

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



Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département : Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue d'obtention du diplôme de Master en

Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

Caractérisation et réhabilitation du site pétrolier sis
aux quatre chemin-Bejaïa par le procédé de
stabilisation/ solidification

Présenté par : M^{elle} YAKOUBEN Tassadit

M^{elle} BOUSEKKINE Fahima

Promoteur M^r MOUSSACEB .K

Co-promo trice M^{elle} BELLACHE .D

Juin 2013



Remerciements

Ce travail à été réalise au laboratoire de génie du procédé du département de génie des procédés de l'université À .MIRA de Bejaia.

A notre promoteur monsieur MOUSSACEB .KARIM, nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance et notre gratitude pour nous avoir pris en charge et dirigé pendant ce travail, et sa disponibilité à tout moment.

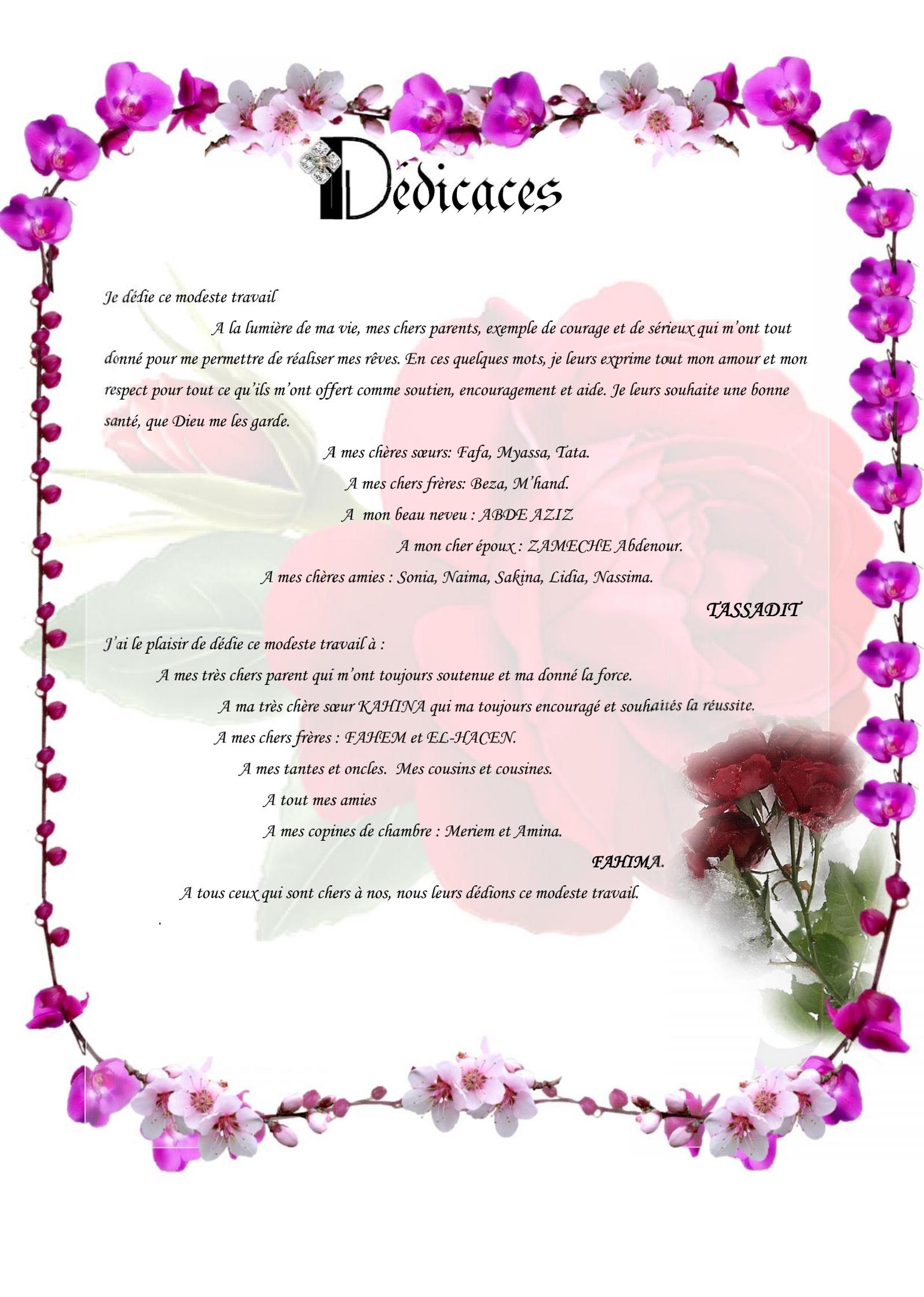
Aussi nous tenons à remercier vivement M^{elle} BELLACHE .DIHA notre Co-promotrice pour accepté de travailler avec nous.

Nous remerciements s'adressent à Monsieur BLEMCHOHE CHRIF, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail ;

Nous tenons remercie également les membres de jury d'avoir accepte de jugé notre travail.

Nous n'oublions pas dans nous remerciements tout le personnel du Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires).





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la lumière de ma vie, mes chers parents, exemple de courage et de sérieux qui m'ont tout donné pour me permettre de réaliser mes rêves. En ces quelques mots, je leurs exprime tout mon amour et mon respect pour tout ce qu'ils m'ont offert comme soutien, encouragement et aide. Je leurs souhaite une bonne santé, que Dieu me les garde.

A mes chères sœurs: Fafa, Myassa, Tata.

A mes chers frères: Beza, M'hand.

A mon beau neveu : ABDE AZIZ

A mon cher époux: ZAMECHE Abdenour.

A mes chères amies : Sonia, Naima, Sakina, Lidia, Nassima.

