela veut dire que le temps d'équilibre est inférieur à 5min
- ✓ Les teneurs moyennes de saturation sont respectivement de 3.267 mg.g<sup>-1</sup> pour ENP H1 et de 3.66 mg.g<sup>-1</sup> pour ENP H2. Cela explique l'influence de la composition du sol et notamment la matière organique sur la mobilité voir qu'ENP H1 a une teneur plus grande que celle d'ENP H2. Par conséquent, ce sol va adsorber le plus.
- ✓ Selon ces résultats on peut dire que les réactions durant les premières secondes étaient de type physisorption car la cinétique était rapide pour les deux horizons donc réversible, adsorption non spécifique car elle est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électroneutralité.
- ✓ La rapidité et la réversibilité montre que le type de complexe de surface formé est de sphère externe
- ✓ La compétitivité d'ion Ag<sup>+</sup> ainsi que le pH du sol qui est légèrement basique privilège à la rétention des métaux et défavorise leur transfert vers les couches profondes du sol compte tenu de la composition et de la texture de notre sol qui est principalement argileuse. Ceci serait dû à la disponibilité des sites de surface. Les sites planaires de la kaolinite permettent une adsorption rapide de certains éléments métalliques notamment l'argent.
- ✓ Les échanges ioniques impliquent des forces attractives électrostatiques : ce sont des réactions réversibles et stœchiométriques (Sparks et al, 1999). Ces échanges peuvent être instantanés ; donc ces résultats montrent aussi qu'il y a une précipitation instantanée.

## V.8 Isothermes d'adsorption d'argent par les sols étudiés :

### 4. Protocole expérimental :

Pour obtenir les isothermes d'adsorption de l'argent sur le sol, les essais d'adsorption ont été réalisés avec des concentrations en argent variant de 100 à 500 mg/l pour les deux horizons de sol ENP (H1, H2), et ceci afin de déterminer leurs capacité de rétention en cas de contamination par ce métal.

### Résultats :

Afin de voir l'effet de la concentration initiale sur la quantité adsorbée et sur le taux d'adsorption de l'argent sur le sol ENP nous avons tracé les courbes de la quantité adsorbée (Qads) ainsi que le pourcentage d'élimination R en fonction de la concentration initiale Ci pour les deux horizons en utilisant les deux procédés (la méthode de Mohr et la SAA).

**Le pourcentage d'élimination (Re) et d'adsorption R% pour les deux horizons de sol :**

$$Re\% = \frac{(C_i - C_{eq})}{C_i} * 100\% \quad ; \quad R\% = \frac{C_e}{C_i} * 100 \quad \text{Équation 53}$$

#### V.8.1.1 Méthode de Mohr

##### Pour ENP H1 :

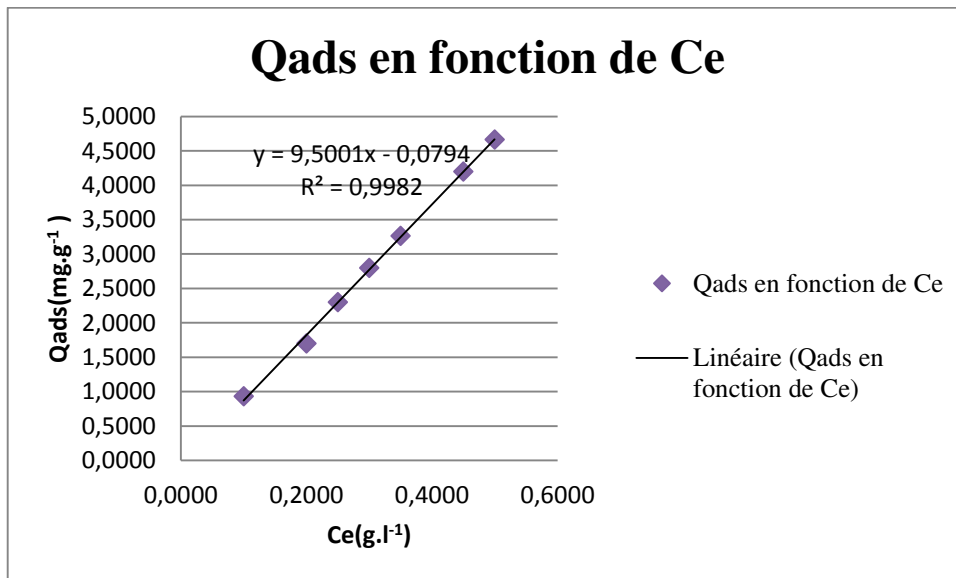


Figure 29: ENP H1 Isotherme d'adsorption de Qads (mg.g<sup>-1</sup>) Cm (g.l<sup>-1</sup>) par la méthode de Mohr.

Avec C<sub>0</sub> [100 ; 200 ; 250 ; 300 ; 350 ; 450 ; 500 (g.l<sup>-1</sup>)]

**Commentaire :** la figure 19 montre clairement pour ENP H1 que la quantité adsorbée d'argent en fonction de la concentration d'équilibre est linéaire :

**Dont l'équation :**  $y = 9,5001x - 0,0794$  Équation 54

Le coefficient de détermination sur le graphique:  $R^2 = 0,9982$



Pour ENP H2 :

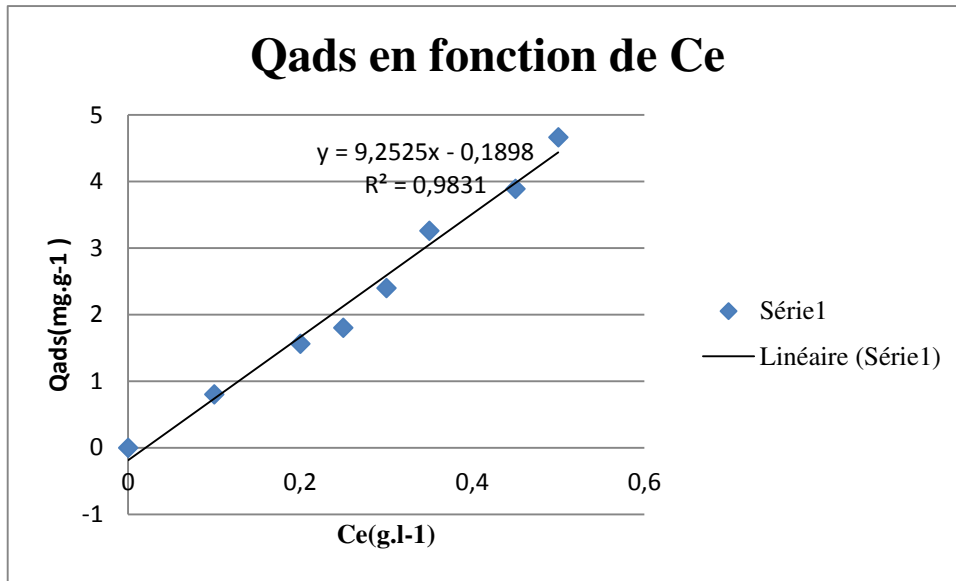


Figure 30: ENP H2 Isotherme d'adsorption de Qads (mg.g<sup>-1</sup>) Cm (g.l<sup>-1</sup>) par la méthode de Mohr.

Avec C<sub>0</sub> [100 ; 200 ; 250 ;300 ;350 ;400 ;450 ;500 (g.l<sup>-1</sup>)]

Commentaire :

La figure 20 montre clairement pour ENP H2 que la quantité adsorbée d'argent en fonction de la concentration d'équilibre est linéaire. Dont l'équation est :

$$y = 9,2525x - 0,1898 \quad \text{Équation 55}$$

$$R^2 = 0,9831$$

Le taux d'élimination pour ENP H1 :

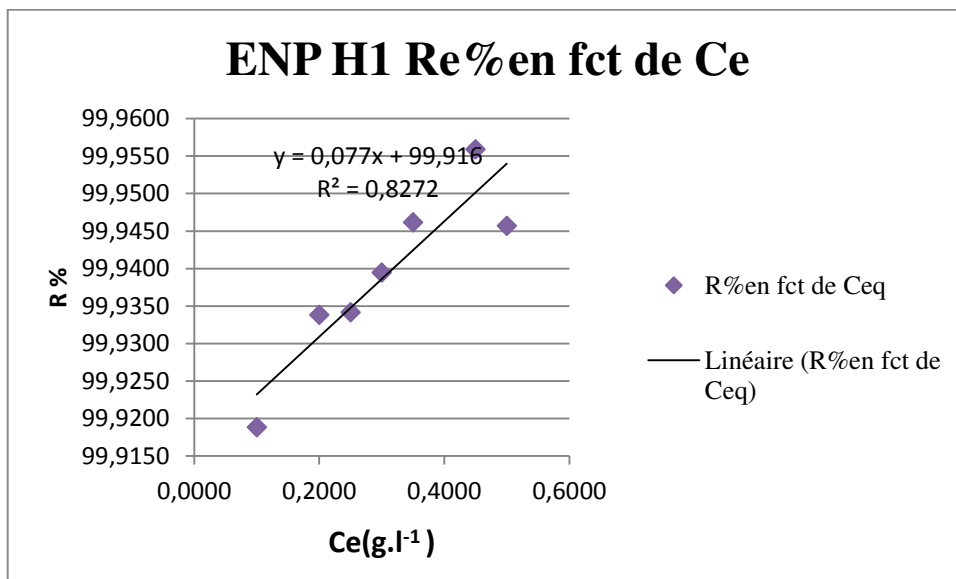


Figure 31: Le taux d'élimination pour ENP H1 (Méthode de Mohr)

Le taux d'élimination pour ENP H2 :

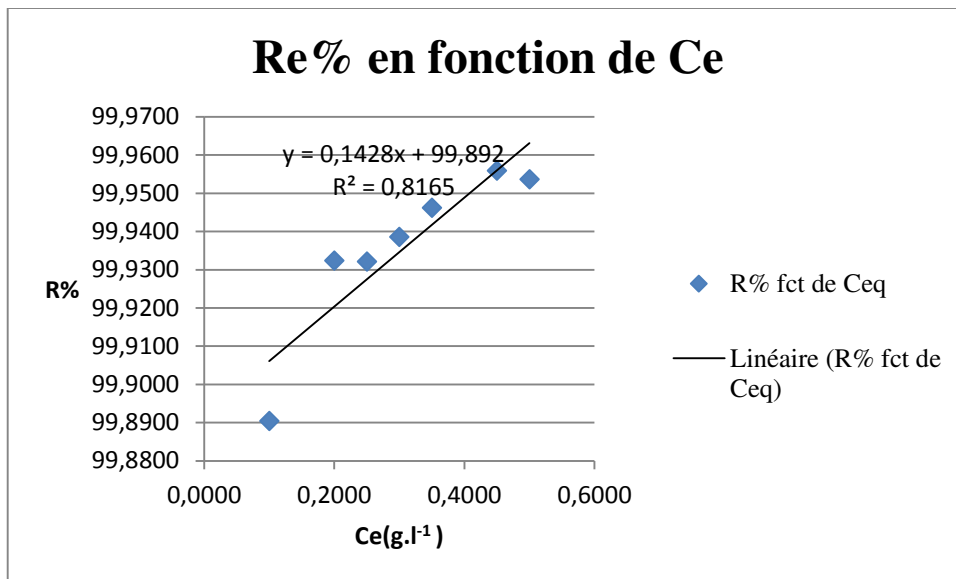


Figure 32: Le taux d'élimination pour ENP H2 (Méthode de Mohr)

### Commentaires :

Le taux d'élimination est proportionnel avec la concentration d'équilibre pour les deux horizons du sol H1 et H2. Les taux d'adsorption varient généralement entre 99.89% et 99.96% pour les 2 horizons.

### Interprétation :

Les deux sols ENP H1 et ENP H2 ont une partition constante entre la quantité adsorbée et la concentration d'équilibre (Figure 21 ; Figure 22 respectivement). Cette partition peut être dû au fait que le sol ENP est pauvre du point du vue minéral.

On remarque qu'on peut les classer dans la classe C selon la classification de Giles des isothermes d'adsorption figure 5.

### V.8.1.2 Méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (SAA)

Nous avons choisi 03 concentrations initiales  $C_i$  (200 ; 350 ; 450 (g.l<sup>-1</sup>))

#### ENP H1 :

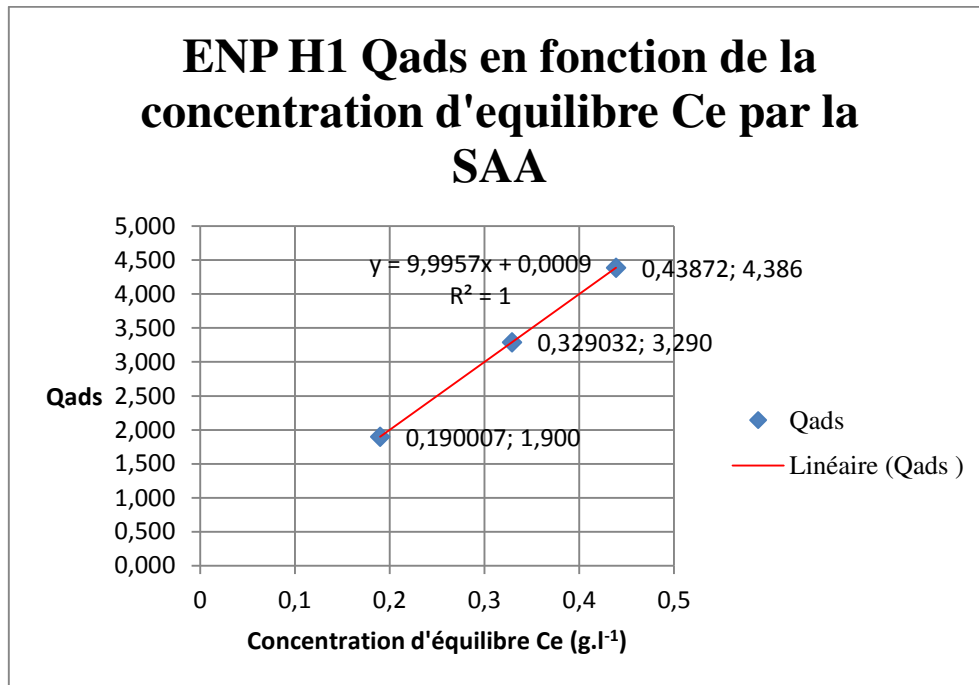


Figure 33: Qads en fonction de la concentration d'équilibre d'AgNO<sub>3</sub> en utilisant le SAA

#### ENP H2 :

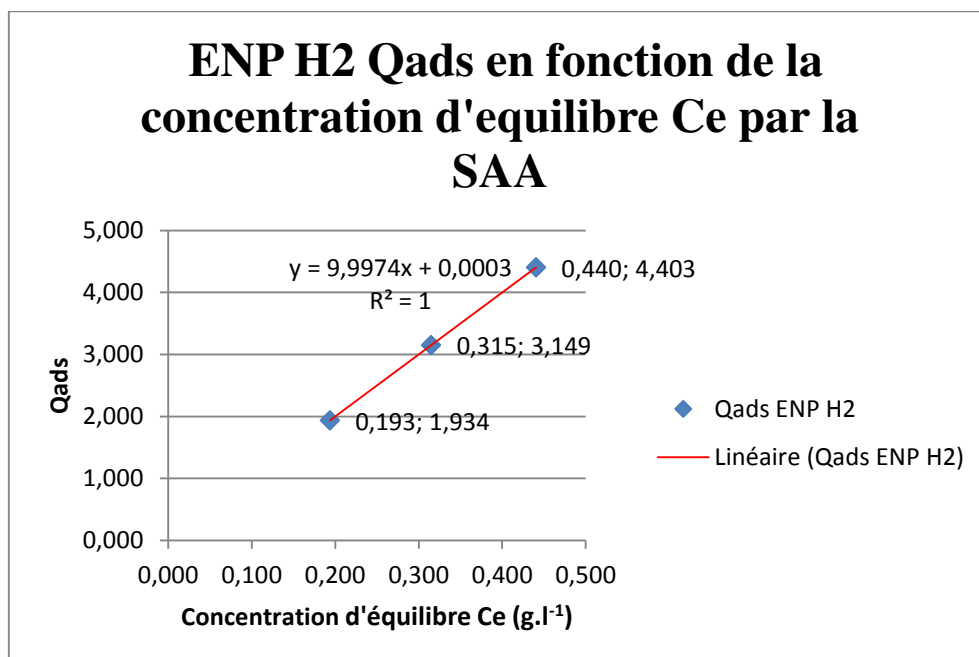


Figure 34: Qads en fonction de la concentration d'équilibre d'AgNO<sub>3</sub> en utilisant le SAA

## V.9 Le taux d'adsorption :

Le taux d'adsorption pour ENP H1 :

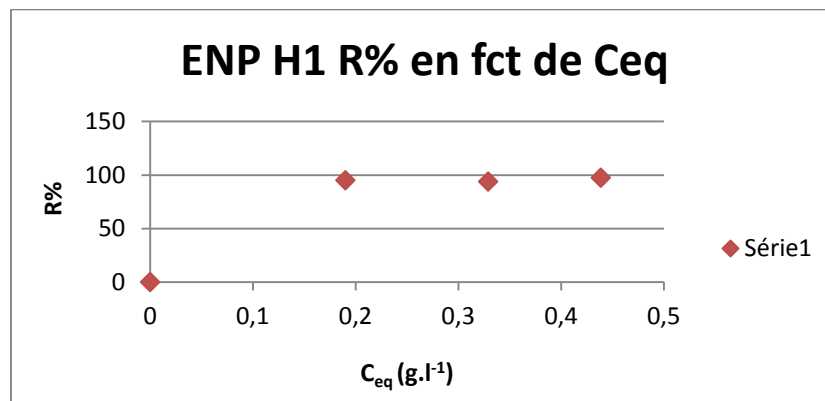


Figure 35: Le taux d'adsorption R% en fonction de la concentration d'équilibre  $C_e$  pour ENP H1

Le taux d'adsorption pour ENP H2 :

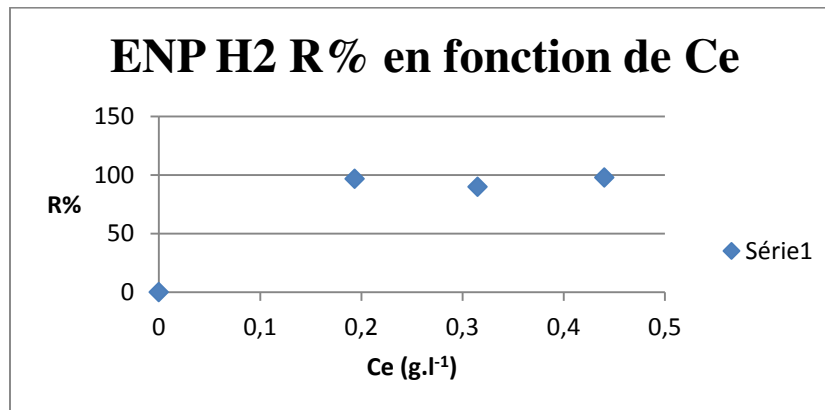


Figure 36: Le taux d'adsorption R% en fonction de  $C_e$  pour ENP H2

### Interprétation :

D'après les figures (23 ; 24) on remarque bien que la relation entre la quantité d'argent adsorbée par les deux horizons et sa concentration initiale est une relation parfaitement linéaire dont les courbes des tendances ont des coefficients de détermination  $R^2 = 1$ . Ces courbes se passent par tous les points et ont comme équations : Qads en f( $C_i$ )

**Pour ENP H1 :  $y = 9,9957x + 0,0009$       Équation 56**

**Pour ENP H2 :  $y = 9,9974x + 0,0003$       Équation 57**

On remarque que le taux d'adsorption est peu variable ; il est entre 95 et 98%

## V.10 L'effet de la concentration initiale d'AgNO<sub>3</sub> sur l'adsorption :

Afin de déduire l'effet de la concentration initiale de l'argent sur l'adsorption de deux horizons de sol, nous avons tracé les courbes de la quantité d'argent adsorbée en fonction de sa concentration initiale à partir des résultats des deux méthodes de dosage qu'on a utilisé.

