République algérienne démocratique et populaire Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences Département de physique

Mémoire de fin d'étude Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option: Physique Appliquée

Thème:

Évaluation du fond géochimique de la région de Blida. Application environnementale et nutritionnelle.

Présenté par :

Bey Ragued

Chaimaa

Soutenu le 12/11/2020 devant le jury composé de :

Djalab Abdelkader Docteur USDB1 Président

Benmaamar Zoubir Professeur USDB1 Encadreur

Fettaka Mohamed Docteur USDB1 Examinateur

Blida 1-2019/2020-_

Remerciement

Au terme de ce travail du mémoire de master, les mots justes sont difficiles à trouver pour exprimer nos remerciements à « Allah » Le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience, la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je remercie mon encadreur Monsieur Benmaamar Zoubir.

Je remercie aussi madame Baba Ahmed pour ses précieuses orientations, son aide, ses conseils et son souci de réaliser ce travail de recherche.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à Madame Zahra pour son aide et pour les discussions fructueuses que nous avons eu pendant mes séjours au laboratoire

Au terme de ce modeste travail, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à ceux qui m'ont aidés à élaborer ce mémoire, tous ceux qui m'ont influencé tout au long de mon cursus académique.

Enfin, je remercie chaleureusement ma famille, mes parents, frères, sœurs et mon fiancé, qui ont joué évidemment un très grand rôle dans la réalisation de ce travail. Nous remercions aussi très sincèrement les membres de jury. Le président, ainsi que l'examinateur d'avoir accepté d''examiner ce travail et de nous avoir honorées par leur présence le jour de la soutenance.

À ma très chère mère « Allah yarhamha »

Je n'arrive pas à trouver des mots
Pour t'exprimer ce que je ressens pour toi.
Tu étais toujours à mes côtés, ta consacrée toute ta vie pour me
rendre la plus heureuse au monde.
Tu es mon âme, mon espoir et ma fierté
Je suis fière d'être ta fille
Je n'ai qu'un mot à te le dire
«. Je t'aime Maman»

Tu es vivant dans mon cœur.

que dieu l'accueille dans son vaste paradis

Dédicace

Je Dédie ce travail

Heelle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse et de sacrifices à la mémoire de ma mère « Allah Yarhamha »

A mon cher père.

A mes très chères soeurs rahma, amina, halima, oumaima, assmaa pour toute l'affection qu'ils m'ont donné et pour leurs encouragements.

H mes chers frères: Qusai, soufiane et toufik

A mon fiancé Mohamed

Pour mes très chères amies

vous remercierai jamais assez pour vos encouragements.

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin a la réalisation de ce travail.



Résumé

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'étude de la nature physique et chimique du sol des quatre stations choisies de la région de meftah de wilaya de Blida ainsi que la contamination de ces sols par les ETM. Dans ce cadre d'activité, le choix du sol qui sera utilisé pour l'ensemble de l'étude a été porté sur un sol collecté d'un terrain urbain, sauf la première station située dans une zone isolée loin de toute activité urbaine. On a effectué un dosage par fluorescence des rayons X qui est une méthode qualitative et quantitative. D'après les résultats obtenus on note que les taux des éléments en traces sont généralement supérieures aux teneurs dans les normes AFNOR. Donc on peut dire que cette région est peut être contaminée et qu'il faut trouver des solutions afin de limiter les effets néfaste de cette dernière sur l'environnement et sur la santé humaine.

Mots clés : Elements traces métalliques, Sol, Fluorescence X, Zinc, Cuivre, Plomb, Toxicité, teneur en ETM, normes.

ملخص

في هذا العمل ، كنا مهتمين بدراسة الطبيعة الفيزيائية والكيميائية للتربة في المحطات الأربعة , المختارة لمنطقة مفتاح بولاية البليدة وكذلك تلوث هذه التربة بواسطة ETM. في سياق النشاط هذا، اعتمد اختيار التربة التي ستستخدم في الدراسة بأكملها على التربة التي تم جمعها من الأراضي الحضرية ، باستثناء المحطة الأولى الواقعة في منطقة معزولة بعيدة عن أي نشاط حضري. تم إجراء التحليل بتقنية XRFوهو طريقة نوعية وكمية. من النتائج التي تم الحصول عليها ، نلاحظ أن مستويات العناصر النزرة أعلى بشكل عام من المستويات في معايير AFNOR. لذلك يمكننا القول أن هذه المنطقة قد تكون ملوثة ويجب إيجاد حلول للحد من الأثار السلبية لهذه الأخيرة على البيئة وصحة الإنسان.

الكلمات الأساسية: تتبع العناصر المعدنية ، التربة ، الفلورة X ، الزنك ، النحاس ، الرصاص ، السمية ، محتوى ETM ، المعايير

summary

In this work, we were interested in the study of the physical and chemical nature of the soil of the four selected stations of the meftah region of the wilaya of Blida as well as the contamination of these soils by ETM. In this context of activity, the choice of soil that will be used for the entire study was based on soil collected from urban land, except for the first station located in an isolated area far from any urban activity. An X-ray fluorescence assay was performed which is a qualitative and quantitative method. From the results obtained, we note that the levels of trace elements are generally higher than the levels in the AFNOR standards. So we can say that this region may be contaminated and that solutions must be found in order to limit the negative effects of the latter on the environment and on human health. Key Words: Trace Mineral Elements, Soil, X-fluorescence, Zinc, Copper, Pb, Toxicity, ETM Content, Standards

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Résumé	
Introduction générale	
Chapitre I Synthèse bibliographique	
I.1.Généralité sur les sols.	
I.1.1.Définition de sols	
I.1.2. Les constituants du sol	
I.1. 3. Localisation des élement traces dans les constituants dusol	
I.2.Les éléments traces métalliques (ETM)	
I.2.1. Classification des métaux lourds	
I.2.1.1. Métaux essentiels « oligo-éléments »	
I.2.1.2.Métaux toxiques	03
I.2.2. Origine les ETM dans l'environnement	
I.2.2.1.Les sources naturelles	
I.2.2.2. Les sources anthropiques	
Activités industrielles	04
Sources agricoles	04
• Transport	04
Sources urbaines	04
Les décharges de déchets ménagers	05
I.2.3.Utilisations des ET dans l'industrie	
I.2.4.Devenir des métaux lourds dans les sols	
I.2.4.1. Biodisponibilité	
I.2.4.2. Mobilité.	
I.2.5.Spéciation des ETM dans les sols.	
I.2.6.Le comportement des éléments traces métalliques dans le sol	
• Cas du plomb	
Cas du zinc	
• Cas du fer	
I.2.7. Effets des ETM sur la santé	0
I.2.8. Évaluation du degré de contamination d'un sol	08
valeurs seuils difficiles à apprécier	0
Chapitre II Dipositif expérimentale utilisé	
II.1.Spectrométrie de fluorescence X.	10
I.1.1.Fluorescence X	
I.1.2.Principes de base	
I.1.3.Spectre de fluorescence X.	
II.1.4.production des rayons X.	
II.1.4.1.Les rayons x	12

II.1.4.2. Tubes à rayons X	13
II.1.5. Processus de détection	14
II.1.5.1.Méthode dispersive en énergie (EDS/EDX)	
II.1.5.2. Méthode dispersive en longueur d'onde (WDXRF)	
II.1.6. Analyse qualitative	
II.1.7. Analyse quantitative	
II.1.8.Effets de matrice	
II.1.8.1Métode des standards externes	
II.1.8.2.Méthode du standard interne	
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III.1.Présentation de la zone d'étude	21
III.1.1 Situation géographique	21
III.1.2. Relief	
III.1.3.Climat	21
III.1.4. Etude climatologique	21
III.1.5. Géologie	
III.1.6. Présentation du site d'étude	22
III.1.6.1.Description du site de prélèvement	23
• Station 1	23
• Station 2	23
• Station 3	24
• Station 4	24
III.2. Préparation des échantillons pour analyse	26
III.2.1. Opérations unitaires utilisées pour l'analyse	
III.2.1. 1. Séchage	
III.2.1.2.Tamisage du sol	
III.2.2. Préparations des échantillons au niveau du laboratoire	27
III.3. Analyse des échantillons du sol par la technique XRF	28
III.4. Matériel utilisé	28
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1.Résultats	
IV.1.1Teneurs en plomb	32
IV.1.2. Teneur en cobalt.	33
IV.1.3.Teneur en mercure	
IV.1.4.Teneur en zinc	34
IV.1.5.Teneurs en chrome.	35
IV.1.6.Teneur en cuivre.	
IV.1.7.Teneur en nickel	
IV.2.Comparaison des concentrations des échantillons analysés par XRF avant	_
broyage	
Conclusion	41

Liste des figures

Synthèse bibliographique	
Figure.I.1: les constituants des sols	
Figure I.2: Localisation des ET dans le sol)2
Figure I.3: Synthèse des origines des ETM dans les sols)5
Figure.I.4: Cycle simplifié des ETM depuis les émissions jusqu'à l'exposition	
Figure.II.1. Principe de la spectrométrie de fluorescence X (XRF)	
Figure II.2: Principe de la fluorescence X	11
Figure II.3: Spectre de fluorescence X d'un échantillon d'acier inoxydable 310	12
Figure II.4 : Spectre électromagnétique	
Figure II.5: schéma du tube rayon x	14
Figure II.6 : spectromètre sera constitué de 2 parties	14
Figure II.7 diapositive EDXRF.	15
Figure II.8 : détecteur de silicium SI(Li)	15
Figure II.9 sélection des photons x par la hauteur des impulsions qu'ils production.	
Figure II.10 diapositive WDXRF	
Figure II.11 : Intensité l'émission X en fonction de l'épaisseur de l'échantillon	18
Figure III.1 : Localisation de la région de Meftah dans la wilaya de Blida	22
Figure III.2 : La région de Meftah	
Figure III.3: Station 1 « terrain montagneux à sidi Hamad »	23
Figure III.4 : Station 2 « cimenterie de Meftah »	
FigureIII.5: Station 3	24
Figure III.6 : Station N4	24
Figure III.7 : Matériel utilisé pour le prélèvement du sol	25
Figure III.8: Échantillons du sol des quatre stations	25
Figure III.9 : Séchage de l'échantillon	26
Figure III.10 : Les échantillons de sol après tamisage	27
Figure III.11 : Outils de protection utilisés	27
Figure III.12: Différentes étapes dans la préparation du porte échantillon	27
Figure III.13 (a) balance (b) échantillons de sol de 1g	28
Figure III.14 : diapositive du XRF de type Epsilon3 XL de la société PANalytical	29
Figure III.15 : Spectre d'énergie typique en fluorescence X	30
Figure IV.1 : Distribution des teneurs en plomb.	32
Figure IV.2: Distribution des teneurs en cobalt	33
Figure IV.3: Distribution des teneurs en mercure	33
Figure IV.4: Distribution des teneurs en zinc	34
Figure IV.5: Distribution des teneurs en chrome	34
Figure IV.6: Distribution des teneurs en cuivre	35
Figure IV.7: Distribution des teneurs en nickel	36
Figure IV.8 : Teneurs en éléments trace avant et après broyage dans échantillon1	39
Figure IV 10 : Teneurs en éléments trace avant et après broyage dans échantillon2.	
Figure IV 10 : Teneurs en éléments trace avant et après broyage dans échntillon3	
Figure IV 11: Teneurs en éléments trace avant et après broyage dans échantillon4.	40

Liste des tables

	Titre	Page
Tableau1	Classification périodique des éléments	03
Tableau2	Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie (abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre).	05
Tableau3	Liste non exhaustive de quelques effets toxiques de certains ET sur la santé humaine	08
Tableau4	Valeur limite de concentration en certains ET dans les sols d'après l'arrêté du 8 Janvier 1998, basé sur la norme AFNOR NFU 44-041 de 1985.	09
Tableau5	Valeurs de concentrations des élements traces dans la régions de meftah.	31
Tableau6	concentrations des quatre échantillons analysées par XRF après le broyage	38

Introduction générale

Introduction générale

Depuis le siècle dernier, le développement de nos sociétés modernes a été marqué par un accroissement de la dispersion dans l'environnement de molécules qui s'avèrent toxiques pour les organismes et perturbent donc le bon fonctionnement des écosystèmes. Parmi ces molécules, les « métaux lourds », appelés plus communément aujourd'hui « éléments traces » (ETM), sont particulièrement étudiés. Les ETM initialement présents dans le sol proviennent du fond géochimique naturel de celui-ci. Les activités humaines diminuent leur temps de résidence dans la roche et représentent la principale source de leur introduction et circulation dans les différents compartiments environnementaux.[*] Les pollutions liées aux ETM sont majoritairement dues à l'essor des activités minières et métallurgiques du siècle dernier et aussi à l'utilisation intensive de produits contenant des ET (peintures, composants électroniques, batteries, piles...).[**] ces métaux lourds étant des substances non biodégradables en s'accumulant dans le sol altèrent les processus biologiques naturels, et peuvent entrer, par l'intermédiaire des végétaux, dans la chaîne alimentaire des animaux et des hommes, et constituer une menace pour la santé.