TASSADIT

J'ai le plaisir de dédie ce modeste travail à :

A mes très chers parent qui m'ont toujours soutenue et ma donné la force.

A ma très chère sœur KAHINA qui ma toujours encouragé et souhaités la réussite.

A mes chers frères : FAHEM et EL-HACEN.

A mes tantes et oncles. Mes cousins et cousines.

A tout mes amies

A mes copines de chambre : Meriem et Amina.

FAHIMA.

A tous ceux qui sont chers à nos, nous leurs dédions ce modeste travail.



LISTE DES ABRIVIATIONS

- ADN: adénosine désoxyribose nucléase.
- AFNOR : Association Française de Normalisation.
- ARN: adenosine ribose nuclease.
- BETX: benzène/ethylbenzène/toluène/xylène.
- BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et de Minerais.
- C₁ : carottage du premier échantillon.
- CE : conductivité électrique.
- CEM I à V: classes du ciment (Solon NF EN 197-1).
- CHF : ciments de haut-fourneau.
- CLC : ciments au laitier et aux cendres.
- CPA : ciments portland artificiel.
- CPJ : ciments portland aux ajouts
- CPZ : ciments pouzzlonique.
- C-S-H : silicate de calcium hydraté.
- DCO : demande chimique en oxygène.
- DRX : diffraction des rayons X.
- E/C : le rapport volume d'Eau / masse sèche du Ciment (en cm^3 / g).
- H : humidité.
- h : heure.
- HAPs : hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- H/C : rapport hydrogène et carbone.
- HDP : hydrocarbures diphényles polychlorés.
- IR : spectrométrie Infrarouge.
- Kow : coefficient de partage éthanone-eau.
- Log: logarithme népérien.
- L/S : rapport de volume de liquide/masse sèche de solide (ml/g).
- LTMGP : laboratoire de technologie des matériaux de génie des procédés.
- PLNA : phase liquide non aqueuse.
- p.p.b : partie par billion.
- p.p.m : partie par million.
- QCX : LA Qualité de Contrôle par fluorescence X.
- SAA : spectrophotométrie d'absorption atomique.

s/s: stabilisation / solidification.

TCLP: Toxicity characteristic Leaching procedure.

UV: Ultraviolet –Visible.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1. Les teneurs des éléments chimiques dans les sols.....	4
Tableau I.2. Classification des sols selon le Département d'Agriculture des États-Unis (USDA)	6
Tableau I.3. Propriétés de nickel.....	11
Tableau I.4. Propriété chimique du plomb.....	12
Tableau I.5. Propriété chimique du cuivre.....	13
Tableau I.6. Propriété chimique du chrome	14
Tableau I.7. Proportion et rôle des constituants du ciment portland.....	22
Tableau I.8. Liste des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.....	22

Chapitre III

Tableau III.1. Caractéristiques granulométriques des échantillons.....	54
Tableau III. 2. Caractéristiques physico-chimique des échantillons.....	55
Tableau III.3. Composition chimique des échantillons de sol.....	57
Tableau III.4. Phases identifiées par la DRX pour les différents échantillons de sol.....	58
Tableau III.5. Les bandes identifiées par IR de l'échantillon C ₁	60
Tableau III.6. Matières premières et formulations.....	63
Tableau III.7. Phases identifiées pour les matériaux S/S.....	66
Tableau III.8. Taux de rétention du plomb en (%) dans les matrice cimentaires.....	68
Tableau III.9. Taux de rétention du nickel en(%) dans les matrice cimentaires	69

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II

Figure II.1 Vue de points d'échantillonnage – site quatre chemin Béjaia des cuves de pétrole.....	31
Figure II.2. Concasseur de type Fritsch.....	32
Figure II.3. Tamiseuse.....	33
Figure II.4. Mortier.....	34
Figure II.5. Schéma de la préparation mécanique du sol.....	35
Figure II.6. Schéma du principe d'un spectromètre de diffraction des rayons X pour les échantillons poudre.....	42
Figure II.7. Photo de l'appareille de DRX.....	42
Figure II.8. Schéma du principe de la spectroscopie IR.....	44
Figure II.9. Image de l'appareille du spectrophotomètre IR.....	44
Figure II.10. Image de l'appareille du spectrophotomètre UV-visible.....	47
Figure II.11. Photo de l'appareille du spectrophotomètre d'absorption atomique.....	49
Figure II.12. Malaxeur de laboratoire.....	50
Figure II.13. Les moules utilisés pour la préparation des matrices sol cimenté.....	50
Figure II.14. La rupture des éprouvettes de sol cimenté.....	51
Figure II.15. Application des forces de compression.....	52
Figure II.16. Machine de compression et flexion sur les ciments (Control) type 65-113M1.....	52

CHAPITRE III

Figure III.1. Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage de C ₁	52
Figure III.2. Evolution des refus et des tamisât en fonction des ouvertures des tamis.....	53
Figure III.3. Diffractogramme DRX de l'échantillon C ₁	58
Figure III.4. Spectres IR pour l'échantillon du sol C ₁₃	59
Figure III.5. Evolution des concentrations des sulfates en fonction de type d'échantillons...61	61
Figure III.6. Evolution des concentrations des chlorures en fonction de type d'échantillons.....	61
Figure III.7. Evolution des concentrations du plomb en fonction de type d'échantillons.....	62
Figure III.8. Evolution des concentrations du nickel en fonction de type d'échantillons.....	62
Figure III.9. Evolution des résistances mécaniques à la compression et à la flexion des blocs	

monolithiques de sol.....	64
Figure III.10. Spectre obtenu par DRX pour le liant hydraulique utilisé : ciment CPA.....	65
Figure III.11. Diffractogramme du matériau S/S à partir de l'échantillon C ₁	66
Figure III.12. Diffractogramme de l'échantillon C ₁ avant et après stabilisation /solidification.....	67
Figure III.13. Evolution des concentrations du plomb dans les échantillons S/S.....	67
Figure III.14. Evolution des concentrations du nickel dans les échantillons S/S.....	68



Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction.....	1
CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Le Sol.....	3
I.1.1. La phase solide.....	3
I.1.1.1. La phase minérale.....	3
I.1.1.2. La matière organique.....	4
I.1.2. Phase liquide.....	4
I.1.3. La phase gazeuse.....	5
I.1.4. Caractéristiques physique de sol.....	5
I.1.4.1. Porosité.....	5
I.1.4.2. La texture et la structure du sol.....	5
I.1.4.3. La connectivité.....	6
I.1.4.4. La perméabilité à l'air.....	6
I.2. Pollution Des Sols.....	6
I.2.1. Pollution organique – par les hydrocarbures.....	7
I.2.1.1. Définition et classification des hydrocarbures.....	7
I.2.1.1.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	7
I.2.1.1.2. Alcanes.....	7
I.2.1.1.3. Hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	8
I.2.1.2. Impact des hydrocarbures sur l'environnement.....	8
I.2.1.3. Toxicité des hydrocarbures.....	8
I.2.1.4. Comportement des hydrocarbures dans les sols.....	9
I.2.1.4.1. Dans la zone non saturé.....	9
I.2.1.4.2. Dans la zone saturée.....	10
I.2.2 pollution minérale-métaux lourds.....	10
I.2.2.1. Caractéristique de quelques métaux lourds.....	10
I.2.2.1.1. Nickel.....	10
I.2.2.1.2. Plomb.....	11
I.2.2.1.3. Cuivre.....	13

I.2.2.1.4. Chrome.....	14
I.2.2.2. Comportement des métaux lourds dans le sol.....	15
I.2.2.2.1. Cas du plomb.....	16
I.2.2.2.2. Cas du zinc.....	16
I.2.2.2.3. Cas de l'arsenic.....	16
I.2.2.2.4 Cas du chrome.....	16
I.3. Méthodes De Réhabilitation Des Sols Contaminés.....	17
I.3.1 En fonction du lieu de traitement.....	17
I.3.1.1. Traitements hors site (ou ex situ).....	17
I.3.1.2. Traitements sur site (on site).....	17
I.3.1.3. Traitements in situ (ou en place).....	17
I.3.1.4. Confinement.....	17
I.3.2. En fonction de la nature des procédés employés.....	17
I.3.2.1. Procédés biologiques.....	17
I.3.2.1.1. Biodégradation dynamique.....	17
I.3.2.1.2. Bioventing.....	18
I.3.2.1.3. Phytoremédiation.....	18
I.3.2.2. Procédés thermiques.....	18
I.3.2.2.1. L'incinération.....	18
I.3.2.2.2. Désorption thermique.....	18
I.3.2.2.3. Vérification.....	18
I.3.2.3. Procédés chimiques.....	18
I.3.2.3.1. Lavage.....	18
I.3.2.3.2. Oxydation chimique.....	19
I.3.2.3.3. Réduction chimique.....	19
I.3.2.4. Procèdes physiques.....	19
I.3.2.4.1. Extraction double phase.....	19
I.3.2.4.2. Méthode pompage – écrémage.....	19
I.3.2.4.3. Confinement vertical.....	19
I.3.2.4.4. Excavation.....	19
I.4. Traitement Par Stabilisation /Solidification.....	20
I.4.1. Définition de la stabilisation/solidification.....	20
I.4.1.1. Stabilisation.....	20
I.4.1.2. Solidification.....	20

I.4.2. Objectifs de la solidification/stabilisation.....	20
I.4.3. Stabilisation/solidification a base de liants hydraulique.....	20
I.4.3.1. Types de ciments.....	21
I.4.3.2. Hydratation du ciment portland.....	22
I.4.3.3. Spéciation des polluants dans les matrices cimentaires.....	24
I.4.3.3.1. Cas du plomb.....	24
I.4.3.3.2. Cas du zinc.....	25
I.4.3.3.3. Cas du chrome.....	25
I.4.3.3.4. Cas du cadmium.....	25
I.4.3.3.5. Cas de l'arsenic.....	26
I.4.3.3.6. Cas des chlorures.....	26
I.5. Les Tests De Lixiviation.....	26
I.5.1. Définitions.....	26
I.5.1.1. L'extraction sélective.....	27
I.5.1.2. L'extractibilité.....	27
I.5.1.3. La biodisponibilité.....	27
I.5.1.3.1. La mobilité.....	27
I.5.1.3.2. La spéciation.....	27
I.5.2. Objet des tests de lixiviation.....	28
I.5.3. Application des tests de lixiviation aux sols.....	28
I.5.4. Phénomènes mis en jeu lors de la lixiviation.....	28
I.5.4.1. Facteurs influençant le relargage.....	29
I.5.4.1.1. Facteurs physiques.....	29
I.5.4.1.2. Facteurs chimiques.....	29
I.5.4.2. Mécanismes contrôlant le relargage.....	29
I.5.4.2.1. Aspects chimiques (notion de solubilité).....	29
I.5.4.2.2. Aspects hydrodynamiques (Transport des polluants à travers le sol).....	30

CHAPITRE II. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUE

D'ANALYSES

II.1. Prélèvement Des Echantillons.....	31
II.2. Préparation Mécanique Et Echantillonnage.....	32
II.2.1. Séchage.....	32
II.2.2. Concassage.....	32