### V.10.1 L'effet de la concentration initiale d'AgNO<sub>3</sub> sur l'adsorption par la méthode de Mohr :

Pour ENP H1 :

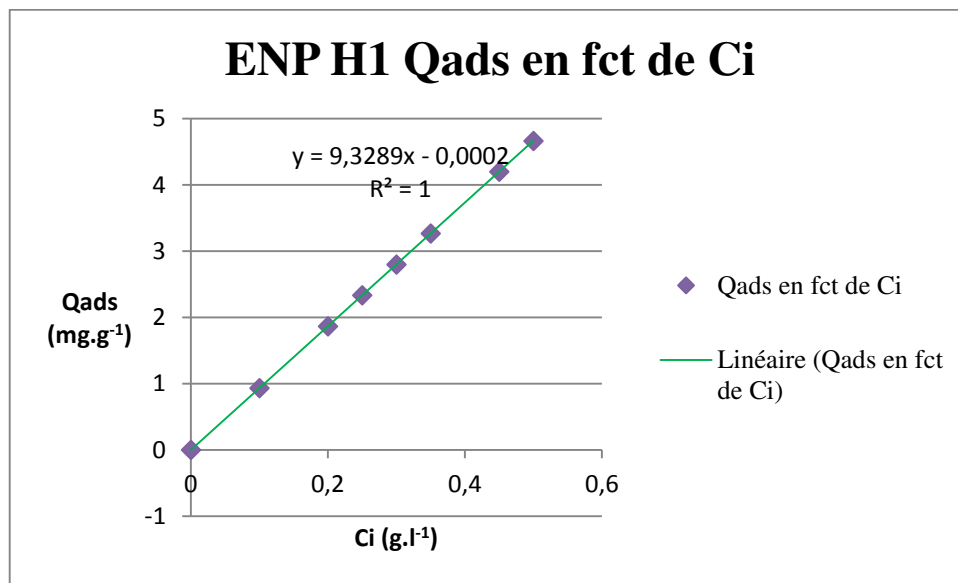


Figure 37: ENP H1 l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption par la méthode de Mohr

Pour ENP H2 :

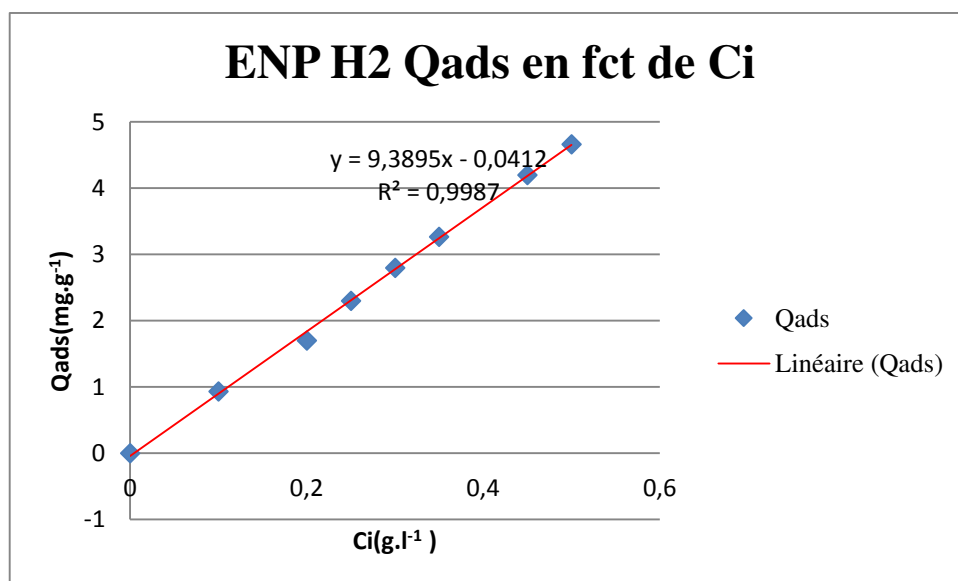


Figure 38: ENP H2 l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption par la méthode de Mohr

## Interprétation :

On voit bien que la relation est linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration initiale d'AgNO<sub>3</sub>. Cela peut être dû au taux de saturation du sol ENP qui est faible et qui va donc privilégier la sorption de l'argent sur les deux horizons. Aussi, la grande compétitivité de l'ion Ag<sup>+</sup> peut jouer un grand rôle.

### V.10.2 L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption par la SAA :

Les résultats : Voir l'annexe 4

Interprétation : les résultats du SAA montre qu'il y a une relation linéaire entre la quantité adsorbée de l'argent et sa concentration initiale.

### Conclusion :

L'adsorption est proportionnelle aux concentrations initiales pour les deux horizons de sol ENP cela dû à la désaturation du sol ENP.

Cette méthode donne renforce les résultats obtenu par la méthode de Mohr.

## V.11 Modèle d'adsorption :

### V.11.1 Le Modèle de Langmuir par la SAA :

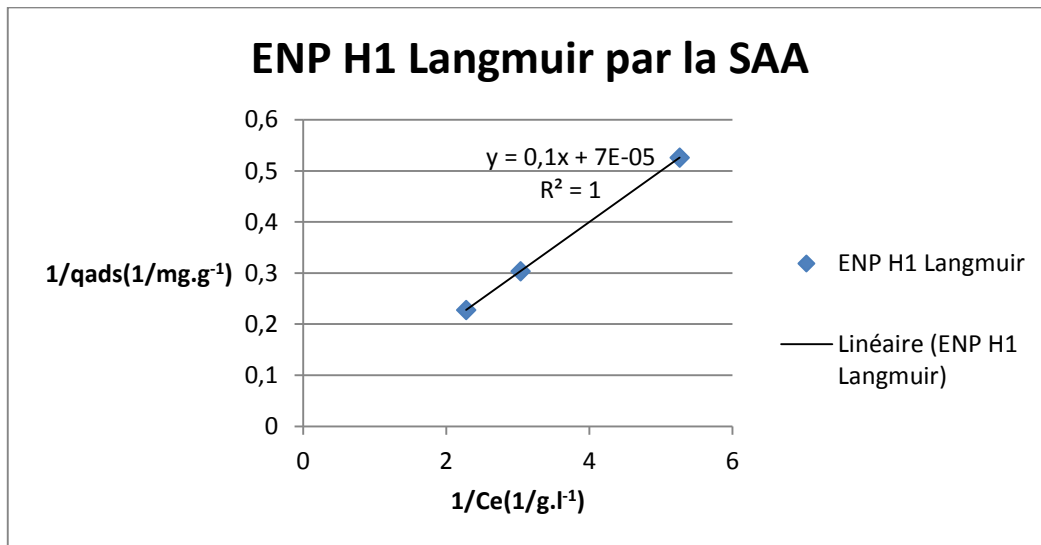


Figure 39: ENP H1; Modèle de Langmuir par le SAA

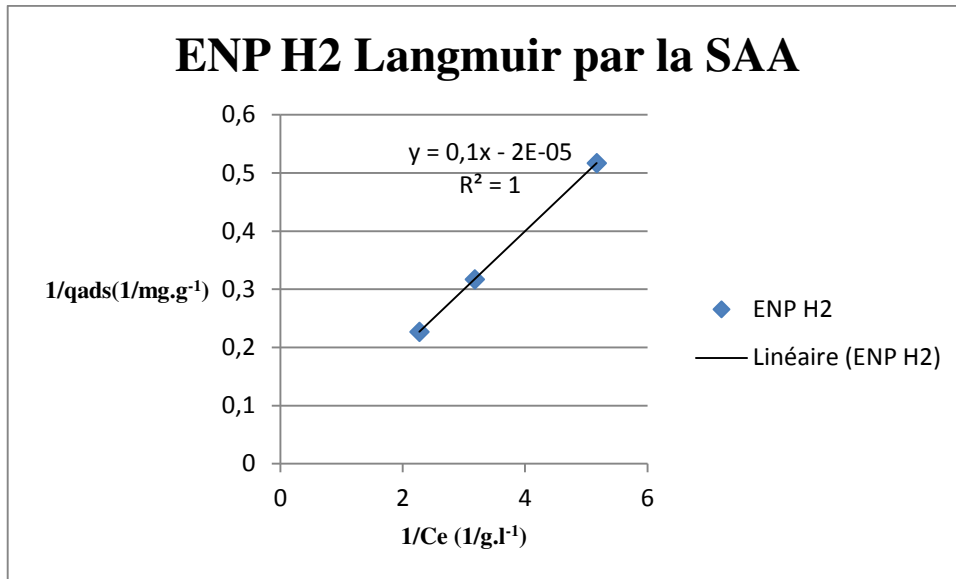


Figure 40: ENP H2; Modèle de Langmuir par le SAA

### V.11.2 Le Modèle de Langmuir par la méthode de mohr :

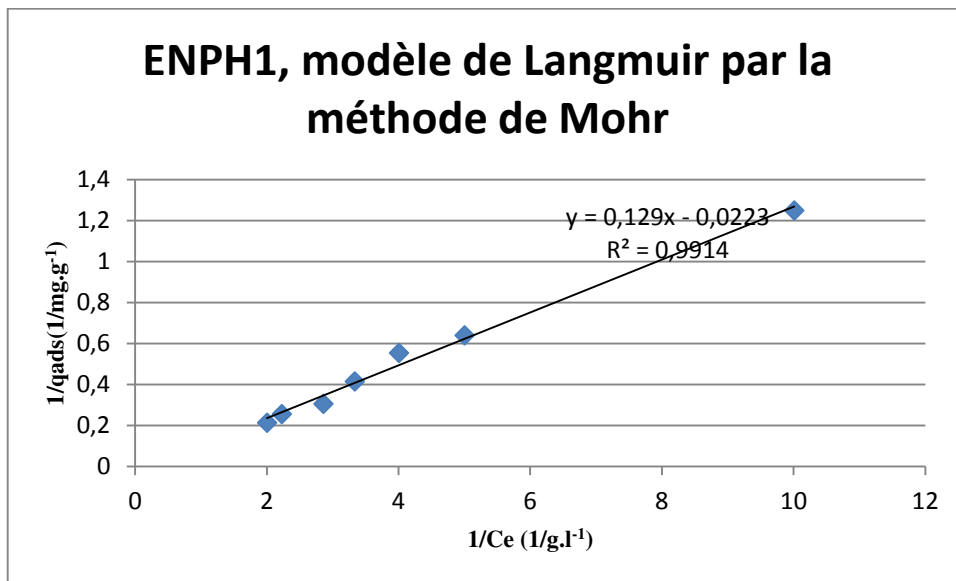


Figure 41: ENP H1; Modèle de langmuir par la méthode de mohr

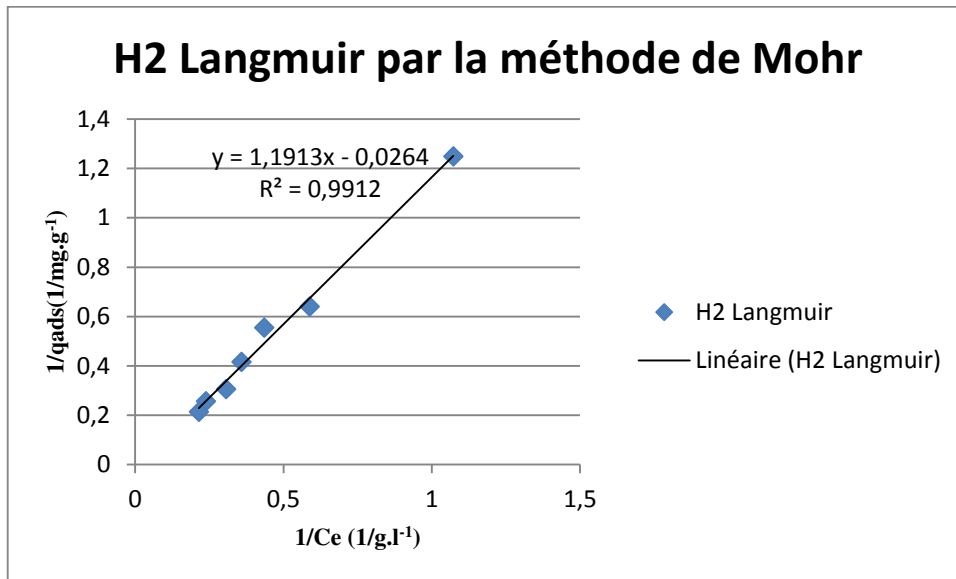


Figure 42: ENP H2; modèle de Langmuir; par la méthode de Mohr

### Interprétation :

Nous avons remarqué d'après les graphes des isothermes d'adsorption figures (31 ; 32) que la méthode de Mohr peut donner des résultats satisfaisants.