Dans ce présent travail nous nous somme intéressé à évaluer le risque d'une contamination métallique par les éléments traces métalliques (ETM) dans déffirentes stations dans la région de meftah (wilaya de Blida).

Les objectifs de ce travail visent en premier lieu à évaluer le taux de pollution des sols par les éléments-traces métallique au niveau de la région de meftah . par utilisation une méthode nucléaire la spectropie de fluorescence X (XRF).

Ce mémoire s'organise ainsi en quatre chapitres, décrits comme suit:

- Chapitre I « synthèse bibliographique » :Dans cette partie, on présente une revue bibliographique sur les sols, sur les éléments en traces et leurs impact sur l'environnement et sur la santé,
- Chapitre II « Dispositif expérimentale utilisé » : Dans ce chapitre, on présente les bases théoriques de la technique XRF,
- Chapitre III « Matériels et Méthodes » : Ce chapitre décrit la région d'étude, les méthode d'échantillonage sur le site étudié et préparation et analyse des échantillon au niveau du laboratoire.
- Chapitre IV « Résultats et discussion »: Dans ce dernier chapitre, les résultats expérimentaux sont discutés et comparés aux normes,
- Conclusion et perspectives.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1.Généralité sur les sols

I.1.1.Définition de sols

Le sol est la couche superficielle meuble, présentant une épaisseur variable de quelques centimètres à plusieurs mètres. Il est constitué par un mélange de matériaux minéraux et organiques, Qui est dénommée couverture pédologique [1].

Un sol est un ensemble organisé, évolutif, ou la vie est présente et dont le matériau est la terre. Il est le lieu de transferts de flux (eau, air, energie et vie) [2].

I.1.2. Les constituants du sol

Le sol comprend des constituants solides (minéraux et organiques), des liquides et des gaz (figure I.2). Les espaces vides peuvent représenter 50% du volume total. Ils sont occupés par l'eau et l'air. L'air pénètre dans le sol et l'eau s'y infiltre [3].

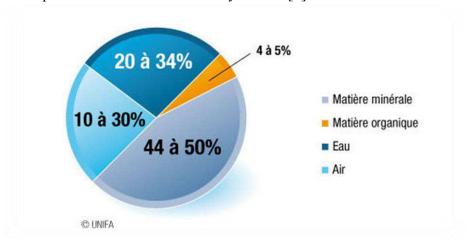


Figure I.1 : les constituants des sols

I.1. 3.Localisation des élement traces dans les constituants du sol

Les élement traces (ET) se répartissent entre la phase solide et la phase liquide des sols. En général, la quantité de contaminant existant dans la solution du sol ne représente qu'un infime pourcentage de la totalité du polluant. Les ET sont en effet essentiellement retenus dans la phase solide du sol au niveau de laquelle ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales. (figure I.2) [4].

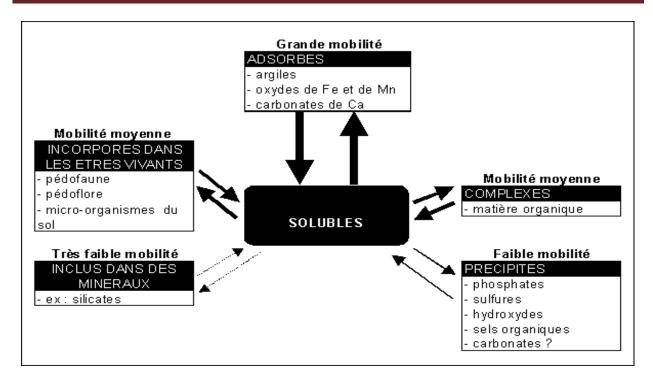


Figure I.2: Localisation des ET dans le sol

I.2.Les éléments traces métalliques (ETM)

Les éléments traces métalliques (ETM), communément appelés métaux lourds, sont naturellement présents dans l'environnement puisqu'ils sont issus de la roche terrestre. Ils se trouvent généralement en faible quantité, autrement dit, à l'état de traces où leur concentration est inférieure à 0.1 % (1000 ppm) [5].

Pour le chimiste analyste, la trace est définie comme étant toute concentration inférieure à 0,01% [6].

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépassent 5g/cm³ [7].

Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [8].

I.2.1. Classification des métaux lourds

I.2.1.1. Métaux essentiels « oligo-éléments »

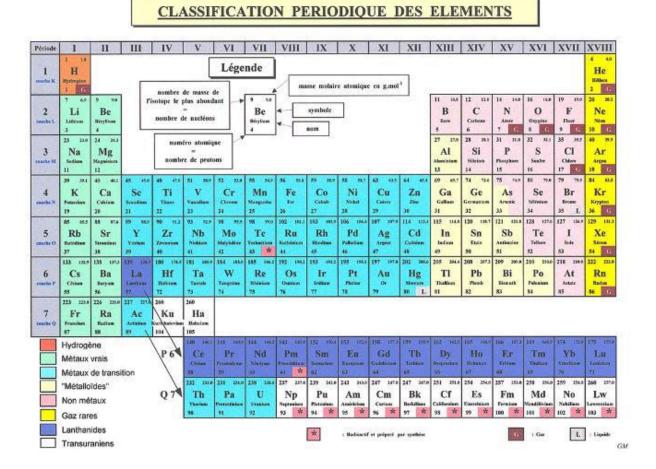
Les éléments dits essentiels sont les oligo-éléments qui, à faibles concentrations, permettent le bon développement des organismes vivants. Ceux-ci varient selon le règne animal (Cu, Fe, Zn,Co, Mn, Mo, Ni, As, Cr, Se et V) et végétal (B, Cu, Fe, Zn, Co, Mn, Mo, Ni).

A haute concentration, l'effet bénéfique de ces éléments se perd et ils deviennent toxiques pour l'individu [9].

I.2.1.2.Métaux toxiques

Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd) [10].

Tableau1 : Classification périodique des éléments



I.2.2. Origine les ETM dans l'environnement

Le problème principal avec les ETM comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropogénique [11].

I.2.2.1.Les sources naturelles

Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches. Ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique. La concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols vaire selon la nature de la roche, sa localisation et son âge .[11] Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions

volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [12].

I.2.2.2. Les sources anthropiques

✓ Activités industrielles

Les activités industrielles sont des sources importantes d'ETM, pour l'environnement en général et pour les écosystèmes terrestres en particulier. Les sources de contaminations industrielles sont la production de batteries ou d'accumulateurs, de matières plastiques, de vernis, de pigments, de produits phytosanitaires et d'engrais [13].

✓ Sources agricoles

Les sources agricoles correspondent aux impuretés présentes dans les produits phytosanitaires (comme le plomb dans les pesticides), les lisiers (Cu, Zn, Cd) ou les engrais (Mn dans les scories potassiques, Cd dans les engrais phosphatés). La contamination provient d'apports directs gérés au niveau de la parcelle ou de son environnement proche par les eaux de ruissellement [14].

✓ Transport

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus . On peut observer une contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier [15].

✓ Sources urbaines

regroupent l'épandage des boues de station d'épuration ou des boues de curage (apport de Cr, Cu et Pb), l'incinération de déchets domestiques (Cd) ou le trafic routier (apport de Zn, de Cd lors de la combustion des carburants ou de Pb utilisé comme antidétonant) [16].

✓ Les décharges de déchets ménagers

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études de lixiviats (effluents liquides) ont montré qu'il restait 99,9% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans [17].

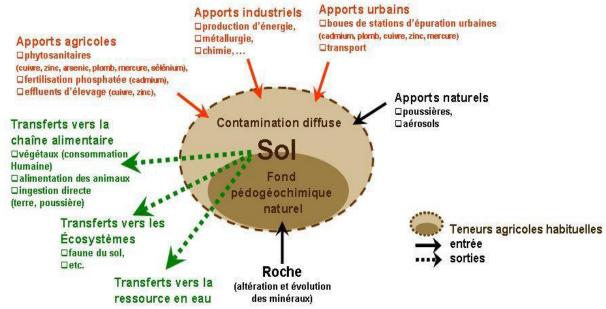


Figure I.3 : Synthèse des origines des ETM dans les sols [18]

I.2.3. Utilisations des ET dans l'industrie

La découverte de propriétés intéressantes des ET a contribué au développement des sociétés industrielles et à l'utilisation de ces éléments dans de nombreuses applications industrielles, médicales et agricoles [19].

Tableau 2. Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie (abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre) [20].

Élément et abondance moyenne dans la croûte terrestre	Utilisation
Cd (0,1 ppm*)	- piles (70 %)
	- pigments (13%)
	- autres usages industriels (17 %)
Co (25 ppm)	- superalliages (72,6 %)
	- aimants (9 %)
	- céramiques (9,6 %)
	- chimie (5,4 %)
	- autres (3,4 %)

Cr (100 ppm)	- acier inoxydable (65%)
	- chimie et réfractaires (20 %)
	- utilisations métallurgiques diverses (15 %)
Cu (50 ppm)	- constructions électriques (55 %)
	- bâtiment (20 %)
	- équipements industriels (10 %)
	- transports (5 %)
	- autres (10 %)
Ni (75 ppm)	- acier inoxydable (65 %)
	- alliages (15 %)
	- revêtements de surfaces (7,5 %)
	- autres (12,5 %)
Pb (10 ppm)	- batteries (70 %)
	- laminés et munitions (10 %)
	- chimie (10 %)
	- autres (10 %)
nom a nortic non million, soit 10^{-6}	1 nnm = 0.000 1 0/ (ou ma la 1 do

ppm: partie par million, soit 10^{-6} . 1 ppm = 0.000 1 %.(ou mg. kg-1 de sol sec). ppb: partie par milliard (« billion »), soit 10^{-9} . 1 ppb = 0.000 000 1 %.

I.2.4.Devenir des métaux lourds dans les sols

On a recours à deux notions :

I.2.4.1. Biodisponibilité

La biodisponibilité qui est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol dans un être vivant, (bactérie, végétal, animal ou homme) (figure.**I.02**) [21].

I.2.4.2.: Mobilité

La mobilité est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment où il est retenu avec une certaine énergie dans un autre, où il est retenu avec une moindre énergie. C'est donc plutôt un potentiel de transfert [22].

Les éléments passent de l'un à l'autre avec des vitesses variables influencées par des facteurs externes tels que la modification de pH, du degré d'hydratation, du degré d'aération, de la température, de le teneur en matière organique, Ces facteurs affectent donc la mobilité des éléments [23].

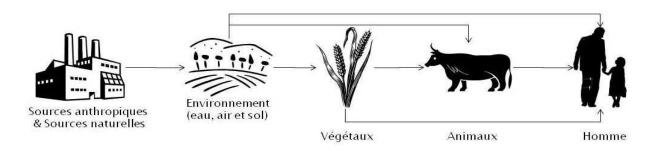


Figure I.4 : Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.

I.2.5. Spéciation des ETM dans les sols

Le terme de spéciation a été utilisé dans la chimie des sols et des sédiments et désigne la forme chimique et structurale sous laquelle se trouve un élément métallique. La spéciation a été définie comme étant la détermination d'une forme spécifique (monoatomique , moléculaire, complexe, électronique ou nucléaire) ou bien la configuration selon laquelle un élément peut être présent dans un groupe d'atomes correspondant à différentes matrices [24] .

La connaissance de la spéciation des ETM dans les sols permet d'établir des perspectives de comportement et d'évolution des ETM en fonction des conditions de milieu et de leur modification [25].

I.2.6.Le comportement des éléments traces métalliques dans le sol

La répartition des métaux dans les différentes phases du sol évolue au cours du temps. Les éléments passent d'une forme à l'autre, en permanence, mais avec des vitesses variables, sous l'influence de facteurs externes. L'ensemble des réactions subies par le métal modifie, en augmentant sa mobilité ou au contraire en participant à sa rétention (adsorption ou précipitation), le transport de l'élément à travers le sol.