II.2.3. Tamisage.....	32
II.2.3.1. Analyse granulométrique.....	33
II.2.4. Echantillonnage.....	33
II.2.4.1. Homogénéisation et quartage.....	33
II.2.4.2. Broyage.....	34
II.3. Méthodes De Caractérisation Du Sol.....	36
II.3.1. Caractérisation physiques.....	36
II.3.1.1. L'humidité du sol.....	36
II.3.1.2. Détermination du pH de sol.....	36
II.3.1.2.1. Mesure du pH en solution aqueuse.....	37
II.3.1.2.2. Mesure du pH en solution de chlorure de potassium.....	37
II.3.1.3. Mesure de la conductivité électrique (CE).....	38
II.3.1.4. La matière organique (MO).....	38
II.3.1.4.1. Principe de la détermination de la matière organique.....	38
II.3.1.4.2. Mode opératoire.....	38
II.3.1.4.3. Expression des résultats.....	38
II.3.1.5. Demande chimique en oxygène (DCO).....	40
II.3.2. Caractérisations minéralogique par diffraction des rayons X.....	40
II.3.3. Caractérisation de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence	
X.....	43
II.3.4. Spectroscopie infrarouge (IR).....	43
II.3.4.1. Principe.....	43
II.3.4.2. Mode opératoire.....	44
II.3.5. Test de lixiviation TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).....	45
II.3.5.1. Principe.....	45
II.3.5.2. Détermination de la solution de lixiviation pour l'échantillon solide.....	45
II.3.5.3. Mode opératoire.....	45
II.3.6. Analyse des anions.....	46
II.3.6.1. Dosage des chlorures : La méthode de Mohr.....	46
II.3.6.1.1. Principe.....	46
II.3.6.1.2. Mode opératoire.....	46
II.3.6.2. Dosage des sulfates par spectroscopie UV-VISIBLE.....	46
II.3.6.2.1. Spectrophotométrie UV-VISIBLE.....	46
II.3.7. Analyse des cations.....	48

II.3.7.1. La spectrophotométrie d'absorption atomique a flemme (SAA).....	48
II.4. Procédé De Traitement Stabilisation/Solidification (S/S) Du Sol.....	49
II.4.1. Stabilisation/solidification au ciment.....	50
II.4.2. Essais Mécaniques.....	51
II.4.2.1. Mesure des résistances à la compression et à la flexion (EN 196-1).....	51
II.4.2.1.1. Objectif de l'essai.....	51
II.4.2.1.2. Essai de rupture par flexion.....	51
II.4.2.1.3. Essai de compression.....	51
CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1. Analyse Granulométrique.....	52
III.1.1. Variation du rendement pondérale en fonction de la granulométrie.....	53
III.1.2. Courbe granulométrique.....	53
III.1.3. Interprétations.....	53
III.2. Analyse Physico-chimique.....	55
III.3. Composition Chimique.....	56
III.4. Diffraction Par Les Rayons X (DRX).....	57
III.5. Caractérisation De Sol Par Infra Rouge (IR).....	58
III.6. Test TCLP.....	60
III.6.1. Sulfates.....	60
III.6.2. Chlorure.....	61
III.6.3. Plomb.....	61
III.6.4. Nickel.....	62
III.7. Stabilisation/Solidification Du Sol.....	63
III.7.1. Formulations.....	63
III.7.2. caractérisation des matériaux stabilisés / solidifiés.....	63
III.7.2.1. Essais mécaniques.....	63
III.7.2.2. Caractérisation minéralogique des matériaux (DRX).....	64
III.7.2.3. Test TCLP et Composition chimique élémentaire.....	67
Conclusion.....	70
Référence bibliographique	
Annexe	



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

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

La science du sol est une science jeune et interdisciplinaire qui s'attache à un objet particulièrement complexe. L'agriculture représente le champ le plus traditionnel de la science du sol, tandis que la préoccupation environnementale est plus récente : qualité des sols, pollution, gestion des déchets, réhabilitation, phytostabilisation, phytoremédiation, sont devenues des sujets d'études depuis quelques décennies seulement. [1]

Le recensement des sites pollués au début des années 1990 a fait apparaître en monde l'importance du risque environnemental lié aux transferts potentiels des polluants dans les sols. Le Bureau de Recherches Géologiques et de Minerais (BRGM) a proposé une première méthodologie simplifiée d'évaluation de ce risque environnemental, en soulignant la nécessité d'une évaluation plus approfondie pour les sites à plus haut risque. [2] La pollution des sols a augmenté suite à l'accroissement de la population, l'urbanisation, l'expansion des activités industrielles et agricoles. Les sols sont des ressources limitées et considérées comme non renouvelables à l'échelle humaine. [3]

L'accumulation des polluants dans les sols, qui sont par nature non dégradables et potentiellement toxiques, augmente le risque d'exposition des êtres vivants : microorganismes, plantes, animaux, et l'homme, qui se situe en fin de chaîne alimentaire. Il est donc primordial non seulement de mieux connaître les facteurs essentiels contrôlant la mobilité et la biodisponibilité des polluants dans les sols, mais aussi de développer des solutions de réhabilitation efficaces et durables visant à limiter les risques liés à la pollution métallique, et organique, et à restaurer et à préserver les ressources en sols. [4]

Dans cette optique, une méthodologie d'évaluation d'impact de pollution par métaux lourds et hydrocarbures du sol étudié a été suivie et un mode de traitement par le procédé de la stabilisation /solidification à base de liant hydraulique a été proposé.

Pour atteindre ces objectifs de recherche, notre mémoire est subdivisé en trois chapitres à savoir:

Le premier chapitre, sera consacré à la présentation d'une revue bibliographique sur le sol et ces composants, la pollution de sol, types et propriétés physico-chimiques des

polluants.

Alors que le deuxième chapitre, il sera consacré à la présentation de l'ensemble des protocoles expérimentaux, la méthodologie suivie dans la caractérisation du sol et le traitement de ce sol par le procédé de stabilisation/solidification.

Dans le troisième chapitre nous présenterons l'ensemble de nos résultats et leurs interprétations, et on termine par une conclusion générale.