On remarque bien que les deux isothermes donnent des résultats précis

### V.12 Le modèle de Freundlich : modèle linéaire

#### V.12.1 Le Modèle de Freundlich par la SAA :

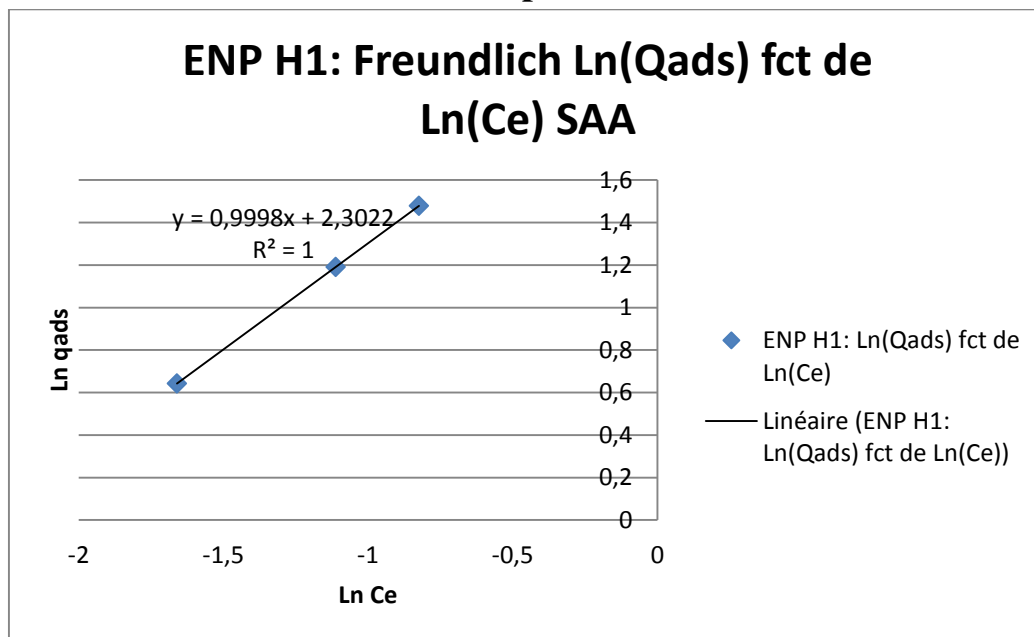


Figure 43: ENP H1: Freundlich Ln(Qads) fct de Ln(Ce) SAA



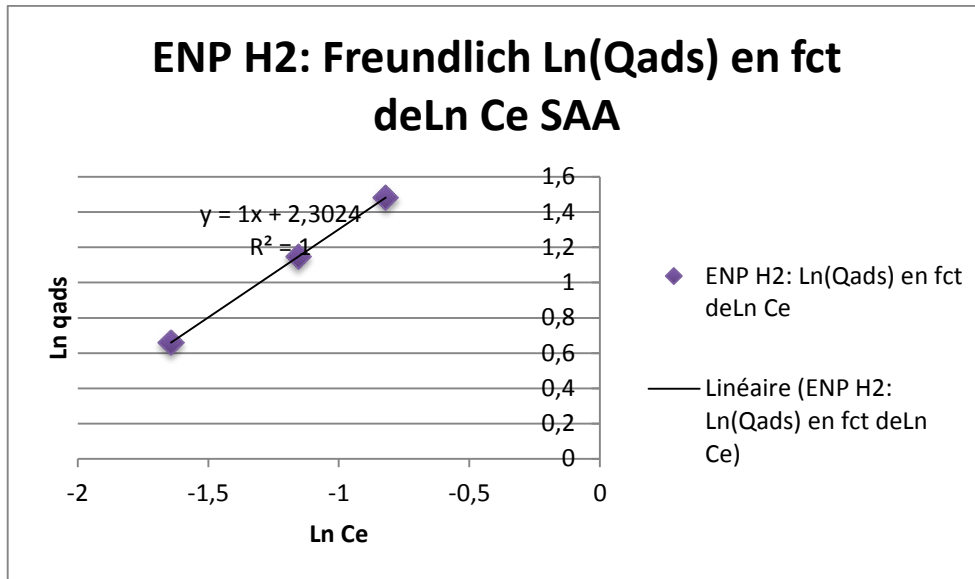


Figure 44: ENP H2: Freundlich Ln(Qads) en fonction de Ln (Ce) SAA

## V.12.2 Le Modèle de Freundlich par la méthode de mohr :

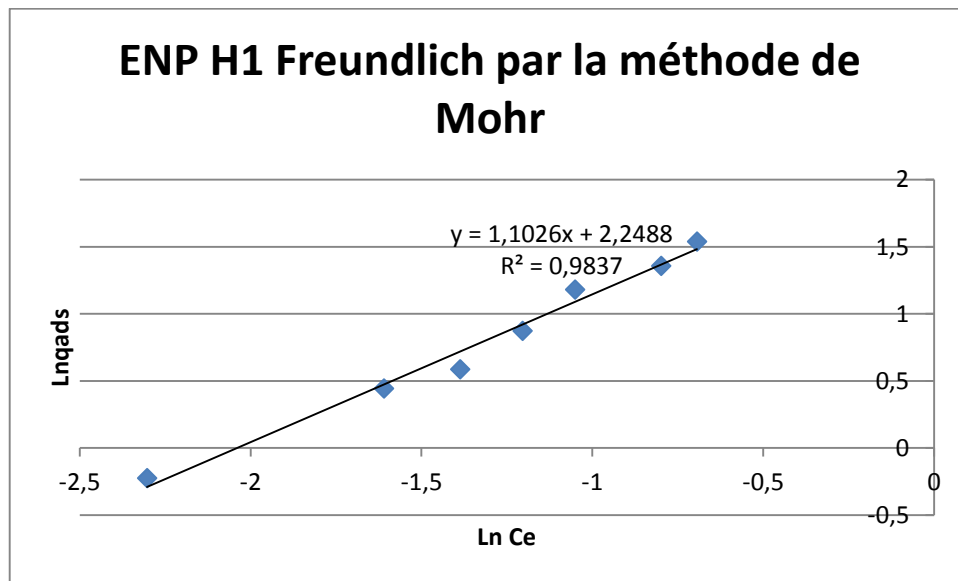


Figure 45 : ENP H1, modèle de Freundlich par la méthode de Mohr

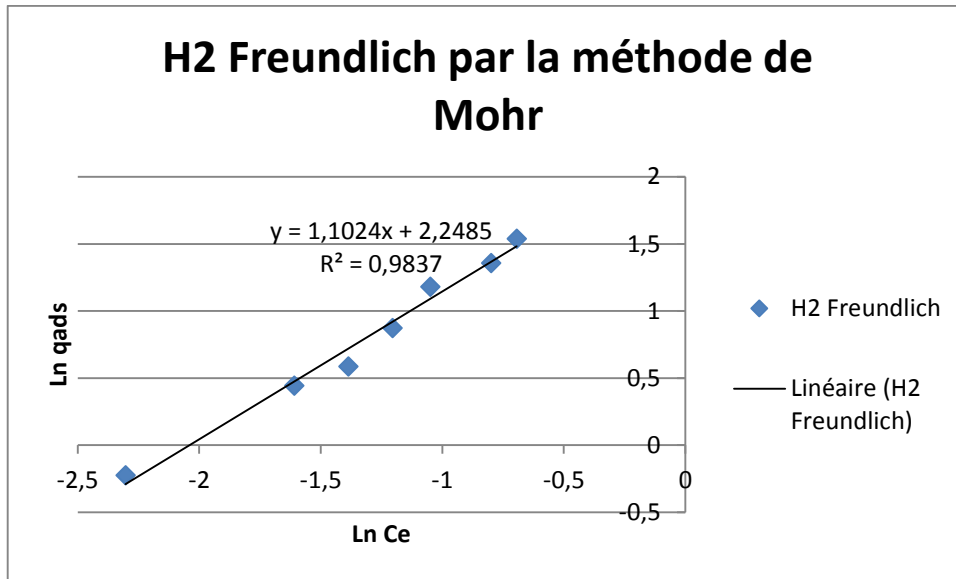


Figure 46: ENP H2, modèle de Freundlich par la méthode de Mohr

Voir les équations linéaires de Langmuir et de Freundlich chapitre 2 Eq 13 et Eq 15

Tableau 13: Résultats des modèles d'adsorption Langmuir et Freundlich

	Horizons	SAA		
Langmuir	ENP H1	$y = 0,1x + 7E-05$	qm(mg.g <sup>-1</sup> )	0,45
		$R^2 = 1$	b	2,2336
	ENP H2	$y = 0,1x - 2E-05$	qm(mg.g <sup>-1</sup> )	0,56022409
		$R^2 = 1$	b	0,1932084
Fraundlich	ENP H1	$y = 0,9998x + 2,3022$	Kf	9,99614981
		$R^2 = 1$	n	1,00020004
	ENP H2	$y = 1x + 2,3024$	Kf	9,99814924
		$R^2 = 1$	n	1
	Horizons	la Méthode de Mohr		
Langmuir	ENP H1	$y = 0,129x - 0,0223$	qm(mg.g <sup>-1</sup> )	0,44843049
		$R^2 = 0,9914$	b	1,72868217
	ENP H2	$y = 0,129x - 0,0221$	qm (mg.g <sup>-1</sup> )	0,45248869
		$R^2 = 0,9914$	b	1,71317829
Fraundlich	ENP H1	$y = 1,1026x + 2,2488$	Kf	9,33340593
		$R^2 = 0,9837$	n	1,1026
	ENP H2	$y = 1,1026x + 2,2488$	Kf	9,4735149
		$R^2 = 0,9837$	n	1,1024

**Interprétation :**

D'après les résultats qu'on a dans le tableau précédant on peut dire que :

- ✓ Avec la SAA le coefficient de détermination est égal à 1 pour les deux horizons et selon les deux modèles donc le sol ENP s'adapte avec les deux modèles d'adsorption celui de Langmuir et de Freundlich
- ✓ la méthode de Mohr nous renseigne que le modèle de Langmuir est le meilleur pour notre sol car les courbes linéaires de Langmuir pour les deux horizons donnent des coefficients de détermination plus grands que ceux-ci de Freundlich

### V.13 Comparaison entre la méthode de Mohr et la méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour le dosage de l'argent :

Pour les modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich les deux méthodes donnent des résultats semblables.

Pour les courbes d'adsorption, malgré que la méthode de Mohr est une méthode chimique pleine d'erreurs et d'incertitudes, elle nous a donnée des résultats parfaits et proches à ceux-ci obtenus par l'étalonnage de la SAA.

#### V.13.1 L'effet de la masse de soluté sur l'adsorption :

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

Pour le sol ENP H1 :

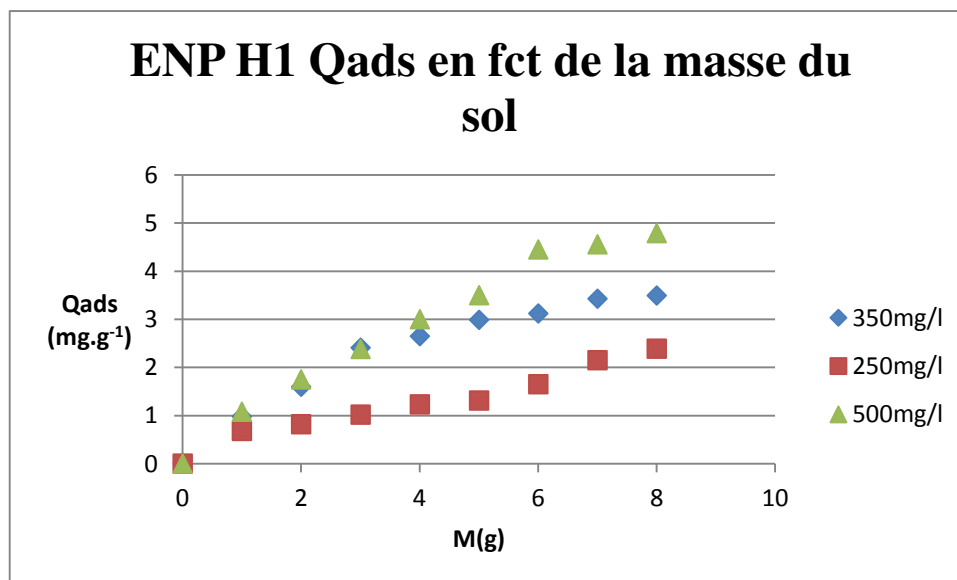


Figure 47: ENP H1 Qads en fonction de la masse du sol M(g) ; Ci=0.3g/l ; t=48h ; T=20°C

Pour ENP H2 :

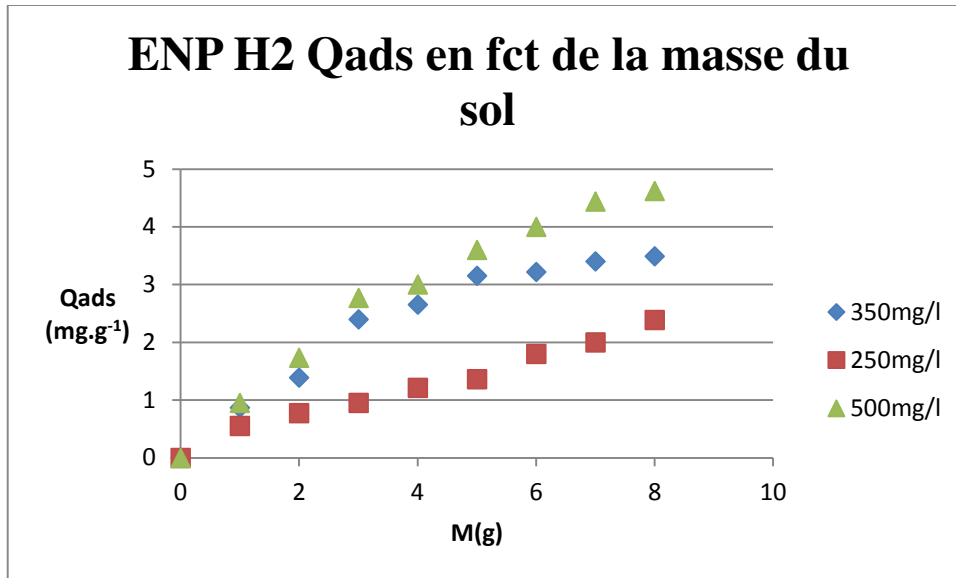


Figure 48: ENP H2 Qads en fonction de la masse du sol M(g) ; Ci=0.3g/l ;t=48h ;T=20°C

Interprétation des résultats :

Nous remarquons d'après les deux figures 37 ; 38 qu'il n'y a pratiquement pas une grande influence de la masse du sol sur l'adsorption d'argent pour les deux horizons du sol ceci peut être expliqué par la capacité d'adsorption des deux horizons puisque c'est un sol de faible saturation. Cela peut être aussi dû à leur grande porosité et leur texture argileuse qui offre une grande surface spécifique ce qui favorise la rétention des métaux et donc de l'argent.

### V.13.2 L'effet du pH :

La variation du pH est le facteur dont l'action sur la mobilité de l'argent est la plus déterminante. La spéciation aqueuse de l'argent change avec le pH et cela influence la fixation sur la phase solide, d'où l'importance de suivre l'influence de ce paramètre sur les essais d'adsorption. Comme précédemment, pour l'étude des isothermes d'adsorption, nous avons fixé les paramètres volume(30ml), température, rapport solide/liquide(1/10), quantité de sol(3g) ; on a choisi des concentrations de (200, 350, 450 mg/l) et cela en faisant varier le pH de 1 (par ajout d'acide nitrique pour simuler un milieu acide), à un pH d'environ 7 ( sans aucun ajout d'acide), et enfin à un pH égal à 12 (par ajout de l'hydroxyde de sodium NaOH, pour simuler un milieu basique).

Pour ENP H1 :

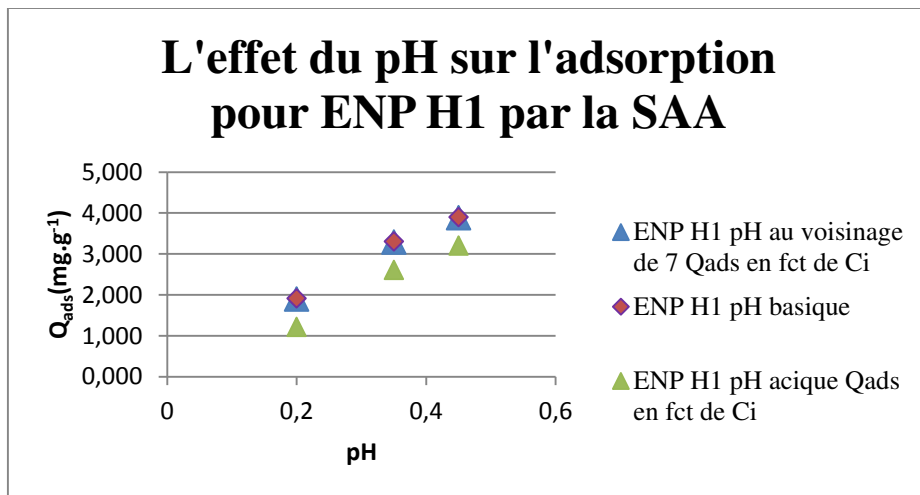


Figure 49: ENP H1 L'effet du pH sur l'adsorption

Pour ENP H2 :

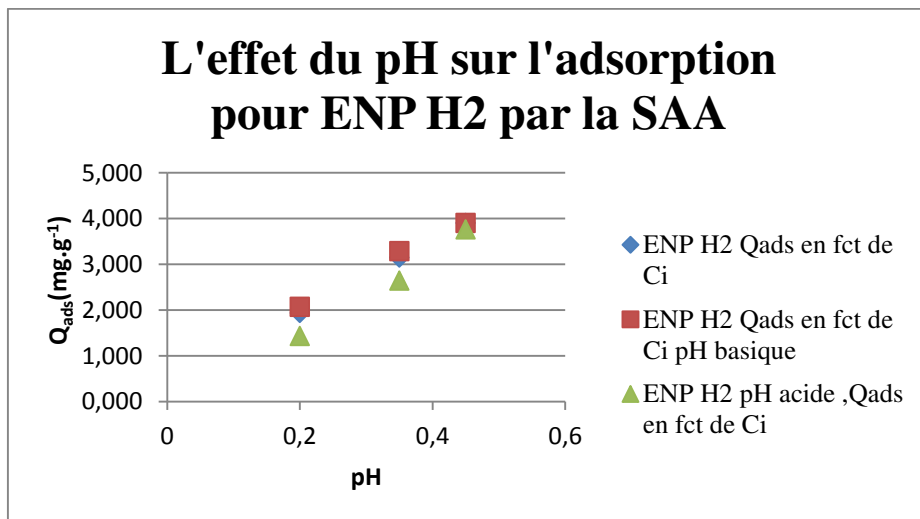


Figure 50: L'effet du pH sur l'adsorption pour ENP H2 par le SAA

**Interprétation :**

Les figures ci-dessus montrent bien que l'adsorption est proportionnelle au pH ; le milieu basique favorise l'adsorption tandis que le milieu acide favorise la désorption et le transport ;

**Conclusion :**

Le pH est un des paramètres clés du comportement des métaux. Il influe sur la partition entre phases dissoute et particulaire et sur tous les paramètres qui en dépendent, c'est-à-dire la mobilité, la réactivité, la biodisponibilité, la bioaccumulation et la toxicité. De manière générale, l'augmentation du pH entraîne la formation de composés insolubles, et augmente la CEC du milieu. Au contraire, une diminution de pH entraîne la mise en solution des sels métalliques, la dissolution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions.

Pour les cations, notamment l'argent, la sorption est plus importante à pH élevé et diminue quand le pH diminue (Dzombak and Morel, 1990). En milieu aqueux, les surfaces des oxydes s'hydratent et conduisent à la formation de sites de surface OH amphotères (pouvant subir des protonations et déprotonations). A pH acide, les H<sup>+</sup> se trouvent en grande quantité, il y a compétition diminuant ainsi leur adsorption. A contrario, pour les anions, les H<sup>+</sup> vont se fixer sur les sites de surface, créant des charges positives à la surface entraînant ainsi l'augmentation de leur sorption. A pH basique, les H<sup>+</sup> sont en petites quantités : les cations se fixent sur les sites de surface OH<sup>-</sup>, il y a augmentation de l'adsorption des cations et diminution de l'adsorption des anions car il y a moins de charges positives de surface (Blanchard, 2000; Dzombak and Morel, 1990; Lions, 2004; Young and Harvey, 1992).

### V.13.3 L'effet de la présence du plomb et de Zinc sur l'adsorption de l'argent :

Pour cela nous avons contaminé les deux horizons par l'argent, le plomb et le zinc à des concentrations égales.

Pour l'horizon ENP H1 :