• Cas du plomb

Le plomb est le plus répandu des métaux lourds. Le plomb est généralement considéré comme peu mobile dans les sols, surtout en conditions réduites. Cependant sa solubilité peut augmenter rapidement suite à la formation de complexes organiques [26].

• Cas du zinc

La concentration en zinc de la solution du sol dépend de sa concentration totale dans le sol, de la solubilité de ses composés et de l'ampleur de l'absorption.

Le sulfate de zinc est très soluble alors que l'oxyde est relativement insoluble. Le pH du sol semble être un des principaux facteurs affectant la mobilité ou la rétention de zinc (Zn). Dans des sols acides (pH<5) et oxydés, le zinc est un des métaux lourds les plus mobiles [27].

• Cas du fer

Le fer (Fe) est un métal essentiel, entre dans la composition de nombreux alliages dont les aciers inoxydables. Il est utilisé dans les machines et ustensiles divers utilisés quotidiennement ainsi que dans les infrastructures du monde moderne. Le fer est classé au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre par ordre d'abondance. Sa présence dans l'eau peut avoir diverses origines : lessivage des terrains avec dissolution des roches et des minerais contenus dans le sous-sol ; rejets industriels (pollutions minières, métallurgiques, sidérurgiques) ; corrosion des canalisations métalliques (en fonte ou en acier) ou existence de dépôts antérieurs [28].

I.2.7. Effets des ETM sur la santé

En effet, beaucoup de métaux, à faible teneur, sont nécessaire à l'organisme (cuivre, cobalt, manganèse, zinc,) mais deviennent toxiques à forte dose. Ils ne sont pas biodégradables et présentent la faculté de bioaccumulation dans les organismes ce qui amplifie leur toxicité. Certains sont cancérigènes (Chrome, Nickel, Arsenic), d'autres ont une action sur la synthèse de l'hémoglobine (Plomb), sur les reins (Cadmium) ou sur le système nerveux central (Mercure) [29].

L'intoxication au Cadmium, chez la femme enceinte, à été liée à la diminution, de la durée de la grossesse, du poids du nouveau-né, au disfonctionnement du système endocrinien et immunitaire chez l'enfant [30].

Tableau 3. Liste non exhaustive de quelques effets toxiques de certains ET sur la santé humaine [41].

ET	EFFET(S)
As	Troubles hépatiques et gastro-intestinaux, troubles neurologiques et cardiovasculaires, anémie, lésions cutanées, toxique pour la reproduction, cancérigène.
Cd	Cancérigène, hypertension, dommages sur le foie et les reins, troubles respiratoires, ostéoporose.
Cr	Cancérigène sous forme Cr (VI), pathologies respiratoires, troubles rénaux et gastro-intestinaux, eczéma.
Ni	Maladies respiratoires, allergies de peau, cancérigène.

Pb	Toxique pour la reproduction, anémie, troubles du système nerveux et dysfonctions rénales.
Cu	Peu toxique envers les animaux, écotoxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aiguë
Se	Essentiel à faibles doses, Toxique à doses élevées
Zn	Ecotoxique pour les végétaux à de fortes Teneurs

I.2.8. Évaluation du degré de contamination d'un sol

√ valeurs seuils difficiles à apprécier

Pour connaître le degré de contamination d'un sol, il est nécessaire de préalablement déterminer son fond pédo-géochimique naturel (FPGN) local qui correspond à la concentration naturelle d'un élément chimique présent. Celui-ci est issu uniquement de l'évolution naturelle géologique et pédologique en absence de tout apport lié aux activités humaines [31].

Il n'existe pas de réglementation proprement dite concernant les sols mais les résultats sont souvent confrontés aux valeurs seuils d'une réglementation concernant l'épandage des boues. La Norme AFNOR U 44-041 de 1985 qui fixe pour un élément donné, des limites de teneurs totales dans le sol au-delà desquelles on ne doit plus épandre des boues de stations d'épuration [32].

Tableau 4. Valeur limite de concentration en certains ET dans les sols d'après l'arrêté du 8 Janvier 1998, basé sur la norme AFNOR NFU 44-041 de 1985[33].

ET	Valeur limite (mg. kg-1)
Cd	2
Со	30
Cr	150
Cu	100

Ni	50
Pb	100
Zn	300

Par ailleurs, il est également difficile de se fier à une valeur seuil unique dans la mesure où les sols peuvent être de différente nature (argileux, limoneux, sableux...) et donc posséder des propriétés physico-chimiques et granulométriques très différentes.

Les concentrations limites admissibles de divers ET dans les sols peuvent être très variables selon les différents pays et organisations. Cette variation peut être fondée sur les caractéristiques du sol mais aussi sur le contexte climatique, géologique et pédologique ainsi que sur les différentes méthodes d'échantillonnage et d'analyse adoptées par les pays/organisations pour fixer des limites admissibles [34].

Chapitre II

Dipositif expérimentale utilisé

L'analyse des échantillons de sol est une étape clé dans le processus de caractérisation des sites contaminés. Elle permet l'identification des contaminants et la détermination de l'étendue et du degré de contamination dans un site donné. La performance des méthodes d'analyses utilisées est donc essentielle pour assurer une bonne évaluation et par la suite choisir une stratégie de remédiation adéquate[35].

Dans la plupart des laboratoires d'analyse inorganique, l'analyse des éléments traces est généralement effectuée en utilisant des techniques instrumentales telles que:

- ✓ La spectrométrie de masse à plasma inductif couplé (ICP-MS),
- ✓ La spectroscopie d'absorption atomique flamme (SAAF),
- ✓ La spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif couplé (ICP-AES),
- ✓ La spectroscopie d'absorption atomique en four de graphite (GF-AAS).
- ✓ La spectroscopie d'absorption à rayons X (XRF),

II.1.Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse chimique non destructive qualitative et quantitative utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X [36].

Elle permet d'identifier et de doser tous les éléments à partir du carbone, dans des échantillons très divers (minéraux, métaux, huiles, alliages, poudres, céramiques, polymères, ciments, verres) [37].

I.1.1.Fluorescence X

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes, exploitée couramment en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges.

Elle consiste à irradier l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie, pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence également dans le domaine des rayons X (émission secondaire)[38].

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire. Les éléments sont identifiés par les longueurs d'onde du rayonnement de fluorescence (analyse qualitative), tandis que les concentrations des éléments présents dans l'échantillon sont déterminées par l'intensité de ces rayons X secondaires (analyse quantitative) [39].

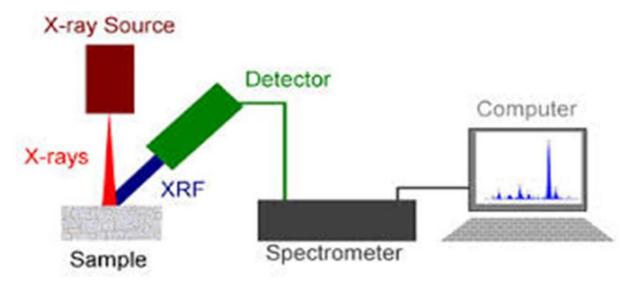


Figure.II.1. Principe de la spectrométrie de fluorescence X (XRF)

I.1.2.Principes de base

Lorsqu'un électron d'une couche interne (E_0) est arraché à un atome sous l'effet d'un rayonnement quelconque (photons X ou gamma, électrons, ions, protons), un électron d'une autre couche d'énergie supérieure E_1 vient immédiatement prendre sa place en émettant un photon d'énergie $E_1 - E_0$ (recombinaison radiative). C'est le phénomène de fluorescence atomique ou fluorescence X. Les énergies des niveaux électroniques étant caractéristiques des atomes, l'énergie du photon émis le sera tout autant.

Compte tenu du fait que le rayonnement d'excitation est suffisamment énergétique pour arracher des électrons de coeur, les photons émis lors du processus de fluorescence ont une énergie comprise entre 50 eV et une centaine de keV et une longueur d'onde allant d'un dixième d'À à 300 Å [40]. Ils « tombent » dans le domaine des rayons X d'où le nom de fluorescence X.

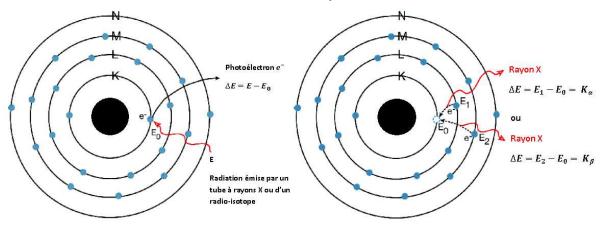


Figure II.2: Principe de la fluorescence X.[41]

I.1.3. Spectre de fluorescence X

Le spectre de fluorescence X présente l'intensité recueillie par le détecteur en fonction de l'énergie émise par l'échantillon. Il est constitué de pics caractéristiques qui correspondent

chacun à une transition électronique d'un atome constituant l'échantillon et d'un fond continu. Les différents éléments sont aisément identifiés à partir de la position des pics [42]. L'analyse quantitative est également possible à partir de l'intensité intégrée ou de la hauteur des différents pics mais doit être faite avec beaucoup de précaution [43].

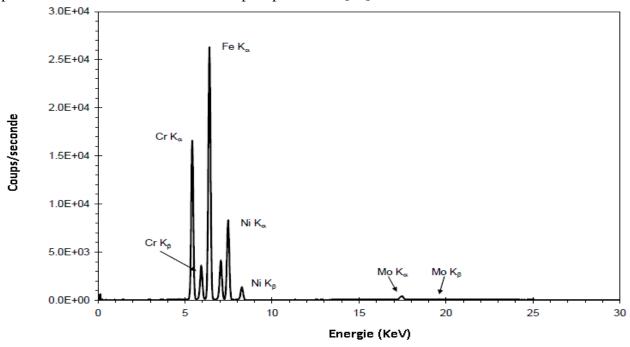


Figure II.3: Spectre de fluorescence X d'un échantillon d'acier inoxydable 310 [44].

II.1.4.production des rayons X

II.1.4.1.Les rayons x

Les rayons X sont une radiation électromagnétique découverte par Wilhelm Rontgen à la fin du XIX siècle. Les photons X sont produits après éjection d'un électron d'une couche interne d'un atome excité suite a un apport d'énergie, sa place seras occupée par un électron des couche supérieures, la différence d'énergie est émise sous forme de rayonnement X. Il se déplace dans le vide à la vitesse de la lumière C [45].

La dualité particule-onde de ces rayonnements s'exprime par une relation entre l'énergie E d'un photon et la longueur d'onde λ :

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h c}{E}$$
 (II.1)

En expriment la constante de PLANCK $\, h \,$ et la vitesse de la lumière $\, C \,$ par leur valeur, on obtient la relation numérique très utile suivante :

$$\lambda (nm) = \frac{1240}{E (ev)}$$
 II.2

Donc le domaine de longueur d'onde des rayons X va de $0.1\,\text{Å}$ (limite des rayons γ) à 100 Å (limite de l'U.V. lointain). En termes d'énergie ceci à la gamme de 0.1- 100 Kev.

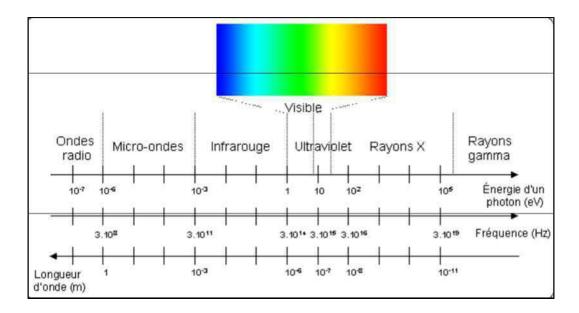


Figure II.4 : Spectre électromagnétique.

Un faisceau de rayon X traversant la matière est soumis à trois processus : l'absorption, la dispersion et la fluorescence [46].

En pratique, on utilise deux sources de rayons X en spectrométrie de fluorescence X.

- Les tubes à rayons X : utilisent le bombardement électronique.
- Les éléments radioactifs : utilisent le rayonnement gamma émis par les noyaux de ces éléments.

II.1.4.2. Tubes à rayons X

La source usuelle des rayons X est le tube Coolidge, du nom de son inventeur (1917). C'est un tube à vide comportant deux électrodes :

- une cathode émettrice d'électrons
- une anode, ou anticathode, qui est une masse métallique portée à un potentiel positif de l'ordre de 10 à 30 kilovolts dans les tubes ordinaires [47].