Chapitre I : Recherche bibliographique

CHAPITRE I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LE SOL

Un sol peut être défini comme « produit, remanié et organisé, de l'altération de la couche superficielle de la croûte terrestre, essentiellement sous l'action d'agents climatiques et biologique ». Il résulte de « l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches des continents sous l'action des organismes vivants (biosphères) ,de l'hydrosphère ,de l'atmosphère et des échanges de matières et d'énergie (dont la gravité) qui s'y manifestent ». Il apparaît donc comme une entité complexe, au sein de laquelle plusieurs phénomènes chimique et biologique se combinent et gouvernent ainsi son évolution. [5]

Le sol est un milieu poreux tri-phasique (solide, liquide, et gaz) dont la composition évolue dans l'espace et dans le temps. Les modifications de la phase solide du sol, comme par exemple sa composition granulométrique, sont en général très lentes (constant à l'échelle humaine), alors que ses phases fluides (liquide ou gaz) peuvent évoluer beaucoup plus rapidement, en terme de composition ou d'organisation (de l'ordre de quelques heures pour l'évolution de la teneur en eau par exemple). En générale, lors de l'étude du sol, la phase solide est décrite d'un point de vue statique, alors que les phases fluides sont décrites par des lois dynamiques. De plus, les différentes phases sont en interaction les unes avec les autres [6].

I .1.1. Phase solide

La phase solide est composée de minéraux et de matière organique. La composition en minéraux de la phase solide est variable d'un sol à l'autre et dépendent de la roche mère sur laquelle ils se sont formés et des conditions de cette formation, à savoir principalement le climat, la végétation et les modifications d'utilisation du sol .ces facteurs influencent également la formation de la matière organique qui provient principalement des résidus de végétaux. [3]

I.1.1.1. Phase minérale

La phase minérale est en générale caractérisée de trois manières différentes ; à savoir la détermination de sa composition élémentaire, sa composition minéralogique et sa composition granulométrique. La composition élémentaire de la fraction minérale est voisine de celle de la roche mère, bien qu'il puisse y avoir parfois un enrichissement suite à son altération, ou un appauvrissement, résultant d'un transport par la solution du sol. Le tableau I.1 présente les teneurs moyennes des principaux éléments des sols pour la couche de surface du sol d'épaisseur de 20 cm, pour le représentant bien les sols du monde. [7].

Tableau I.1. Les teneurs des éléments chimiques dans les sols. [8]

Élément chimique	O	Si	Al	Fe	Ca	K	Na	Mg	Ti
Le teneur moyenne (g/kg)	490	310	72	26	24	15	12	9	2.9

I.1.1.2. La matière organique

La composition de la matière organique du sol est dépend du climat et du couvert végéta. Elle est composée de biopolymères (comme les lipides, les protéines, les carbohydrates) qui sont dégradés et condensés pour former des géopolymères, tels que les acides fulviques, ainsi que l'humine. Ceux-ci sont encore sujets à des modifications de structure au cours du temps (pendant la diagenèse et catagenèse), pour produit final le graphite. Ainsi, la matière organique se trouvera sous différents degrés d'altération suivant son âge. [9] Les composés de la matière organique peuvent être classés en deux groupes :

- **Les substances humiques** : les acide humiques (solubles en milieu alcalin), les acides fulviques (solubles en milieu alcalin et acide) et l'humine (non soluble en milieux alcalin et acide). Ce sont des compose organique résultant de la dégradation des détritux animaux et végétaux.
- **Les substances non humiques** : les composés azotés, parmi lesquels on retrouve des acides aminés provenant des parois cellulaires des micro-organismes, les hydrates de carbone (issus des résidus des végétaux et des synthèses microbiennes) et les lipides (acide organiques par exemple). [7].

I.1.2. Phase liquide

L'eau est retenue principalement dans les pores ou par interaction avec les minéraux argileux. La quantité d'eau retenue dépend de plusieurs facteurs : la nature des constituants du sol, sa structure et des conditions climatiques (température, humidité, etc.). Elle est donc très variable, à la fois dans l'espace et dans le temps.

Cet aspect quantitatif de rétention est complété par un aspect énergétique lié à l'intensité avec laquelle l'eau est retenue à diverses contraintes (pression, gravité) qui déterminent sa mobilité et par conséquent son transport et sa biodisponibilité [6].

- L'eau joue un rôle très important dans tous les phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui se produisent dans le sol;

- La disponibilité de l'eau dans le sol peut être divisée en quatre niveaux : le niveau de saturation en eau, la capacité de champ, le point de flétrissement, le niveau extra sec. [10]

I.1.3. Phase gazeuse

C'est l'air qui est le plus généralement en contact avec le sol. Il y pénètre dans la mesure où l'eau ne remplit pas tous les vides. Sa composition peut alors être notablement affectée, car l'oxygène est consommé par les racines et les micro-organismes alors que le gaz carbonique est rejeté. La composition de cette phase est déterminée donc par : Les échanges avec l'atmosphère par diffusion moléculaire couplée à la volatilisation et à la dissolution, la respiration des organismes vivants et les échanges avec la solution du sol, [6]

I.1.4. Caractéristiques physique de sol

I.1.4.1. Porosité

La porosité d'un sol est une grandeur physique qui exprime le rapport entre le volume occupé par ses pores et son volume totale.