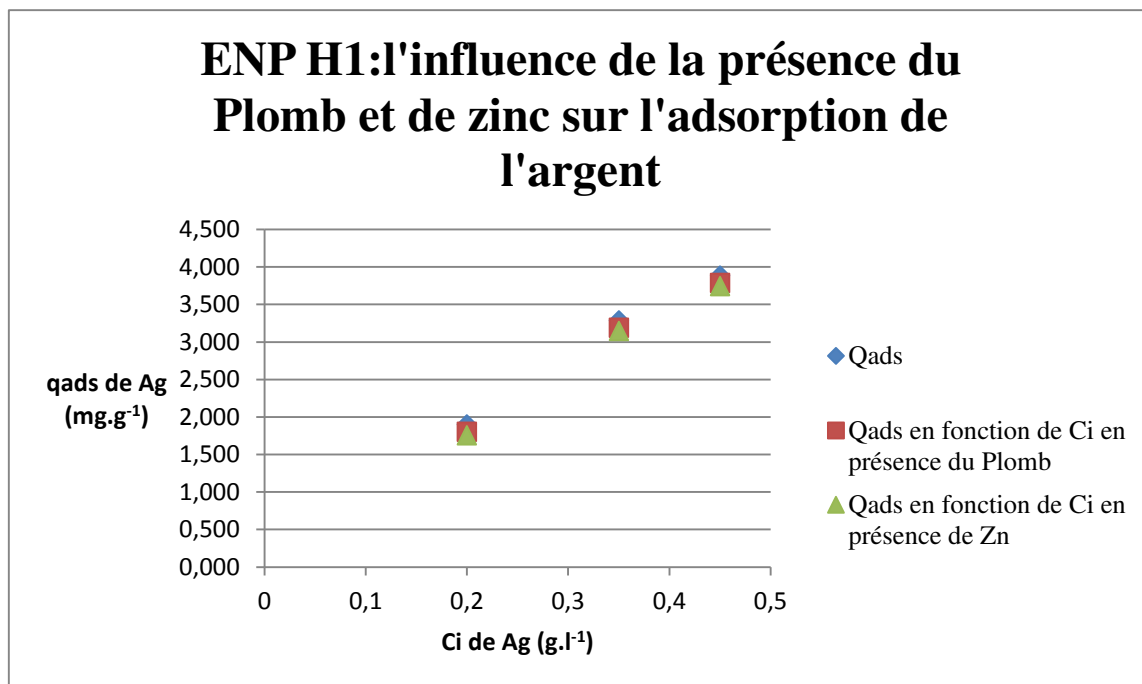


Figure 51: ENP H1 l'adsorption de l'argent dans la présence du plomb et du zinc

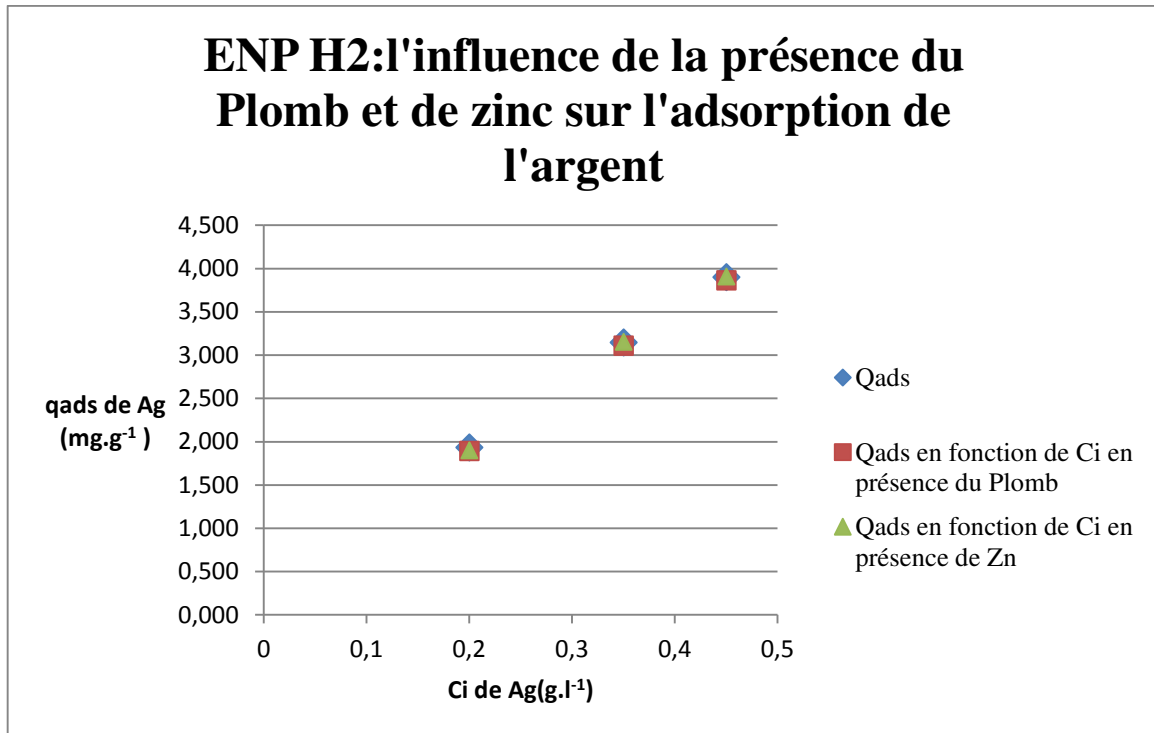


Figure 52: ENP H2 l'adsorption de l'argent dans la présence du plomb et du zinc

#### V.13.4 L'influence du plomb sur l'adsorption de l'argent : Pour ENP H1

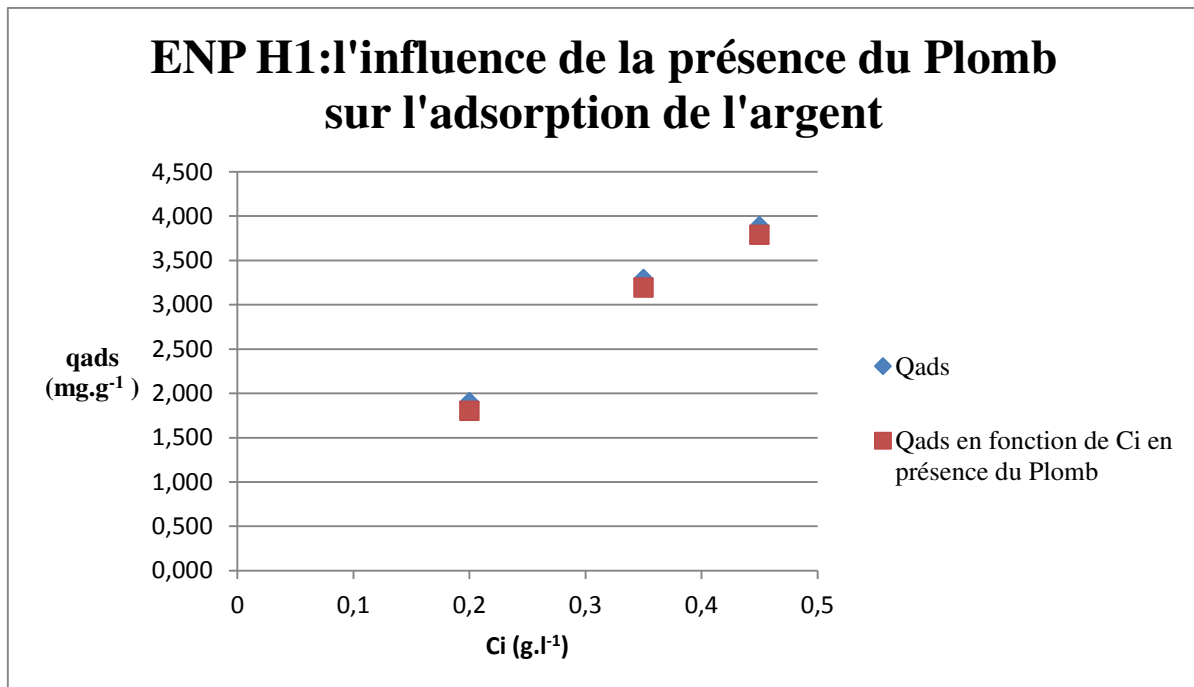


Figure 53: ENP H1 ; l'influence de la présence du Plomb sur l'adsorption de l'argent

Pour ENP H2 :

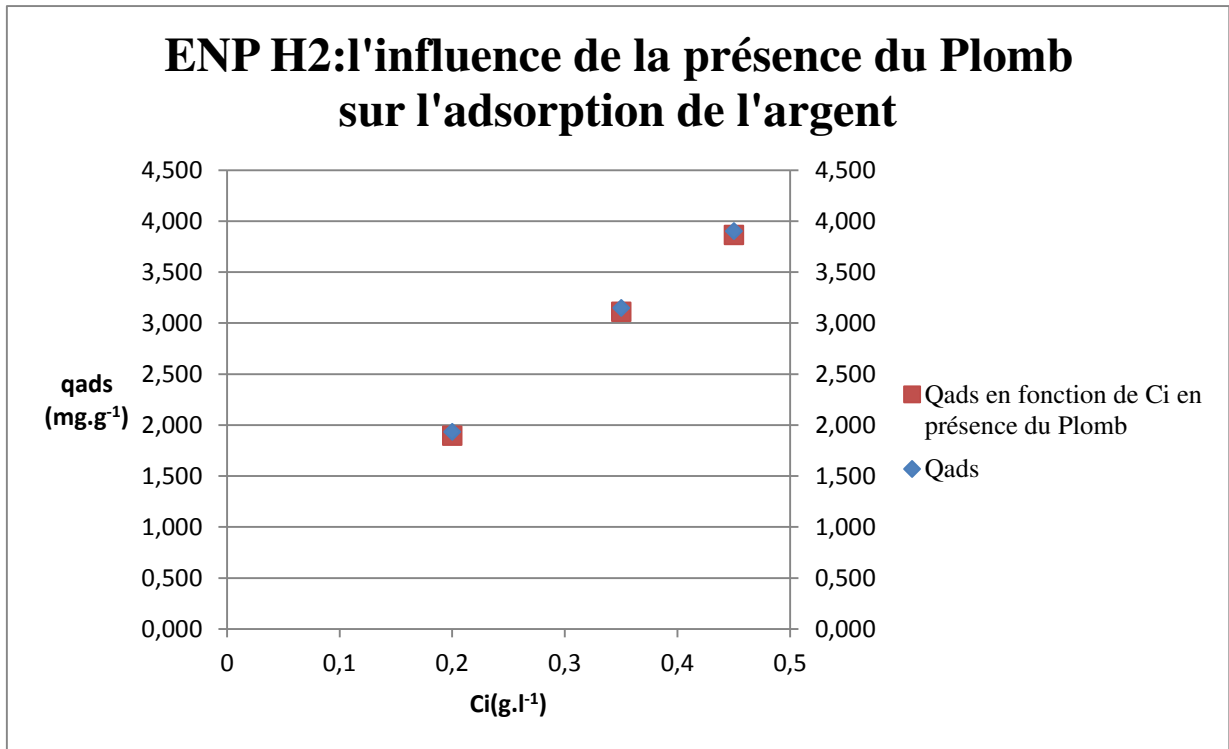


Figure 54: L'influence de la présence du Plomb sur l'adsorption de l'argent

### V.13.5 L'adsorption de l'argent et du zinc :

Pour ENP H1 :

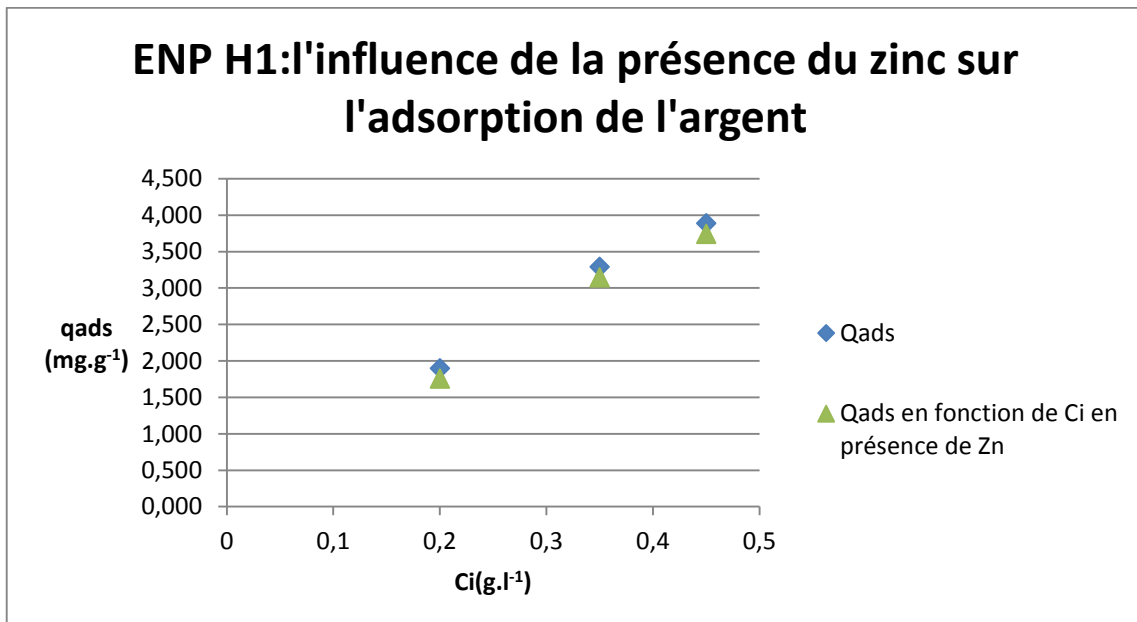


Figure 55: ENP H1:l'influence de la présence du zinc sur l'adsorption de l'argent



Pour ENP H2 :

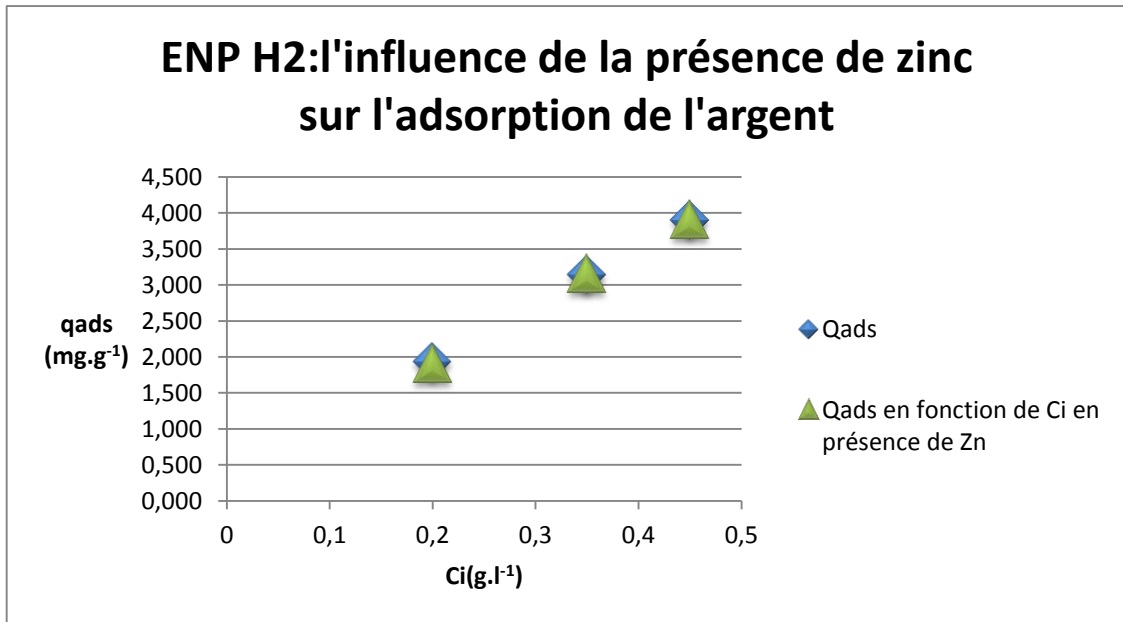


Figure 56: ENP H2: l'influence de la présence du Plomb et de zinc sur l'adsorption de l'argent

**Commentaire :**

D'après les figures ci-dessus, on voit bien que la présence du plomb ou du zinc avec l'argent diminue l'adsorption de ce dernier ceci peut être dû au rayon atomique. Plus le rayon est grand plus la surface de contact est importante et plus l'élément s'adsorbe plus facilement. Dans ce cas, le plomb de rayon atomique plus grand que celui de l'argent, occupe les sites d'adsorption et laisse l'argent libre en solution qui se déplacera vers les horizons profonds.

**L'adsorption de l'argent et du plomb :**

La compétition sur les sites d'adsorption entre l'argent et le plomb

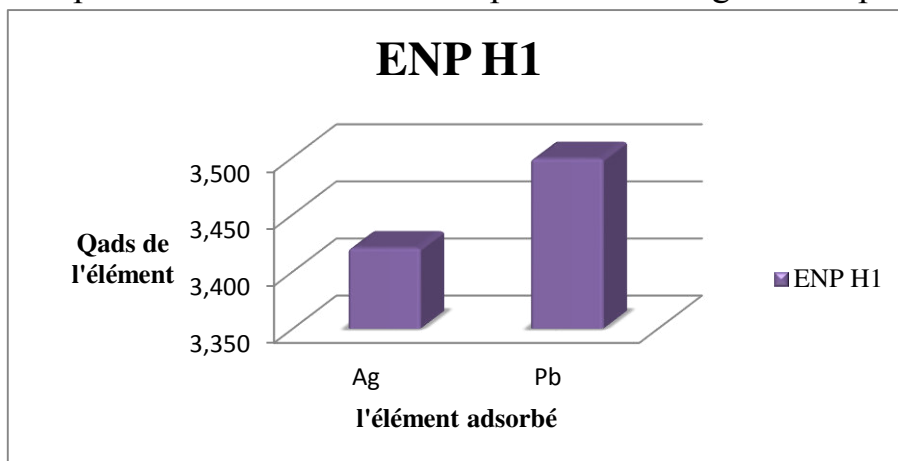


Figure 57: ENP H1 ; La compétition sur les sites d'adsorption entre l'argent et le plomb, notons qu'ils ont les memes concentrations initiales 350mg.l<sup>-1</sup>

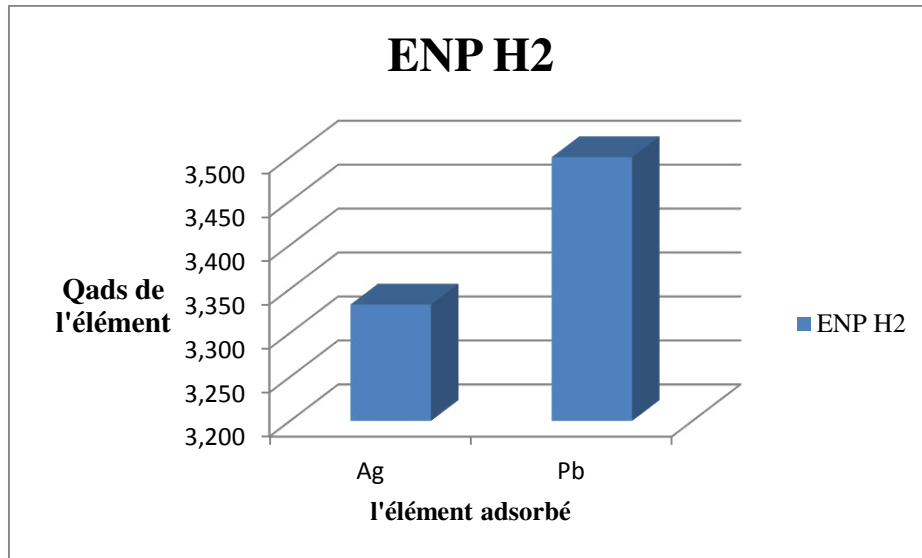


Figure 58: ENP H2 ; La compétition sur les sites d'adsorption entre l'argent et le plomb, notons qu'ils ont les memes concentrations initiales 350mg.l-1

**Commentaire :**

Les figures 47 et 48 montrent bien que les deux horizons adsorbent le plomb plus que l'argent.