Un faisceau d'électrons, accéléré par une ddp pouvant atteindre 100 kV, frappe une cible servant d'anode (anticathode) constituée d'un métal de numéro atomique compris entre 25 et 75. Celle-ci devient la source de rayons X primaires.

Le bombardement électrique produisent un échauffement moins de 2% de l'énergie est transformée en émission X, le tube est refroidi par une circulation d'eau [48].

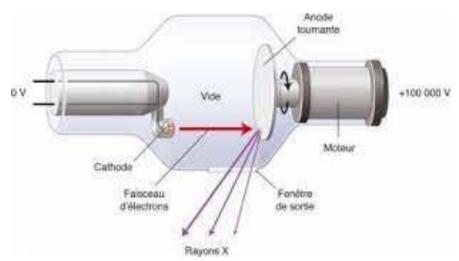


Figure II.5: schima du tube rayon x

II.1.5. Processus de détection

Pour l'analyse du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon, il existe deux grands types d'appareillage(FigureII.). Les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WD-XRF, Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) et les spectromètres à dispersion en énergie (ED-XRF, Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry):

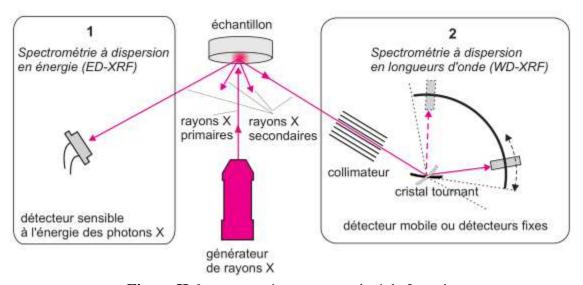


Figure II.6 :spectrométre sera constitué de 2 parties

II.1.5.1.Méthode dispersive en énergie (EDS/EDX)

Le principe de l'analyse dispersive en énergie consiste à utiliser directement un détecteur semiconducteur pour intercepter le rayonnement X émis par l'échantillon. Les photons émis par l'échantillon sont « tries » en énergie par un detecteur semi-conducteur refroidi. Le semiconducteur le plus utilisé pour la détection expérimentale de la fluorescence X est le silicium dopé au lithium (Si(Li)) suivi d'un amplificateur et d'un analyseur multi canaux. Ce dernie permet l'arrangement du nombre de photons détectés en fonction de leurs énergies et la construction de l'ensemble du spectre de fluorescence X de l'échantillon [49].

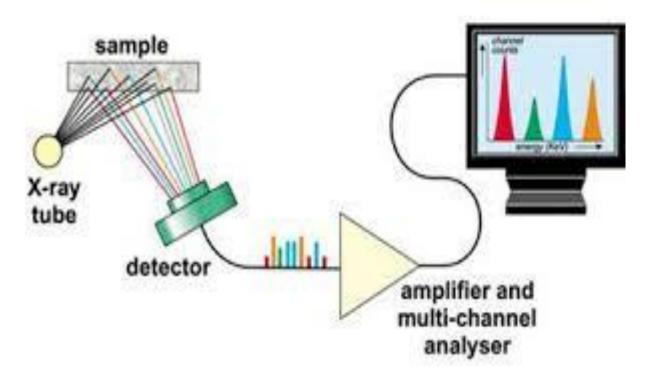


Figure II.7 diapositive EDXRF

Les photons sont captés dans un milieu détecteur (fig II.7). Le detecteur est un semi-conducteur refroidi à l'azote liquide ou par effet pelletier.

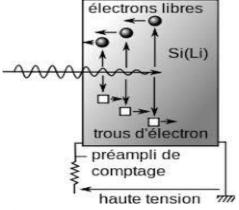


Figure II.8 :detecteure de silicium SI(Li)

Le photon incident induit un nombre de porteurs de charge proportionnel à son énergie dans le semi-conducteur. Ces porteurs sont ensuite convertis en signal électrique par une électronique apropriée [50].

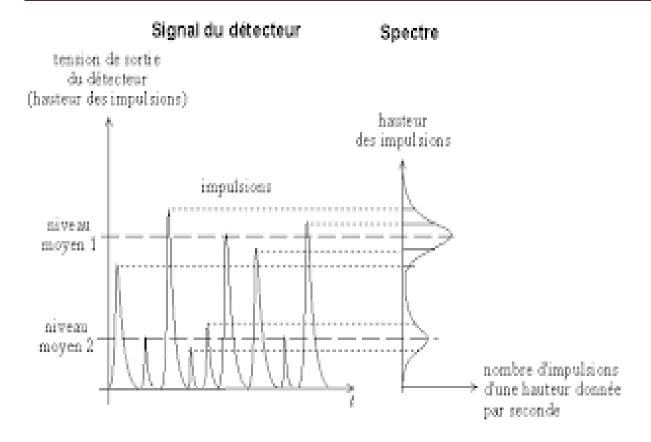


Figure II.9 sélection des photon x par la hauteur des impulsion qu'ils production

II.1.5.2. Méthode dispersive en longueur d'onde (WDXRF)

La méthode dispersive en longueur d'onde est basée sur le principe de l'émission des rayon X après l'excitation de l'échantillon qui sont diffractés sur un monocristal caractérisé par une distance réticulaire donnée. On utilise des tubes de rhodium, un filtre primaire pour réduire l'interférence, des collimateurs pour définir un faisceau parallèle, un cristal analyseur pour séparer les photons d'énergies différentes par application de la loi de bragg et un detecteur (compteur proportionnel à gaz ou ensemble cristal scintillateur). Ces appareils ont une résolution bien meilleure. Ils permettent de séparer des pics d'émission plus proches que les spectromètres à dispersion d'énergie avec traitement informatique [51].

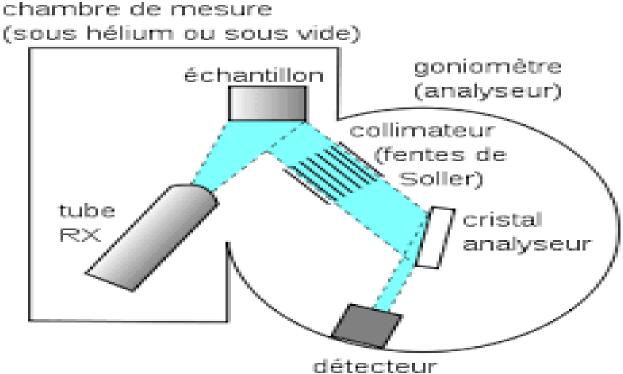


Figure II.10 diapositive WDXRF

II.1.6. Analyse qualitative

Généralement l'analyse qualitative n'a pas de grande difficulté. Elle est simplement basée sur la mesure précise de l'énergie, ou sur la longueur d'onde des raies de fluorescence observée. L'analyse qualitative ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Eelle peut être directement effectuée sur l'échantillon. Cependant, l'analyse des éléments de numéro atomique inférieur à celui du calcium doit être effectué sous vide, car l'air absorbe les rayonnements d'énergie inférieure à 4.14 keV [52].

La mesure de l'énergie du rayonnement de fluorescence émis permet d'identifier différents éléments constituants l'échantillon irradié sur la base de la loi Moseley [53].

Selon la loi de Moseley, l'énergie du rayonnement X émis est donné par l'équation (1):

$$hv = Rhc(z - \sigma)^2 \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right]$$
 II. 3

σ: constante d'écran.

C: vitesse de la lumière.

R: constante de Rydberg.

Z: numéro atomique.

n,p: nombres quantique correspondant aux niveaux d'énergie initiale et final [54].

II.1.7. Analyse quantitative

L'analyse quantitative consiste à mesurer l'intensité d'une raie d'émission (généralement la raie K_{α} d'un élément léger ou moyen ou la raie L_{α} d'un élément lourd) et en déduire la concentration de l'élément correspondant [55].

Les surfaces des pics sont calculées par ajustement non linéaire en utilisant l'algorithme de marquat qui se trouve dans le logiciel AXIL (Analyse of X-ray sepectral by Itérative Least - squares fitting). Le choix de la méthode de quantification depend de l'épaisseur et de la natue de la cible. La variation de l'intensité de l'élément 《i》à analyser en fonction de l'épaisseur de l'échantillon permet de distinguer 3 cas (voir figure II.11).

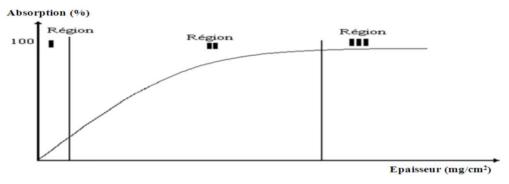


Figure II.11 : Intensité relative à l'émission X en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. *Dans le cas des échantillons d'épaisseurs minces(région I), les effets de matrice sont négligeables et on obtient :

$$I_i = KC_i$$
 II.4

Où:

I_i: intensité mesurée de la raie «i».

K: facteur de calibration.

C_i: concentration de l'élément «i».

* Dans le cas des échantillons d'épaisseurs intermédiaires , on utilise la méthode d'émission-transmission.

*Dans le cas des échantillons infiniment épais, la correction sur l'intensité est maximale (les effets d'absorption primaire et secondaire ainsi que l'exaltation seront pris en considération).

$$I_i = K. C_i. A_i. H_i$$
 II.5 Où

A est le facteur d'absorption tandis que H est le facteur d'accroissement [56].

En réalité cette intensité est susceptible d'être modifiée par les effets de matrice, qui interviennent de trois façons :

- Effets d'absorption primaire et secondaire,
- Effets d'accroissement du rayonnement mesuré,
- Effets de texture dû à l'homogénéité du matériau.

Le calcul de la concentration à partir de la relation précédente nécessite la connaissance des paramètres tels que l'angle solide, l'intensité primaire, le rendement de fluorescence, l'efficacité du détecteur, section efficace photoélectrique et le probabilité des transition. Et selon l'état physique de l'échantillon, le choix d'une procédure analytique dépend de l'état physique et chimique de ce dernier [57].

II.1.8.Effets de matrice

En fluorescence X, l'intensité d'une raie n'est pas proportionnelle à la concentration de l'élément : les autres atomes constituant l'échantillon modifient le signal, c'est ce que l'on appelle les "effets de matrice" [58].

Les effets de matrice comprennent deux phénomènes :

- ✓ l'absorption des rayons X : les rayons X émis par le tube sont absorbés par l'échantillon avant d'atteindre l'atome cible. C'est l'absorption primaire. Les rayons X fluorescents sont absorbés par l'échantillon en ressortant . C'est l'absorption secondaire .
- ✓ la fluorescence secondaire, ou surexcitation : les rayons X fluorescents émis par un atome peuvent exciter un atome voisin. Les atomes reçoivent donc des rayons X venant du tube et des rayons X venant d'autres atomes [59].

Pour résoudre le problème des effets de matrice, il faut procéder à des corrections. Parmi les méthodes de correction les méthodes relatives (méthodes des standards externes et méthode standard interne)

II.1.8.1Métode des standards externes

Elle consiste à l'utilisation de produits standard. La matrice est identique à celle de l'échantillon et contenant des éléments identifiés avec des concentrations connues.

Le standard et l'échantillon irradiés sont analysés dans les mêmes conditions expérimentales. La comparaison des spectres expérimentaux permet de déterminer la concentration élément dans l'échantillon[60].

La concentration de l'élément dans l'échantillon est donnée par la formule suivante :

$$C_i = \frac{I_i C_{i,std}}{I_{i,std}}$$
 II.6

Ii : intensité de l'élément i dans l'échantillon,

Ii ,std: intensité de l'élément i dans le standard,

Ci,std: Concentration de l'élément i dans le standard [61].

II.1.8.2.Méthode du standard interne

Cette méthode consiste à ajouter dans l'échantillon un élément en proportion connu de telle maniéré qu'il n'interféré pas avec l'élément d'intérêt. La concentration des éléments présents sont calculées à partir des aires des raies X en tenant compte des facteurs de sensibilité et d'absorption. La concentration d'un élément i est donnée par la relation suivante [62].

$$C_i = C_s \frac{I_i}{I_S} \frac{K_S}{k_i} \frac{A_S}{A_i}$$
 II.7

Ii :l'aire de la raie X de l'élémet en question.

Is:l'aire de la raie X du standard interne.

Ki: sensibilité de l'élément en question.

Ks: sensibilité du standard interne [63].