Considérons un échantillon de matériau terreux. Soient v_a le volume total de cet échantillon qui est qualifié d'apparent puisque c'est le volume qui est directement perçu et v_s le volume occupé par les particules du sol. La porosité totale τ_t est définie par l'équation I.1 [6]:

$$\tau_t = 1 - v_s / v_a \dots\dots\dots \mathbf{I.1}$$

I.1.4.2. Texture et la structure du sol

La texture du sol se réfère à la proportion des différents groupes de taille de particules dans le sol et se rapporte généralement à du sable, du limon et d'argile (tableau. I.2). La quantité relative de chaque composant détermine le type de sol. Ainsi on rencontre des sols sableux, des sols argileux, des sols calcaires. La structure du sol se réfère à la forme et à la taille des agrégats qui le constituent. Avec la texture du sol, la structure du sol est un paramètre très important puisqu'elle influe sur la porosité du sol. Les informations concernant la structure du sol peuvent être utilisées pour délimiter la forme et la distribution des contaminants dans le sol. La structure du sol peut aussi affecter le transport et la rétention des contaminants. [11]

Tableau I.2. Classification des sols selon le Département d'Agriculture des États-Unis (USDA).

Particule	Gravier	Sable	limon	argile
Taille de particules (mm)	2	1	5×10^{-2}	2×10^{-3}

I.1.4.3. Connectivité

C'est un concept mal défini et encore moins bien évalué. On peut néanmoins apercevoir son intérêt puisqu'il exprime l'importance des connexions entre les pores qui est un déterminant de la continuité de la phase gazeuse, donc de l'écoulement de l'air. Des approches basées sur l'analyse d'images obtenues dans des plans successifs réalisés dans des échantillons de milieux poreux permettent d'avoir des informations sur cette caractéristique.

Cependant, si cela est possible dans le laboratoire, on ne dispose pas de moyen pour obtenir ces informations sur le terrain autrement que d'une façon très qualitative par des observations visuelles de profils pédologiques. [6]

I.1.4.4. Perméabilité à l'air

La perméabilité à l'air est une grandeur macroscopique qui mesure l'aptitude du sol à être traversé par un gaz. C'est l'un des paramètres qui déterminent la faisabilité d'un traitement par venting ou par extraction sous pression réduite. [11]

I.2. POLLUTION DES SOLS

Les activités humaines sont à l'origine d'une augmentation des éléments traces métalliques dans l'atmosphère, le sol et l'eau. Les industries métallurgiques et chimiques ainsi que des pratiques aussi variées que la combustion d'énergies fossiles ou l'épandage d'engrais, de pesticides et de boues de stations d'épurations dans les champs apportent dans la biosphère des quantités importantes de métaux.

La pollution se présente sous forme de poussières atmosphériques précipitées par les pluies ou sous forme de rejet direct au sol. Deux types de pollution ont été déterminés. [1]

I.2.1. Pollution organique – par les hydrocarbures

Les polluants organiques renferment une large gamme de composés qui peuvent être classés selon leur origine (pesticides, carburants, explosifs, résidus de l'industrie pétrolière, déchets issus de la production de coke, etc...), leur structure chimique (hydrocarbures, diphenyls polychlorés (HDP), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), benzène/toluène/ethylbenzène/xylène (BETX), dioxines...) ou selon leur propriétés chimiques ou physiques (liquides non aqueux, composés organiques volatiles). [2]

I.2.1.1. Définition et classification des hydrocarbures

La principale source d'hydrocarbures est le pétrole brut, mélange extrêmement complexe comprenant plusieurs centaines de milliers de molécules différentes. Composé majoritairement par du carbone et de l'hydrogène, le pétrole brut renferme également de petites quantités de constituants organiques. Mis à part les acétyléniques, tous les types d'hydrocarbures sont présents dans le pétrole brut. Plusieurs centaines d'hydrocarbures sont contenus, en différentes proportions, dans tout carburant dérivant du pétrole. [12]

Les hydrocarbures les plus souvent rencontrés peuvent être regroupés selon les familles suivantes : Les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques [13]

I.2.1.1.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques (2 à 10) non substitués et condensés. Ce sont des molécules planes dont la structure se rapproche de celle en feuillet du graphite pour les hauts poids moléculaires.

La condensation de plusieurs cycles benzéniques implique qu'il existe une liaison commune entre chaque cycle et que le rapport H/C de la molécule diminue avec le poids moléculaire. Les HAPs sont donc des molécules neutres et très réduites. [14]

Ils sont divisés en deux catégories :

- Les composés à faible masse moléculaire formée de moins de quatre anneaux ;
- Les composés à masse moléculaire élevée, à quatre anneaux ou plus. [1]

I.2.1.1.2. Alcanes

Les alcanes sont la famille des molécules composées uniquement de carbone et d'hydrogène. On distingue généralement les molécules linaires et ramifiées (alcanes) des molécules cycliques (cyclanes). Parmi lesquels, on distingue. [15]

- Les alcanes linéaires, dont la longueur de chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone, constituent une des classes les plus abondantes car ils constituent 10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier. [14]
- Les alcanes ramifiés: les plus abondants sont les *iso*-alcanes (groupement méthyle en position 2), les autres composés ramifiés antéiso (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoïdes sont beaucoup moins nombreux.

Les cycloalcanes: renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut. [16]

I.2.1.1.3. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier. [17]

I.2.1.2. Impact des hydrocarbures sur l'environnement

Les sols contaminés par les hydrocarbures présentent un danger lors d'un contact direct avec l'homme ou l'animal. C'est le phénomène de bioaccumulation avec le piégeage par les végétaux et les animaux des polluants ou de leurs produits de dégradation jusqu'à des teneurs atteignant les seuils de toxicité. Au niveau de la phase gazeuse du sol, les risques sont réels avec la présence des substances volatiles : émanations toxiques, incendies et explosions avec des produits inflammables et explosifs en atmosphère confinée. [18]