**V.13.6 L'adsorption de l'argent et du zinc :**

Compétition entre l'argent et le zinc sur les sites d'adsorption

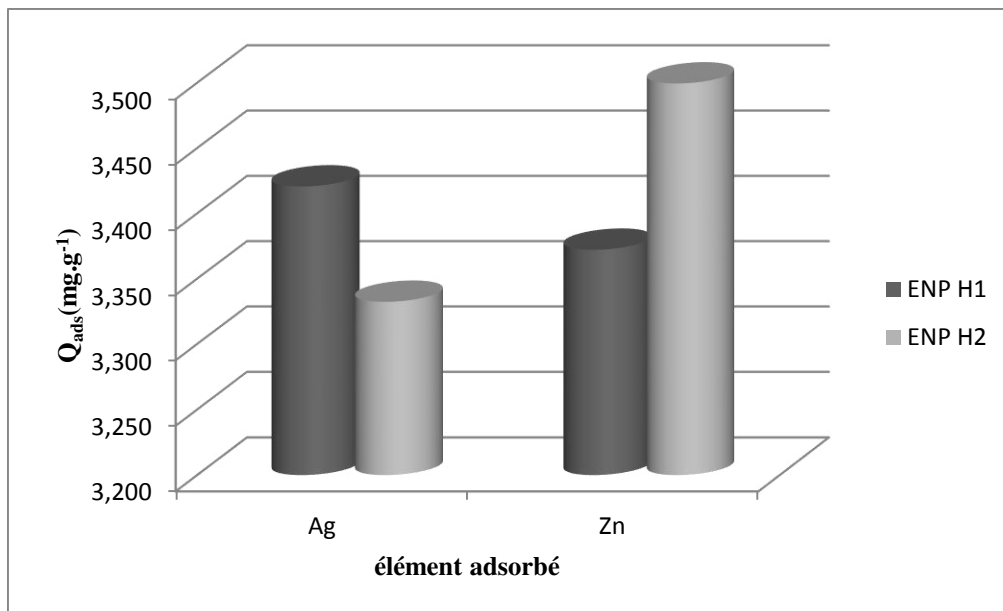


Figure 59: Compétition entre l'argent et le zinc sur les sites d'adsorption

**Commentaire :**

La figure 49 montre que l'horizon ENP H1 adsorbe l'argent plus que le zinc tandis que pour l'ENP H2 c'est l'inverse

## Conclusion :

- ✓ La cinétique d'adsorption d'argent pour le sol ENP est spontanée. Cette cinétique est dû à la désaturation du sol ENP donc sa pauvreté,
- ✓ la capacité d'échange cationique (CEC) moyenne du sol ainsi que sa grande porosité (>44%), facilitent la sorption des métaux notamment l'argent,
- ✓ La matière organique et plus précisément les matières humiques dans le sol ENP présentent des CEC très importantes cela explique la cinétique rapide de la sorption de l'argent et surtout à l'horizon H1.
- ✓ La variation de la masse du sol n'influe pas vraiment sur l'adsorption de l'argent. Ceci est engendré par la grande capacité d'adsorption des deux horizons puisque c'est un sol de faible saturation.
- ✓ La grande porosité des sols et leur texture argileuse, offrant une grande surface spécifique, favorisent la rétention des métaux et donc de l'argent.

## Chapitre VI

---

Etude de la désorption de l'argent  
par le sol

## V.14 La désorption de l'argent :

### V.14.1 Les essais de désorptions :

Afin de déterminer le réactif qui offre la meilleure gamme de performance pour la désorption à une température ambiante de 23°C sous différentes valeurs de pH, des tests de désorption ont été effectués sur tous les échantillons d'adsorption des deux horizons ENP H1 et ENP H2. Cinq réactifs de désorption à savoir l'eau distillée ; le nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) ; nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) ; les boues activées et l'EDTA ont été utilisés. La préparation des échantillons s'est faite avec le même protocole expérimental que pour les essais d'adsorption ; et ceci consiste à ajouter pour chaque échantillon le même volume de la solution de désorption, que celui prélevé lors du filtrage de ce même échantillon à la fin de l'opération d'adsorption (ce volume avait une moyenne de 28 ml) avec différentes concentrations. Après l'ajout des différentes solutions de désorption à chaque échantillon, on procède à leur agitation pour une durée de 48h avec l'agitateur rotatif. A la suite de cette étape les échantillons sont centrifugés à 9000 x g pendant 30 minutes ; et analysés par la suite.

Tous les échantillons de désorptions ont été effectués par la méthode de spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Les réactifs de la désorption :

Les tests de désorption ont été effectués avec cinq réactifs de désorption à savoir :

- L'eau distillée.
- Le nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ).
- Le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ).
- L'EDTA (acide éthylène-diamine tétra-acétique).
- Boues activées.

### V.14.2 Résultats et interprétation des essais de désorptions :

Pour l'horizon ENP H1 :

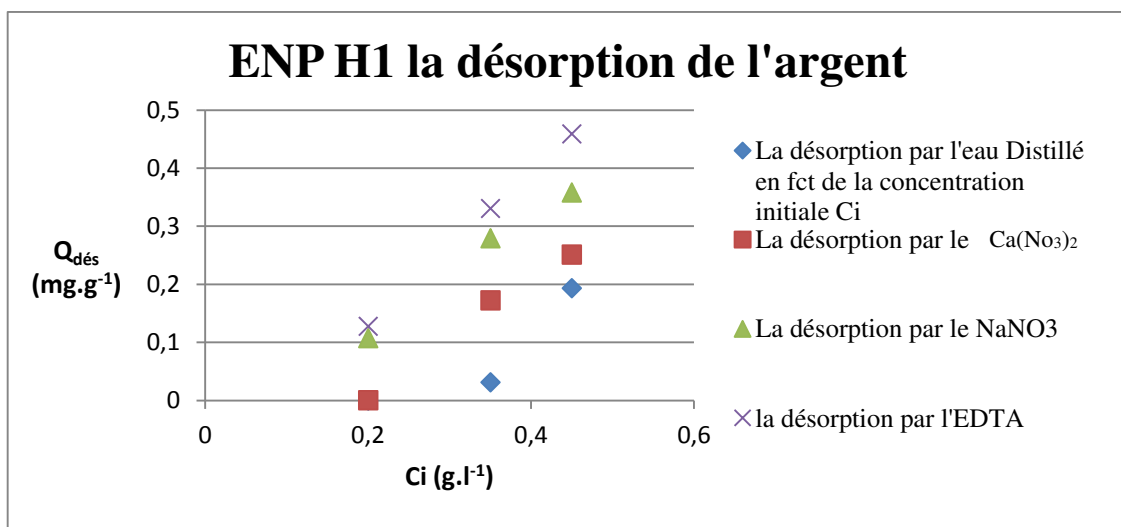


Figure 60: La désorption de l'argent du sol ENP H1 par les différents désorbants (l'eau distillée ; le  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , le  $\text{NaNO}_3$  et l'EDTA

La Figure 50 montre les résultats obtenus des essais de désorption pour l'horizon ENP H1 avec les différents désorbants à différentes concentrations initiales. On remarque que l'EDTA offre la meilleure gamme de performance de désorption. Il permet de désorber un peu plus de  $0,45 \text{ mg.g}^{-1}$  pour une concentration initiale de  $4,5 \text{ g.l}^{-1}$ . La gamme de performance du nitrate de sodium se rapproche de celle de l'EDTA pour les faibles concentrations initiales (adsorbées) mais elle devient moins proche pour des concentrations plus élevées. Quant à la gamme de performance du nitrate de calcium, on remarque qu'elle est encore moins importante que celle du nitrate de sodium. Elle a permis une désorption de  $0,25 \text{ mg.g}^{-1}$  pour une concentration initiale de  $4,5 \text{ g.l}^{-1}$  adsorbée et en fin pour l'eau distillée on remarque qu'elle désorbe une quantité très faible même pour les fortes concentrations.

Ceci pourrait revenir au fait que l'EDTA est un composé organique donc il favorise mieux la désorption en créant des liaisons avec l'argent contenu dans le sol et en le faisant détacher de sa surface

**Pour l'horizon ENP H2 :**

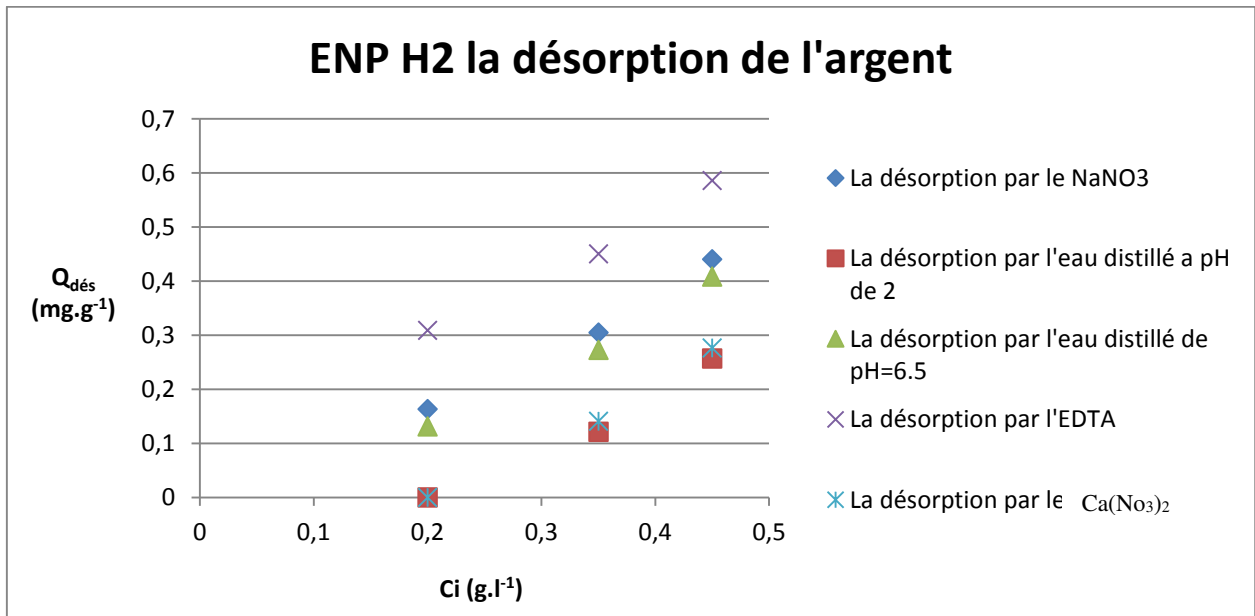


Figure 61: La désorption de l'argent du sol ENP H2 par les différents désorbants (l'eau distillée ; l'eau à pH=2 ; l'eau à pH=6,5, le CaNO<sub>3</sub>, le NaNO<sub>3</sub> et l'EDTA)

La Figure 51 montre les résultats obtenus des essais de désorption pour l'horizon ENP H2 avec les différents désorbants à différentes concentrations initiales et on remarque que c'est encore l'EDTA qui offre la meilleure gamme de performance de désorption comme pour l'horizon H1 sauf que dans ce cas il est encore plus performant tel qu'il permet de désorber près de  $0,6 \text{ mg.g}^{-1}$  d'argent pour une concentration initiale de  $0,45 \text{ g.l}^{-1}$ . Le nitrate de sodium est le second en terme de performance de désorption. Il a donné une valeur de  $0,45 \text{ mg.g}^{-1}$  pour une concentration initiale de  $0,45 \text{ g.l}^{-1}$ .

Comme on remarque aussi que la désorption avec de l'eau distillée à un pH=6,5 donne pratiquement les mêmes résultats qu'avec le nitrate de sodium. Ces résultats sont meilleurs que ceux de la désorption avec le nitrate de calcium.

Enfin, on remarque que la désorption avec le nitrate de calcium, et l'eau distillée à un pH=2 donne pratiquement la même gamme de performance. Le nitrate de calcium a désorbé environ  $0,25\text{mg.l}^{-1}$  pour une concentration initiale d'adsorption de  $0,45\text{g.l}^{-1}$ . Ce qui représente presque la moitié de la gamme de performance de l'EDTA

Comme pour l'horizon H1, ceci pourrait revenir au fait que l'EDTA est un composé organique donc il favorise mieux la désorption en créant des liaisons avec l'argent contenu dans le sol et en le faisant détacher de sa surface

En outre, l'horizon ENP H2 désorbe mieux que l'horizon ENP H1, ceci pourrait être dû au fait qu'il contient moins de matière organique et d'argile.

#### V.14.2.1 La désorption par le $\text{NaNO}_3$ :

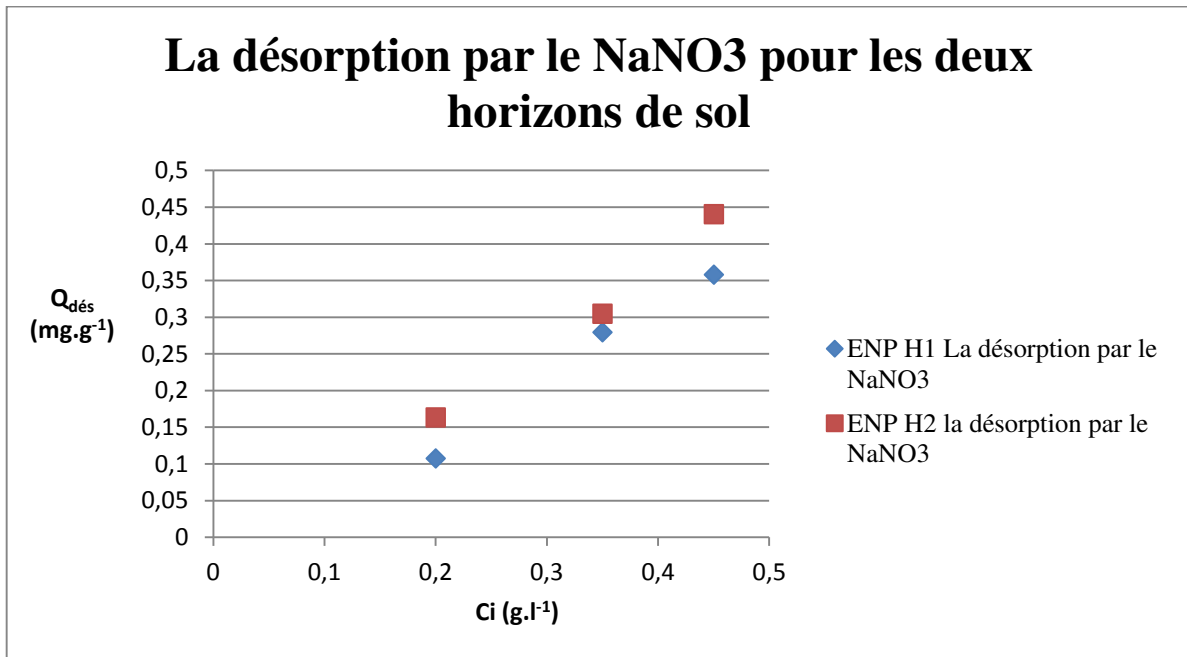


Figure 62: Comparaison entre la désorption des deux horizons du sol par le  $\text{NaNO}_3$

La figure 52 montre une comparaison de la désorption avec le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) entre les deux horizons ENP H1 et ENP H2 et on remarque que la désorption est plus pour l'horizon ENP H2 tel qu'elle a atteint une désorption de  $0,45\text{mg.g}^{-1}$  pour une concentration initiale de  $0,45\text{g.l}^{-1}$  ; une désorption à  $0,10\text{mg.g}^{-1}$  plus importante à celle de l'horizon ENP H1.

On pourra dire que ceci revient peut être au fait que l'horizon ENP H1 est plus riche en matières organiques et en argile ce qui défavorise la désorption à cause des fortes liaisons formé entre l'argent est le sol

L'influence du milieu acide sur la désorption de l'argent :

Sur l'horizon ENP H1 :

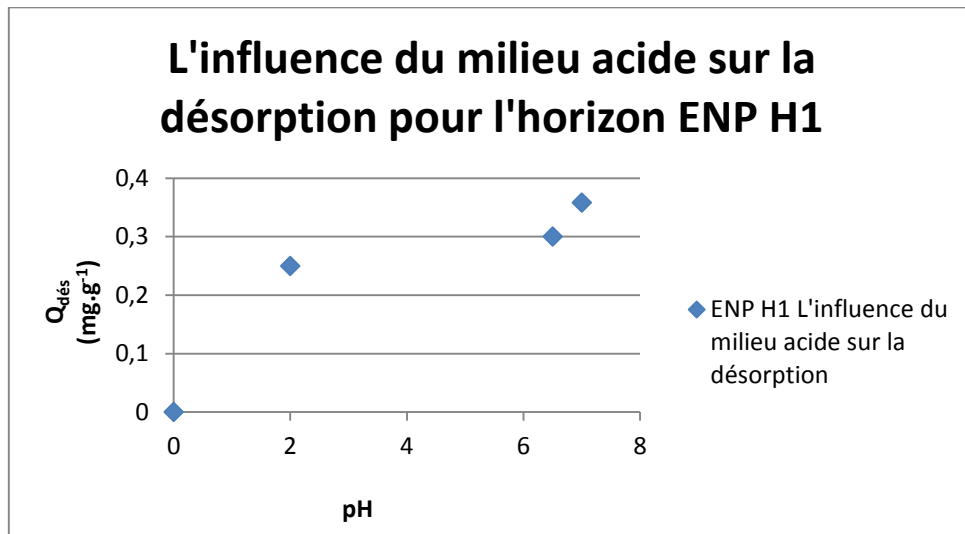


Figure 63: ENP H1 L'influence du milieu acide sur la désorption pour des pH (2 ; 6.5;7) avec une concentration initiale de 0.45mg.l<sup>-1</sup>

La Figure 53 montre l'influence d'un milieu acide à différentes valeur du pH (2 ; 6.5 ; 7) sur la désorption pour l'horizon ENP H1. On remarque que la quantité d'argent désorbé augmente avec l'augmentation du pH ; jusqu'à atteindre une valeur avoisinante 0,35mg.g<sup>-1</sup> à un pH=6,5

Donc on déduit que plus le pH du milieu est bas plus la désorption de l'argent par l'horizon ENP H1 est défavorisée. Ceci peut être lié à l'échange spontané d'ions (cations ou anions) au niveau de la surface d'adsorption et aux différentes réactions de complexations compétitives qui se mettent en place avec les autres ions

Sur l'horizon ENP H2 :

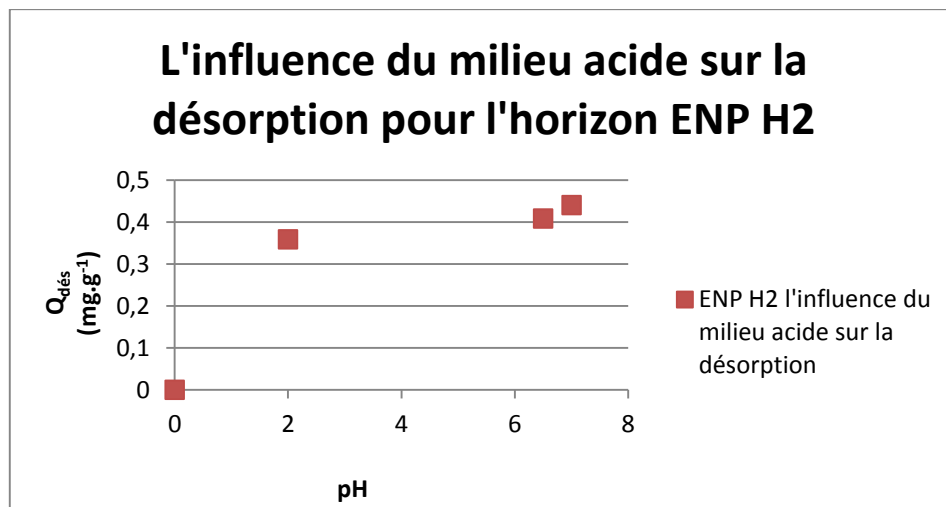


Figure 64: ENP H2 L'influence du milieu acide sur la désorption pour des pH (2;6.5;7) avec une concentration initiale de 0.45mg.l<sup>-1</sup>



La Figure 54 montre l'influence d'un milieu acide à différentes valeur du pH (2 ; 6.5 ; 7) sur la désorption pour l'horizon ENP H2 et on remarque que la quantité d'argent désorbée augmente avec l'augmentation de pH ; jusqu'à une valeur avoisinante  $0,45\text{mg.g}^{-1}$  à un  $\text{pH}=6,5$ .