Chapitre II

Matériels et méthodes

III.1.Présentation de la zone d'étude (wilaya de blida)

III.1.1 Situation géographique

La zone d'étude est la wilaya de Blida, appartienant à la plaine de la Mitidja, elle se situe à 50 Km au sud-ouest d'Alger est limitée :

- ❖ au Nord, par la wilaya de Tipaza;
- ❖ à l'Est, par les wilayas d'Alger et de Boumerdès ;
- au Sud par la Wilaya de Médéa ;
- ❖ à l'Ouest par la wilaya de Aïn Defla.

La superficie de la wilaya de Blida est de 1540,6 km², c'est donc une zone d'étude très étendue par sa superficie et très importante par sa position géographique.

III.1.2. Relief

Le relief de la wilaya se compose principalement d'une importante plaine (la Mitidja) ainsi que d'une chaîne de montagnes au sud de la wilaya (zone de l'Atlas Blidéen et le piémont) [64].

III.1.3.Climat

Les conditions climatiques sont dans l'ensemble favorables. La pluviométrie est généralement plus importante dans l'Atlas que dans la plaine. Les précipitations atteignent leur apogée aux mois de décembre, janvier et février, ce qui représentent environ 30 à 40 % des précipitations annuelles.

III.1.4. Etude climatologique

Le climat est de type méditerranéen Il se caractérise par un été chaud et sec et un hiver doux. Sur recommandation de l'office national de météorologie, il a été pris en considération les données de la station d'observation météorologique de Dar El Beida qui se trouve à environ huit km au Nord de Meftah [65].

III.1.5. Géologie

La zone d'étude se caractérise essentiellement par des formations sedimentaires. Ces formations sont constituées par des alluvions de differentes natures: caillouteuses et limoneuse. Le reste de la superficie est représentée par des marnes jaunes calcaires, et des schistes occupant une superficie assez restreinte [66].

III.1.6. Présentation du site d'étude

Pour étudier la pollution par les métaux lourd, dans les zones urbaines de la région de blida, nous avons selon le but à atteindre et les moyens disponibles sélectionné un site de proximité, c.à.d. un site qui est significativement influencé par les sources anthropiques de contamination (le trafic routier, les activité industrielle, les rejets urbains). On à choisi la région de meftah qui est situé à l'est de wilaya de blida.

La commune de Meftah est située à environ 41 km au nord-est de la ville de Blida. Même si elle fait administrativement partie de cette Wilaya, elle est plus proche des chefs lieux des wilayas d'Alger qui est à 26 km au nord-ouest, et de Boumerdes situé à 35 km au nord-est. La

commune de Meftah est donc localisée entre les limites des wilaya de Blida, d'Alger et de Boumerdès.

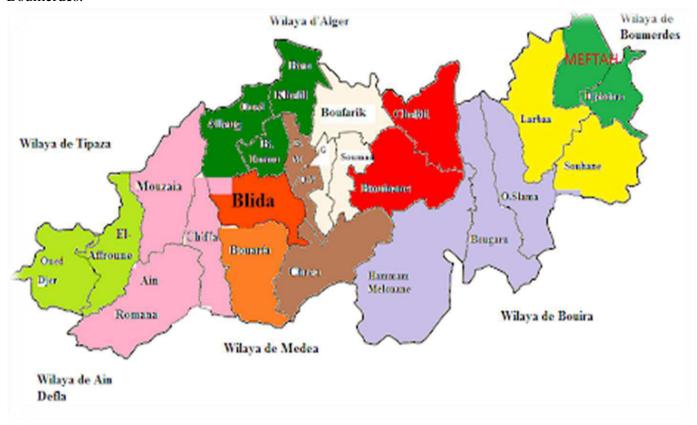


Figure III.1 : Localisation de la région de Meftah dans la wilaya de blida.



Figure III.2 : La region de Meftah

III.1.6.1.Description du site de prélèvement

On a choisi quatre sites différents pour le prélevement des échantillons du sol :

• Station 1

Cette station est assez éloignée des agglomérations. Elle se trouve loin de toute activité urbaine ou industrielle . Elle se situe dans un terrain montagneux à sidi hammad , qui est éloigné de la cimenterie de 13km.



Figure III.3: Station 1 « terrain montagneux à sidi hamad »

• Station 2

Cette zone d'échantillonnage se situe à proxcimité de la cimentrie de meftah. Cette station est une région industrielle et urbaine. La cimenterie de Meftah est implantée dans la commune de Meftah, daïra de Meftah, wilaya de Blida, localisée à proximité de la route nationale N° 29 reliant la commune de Meftah à celle de Khmis El -Khechna à l'Est et l'Arabaa à l'Ouest. Elle est située à 27 Km d'Alger principal port, et 10 Km de la plus proche gare de Oued –Samar, et à , et à une 15 km de l'aéroport international d'Alger .



Figure III.4: Station 2 « cimenterie de Meftah »

• Station 3

Cette station est légèrement décalée de la deuxièmme zone. L'échantillon du sol est prélevé à proxcimité de l'usine de chocolate « SARL CLIICFOOD » à sidi hammad, qui est loin de la cimenterie de meftah de 9.9 km.



FigureIII.5: Station 3

• Station4

Cette zone d'échantillonnage se situe à proxcimité de la pompe à essence à coté de la route nationale N 29 reliant la commune de Meftah à celle de Khmis El -Khechna à l'Est et l'Arabaa à l'Ouest. qui est loin de la cimenterie de meftah de 7.7 km.



Figure III.6: station N4

✓ On a prélever les échantillons du sol à l'aide d'une pelle ou d'une bêche. Ces outils doivent être en acier inoxydable.



Figure III.7 : Matériel utilisé pour le prélèvement du sol

- ✓ Les échantillons de 100 g de sol sont prélevés dans des sachets en plastique propre.
- ✓ Les sachets destiné aux prélevements doivent être correctement fermé pour éviter tout déversement durant le transport.



Figure III.8: Echantillons du sol des quatre stations

III.2. Préparation des échantillons pour analyse

La spectrométrie de fluorescence X peut être appliquée à l'analyse de tout matériau conducteur ou non. dans des échantillons très divers (minéraux, métaux, huiles, alliages, poudres, céramiques, polymères, ciments, verres). Ces matériaux ne peuvent pas être analysés sans avoir subi au préalable une préparation minitieuse.

La préparation des échantillons est une étape très importante pour l'analyse de la fluorescence X. La préparation des échantillons passe par différentes étapes.

III.2.1. Opérations unitaires utilisées pour l'analyse des échantillons

Les principales opérations utilisées pour l'analyse de la fluorescence X des échantillons sont le séchage et le tamisage.

III.2.1. 1. Séchage

Le sol prélevée a été étalée sur du papier pour un séchage dans les conditions d'hygrométrie et de température ambiante du local et ce pendant quatre jours. Le papier a été remplacé à plusieurs reprises, afin de réduire au mieux la présence de l'humidité résiduelle.



Figure III.9 : Séchage de l'échantillon.

III.2.1.2.Tamisage du sol

Ensuite, les échantillons de terre sont égrainés à la main, tamisés avec un tamis.



Figure III.10 : Les échantillons de sol après tamisage

III.2.2. Préparations des échantillons au niveau du laboratoire

- ✓ Avant toute opération, on doit s'assurer de la propreté du matériel destiné à la préparation.
- ✓ Porter des gants, des vêtements de protection, et un équipement de protection des yeux et du visage.



Figure III.11 : Outils de protection utilisés

✓ On prépare les portes-échantillons à partir d'une feuille de Mylar et de deux tubes qui sont des consommables de l'appareil, figure III.11.



Figure III.12 : Différentes étapes dans la préparation du porte échantillon.

✓ On pèse les quantités nécessaires, à l'aide d'une balance avec une incertitude de 10^{-4} g (figure).

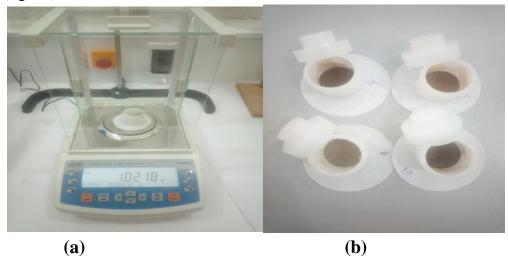


Figure III.13 (a) balance (b) échantillons de sol de 1g

III.3. Analyse des échantillons du sol par la technique XRF

On a introduit une masse de 1g de sol, de chaque échantillon, dans le spectromètre de fluorescence X et ona effectuer les analyses dans les même conditions. L'analyse été répété trois fois. La durée de chaque analyse est de 11 minutes.

III.4. Matériel utilisé

Les échantillons prélevés ont été analysé par fluorscence des rayon X (XRF) (Figure). Les manipulations ont été réalisées au sein du laboratoire de la physique fondamentale et appliquée université de BLIDA.



(a)





(b) (c)

Figure III.14: Dispositive du XRF de type Epsilon3 XL de la société PANalytical.

L'analyse par fluorescence X a été réalisée par un spectrophotomètre PANalytical Epsilon3 (Figure III. 12b),. L'appareil permet de sélectionner des conditions d'excitations optimales. L'analyse a été répétée trois fois, sous différentes conditions d'excitations.

- ✓ conçu pour l'analyse élémentaire d'une large gamme d'échantillons
- ✓ Un tube à rayon X PANalytical Argent cible primaire d'énergie de 50 kV) avec une intensité 3mA.
- ✓ Un détecteur semi-conducteur SDD (silicone drift detector) à effet Peltier, résolution 132.6 kev pour K_{α} Mn X. La résolution de ce détecteur est généralement meilleure que 135 eV pour éviter les chevauchements de raies.
- ✓ Un passeur d'échantillons amovible à 10 positions.
- ✓ Un micro-ordinateur pour stocker et traiter les spectres, les spectres enregistrés sont traités dû à l'aide du logiciel Epsilon 3XL [67].

Les boutons et voyants de contrôle de l'instrument (Figure III.12 c) sont tous rassemblés sur le panneau de commande. Celui-ci contient les interrupteurs de mise sous tension l'instrument, d'activation de la haute tension (HT) pour le tube à rayons X et de commande d Couvercle du passeur d'échantillon.

Le logiciel de mesure nous permet d'obtenir des spectres exprimant l'intensité de l'émission fluorescente en coups par seconde en fonction de l'énergie des transitions correspondantes.

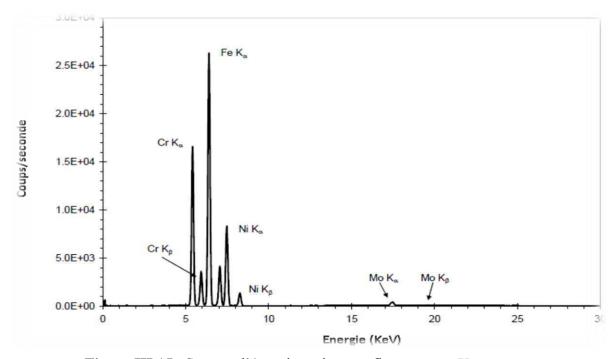


Figure III.15 : Spectre d'énergie typique en fluorescence X

Le principe de la méthode d'analyse utilisée est basé sur la comparaison de l'intensité du pic dans le standard pour un élément donné avec l'intensité du pic de l'élément recherché dans l'échantillon, tout en faisant soustraire l'air du pic du blanc [68].

Chapitre VI

Résultats et discussions

IV.1.Résultats

Les résultats des analyses, par la spectrométrie de fluorescence X (XRF), des quatre échantillons prélevé à partir de 4 stations différentes localisées dans la région de meftah avec le standard du sol dans les même conditions, montrent que 26 éléments ont été détectés par l'appareil avec différences de concentration d'une station à l'autre.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats tout au long de ce chapitre, 7 éléments ont été choisis. Parmi eux se trouvent des éléments toxique (pb, Hg) et oligo-élements (Cu, Co, Zn, Cr, Ni) (tableau IV.1).

Selon, Denis Baize II n'existe pas de réglementation proprement dite concernant les sols mais les résultats sont souvent confrontés aux valeurs seuils d'une réglementation concernant l'épandage des boues. La Norme AFNOR U 44-041 de 1985 qui fixe pour un élément donné, des limites de teneurs totales dans le sol au-delà desquelles on ne doit plus épandre des boues de stations d'épuration [69].