I.2.1.3. Toxicité des hydrocarbures

Le coefficient de partage octanol – eau (K_{ow}) traduit la répartition d'une molécule d'un soluté entre la phase lipophile (octan-1-ol) et la phase hydrophile (eau). Ce coefficient donne une indication sur sa capacité à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes, il est aussi un bon indicateur de la capacité des polluants à pénétrer les membranes biologiques et donc à s'accumuler dans les organismes vivants. Pour les HAP, le log K_{ow} varient de 3,4 à 6,8, ce qui indique un fort potentiel d'adsorption, de plus les HAP sont des molécules biologiquement actives qui, une fois absorbées par les organismes, se prêtent à des réactions de transformation sous l'action d'enzymes conduisant à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés. [19]

Les métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'adénosine ribose

nucléase (ARN) et l'adénosine désoxyribose nucléase (ADN) est peuvent provoquer des dysfonctionnements cellulaires (cancer). Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAP présentent également un caractère mutagène dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection. Le benzo pyrène est potentiellement le plus cancérigène. D'autres HAPs sont également reconnus comme étant fortement génotoxiques et cancérigènes, comme le fluoranthène, le benzo fluoranthène, le benzo fluoranthène, le chrysène, le benzo pérylène et l'indéno pyrène. [20]

I.2.1.4. Comportement des hydrocarbures dans les sols

Depuis plusieurs dizaines d'années, l'apport de quantités importantes d'hydrocarbures dans le sol a provoqué une contamination du sol et de l'eau souterraine. Celle-ci peut devenir une menace potentielle pour les ressources en eau potable. Face à ce type de pollution, les scientifiques ont été amenés à comprendre les mécanismes de transport liés à ces produits très faiblement miscibles dans l'eau, mais malheureusement très dangereux à des doses infinitésimales pour l'homme. [21]

Dans un milieu poreux souterrain, lors d'un déversement ou de tout autre phénomène pouvant être à l'origine de l'intrusion d'hydrocarbures dans le sol, ces composés forme une phase qu'on appel PLNA (phase liquide non aqueuse), la propagation de cette phase s'effectue en deux étapes : [22]

I.2.1.4.1. Dans la zone non saturé

La zone non saturée constituant la partie supérieure ou couverture de la nappe. [23] Dès leur déversement à la surface du sol, les hydrocarbures, sous l'action de la gravité, pénètrent rapidement dans la zone non saturée. Leur mouvement vertical dans le sous- sol est à la fois contrôlé par la nature du déversement, la densité, la viscosité et les propriétés capillaires du milieu poreux. Leur migration verticale est accompagnée par un étalement latéral dû à l'action des forces capillaires et à la texture du milieu poreux. [23]

Ainsi, les hydrocarbures s'accumulent sous forme de flaques au-dessus des zones moins perméables, et tendent à migrer latéralement jusqu'à atteindre les bords de la couche ou bien une hauteur suffisante qui leur permet de vaincre les forces capillaires qui s'opposent à leur déplacement vertical. Alternativement, leur migration est favorisée à travers les zones les plus perméables telles que les macropores, les fractures, le long des racines et dans les couches de sable qui fournissent une résistance capillaire relativement faible à l'écoulement du polluant. Ils continuent leur mouvement vertical dans la zone non saturée jusqu'à atteindre la saturation résiduelle pour laquelle ils restent piégés par les forces capillaires. [24]

Les hydrocarbures retenus à saturation résiduelle sous forme de ganglions (petit corps) et de flaques sont difficilement mobilisables par les méthodes de traitements et constituent des sources de pollution à long terme car, les hydrocarbures présents dans ces sources seront transportés lentement vers les eaux souterraines sous forme dissoute uniquement, et principalement par le jeu des eaux de pluie, et peuvent ainsi constituer une source de pollution durable de l'eau souterraine du fait de leurs faible solubilités dans l'eau. [24]

I.2.1.4.2. Dans la zone saturée

La zone saturée constituant la nappe d'eau, le volume de produit non retenu dans la zone non saturée va atteindre la n nappe et s'étalera progressivement sur la frange capillaire et si le volume de produit sur la surface piézométrique est suffisant, il formera une «galette» de produit flottant dont la forme dépendra d'avantage de la capacité de rétention du milieu et de sa perméabilité au polluant que la vitesse d'écoulement de l'eau [23]. L'extension de la « galette » croit en même temps que l'arrivée du produit sur la nappe. Elle cesse assez rapidement lorsque cette arrivée se termine. A l'équilibre, l'épaisseur de la galette est faible, et suivant la nature du produit, elle contient de 10 à 40 litres de polluant par m³. Les nappes sont, souvent, soumises à des variations de niveaux. Du fait des fluctuations piézométriques, la lentille de produit flottant va se trouver « piégée » dans la zone de battement de la nappe, ce qui a pour effet de la disparition progressive de la lentille de flottant et ultérieurement, la mise en contact d'une tranche importante de terrain contaminé avec l'eau circulant dans la nappe. [20]

I.2.2 pollution minérale-métaux lourds

Les activités humaines sont à l'origine d'une augmentation des métaux lourds dans le sol. Les industries métallurgiques et chimiques ainsi que des pratiques aussi variées que la combustion d'énergies fossiles ou l'épandage d'engrais, de pesticides et de boues de stations d'épurations dans les champs apportent dans la biosphère des quantités importantes de métaux.[25]

L'expression « métaux lourds » désigne pour les chimistes des métaux de numéro atomique élevé, de densité, supérieure à 5g/cm³ et qui forment des sulfures insolubles. Le chrome, le cobalt, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont les métaux lourds trouvés dans les sols. [24]

I.2.2.1. Caractéristique de quelques métaux lourds

I.2.2.1.1. Nickel

Le nickel est un composé qui est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. L'homme utilise le nickel pour différentes applications, la plus commune est

l'utilisation du nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques. Ses principales propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau I. 3.