Comme on remarque aussi que la désorption de l'argent est plus importante par l'horizon ENP H2 à près de  $0,10\text{mg.g}^{-1}$  ; confirmant les résultats de l'expérience précédente (Figure 52).

Donc on déduit que plus le pH du milieu est acid ; la désorption de l'argent par l'horizon ENP H2 est défavorisé mais elle reste plus importante que dans le cas de l'horizon ENP H1. Ceci peut être lié à l'échange spontané d'ions (cations ou anions) à la surface d'adsorption. Et aux différentes réactions de complexations compétitives qui se mettent en place avec les autres ions.

#### V.14.2.2 Comparaison entre les différentes solutions de désorption :

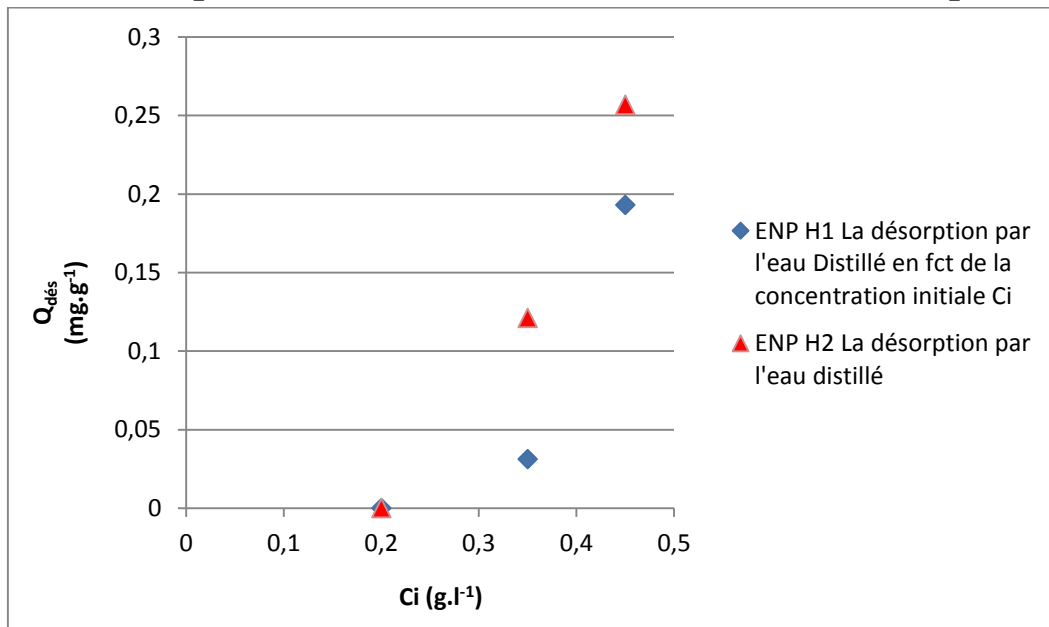


Figure 65: désorption par l'eau distillée en fonction de la concentration initiale pour les deux horizons

La Figure 55 représente le taux de désorption de l'argent par l'eau distillée pour les deux horizons. On remarque que la désorption est pratiquement nulle pour les deux à une concentration initiale de  $0,2\text{g.l}^{-1}$ . La désorption est plus élevée pour l'horizon ENP H2 donc il désorbe mieux que l'horizon ENP H1.

On peut dire que c'est dû au taux d'argile contenu dans l'horizon ENP H2. donc l'horizon adsorbe plus. Par conséquent la désorption est plus importante que pour ENP H1.

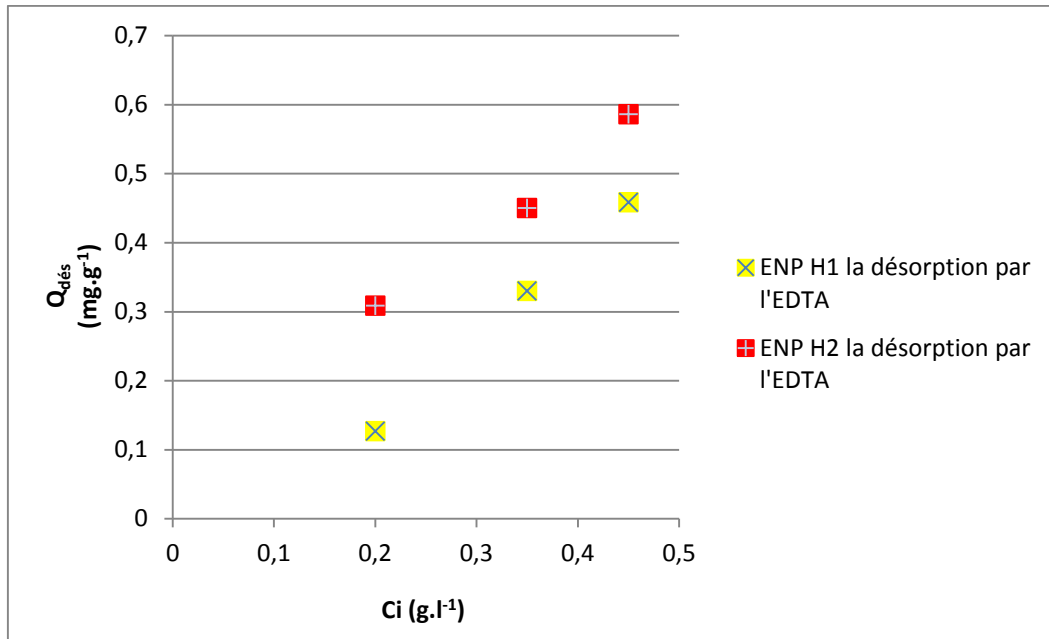


Figure 66: désorption par l'EDTA en fonction de la concentration initiale pour les deux horizons

La Figure 56 représente la désorption de l'argent par les deux horizons par la solution de désorption EDTA on remarque que c'est l'horizon ENP H2 désorbe le mieux avec une valeur avoisinant  $0,6mg.g^{-1}$  alors que l'horizon ENP H1 a désorbé une quantité avoisinante à  $0,45mg.g^{-1}$  pour une concentration initial de  $0,45g.l^{-1}$ .

On pourra dire que ceci est peut-être dû au taux d'argile et matières organiques contenues dans l'horizon ENP H2. Donc il adsorbe et contient plus d'argent à désorber. Le meilleur rendement est obtenu par l'EDTA car c'est un complexe organique.

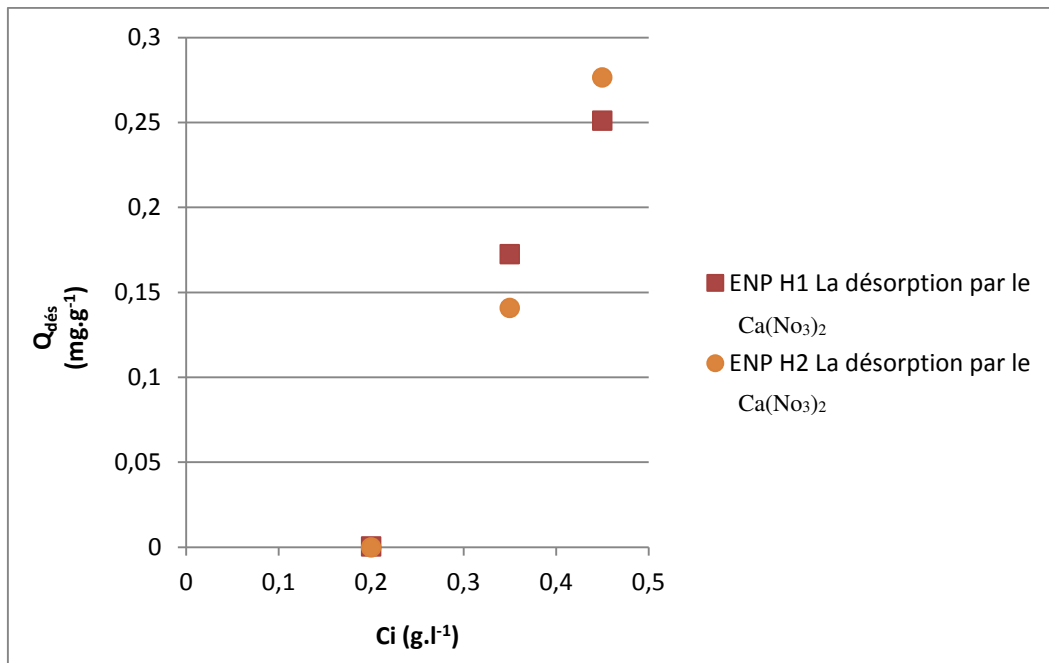


Figure 67: désorption par le nitrate de calcium en fonction de la Concentration initiale pour les deux horizons

La Figure 57 représente la désorption de l'argent par la solution de désorption nitrate de calcium. On remarque la quantité désorbée est nulle pour les deux horizons avec une concentration initiale de  $0,2\text{g.l}^{-1}$ . On remarque la quantité désorbée par l'horizon ENP H1 est plus importante valeur avoisinant  $0,18\text{mg.g}^{-1}$ . Pour le cas de l'horizon ENP H2 la quantité d'argent désorbée proche de  $0,15\text{mg.g}^{-1}$  à une concentration initiale de  $0,3\text{g.l}^{-1}$ . Dans le cas de la concentration initiale de  $0,45\text{g.l}^{-1}$  c'est l'horizon ENP H2 qui désorbe le plus d'argent de  $0,28\text{mg.g}^{-1}$  et l'horizon ENP H1 a désorbé  $0,25\text{mg.g}^{-1}$ .

On pourra dire que ceci est peut-être dû à la quantité d'argile et aux complexes organiques contenu dans l'horizon ENP H2. Quant au fait que l'horizon ENP H1 désorbe plus que ENP H2 pour une concentration initiale de  $0,3\text{g.l}^{-1}$ . Pourrait revenir à un échantillon mal prélevé ou déficient.

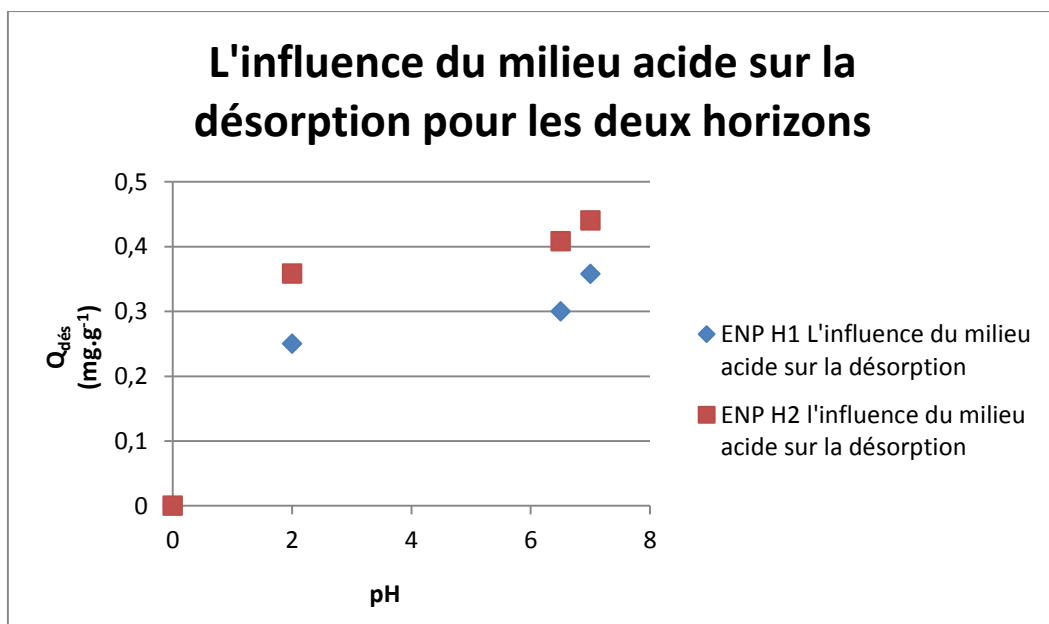


Figure 68: l'influence du milieu acide pH (2 ; 6.5 ; 7) sur la désorption pour les deux horizons

La Figure 58 montre l'influence d'un milieu acide sur la désorption pour les deux horizons, on remarque que l'influence de l'acidité du milieu est la même sur les deux horizons. La désorption de l'argent diminue avec la diminution du pH. La meilleure performance de désorption a été obtenue à un  $\text{pH}=7$ .

On remarque la désorption de l'argent est meilleure dans le cas de l'horizon ENP H2

On peut dire que c'est peut être lié à l'échange spontané d'ions (cations ou anions) à la surface d'adsorption. Le fait que l'horizon ENP H2 désorbe plus est peut-être dû au taux d'argile vient qu'il contient.

La désorption par les boues activées en comparant avec l'EDTA :

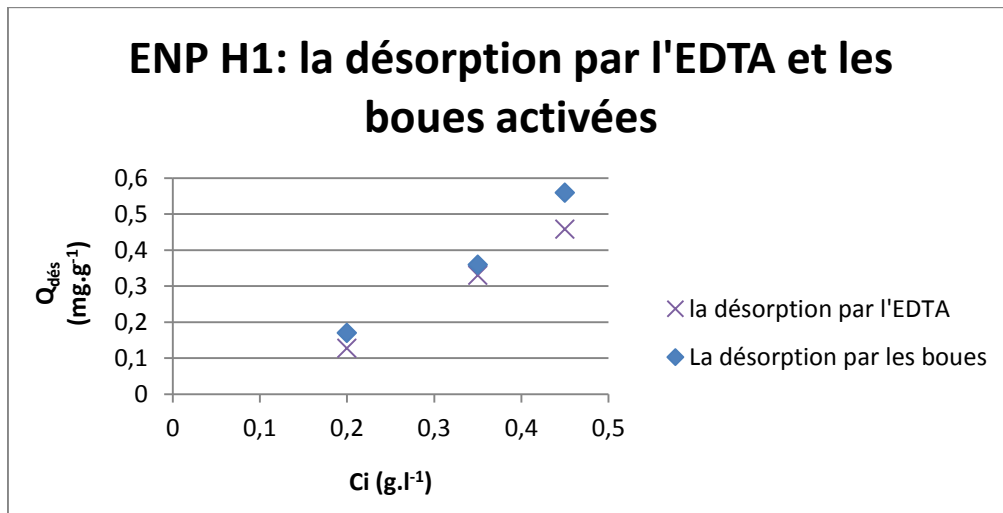


Figure 69: désorption de l'argent par l'EDTA et les boues activées "horizon ENP H1"

La Figure 59 représente le taux de désorption de l'argent avec l'EDTA et les boues activées sur l'horizon ENP H1

Les boues activées donnent la meilleure gamme de performance que l'EDTA. En désorbant près de 0,6mg.g<sup>-1</sup> pour une concentration d'Ag initiale de 0,45g.l<sup>-1</sup>. Contre près de 0,5mg.g<sup>-1</sup> pour la même concentration initiale d'Ag.

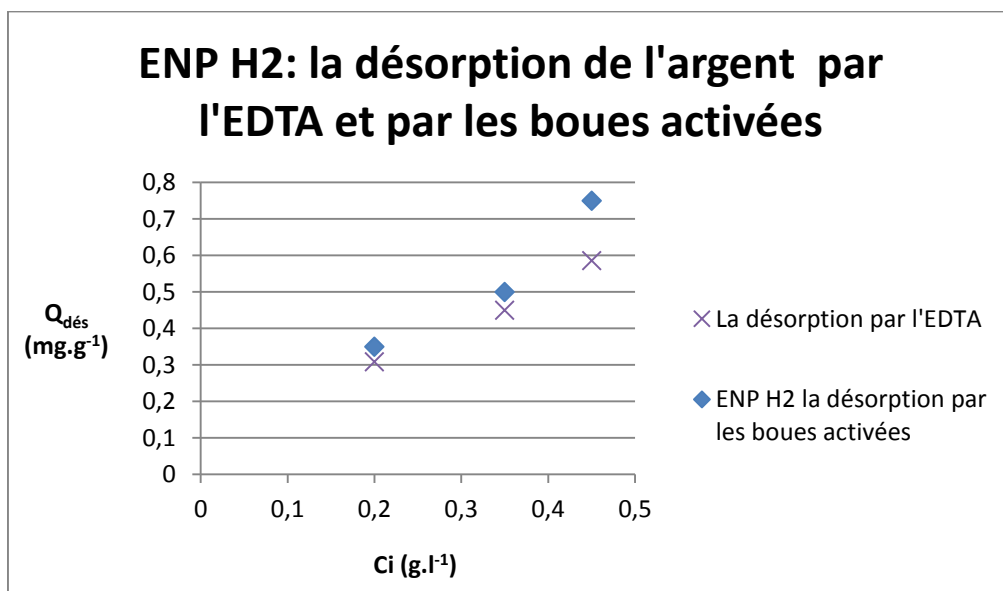


Figure 70: désorption de l'argent par l'EDTA et les boues activées "horizon ENP H2"

La Figure 60 représente le taux de désorption de l'argent avec l'EDTA et les boues activées sur l'horizon ENP H2.

On remarque les boues activées donne la meilleur gamme de performance que l'EDTA.

Les boues activées donnent la meilleure gamme de performance que l'EDTA. En désorbant près de  $0,8\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour une concentration d'Ag initiale de  $0,45\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Contre  $0,6\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour la même concentration initiale d'Ag.

Interprétation :

La gamme de performance des boues activées peut s'expliquer par l'activité des bactéries et leur capacité à lixivier les métaux et les adsorber. Pour les valeurs plus élevées dans le cas de l'horizon ENP H2 est dû à sa capacité d'adsorption plus importante.

**Conclusion :**

Ces essais de désorption ont permis de conclure que les boues activées désorbe mieux que tous les autres réactifs utilisés.

l'EDTA donnent la meilleure gamme de performance parmi les désorbants chimiques.

De là on en déduit que la biolixiviation est plus performante que la lixiviation chimique

On trouve qu'il y a une relation directe entre la désorption de l'argent des deux horizons et la CEC. Cette dernière est liée à l'échange spontané d'ions (cations ou anions) à la surface d'adsorption (en cas de liaison ionique). En effet, quand la CEC est faible, l'intensité de désorption de l'Argent est élevée.

Les essais sur l'effet de l'acidification du milieu sur la désorption (avec le désorbant nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$ ) pour les deux horizons, donnent un meilleur rendement de désorption pour un pH de 6,5 à 7.

Les expériences menées sur le sol ont montré que la désorption de l'Argent est faible.

Pour ces faibles taux de désorption durant 48 heures, montre que la cinétique de désorption est très lente par rapport à celle de l'adsorption.

**Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

L'adsorption de Ag dans le sol est importante et dépend de plusieurs facteurs à savoir: le temps de contact entre le métal et le sol, la concentration initiale de Ag ajoutée, la quantité et le type d'amendement et le pH.