Tableau 5 : Valeurs de	concentrations des élements traces	dans la régions de meftah.
-------------------------------	------------------------------------	----------------------------

	Concentration des éléments			Norme AFNOR	unité	
éléments	Échantillon 01	Échantillon 02	Échantillon 03	Échantillon 04	NFU 44-041	
Hg	29	6	7	9,2	1	Ppm
Pb	223	489	352	350	100	Ppm
Cr	67,2	550	382	471	150	Ppm
Zn	354	650	443	529	300	Ppm
Cu	80	321	240	267	100	Ppm
Ni	91	464	195	284	50	Ppm
Co	223	1666	978	1181	30	Ppm

- ppm: partie par million, soit 10^{-6}
- · 1ppm=1mg.kg⁻¹
- 1 ppm = $0.000 \ 1 \ \%$.(ou mg. kg⁻¹ de sol sec).

IV.1.1Teneurs en plomb

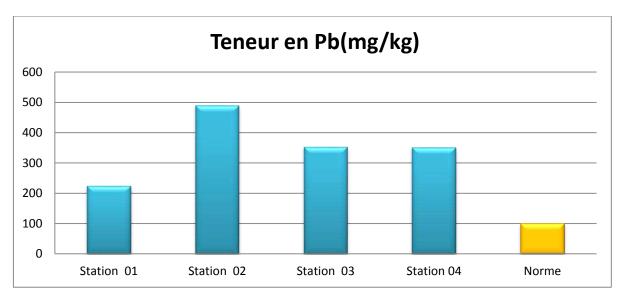


Figure IV.1: Distribution des teneurs en plomb

Les teneurs en plomb relevées dans le sol des quatre stations de la région de MEFTAH fluctuent entre 223 ,7 et 489 mg.kg-1. La valeur maximale dans la « station 2 » est estimée à 489 mg/kg. Ceci est équivaut à 5 fois la valeur donnée par la norme AFNOR (100 mg.kg-1). Les valeurs du plomb relevées dans les stations 3 et 4 sont respectivement 352,5 et 350,26 mg.kg-1 (nettement supérieures la norme AFNOR).

Selon Denis BAIZE, Le plomb est le micropolluant métallique le moins mobile dans le sol. Son comportement dépend de différents facteurs comme sa dynamique mais également des caractéristiques pédologiques et physico-chimiques du sol [70]. Selon Jean Lozet et al, l'accumulation préférentielle de ce métal dans l'horizon de surface des sols résultent des apports anthropogènes [71]. Comme c'est le cas pour la deuxième station. Dans ce cas, la teneur élevé en plomb peut être dû à des rejets industriels, et les activités humaines qui caractérisent la zone de METAH en particulier la station2.

Selon certains auteurs [72], Le plomb atmosphérique aurait une origine anthropique liée à l'utilisation de carburant. De ce fait, il contamine souvent les terrains en bordures d'axes routiers. Selon Jean Lozet et al, on estime que plus de 95% du plomb susceptible de contaminer l'environnement par retombées atmosphériques aurait pour origine le trafic automobile. Comme c'est le cas pour la « Quatrième et la deuxième station », la présence d'un niveau élevé de plomb

dans ces station est peut-être due à sa proximités de la route nationale N29. Concernant la « station 4 », ceci peut être dû à sa proximité la station-service.

IV.1.2. Teneur en cobalt

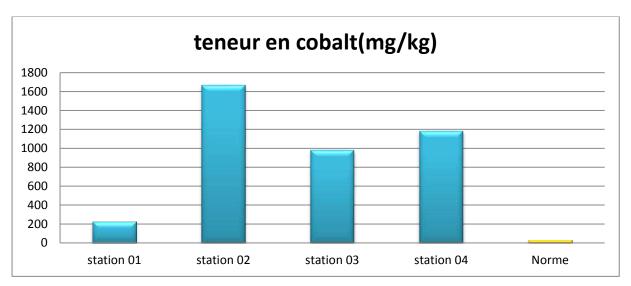


Figure IV.2: Distribution des teneurs en cobalt

Les teneurs en cobalt relevées dans le sol des quatre stations de la région de MEFTAH compris entre 223,26 mg.kg-1 dans la sration1 et 1666,54 mg.kg-1 dans la station2. Les valeurs du cobalt relevées dans les stations 3 et 4 sont respectivement 978,43 mg.kg-1 et 1181,033 mg.kg-1.

Les valeurs de cobalt relevé dans la région de MEFTAH sont très élevées par rapport à la valeur seuil des normes AFNOR qui est de 30 mg.kg-1.

IV.1.3. Teneur en mercure

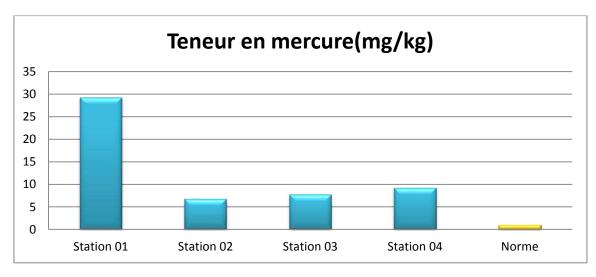


Figure IV.3: Distribution des teneurs en mercure

Le mercure est présent, dans les quatre stations dans la région de MEFTAH à des teneurs comprises entre 6,6et 29,26 mg.kg-1. Les valeurs dans les stations 2et 3 sont similaires et sont respectivement 6,66 et 7,66 mg.kg-1. Au niveau de la station 4, la valeur est de 9,2. Elle est maximale dans la station 1 (29,26 mg.kg-1).

Les valeurs de mercure relevé dans la région de MEFTAH sont très élevées par rapport à la valeur seuil des normes AFNOR qui est de1 mg.kg-1.

IV.1.4.Teneur en zinc

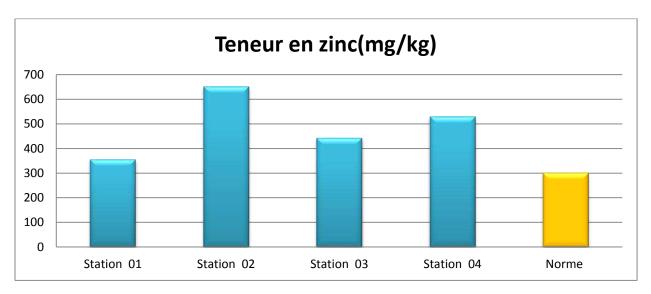


Figure IV.4: Distribution des teneurs en zinc

Les teneurs en zinc contenues dans les quatre stations dans la région de MEFTAH varient de 354,6 à 650,3 mg.kg-1 (Figure IV.4). Les teneurs en zinc maximales dans la « station 2 » et « la station 4 » sont respectivement 650,3 mg.kg-1 et 529,333 mg.kg-1. Les valeurs de zinc relevé dans la région de MEFTAH sont très élevées par rapport à la valeur seuil des normes AFNOR qui est de 300 mg.kg-1. Nous notons que la valeur du zinc dans la deuxième station est 2 fois supérieure à la norme du sol.

Selon Boutera Mahdia, le zinc provient de la combustion du charbon et du fuel lourd mais aussi de certains procédés industriels appartenant à la métallurgie des ferreux et non ferreux ainsi qu'à l'incinération des déchets [73].

IV.1.5. Teneurs en chrome

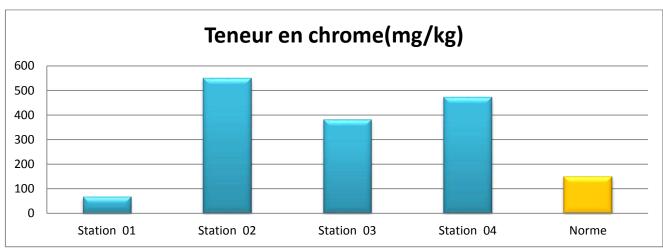


Figure IV.5: Distribution des teneurs en chrome

Les teneurs en chrome relevées dans les quatre stations dans la région de meftah sont comprises entre 67,2 mg.kg-1 (station 1) et 550,133 mg.kg-1 (station 2). L'écart entre la valeur minimale et maximale étant de 482,933 mg.kg-1. Les valeurs relevées dans les stations 3 et 4 sont respectivement 382,06 et 471,66. Les teneurs en chrome dans le standard de sol plus faible que celles notées dans les différentes stations de la région de MEFTAH.

Les valeurs de chrome relevé dans la région de MEFTAH sont très élevées par rapport à la valeur seuil des normes NF U44-041 qui est de 150 mg.kg-1. Sauf pour la première station, dans lesquels la proportion de chrome a été estimée à 67,2 mg.kg-1.

Selon Peter William Atkins et al, la source de ce polluant est la combustion d'essence, les revêtements des pots catalytiques ainsi que de l'usure des jantes. A des teneurs fortes, le Chrome devient très toxique et portera sans doute atteinte à la santé humaine et les êtres vivants [74]. Ceci est cohérent avec les résultats que on a obtenus dans la « station 1 » et la « station 4 ».

IV.1.6.Teneur en cuivre

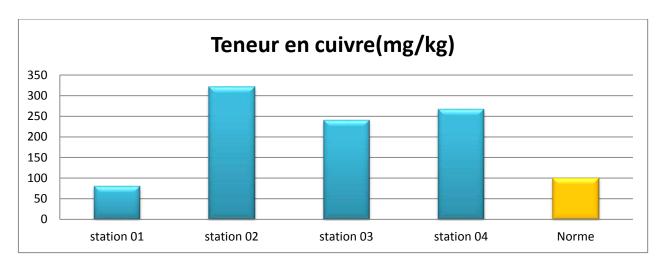


Figure IV.6: Distribution des teneurs en cuivre

La teneur en cuivre dans les quatre stations dans la région de MEFTAH varie de 80,4330 à 321,4 mg.kg-1. On note que les teneurs en cuivre dans la région de MEFTAH sont très élevé et supérieur à la valeur de norme qui est de 100 mg.kg-1, sauf pour la premier station, dans lesquels la proportion de zinc a été estimée à 80.43 mg.kg-1. La valeur maximale de la teneur en cuivre est dans la deuxième station.

Selon Boutera Mahdia, Le traitement des déchets et la combustion constituent à des degrés divers les principales sources émettrices de cuivre [75].

IV.1.7.Teneur en nickel

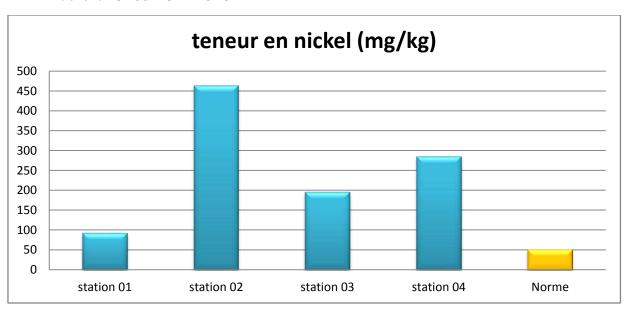


Figure IV.7: Distribution des teneurs en nickel

Les teneurs en nickel relevées dans les quatre stations dans la région de meftah sont comprises entre 91,76 mg.kg-1 et 464,06 mg.kg-1. Ces valeurs sont très élevées par rapport à la valeur seuil des normes AFNOR qui est de 50 mg.kg-1. Le site étudié présente donc une forte pollution par le nickel.

Selon BELARBI NADIA, Ce polluant provient essentiellement par la combustion du fuel lourd qui contient de traces de ce métal [76].

D'après nos résultats on note que la station 2 contient le plus grand pourcentage des en éléments traces, Elle a été suivie par la station 4, qui a à son tour enregistré des pourcentages élevés. Quant à la troisième région, elle a enregistré un teneur plus faible que les deuxième et quatrième régions, mais les teneurs en élément traces est toujours élevé. Dans la première station, on note que le pourcentage de ETM présents est faible par rapport au reste des stations, Le classement des quatre stations par ordre décroissant de degré de contamination est :

Station 2(teneurs en ETM dans cette région sont maximales sauf pour hg) < Station 4 < Station 3 < Station 1.

Ceci peut être dû:

- Pour la station 2 : elle est très proche de la cimenterie.
- Pour la station 4 : elle est très proche de la station-service et à côté de la route nationale N29.
- Pour la station 3 : elle est située dans une zone résidentielle et urbaine.
- Pour la station 1 : elle est située dans une zone montagneuse et très loin de toute activité anthropique.

Les teneurs en éléments traces dans quatre stations sont très élevés par rapport aux normes AFNOR U 44-041. Sauf pour la première station les teneurs en cuivre et en chrome sont inferieure aux normes.