Les expériences qu'on a fait en batch ont démontré que les processus d'adsorption et de désorption sont à la bases du bioavilibilité et de mobilité de l'argent dans les sols. Les isothermes d'adsorptions ont été parfaitement linéaire avec les deux modelés de Langmuir et celui de Freundlich et montre une partition constante entre la quantité d'argent adsorbé et sa concentration d'équilibre. Cette linéarité nous serve de classer notre sol au classe C selon Giles et al 1960.

La cinétique d'adsorption d'argent est très rapide aux premières minutes de la réaction et montre au début que le type de ces réactions est une physisorption, réversible, donc la formation d'une multicouche sur la surface d'adsorption. Aussi nous renseigne que notre sols est désaturée, pauvre d'un point de vue géochimique.

Suivi d'une stabilisation qui montre qu'il y a une irréversibilité, un lent processus. Indiquant que ça peut être une chimisorption, irréversible, et que l'argent forme une monocouche ce qui explique l'adaptation des deux modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich.

Le taux d'Ag adsorbé augmente avec sa concentration initiale. Cette évolution permet de savoir jusqu'à quelle concentration l'Ag peut être adsorbé d'une façon maximale par les deux horizons ENP H1 et ENP H2, matrice de l'étude.

Le pH est un des paramètres clés du comportement des métaux. Il influe sur la partition entre phases dissoute et particulaire et sur tous les paramètres qui en dépendent, c'est-à-dire la mobilité, la réactivité, la biodisponibilité, la bioaccumulation et la toxicité. De manière générale, l'augmentation du pH entraîne la formation de composés insolubles, et augmente la CEC du milieu. Au contraire, une diminution de pH entraîne la mise en solution des sels métalliques, la dissolution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions.

Pour les cations, notamment l'argent, la sorption est plus importante à pH élevé et diminue quand le pH diminue (Dzombak and Morel, 1990). En milieu aqueux, les surfaces des oxydes s'hydratent et conduisent à la formation de sites de surface OH amphotères (pouvant subir des protonations et déprotonations). A pH acide, les H<sup>+</sup> se trouvent en grande quantité, il y a compétition diminuant ainsi leur adsorption. A contrario, pour les anions, les H<sup>+</sup> vont se fixer sur les sites de surface, créant des charges positives à la surface entraînant ainsi l'augmentation de leur sorption. A pH basique, les H<sup>+</sup> sont en petites quantités : les cations se fixent sur les sites de surface OH<sup>-</sup>, il y a augmentation de l'adsorption des cations et diminution de l'adsorption des anions car il y a moins de charges positives de surface (Blanchard, 2000; Dzombak and Morel, 1990; Lions, 2004; Young and Harvey, 1992).



Le temps d'équilibre est inférieur à 5min. Les teneurs moyennes de saturation sont respectivement de 3.267 mg.g<sup>-1</sup> pour ENP H1 et de 3.66 mg.g<sup>-1</sup> pour ENP H2. Ceci explique l'influence de la composition du sol, notamment la matière organique sur la mobilité, voir qu'ENP H1 a une teneur plus grande que celle d'ENP H2. Par conséquent, ce sol va adsorber le plus. Selon ces résultats on peut dire que les réactions durant les premières secondes étaient de type physisorption car la cinétique était rapide pour les deux horizons donc réversible, adsorption non spécifique. Car elle est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électro neutralité. La rapidité et la réversibilité montre que le type de complexe de surface formé est de sphère externe.

La compétitivité d'ion Ag<sup>+</sup> ainsi que le pH du sol qui est légèrement basique privilège à la rétention des métaux et défavorise leur transfert vers les couches profondes du sol compte tenu de la composition et de la texture de notre sol qui est principalement argileuse. Ceci serait dû à la disponibilité des sites de surface. Les sites planaires de la kaolinite permettent une adsorption rapide de certains éléments métalliques notamment l'argent. Les échanges ioniques impliquent des forces attractives électrostatiques : ce sont des réactions réversibles et stœchiométriques (Sparks et al, 1999). Ces échanges peuvent être instantanés ; donc ces résultats montrent aussi qu'il y a une précipitation instantanée.

L'adsorption est proportionnelle aux concentrations initiales pour les deux horizons de sol ENP cela dû à la désaturation du sol ENP.

La présence du Plomb et de Zinc augmente la mobilité de l'argent.

La relation entre la quantité adsorbée et la concentration initiale d'AgNO<sub>3</sub> est linéaire. Cela est dû au taux de saturation du sol ENP qui est faible et qui va donc privilégier la sorption de l'argent sur les deux horizons. Aussi, la grande compétitivité de l'ion Ag<sup>+</sup> peut jouer un grand rôle.

La désorption est retardée et montre que soit l'équilibre de la sorption n'est pas atteint dans notre sol, soit il est irréversible ou bien c'est un processus réversible lent.

Parmi les solutions de désorption chimiques testées. C'est l'EDTA qui montre le meilleur taux de désorption que par le nitrate sodium ou encore le nitrate de calcium pour les deux horizons avec un rendement allant de 30% à 50% par rapport au taux d'Ag contenu dans l'échantillon ; donc les taux adsorbés d'Ag et ceux désorbés sont étroitement liés. Plus l'Ag adsorbé est en quantité élevée, plus l'Ag désorbé l'est aussi. L'adsorption et la désorption contrôlent donc la biodisponibilité de l'Ag dans un sol.

Les boues activées sont le meilleur résorbant de l'argent.

L'introduction de ces procédés dans l'industrie minière et métallurgique en particulier ; veut conduire à de substantiels progrès dans l'industrie de la production de métaux. En augmentant le profit par une amélioration de leur récupération, une réduction des coûts de production et l'exploitation de nouvelles ressources à de plus faibles teneurs. Comme elles auront un rôle important dans la réhabilitation des sites minier ou la dépollution des sols pollués par cette industrie lourde.

**Annexes**

## Annexes :

### Annexe 1 : Méthode chimique : dosage par titrage d'une espèce chimique

#### Réaction support d'un titrage

C'est la réaction chimique choisie, dans laquelle l'espèce chimique à titrer est l'un des réactifs. Le deuxième réactif utilisé, de concentration connue, est appelé réactif titrant.

Condition sur la réaction de titrage : la réaction support du titrage doit être totale, rapide et spécifique.

La méthode de dosage par titrage est une méthode destructive car elle consomme l'espèce à titrer.

#### Equivalence d'un titrage

On appelle "équivalence d'un titrage" l'état final du mélange { réactif à titrer + réactif titrant } lorsque ces réactifs ont été mélangés initialement dans les proportions stoechiométriques.

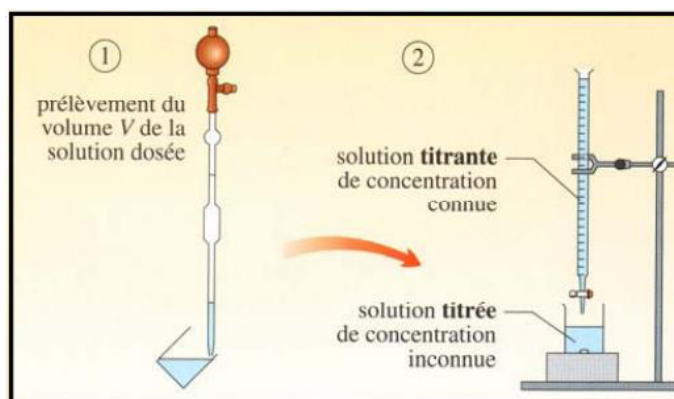


Figure 71: le dosage par titrage d'une espèce chimique

#### Propriétés fondamentales de l'équivalence :

- A l'équivalence du titrage, les quantités de matière de l'espèce à titrer et du réactif titrant sont nulles : ces deux espèces sont en effet complètement consommées, le mélange initial étant stoechiométrique.
- Avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant.
- Après l'équivalence, l'espèce chimique à titrer est le réactif limitant.

Lorsque l'on traverse l'équivalence, il y a changement de réactif limitant.

Le repérage de l'équivalence se fait en suivant l'évolution, au cours du titrage, d'une grandeur physique que l'on appelle "observable".

- Si l'observable est la couleur de la solution titrante ou de la solution à titrer, on a affaire à un titrage colorimétrique tel que le DOSAGE PAR PRECIPITATION méthode de Mohr dont on ajoute un ion (contenu dans une solution) qui formera un composé insoluble avec l'ion à doser. Ici, au lieu de peser la masse de précipité formé, on relève la quantité ajoutée du produit provoquant la précipitation totale; cette dernière est repérée par un indicateur de concentration. Cet indicateur est un autre ion déclenchant un second précipité facilement repérable (couleur) à la fin de la précipitation totale.

- Si l'observable est la conductance  $G$  d'une portion de mélange réactif titrant- réactif à titrer ou bien la conductivité  $\sigma$  de la solution à titrer, on a affaire à un titrage conductimétrique.
- Si l'observable est le pH de la solution, on a affaire à un titrage pH-métrique.

## Annexe 2 : Méthode physique : dosage par étalonnage :

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

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire: dissolution d'un alliage par exemple.

La méthode est :

- quantitative
- relative : il faut donc faire une courbe d'étalonnage

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- ✓ Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues
- ✓ la technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.

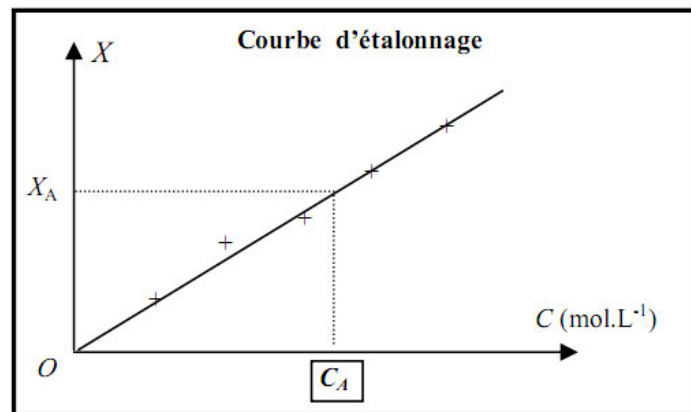


Figure 74: un courbe d'étalonnage

Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- ✓ pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes... ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm).
- ✓ les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée.
- ✓ l'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- ✓ les réglages préliminaires se basent sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants.

Pour l'argent la mesure de l'absorbance au spectrophotomètre d'absorption atomique à la longueur d'onde de 328,1 nm dans une flamme air-acétylène.

Il faut d'abord établir de la courbe d'étalonnage en utilisant des solutions étalons puis on effectue les mesures au spectrophotomètre d'absorption atomique et on trace la courbe d'étalonnage avec les valeurs d'absorbance trouvées.

## Annexe 3 :

Tableau 14: la cinétique d'adsorption d'ENP H1

H1					
Temps	N°	m(g)	Veq(ml)	Cm(g.l <sup>-1</sup> )	qads(mg.g <sup>-1</sup> )
1 min	E1	3,0001	16,00	2,2245	3,246
5 min	E2	3,0002	8,91	1,2388	3,255
30 min	E3	3,0005	7,80	1,0844	3,257
1h	E4	3,0000	4,00	0,5561	3,261
1h 30min	E5	3,0001	3,91	0,5436	3,262
3h	E6	3,0002	1,36	0,1891	3,265
8h	E7	3,0003	0,80	0,1112	3,266
12h	E8	3,0001	0,60	0,0834	3,266
30h	E9	3,0004	0,55	0,0765	3,266
40h	E10	3,0002	0,50	0,0695	3,266
48h	E11	3,0001	0,50	0,0695	3,266

m : masse de sol en (g)

Veq : Volume de la solution de nitrate d'argent en (m.l<sup>-1</sup>)

Cm : concentration massique d'Ag<sup>+</sup> en solution en (g.l<sup>-1</sup>)

$$C_m = C * M \quad \text{Équation 58}$$

tq : C : concentration en (mole.l<sup>-1</sup>)

qads : la quantité d'argent adsorbée en (g)

Tableau 15: la cinétique d'adsorption d'ENP H2

H2					
Temps(mn)	N°	M(g)	Veq (ml)	Cm (g.l <sup>-1</sup> )	Qads (mg.g <sup>-1</sup> )
1 min	E1	3,0004	18,00	2,5026	3,243
5 min	E2	3,0008	16,30	2,2662	3,246
30 min	E3	3,0001	12,50	1,7379	3,250
1h	E4	3,0004	9,52	1,3236	3,254
1h 30min	E5	3,0002	8,10	1,1261	3,256
3h	E6	3,0002	5,40	0,7508	3,260
8h	E7	3,0004	2,40	0,3337	3,264
12h	E8	3,0007	1,50	0,2085	3,265
30h	E9	3,0008	0,90	0,1251	3,265
40h	E10	3,0002	0,80	0,1112	3,266
48h	E11	3,0005	0,65	0,0904	3,266

## Annexe 4 : L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption (SAA):

Pour ENP H1 :

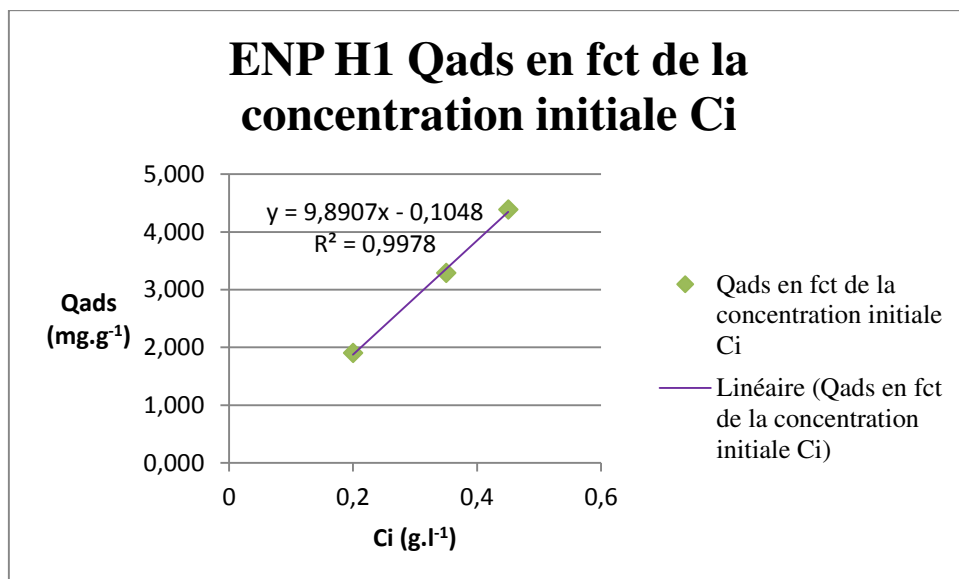


Figure 76: ENP H1 Qads en fct de la concentration initiale Ci (SAA)

Pour ENP H2 :

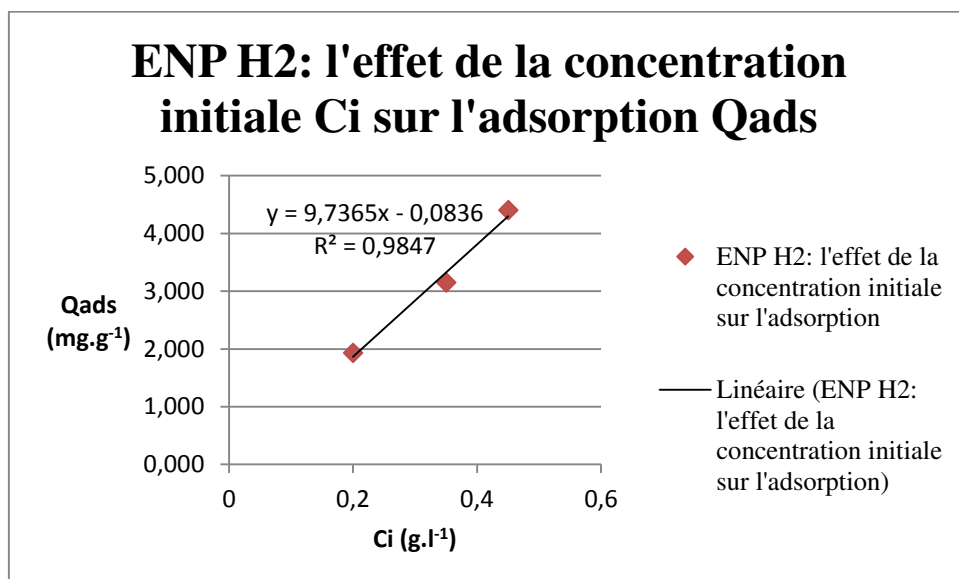


Figure 77: ENP H2: l'effet de la concentration initiale Ci sur l'adsorption Qads (SAA)

## Annexe 5 : L'effet du PH Acide sur l'adsorption :

Pour ENP H1 :

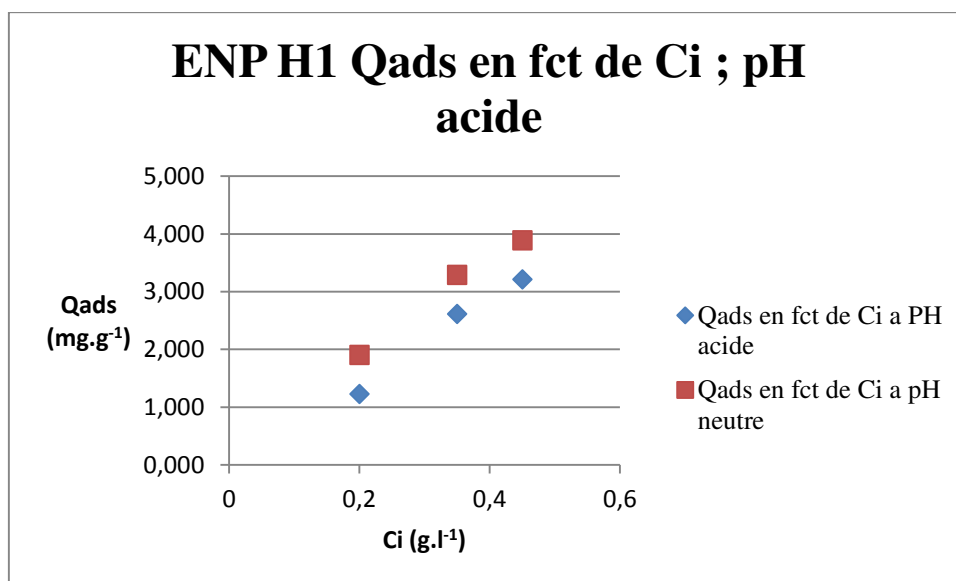


Figure 78: ENP H1 la quantité adsorbée Qads en fonction de la concentration initiale Ci a un pH acide

Pour ENP H2 :

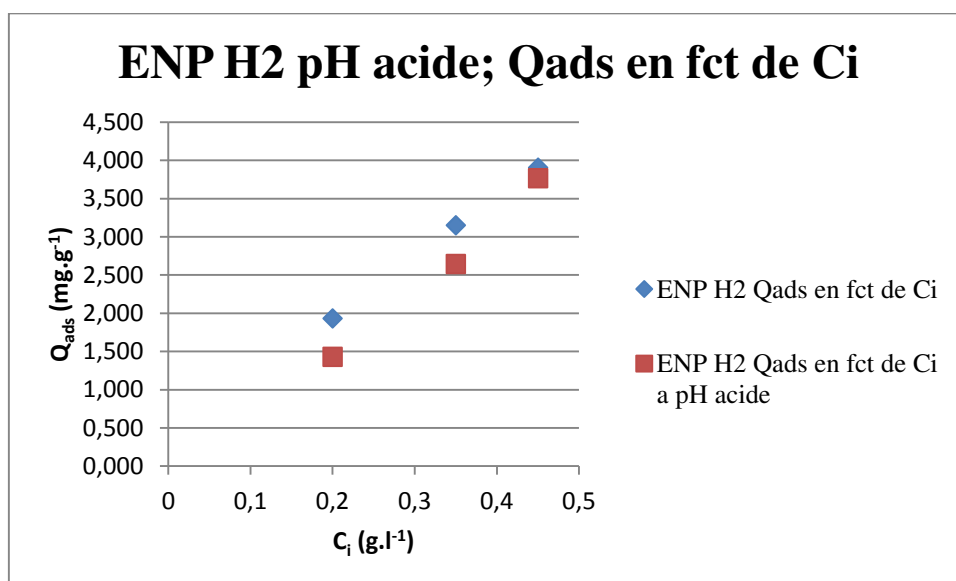


Figure 79: ENP H2 la quantité adsorbée Qads en fonction de la concentration initiale Ci a un pH acide



## Annexe 6 : L'effet du pH basique sur l'adsorption :

Pour ENP H1 :

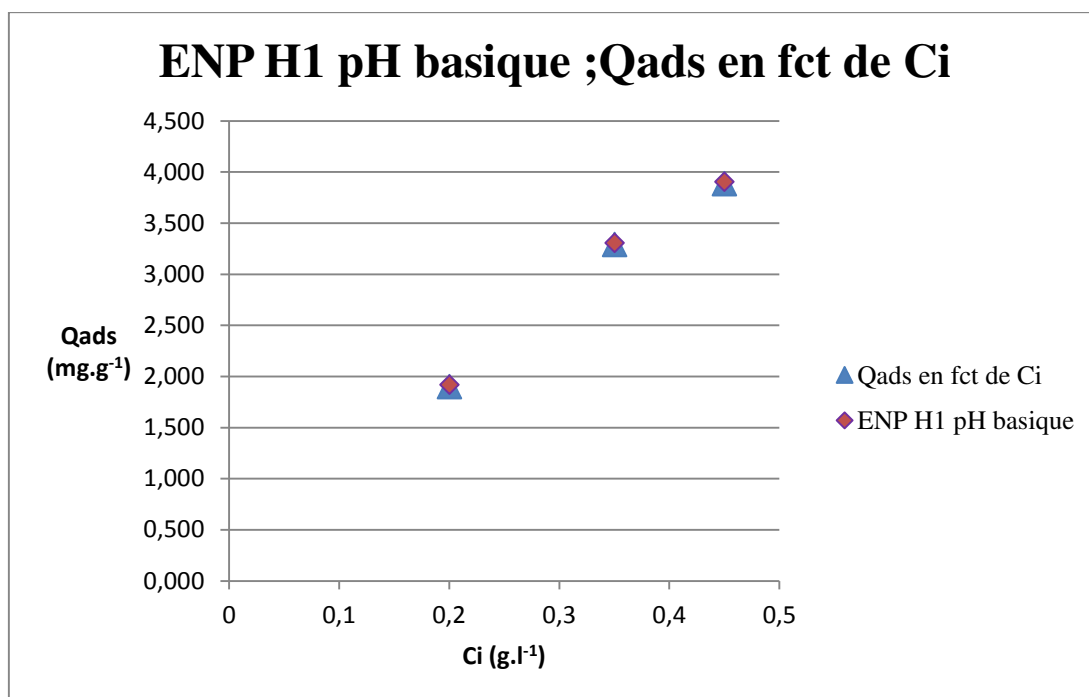


Figure 80 : ENP H1 la quantité adsorbée Qads en fonction de la concentration initiale Ci a un pH basique

Pour ENP H2 :

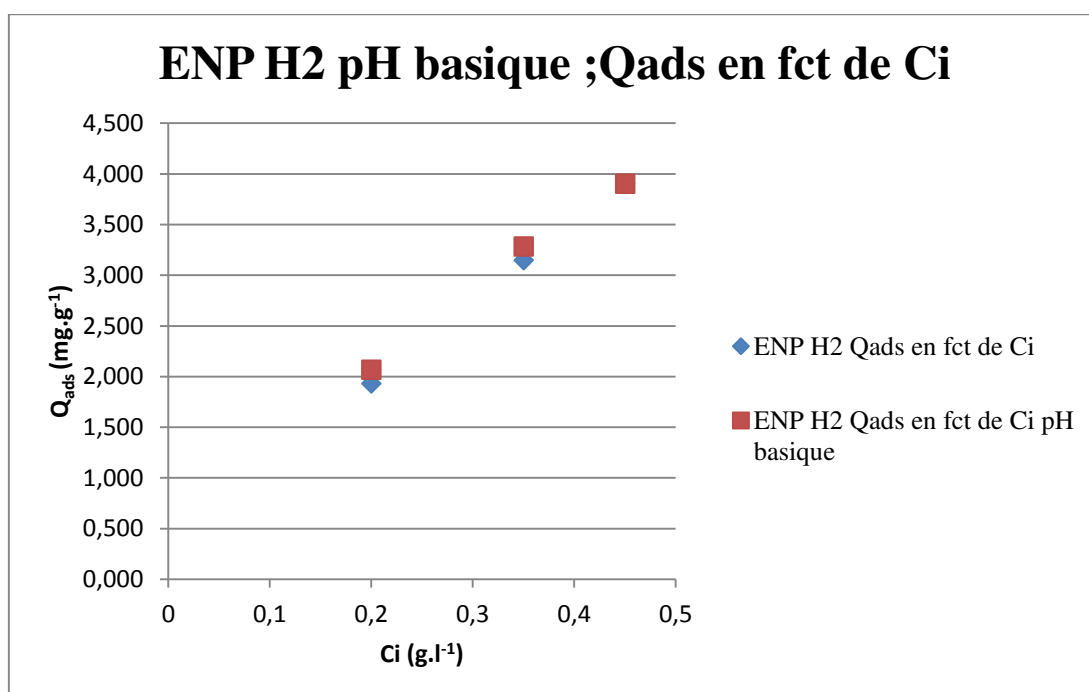


Figure 81: ENP H2 la quantité adsorbée Qads en fonction de la concentration initiale Ci a un pH basique

## Bibliographie

1. Agency for Toxic Substances & Disease Registry, Department of Health and Human Services, 2006. Toxicological profiles for hazardous substances [en ligne].
2. Alloway. 1995. Heavy Metal Insoils. Blackie Academic and Profesional. London
3. ATSDR, 1990. Toxicological profile for silver, 157 p
4. Baize D. and Terce M.2002. les Eléments Traces Métalliques dans les Sols, Approches Fonctionnelles et Spatiales. Editions INRa 565P.
5. BATANA Fatima Zohra ; 2010 « Etude de la mobilité du cadmium à travers un sol » mémoire de magister ; Département de Génie de l'Environnement ; Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) ; Ecole Nationale Polytechnique ; Alger.
6. BENGUELLA B., BENAÏSSA H. (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies, *Wat. Res.*, 136, 2463- 2474
7. Blanchard, C.; 2000 ; «Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués» ; thèse de doctorat ; Institut National des Sciences Appliquées ; Lyon.
8. Bourg A.C.M. and J.C.Sauty(1987) Can the distribution coefficient (Kd) concept account succesfully for the adsorption of pollutants in hydrodynamic mass transfer model ? *Proc. Internat.Conf. on the vulnerability of soil and groundwater to pollutants*, March-April 1987, Noordwijk aan Zee,Holland,W. van Duijvenbooden and H.G Waegeningh., eds,Netherlands Organisation for Applied Research TNO, The hague,911-921.
9. Bourg, A.C.M., 1988, Metal in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilization, in Salomons, W., and Forstner, U., eds. *Chemistry and biology of solid waste*: Berlin, Springer-Verlag, p. 3-32.
10. Bradl H.B. (2004): Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277: 1–18
11. Brantley, S.L. et al. 2006. *Frontiers in Exploration of the Critical Zone: Report of a workshop sponsored by the National Science Foundation (NSF)*, October 24
12. Bustamante P., Metian M., Cosson R., Miramand P., Oberhansli F., Teyssié J.L. et
13. Chaturvedi, S.K., Desai, G., Shaligram, D. Somatoform disorders, somatization and abnormal illness behaviour.*Int. Rev. Psychiatry*. 2006;18:75–80
14. Chemical studies of leaf essential oils of three species of juniperus from tensift al Haouz-Marrakech region (Morocco) / Nadia Achak in *The journal of essential oil research*, Vol. 21 N° 4 (Juillet/Août 2009) pp. 337-341
15. Chiffolleau J.F., Auger D., Chartier E., Le Goff R., Justome V., Maheux F., Pierre-
16. *Chimie de l'environnement (Air, eau, sols, déchets)* ; Auteur(s) : Claus Bliefert, Robert Perraud ; Editeur(s) : De Boeck ; Nombre de pages : 478 pages
17. Colinet Gilles, (2003). Elements traces metalliques dans les sols. Contribution a la caracterisation des determinants de leur distribution spatiale en Region limoneuse belge. These doct., Fac. univ. Sci. agron. Gembloux, Belgique, 416 p.

18. CORPEN (2007) Les fonctions environnementales des zones tampons. Les bases scientifiques et techniques des fonctions de protection des eaux
19. Coughtrey PJ and MC Thorne. 1983b. Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems-A Critical Review of Data. Volume Two. A. A. Balkema Publishers, Rotterdam, Netherlands.
20. Delmas-Gadras, C. ; 2000 ; « Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du Zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier » ; thèse de doctorat ; Université de PAU et des pays de L'ADOUR- U.F.R. Sciences.
21. DUCHAUFOR Ph. (1995) - Pédologie. Sol, végétation, environnement. Abrégés. Masson
22. Duplessix O. et Etourneau C., 2003. Variabilité de la contamination des Bulots et Coquilles Saint Jacques en Baie de Seine par les métaux. Rapport Seine-Aval 2002, Application Recherche, 13 p.
23. FICHE RADIONUCLÉIDE ; Argent 110m et environnement Calmon, J. Garnier-Laplace, 2002 ; Direction de l'environnement et de l'intervention-Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes France.
24. Förstner, U. et G.T.W. Wittmann, 1981. Metal pollution in the aquatic environment. 2nd edition. Berlin, Springer, 486 p.
25. Forstner, U., Wittmann, G.T.W., 1981. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer Verlag, New York (USA) doi: 10.1002/jobm.19810210712.
26. G. Sposito, 1984, The chemistry of soil, New york, Oxford University press.
27. GOBAT J.M. ; ARAGNO M. ; MATTHEY W. (2003) - Le sol vivant : Bases de pédologie, Biologie des sols. Presses polytechniques et universitaires romandes (Ed), 528p
28. Gomez,S.M., Lo,S.H. and Rzhetsky,A. (2001) Probabilistic prediction of unknown metabolic and signal-transduction networks. Genetics, 159, 1291–1298
29. GROMAIRE M.C., GARNAUD S., SAAD M., CHEBBO G. (2001). Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. Water Research 35(2), 521-533
30. H. G. Petering, C. J. McClain, Silver, in Metals and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance (Ed. E. Merian) 1991, pp. 1191–1202
31. HEBRARD-LABIT C. (1998), Influence du compartiment bactérien sur le transfert du zinc en milieux poreux non saturé - expériences et modélisation. Thèse de 1TNSA Lyon, 334 pages
32. Heidmann, S.K., Schuh, M., Leismann, O., Heeger, S., Lehner, C.F. (2005). Incorporation of constitutive centromere proteins during anaphase. A. Dros. Res. Conf. 46 : 90
33. HLAVACKOVA (Hana J.), « Antiphony from Stift Vorau », dans Manuscripts, Texts and Images, éd. Brigitte DEKEYZER et Jan VAN DER STOCK : Recycling Manuscripts, Texts and Images, éd. DEKEYZER (Brigitte), coéd., VAN DER STOCK (Jan), coéd., Leuven, 2005 (Corpus of illuminated manuscripts, 15), p. 203-210
34. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>

35. Ildefonse, B., Blackman, D.K., John, B.E., Ohara, Y., Miller, D.J., MacLeod, C.J., 2007. Oceanic core complexes and crustal accretion at slow-spreading ridges. *Geology* 35, 623–626
36. Ilham Ismi, Hassan Elaidi, Ahmed Lebkiri, Abdelmajid Skalli, El-Housseine Rifi 2014 ; « Adsorption of Silver (Ag<sup>+</sup>) from aqueous solution by the Sodium Polyacrylate in bead form »
37. LA CONTAMINATION CHIMIQUE : QUEL RISQUE EN ESTUAIRE DE SEINE ?  
Fiche substance : Argent ; Préfecture de Région Haute-Normandie
38. LE ROUX, P J; LE ROEX, A P; SCHILLING, J-G ; Year:2002 Title:  
CRYSTALLIZATION PROCESSES BENEATH THE SOUTHERN MID-ATLANTIC RIDGE (40-55 DEG S), EVIDENCE FOR HIGH-PRESSURE INITIATION OF CRYSTALLIZATION ;Journal: CONTRIB MINERAL PETROL; Vol: 142; pg: 582 - 602
39. Le sol vivant: bases de pédologie, biologie des sols ; Auteurs Jean-Michel Gobat, Michel Aragno, Willy Matthey ; Longueur 817 pages;Éditeur PPUR Presses polytechniques, 2010.
40. Liyun Zhang 2013 ; « SILVER TRANSPORT AND ADSORPTION DESORPTION IN SOILS: INFLUENCE OF ZINC » Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College
41. MARTIN-GARIN, B., LATHUILIÈRE, B. and GEISTER, J. 2003. Morphométrie, Dimensions Fractales et Coraux. In P. Alibert, et al. (eds). 3rd National Symposium on Morphometry and Shape Evolution. Paris, France.
42. MÉCANISMES DE TRANSFERT DES MÉTAUX LOURDS À TRAVERS UN
43. Miquel, M. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat. (2001)
44. Pardo, M.T., Guadalix, M.E., 1996. Zinc sorption–desorption by two Andepts: effect of pH and support medium. *Euro. J. Soil Sci.* 47, 257–263.
45. Physique du sol ; Auteur(s) : André Musy, Marc Soutter ; Nombre de pages : 348 pages
46. Plassard C, Bonafos B, Touraine B (2000) Differential effects of mineral and organic N sources, and of ectomycorrhizal infection by *Hebeloma cylindrosporum*, on growth and N utilization in *Pinus pinaster*. *Plant Cell Environ* 23:1195–1205
47. Pôle Environnement et Développement Durable ; Réalisation : GIP Seine-Aval Avril 2007 ;
48. Qin, Z., Li, W., Burgheimer, J. and Karnieli, A.: Quantitative estimation of land cover structure in an arid region across the Israel-Egypt border using remote sensing data, *Journal of Arid Environments*, 66, 336-352, 2006.
49. Quevauviller Ph., 2006. *J. Soil & sediments.* ;
50. Quevauviller Ph., 2007. 13 th Int. Metrology Conference, Lille20-22 Sept 2007.
51. Reclassification of *Geobacillus pallidus* (Scholz et al. 1988) Banat et al. 2004 as *Aeribacillus pallidus* gen. nov. comb. nov

52. ROBIN POTVIN 2004 ; « RÉDUCTION DE LA TOXICITÉ DES EFFLUENTS DES MINES DE MÉTAUX DE BASE ET PRÉCIEUX À L'AIDE DE MÉTHODES DE TRAITEMENT BIOLOGIQUE »
53. Rozuel-Chartier E., Ménard D., Santini A. et Olivier M., 2005. Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants. Rapport Seine-Aval 2004, thème 1, 45 p.
54. Sebih, S. ; 2008 ; « Transport du cuivre à travers un sol : étude des principaux paramètres physico-chimiques et mécanismes influençant la modélisation » ; mémoire de magister ; Département de Génie de l'Environnement ; Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) ; Ecole Nationale Polytechnique ; Alger.
55. SIGG L., BEHRA P., STUMM W. (2000). Chimie des milieux aquatiques, "chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Paris Dunod, 3ème éd
56. Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., (2000) Chimie des milieux aquatiques (3ème ed.). Dunod. France, 567p.
57. SOL MODÈLE DE PORT-AU-PRINCE, HAÏTI. »thèse de doctorat à L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France) et L'Université Quisqueya (Haïti)
58. TELMAT Zoulikha2012 « Mise au point d'un dispositif pour l'étude du transfert de la métribuzine au travers d'une colonne de sol » mémoire de magister ; Département de Génie de l'Environnement ; Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) ; Ecole Nationale Polytechnique ; Alger
59. Urbain FIFI ; 2010 « IMPACTS DES EAUX PLUVIALES URBAINES SUR LES EAUX SOUTERRAINES DANS LES PAYS EN DÉVELOPPEMENT –
60. 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.
61. Warnau M., 2006. Etude de la bioaccumulation et de la biodisponibilité vis-à-vis du consommateur humain des métaux lourds (Ag, Cd, Hg, Pb) présents dans les tissus des coquilles St Jacques (*Pecten maximus*) pêchées en baie de Seine. Rapport Seine-Aval 2005, thème 2, 36 p.
62. Weber, C.A., 1991. A decision support system using multicriteria techniques for vendor selection. University Microfilms International, Ann Arbor, MI.
63. Weber, C.A., Current, J.R., Benton, W.C., 1991. Vendor selection criteria and methods. European Journal of Operational Research 50, 2}18
64. Wolfson, Michael C. and Evans, John M. (1989), "Statistics Canada Low Income Cut-Offs Methodological Concern and Possibilities". A discussion paper, Statistics Canada, Ottawa, Ontario.
65. Young, L., Takahashi, N., & Sprague, K. (1986). Upstream sequences confer distinctive transcriptional properties on genes encoding silk gland-specific tRNA-Ala. Proc Natl Acad Sci U S A, 83, 374-8.
66. Zofa Modrzejewska, Małgorzata Dorabalska, Roman Zarzycki, Anna Wojtasz-Pająk1 THE MECHANISM OF SORPTION OF Ag+ IONS ON CHITOSAN MICROGRANULES: IR AND NMR STUDIES ; 2009.