Sur la base des données que nous avons obtenues, nous ne pouvons pas confirmer qu'il y a une contamination, même si la concentration des éléments en traces est très élevée par rapport aux normes. Car les résultats que nous avons obtenus sont affectés par plusieurs facteurs qui ont diminué sa précision. Parmi ces facteurs, nous n'avons pas broyé l'échantillon, et nous les avons séchées à l'air libre. «Nous n'avons pas correctement préparé l'échantillon en raison du manque

d'installations et d'équipement nécessaire, C'est parce que le laboratoire de chimie n'est pas disponible ».

Généralement, les protocoles de préparation des échantillons, préalable à la mesure, permettent d'augmenter la précision des mesures. Ainsi les principaux prétraitements sont le séchage, le broyage et le tamisage [77].

Pour obtenir des résultats précis, pour l'analyse des échantillons par la technique XRF nous devons préparer l'échantillon en suivant les étapes suivantes:

- L'échantillon que l'on veut analyser doit d'abord être séché à l'étuve à 60°C jusqu'à poids constant [78].
- Ensuite, l'échantillon est broyée et tamisée à 140 μm [79].

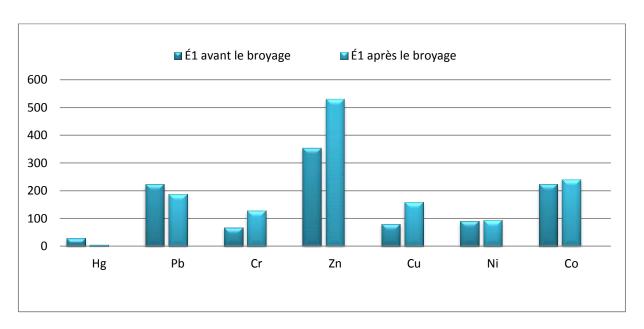
Selon Bayolli, lorsque la taille des particules diminue, la concentration des éléments suivants : Pb, Zn, As et Sn diminue . Par contre la concentration de Cu et de Ni augmente [80].

Afin de vérifier les résultats précédents, nous avons broyé et tamisés les quatre échantillons. Ces dernier ont été analysé par XRF (tableau 6).

Tableau 6 : Concentrations des quatre échantillons analysées par XRF après le broyage.

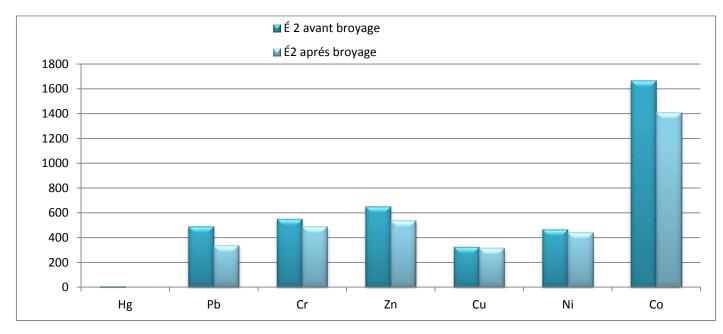
	Concentration des éléments			
éléments	Échantillon 01	Échantillon 02	Échantillon 03	Échantillon 04
Hg	5	0	3	7
Pb	187	335	332	297
Cr	128	488	562	430
Zn	530	536	605	479
Cu	159	319	385	209
Ni	94	442	382	265
Со	239	1408	1375	1116

Comparaison des concentrations des échantillons analysés par XRF avant et après le broyage



Fgure IV. 8 : Teneur en élément trace avant et après broyage dans échantillon1.

Dans le 1^{er} échantillon (figure IV.8) la concentration de Hg et de Pb diminue après le broyage et celle des autres éléments (Cr, Zn, Cu, Ni, Co) augmente.



Fgure IV.9: Teneur en élément trace avant et après broyage dans échantillon2

D'après la figure V9, on remarque dans la deuxième échantillon une diminution de la concentration de tous les éléments après broyage.

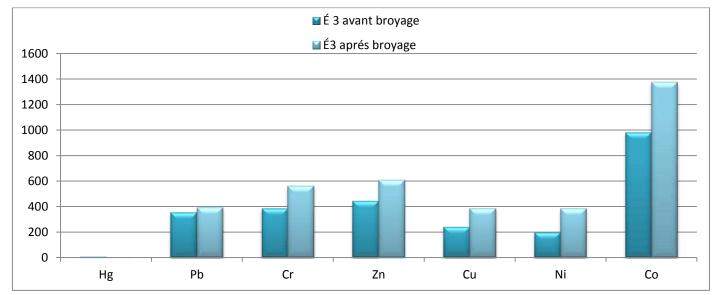


Figure IV 10 : Teneur en élément trace avant et après broyage dans échntillon3

Dans le 3^{ème} échantillon, la concentration de Hg et de Pb diminue après le broyage. Pour le reste des éléments (Cr, Zn, Cu, Ni, Co) elle augmente.

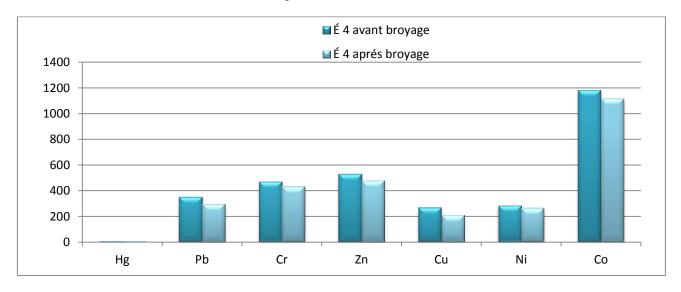


Figure IV 11 : Teneur en élément trace avant et après broyage dans échantillon 4

Dans le quatrième échantillon, il y a une diminution de la concentration de tous les éléments après broyage.

D'après les résultats précédents, nous remarquons que dans les quatre échantillons la concentation de plomb et de mercure diminue après le broyage.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de déterminer les teneurs en élements traces métallique (ETM) dans les échantillon de sol prélevé dans quatre stations différentes de la région de meftah. La technique utilisé pour la quantification des élements présente dans les échantillons est de fluorescence X par dispertion d'énergie (EDXRF).

Les résultat obtenu sont :

- Les teneurs en plomb fluctuent entre 223 mg.kg⁻¹ et 489 mg.kg⁻¹,
- Les teneurs en mercure sont comprises entre 6 mg.kg⁻¹ et 29 mg.kg⁻¹,
- Les teneurs en zinc varient de 354 mg.kg⁻¹ à 650 mg.kg⁻¹,
- Les teneurs en chrome comprises entre 67 mg.kg⁻¹ ppm et 550 mg.kg⁻¹,
- Les teneurs en nickel comprises entre 91 mg.kg⁻¹ et 464 mg.kg⁻¹,
- La teneur en cuivre varie de 80 mg.kg⁻¹ à 321 mg.kg⁻¹,
- La teneur en cobalte est comprises entre 223 mg.kg⁻¹ et 1666 mg.kg⁻¹.

D'après nos résultats on note que les teneurs en éléments traces dans quatre stations sont très élevés par rapport aux normes AFNOR U 44-041. Ces résultats peuvent être dus à la présence:

- des rejets de la cimenterie,
- de la route nationale N 29.

D'autre part, lorsque la taille des particules diminue, la concentration de Hg et de Pb diminue dans l'ensemble des échantillons prélevés. Par contre son influence sur la concentration sur le reste des éléments (Cr, Zn, Cu, Ni, Co) n'est pas évidante (dans certain cas les concentrations augmentent et dans d'autres cas elle diminuent).

En perspectives:

- Etudier la contamination du sol en prélevant des carottes (Etudier la contamination du sol en profondeur),
- Etude granulomètrique : variation des concentrations des éléments étudiés en fonction de la taille des particules.

- [*]: Thi My Dung Huynh. « Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique ». Thèse de Doctorat. UNIVERSITE PARIS EST. 22/12/2009
- [**]: Amandine Bonet. « Réponses de plusieurs espèces de mélèzes et du sapin de Douglas aux éléments traces. these doctorat ». Université de Limoges. 29 Février 2016.
- [1]: Legros, J.P. « Les Grands Sols Du Monde ». Ed. Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes. Lausanne, 2007
- [2] : bouziani djazia. « l'étude du fond géochimique du sol d'un site forestier de bainem » . memoire de master. Université de blida1 . 2016/2017.
- [3]: Boulaine, J. « Histoire Des Pédologues Et De La Science Du Sol ». Ed. INRA. 1989.
- [4]. Amandine Bonet. « Réponses de plusieurs espèces de mélèzes et du sapin de Douglas aux éléments traces ». these doctorat. Université de Limoges. 29 Février 2016.
- [5]: Deblon, J. « Caractérisation de la contamination en ETM de la vallée de Lanping (Chine) et évaluation de leur biodisponibilité sous différents traitements ». Mémoire de master . En science et technologie de l'environnement. Année académique 2017-2018.
- [6]: J.M. Marcoen, J. Naud, et al. « Le fond géopédochimique des sols ». Université Catholique de Louvain. Centre de Recherche Agronomiques, Libramont, Belgique.
- [7]: Denis Baize. « Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) » .Editions Quae. 1997.
- [8]: BELABED BOURHANE EDDINE. « La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques » ». These de doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba. 2010.
- [9]: Deblon, J. « Caractérisation de la contamination en ETM de la vallée de Lanping (Chine) et évaluation de leur biodisponibilité sous différents traitements ». Mémoire de master . En science et technologie de l'environnement. Année académique 2017-2018.
- [10]: BEHANZIN G et al. « Effet des sels de métaux lourds (chlorure de Cobalt et chlorure de Mercure) sur l'activité des hépatocytes ». Journal Applied Biosciences, Vol 83, pp 7499-7505. 2014.
- [11] : Thi My Dung Huynh. « Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique ». Thèse de Doctorat. UNIVERSITE PARIS. 22/12/2009.
- [12]: benjamin oursel . « transferts et dynamique des contaminants métalliqueen zone côtière ». these doctorat. UNIVERSITE DE TOULON.10 décembre 2013.
- [13] :Bashar Hussein QASIM. « Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols ».these doctorat .Université d'Orléans.17 Novembre 2015.

- [14] :abderresak krika. « etude de la distribution des métaux lourds ripisylves de l'oued humel ».these doctorat .université costantine1 . 2013/2014.
- [15]: BOUGHERARA Meriem. « Etude du fond géochimique de la région de Tlemcen Par la technique XRF ». mimoire de master .UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID. 2010/2011.
- [16]: Bashar Hussein QASIM. « Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols ».these doctorat. Université d'Orléans/17 Novembre 2015.
- [17]: BOUGHERARA Meriem. « Etude du fond géochimique de la région de Tlemcen Par la technique XRF ». mimoire de master .UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID. 2010/2011.
- [18] CHRISTIAN ROGER NGUELIEU. « Evaluation des risques de contamination en éléments traces métalliques (Pb, Cd, Zn) des sites maraîchers urbains de Yaoundé (Cameroun) ». memoire de master en production intégrée et conservation des ressources naturelles en milieu urbain. 2016/2017.
- [19] : Amandine Bonet. « Réponses de plusieurs espèces de mélèzes et du sapin de Douglas aux éléments traces ». these doctorat. Université de Limoges . 29 Février 2016.
- [20]: Jean-Baptiste Sirven. « Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) ». Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2006. Français.
- [21] :Denis Baize. « Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) » .Editions Quae. 1997)
- [22] :Denis Baize. « Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) » .Editions Ouae. 1997.
- [23]: JM. Marcoen et al. « Le fond géopédochimique des sols » . Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux. Université Catholique de Louvain. Centre de Recherche Agronomiques, Libramont, Belgique.
- [24]: Bashar Hussein QASIM. « Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols ».these doctorat .Université d'Orléans.17 /11/2015.
- [25]: Nounagnon Richard HODOMIHOU. « Comment concilier l'intensification de l'agriculture périurbaine à l'aide des intrants organiques et la préservation durable des agrosystèmes tropicaux » .these doctorat. 2/12/2016.
- [26]: De Jacques-André Hertig. « Etudes d'impact sur l'environnement .PPUR presses polytechniques et universitaire romandes ».2eme edition revue et augmentée. Volume 23.2006.
- [27] :SAHNOUNE Rachid. « Analyse et Caractérisation physico-chimique des Sols d'Entreposage de la station de Pétrole (Bejaia) ».memoire de master. UNIVERSITE ABDERAHMANE MIRA BEJAIA. 25/06/2014

- [28] :Drici Belkacem & Loudadji Abbes . « Contribution au suivi de la contamination métallique des zones côtière de la commune de Bejaia » .memoire de master. Université Abderrahmane MIRA-Bejaia.19 Juin 2017
- [29]: André PICOT. « INTOXICATION DE L'ORGANISME PAR LES METAUX LOURDS ET AUTRES TOXIQUES LE MERCURE, LE PLOMB ET LE CADMIUM. TROIS METAUX TRACES TOXIQUES ». Conférence ADNO 2003 Paris .29 Novembre 2003.
- [30] : POLLUTION INTÉRIEURE : RISQUES SANITAIRES POUR LA FEMME ENCEINTE ET LE JEUNE ENFANT. RAPPORT. Sous la responsabilité scientifique de l'équipe EPICENE (Cancer environnement) de l'U1219 de l'Inserm. Plateforme Cassiopée.
- [41] : Aurélien Gouzy. « Géraldine Ducos. La connaissance des éléments traces métalliques : un défi pour la gestion de l'environnement . Air pur », 2008, pp.6-10. ineris-00961930.
- [31] : Denis Baize. « Éléments traces dans les sols ». Courrier de l'environnement de l'INRA n° 57, juillet 2009.
- [32]: Denis Baize. « Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) ». Editions Quae 1997.
- [33] : Amandine Bonet . « Réponses de plusieurs espèces de mélèzes et du sapin de Douglas aux éléments traces ». THESE DOCTORAT. Université de Limoges.29 Février 2016.
- [34] : Amandine Bonet . « Réponses de plusieurs espèces de mélèzes et du sapin de Douglas aux éléments traces ». THESE DOCTORAT. Université de Limoges.29 Février 2016.
- [35]: Imen BAYOULI. « APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE X À L'ANALYSE IN SITU DES MÉTAUX DANS LES SOLS CONTAMINÉS ». mémoire de master . École supérieure de technologie .Université du Québec. 16 AOÛT 2016.
- [36]: Horst Czichos. Tetsuya Saito, Leslie Smith ."Springer Handbook of Materials Measurement Methods" .Springer, 2006.
- [37]: J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas. "Analyse chimique quantitative de Vogel ». 6ème édition, De Boeck Université, 2005.
- [38]: LOTFI BOUTAHAR. « Applications de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse et la caractérisation des matériaux ». mémoire de magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf. 2013/2014.
- [39]: Atomic and Nuclear Analytical Methods XRF: Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam.
- [40]: Philippe Galez. « Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique ». Mesure Physique Annecy MPh2 SE3 ME3, 2011.
- [41] :Techniques spectroscopiques d'analyse .Spectrométrie de fluorescence atomique. Philippe Galez, Mesure Physique Annecy MPh2 SE3 ME3, 2011.

- [42]: Philippe Galez. « Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique ». Mesure Physique Annecy MPh2 SE3 ME3, 2011.
- [43]: LOTFI BOUTAHAR. « Applications de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse et la caractérisation des matériaux ». mémoire de magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf. 2013/2014.
- [44]: Amptek Application Note XRF-1: XRF Spectra and Spectra Analysis Software. R.Redus, Amptek Inc, 2008.
- [45] : bouziani djazia. « L'étude de fond géochimique du sol d'un site réaliser. mémoire de master ». Spécialité matière et rayonnements. Université de blida. 2016/2017.
- [46]: BOUGHERARA Meriem. « Etude du fond géochimique de la région de Tlemcen Par la technique XRF ». these de magister. UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID «TLEMCEN». 2010/2011.
- [47]: De Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman . « Principes d'analyse instrumentale ».edition De Boeck. 2003.
- [48] : pdf axe ,genie des procédés, centre spin,ecole des mines de saintetienne.
- [49] : haifa ben abd elouahed. « Etude de la fluorescence X :Développement dans Geant4 de nouveaux modèles de sectionsefficaces pour la simulation PIXE.Applications biologiques et archéologiques ».these doctorat. Université de Tunis El Manar.
- [50]: philippe Galez. « spectrométrie de fluorescence atomique techniques spectroscopiques d'analyse ». spectrométrie de fluorescence atomique.mesure physique annecy-Mph2 SE3 ME3 –2011.
- [51] :M.AZBOUCHE Ahmed. « these développement d'une méthodologie d'analyse par spectrométrie gamma et par activation neutronique pour l'étude de la distribution des radio-traceurs et des terres rares dans le sol ». Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.these doctorat. 7/09/2015.
- [52] : Abdelhai RAHMANI. « ANALYSES ELEMENTAIRES PAR FLUORESCENCE DE RAYONS X
- APPLICATION A LA GEOCHIMIE ET AUX SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT ». these doctorat . UNIVERSITE MOULAY ISMAIL. 9 Mars 2002)
- [53]: M.E.A BENAMA 2012. « TEHNIQUES NUCLEAIRES DE MICROANALYSES ». baie d'alger, entre polution et enjeux sanitaires .office publication universitaires.
- [54] : bouziani djazia. « l'étude du fond géochimique du sol d'un site forestier de bainem ». memoire de master. Université de blida1 . 2016/2017.
- [55]: Abdelhai RAHMANI. « ANALYSES ELEMENTAIRES PAR FLUORESCENCE DE RAYONS X APPLICATION A LA GEOCHIMIE ET AUX SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT ». these doctorat . UNIVERSITE MOULAY ISMAIL. 9 Mars 2002)
- [56]: bouziani djazia. « l'étude du fond géochimique du sol d'un site forestier de bainem ». memoire de master. Université de blida1 . 2016/2017.

- [57]: van Grieken R. and Markowicz A. "Handbook of X-ray Spectrometry". Marcel Dekker, New York.(1993).
- [58]: LOTFI BOUTAHAR. « Applications de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse et la caractérisation des matériaux » . Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf . 2013/2014.
- [59]: Philippe Galez. « Techniques spectroscopiques d'analyse » .Spectrométrie de fluorescence atomique. Mesure Physique Annecy MPh2 SE3 ME3. 2011].
- [60] : bouziani djazia. « l'étude du fond géochimique du sol d'un site forestier de bainem ». memoire de master. Université de blida1 . 2016/2017.
- [61]: DJENANE Yamina. «Etude des effets inter-éléments pour Panalyse XRF ».mémoire de master. Université de blida1.27/6/2016.
- [62]: M.E.A BENAMA 2012. « TEHNIQUES NUCLEAIRES DE MICROANALYSES ». baie d'alger, entre polution et enjeux sanitaires .office publication universitaires.
- [63]: DJENANE Yamina. « Etude des effets inter-éléments pour Panalyse XRF.mémoire de master » . Université de blida1.27/6/2016.
- [64]: MOKADEM TAHAR . «LA CARTOGRAPHIE DES NITRATES DE LA PLAINE DE MITIDJA ». MEMOIRE DE MASTER.ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'HYDRAULIQUE ARBAOUI Abdellah
- [65]: SEFFAR MANEL. « Impact des émission atmosphiriques de la cimentrie de meftah sur écosystémes environnants » . mémoire de master. université blida1.
- [66]: SEFFAR MANEL. « Impact des émission atmosphiriques de la cimentrie de meftah sur écosystémes environnants » . mémoire de master. université blida1.
- [67]: X-RAY SAFETY DECLARATION. Rapporte. PANalytical 8.V. Epsilon 3 and Epsilon 3 XL
- [68]: BELARBI NADIA. « Etude de la pollution atmosphérique par les particules et les métaux lourds (Cr, Zn, Cd.....) au niveau de la ville d'Alger ». these doctorat .UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID TLEMCEN
- [69]: Denis Baize. « Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) ». Editions Quae.
- [70] Denis BAIZE, « Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols » (France ... 1997)
- [71] : Jean Lozet. « Dictionnaire encyclopédique de science du sol ». Edition TEC et DOC .Londres-paris-New York. 11,Rue Lavoisier 75008 paris.
- [72] : Bouteraa Mahdia. « Utilisation des végétaux pour l'évaluation de la pollution atmosphérique le long de l'autoroute Est-Ouest dans la région de Constantine ». Mémoire de master. Université Constantine 1.

- [73] : Bouteraa Mahdia. « Utilisation des végétaux pour l'évaluation de la pollution atmosphérique le long de l'autoroute Est-Ouest dans la région de Constantine ». Mémoire de master. Université Constantine 1.
- [74] :Peter William Atkins, Loretta Jones, Leroy. « Principes de chimie ». Edition De Boeck Supérieur Amazon France 2017.
- [75]: Boutera Mahdia. « Utilisation des végétaux pour l'évaluation de la pollution atmosphérique le long de l'autoroute Est-Ouest dans la région de Constantine ». mémoire de master. Université Constantine 1.
- [76]: BELARBI NADIA. « Etude de la pollution atmosphérique par les particules et les métaux lourds (Cr, Zn, Cd......) au niveau de la ville d'Alger ». these doctorat . UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID TLEMCEN.
- [77]: A. BOUZONVILLE, A. COLIN, et al. « ANALYSE RAPIDE DES METAUX ET AUTRES MINERAUX DANS DES MILIEUX SOLIDES POLLUES (DECHETS, SOLS) A L'AIDE DE METHODES NON DESTRUCTIVES DE TERRAINPAR FLUORESCENCE X ». RAPPORT FINAL .ETUDE N° 06-0135/1A. mai 2008. www.record-net.org.
- [78] : J.M. Marcoen, J. Naud et al. « Le fond géopédochimique des sols: potentialité de l'analyse chimique élémentaire globale par spectrométrie de fluorescence X(XRF) ».
- [79]: S. NAILII et al. « DETERMINATION DES TENEURS EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES DES SOLS CULTIVES DANS LA REGION DE CONSTANTINE PAR SPECTROMETRIE XRF ». Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP2016, October30-31, 2016, Constantine, Algeria M.KADJA, A.ZAATRI, Z.NEMOUCHI, R.BESSAIH, S.BENISSAAD and K. TALBI (Eds.))
- [80]: Imen BAYOULI. « APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE X À L'ANALYSE IN SITU DES MÉTAUX DANS LES SOLS CONTAMINÉS ».

Annex

Tableau : Distribution des teneurs en métaux lourds relevées dans les quatre stations dans la région de meftah avec le standard de sol.

Éléments					
	Échantillon1	Échantillon 02	Échantillon 03	Échantillon 04	Unité
Al	$1 \pm 0,029$	11±0,04	11±0,04	$10 \pm 0,10$	%
Si	$12 \pm 0,386$	40±0,5	56±0,6	50±0,43	%
P	0 ±0	4990±196	6259±169	5571±307	Ppm
S	7408±71,933	66,5±133	0±0	187±187	Ppm
CI	350±30,233	157±24	1276±34	920±53	Ppm
K	1±0,012	6±0,08	$6\pm0,07$	6±0,004	%
Ca	74 ± 0.319	5±0,016	$2\pm0,02$	5±0,08	%
Ti	7393±221,2	2±0,02	2±0,01	2 ±0,005	Ppm
V	$187 \pm 23,4$	621±39	415±20,2	494 ±36	Ppm
Cr	$67 \pm 5,4$	550±16	382±20	471±8,16	Ppm
Mn	1332 ± 43	4950±101	2397±18,8	3424±62	Ppm
Fe	$8 \pm 0,052$	31±0,381	18±0,544	23 ±0,544	%
Co	$223 \pm 25,166$	1666 ± 38	978±23,666	1181±28	Ppm
Ni	$91 \pm 7,966$	464±47	195±16,333	284±34	Ppm
Cu	80 ± 5	321±16	240±7,067	267 ±27	Ppm
Zn	354 ± 5	650±31	443±21,1	529 ±28	Ppm
Ga	0±0	171,7±6,4	104 ±6,366	104±19	Ppm
Br	0±0	109,4±7,5	48 ±1,3	99 ±10	Ppm
Rb	126±2	1310±51	735±25,6	764 ±42	Ppm
Sr	1466 ±29,9	1190±24,466	923±36,233	712±38,36	Ppm
Y	$33,2\pm2,8$	257 ±9,833	205±10,933	226±20,	Ppm
Zr	430,7±9,1	2250 ±22,266	2613±109,967	2796±154,	Ppm
Nb	0±0	136±6,966	94±5,233	105±8,7	Ppm
Ce	273 ±69,566	479±229,4	634±269	393,3±97,7	Ppm
Hg	29±1,733	6±13	7±4,433	$9,2\pm 9,2$	Ppm
Pb	223,7±1,3	489±61,5	352±29,7	350±38	Ppm