Tableau I.3. Propriétés de nickel. [26]

Désignation	Propriétés chimiques
Numéro atomique	28
Masse atomique	58 .71 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	8.9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique (vander waals)	0.124 nm
Rayon ionique	0,154 nm
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Energie de première ionisation	735 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1753,0kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol ⁻¹

- **Impact sur la santé**

L'homme utilise le nickel pour différentes applications, la plus commune est l'utilisation de nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques,

L'absorption de quantité trop importante de nickel il peut présenter un risque pour la santé. Comme augmentation de risque de développer un cancer des poumons, de larynx et de la prostate, nausées vomissement et vertige après au gaz, échec de nuisance, asthme et bronchite chronique, réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux) et problèmes cardiaque. [27]

- **Impact sur l'environnement**

L'est relâché dans l'air par les centrales incinérateurs des déchets .Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie .ces conséquences de nickel sur l'environnement sont :

- L'augmentation de rejet de nickel dans l'eau de surface peut endommager les ouïes des poissons.
- Le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets, Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie. [28]

I.2.2.1.2. Plomb

Du latin plumbum est un métal mou, gris, habituellement trouvé en petite quantité dans la croûte terrestre. Il n'a ni goût ni odeur caractéristique. Il appartient au group IV A de la classification périodique des éléments. Ses principales propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau I.4.

Tableau I.4. Propriété chimique du plomb. [26]

Désignation	Propriétés chimiques
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ;
Découverte	Le plomb est l'un des plus vieux

- **Impact sur la santé**

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des années. Il a été largement utilisé depuis 500 ans av-JC dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Pour ce que l'on en sait le plomb n'effectue aucune fonction essentielle dans le corps humain, il a seulement des effets nocifs. Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que:

- Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie ;
- Augmentation de la pression artérielle ;
- Problèmes aux reins ;
- Fausses couches Perturbation du système nerveux ;
- Dommages au cerveau ;
- Déclin de la fertilité des hommes (problèmes au niveau du sperme). [28]

- **Impact sur l'environnement**

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Plomb peut se retrouver dans l'eau et sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb. Le plomb est dans les moteurs des voitures ce qui crée des sels de plomb, ces sels pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des

voitures.une grande particules retombent au sol immédiatement, ou les eaux de surface, et les particules fine reste dans l'atmosphère. [28]

I.2.2.1.3. Cuivre

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui réellement signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement.

Dans le tableau I.5 on enregistre les différentes propriétés chimiques de cuivre

Tableau I.5. Propriété chimique du cuivre. [26]

Désignation	Propriétés chimiques
Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8.9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1083 °C
Température d'ébullition	2595 °C
Rayon atomique	0,128 nm
Rayon ionique	0,096 nm (+1) ; 0,069 nm (+3)
Isotopes	2
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Energie de première ionisation	743.5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1946 kJ /mol
Potentiel standard	+ 0,522 V (Cu ⁺ / Cu) +0.345V
Découverte	Connu dès la préhistoire

- **Impacts sur la santé**

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture.

L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent. Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène. [27]

- **Impact sur l'environnement**

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes

d'eau de mer. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. [26] Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. [28]

I.2.2.1.4. Chrome

Le chrome a plupart des composés de chrome sont des solide à la température ambiante, , quoi qu'une exception notable est le chrome de chromyl, un composé hexa valent de chrome qui est un liquide fumant. Dans le tableau I.6 on enregistre les déférentes propriétés chimiques de chrome.

Tableau I.6. Propriété chimique du chrome

Désignation	Propriétés chimiques
Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Électronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (vander	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)
Découverte	Découverte en 1797 par Vauquelin,

- **Impact sur la santé**

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composé chromés. L'absorption excessive de chrome () peut provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées Le chrome (+VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et de textile. [28]

Le chrome (VI) peut avoir conséquences qui sont :

- Eruption cutanée ;
 - Estomac dérangé et ulcères ;
 - Problèmes respiratoires ;
 - Système immunitaire affaibli ;
 - Dommages au foie et au rein ;
- Altération du matériel génétique [27].

- **Impact sur l'environnement**

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en Chrome (VI) sont la fabrication de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autres applications du Chrome (+VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome dans l'eau. Lors de la combustion du charbon, il peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol. [27] La plupart du chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre. Le chrome (+VI) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Le chrome (+III) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer le cancer. [28]

I.2.2.2. Comportement des métaux lourds dans le sol

Les associations des métaux aux différents constituants du sol, peuvent être diverses:

- Inclusion dans les réseaux cristallins des minéraux primaires et secondaires;
- Adsorption sur les phases hydroxylées du fer (Fe), aluminium(Al), magnésium (Mn)
- Complexations ou inclusion dans les macro-molécules organiques ;
- Echange ionique avec les surfaces des minéraux argileux et des matières organiques.
- Présence sous une forme soluble, colloïdale ou particulaire dans la solution du sol. [8]

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. [7]

I.2.2.2.1. 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.

Le plomb est un métal amphotère, c'est-à-dire sensible aux variations de pH : la solubilité est minimale dans l'intervalle de pH = 9 jusqu' à pH=11. La sorption du plomb dans les sols peut être influencée par le pH, mais aussi par la présence d'argile, d'oxydes de fer et d'aluminium et par la teneur en carbonate. [7]

I.2.2.2.2. 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. La fraction mobile du zinc varie de 1 à 20 % de sa teneur totale dans le sol. [29]

I.2.2.2.3. Cas de l'arsenic

L'arsenic est un métalloïde qui se présente sous de nombreuses formes dans l'environnement. Il possède quatre degrés d'oxydation stables : l'arsenic (-3), l'arsenic métallique (0), l'arsénite (+3) et l'arséniat (+5). Plusieurs facteurs contrôlent le comportement de l'arsenic dans les sols (le pH, la quantité d'argile, les oxydes de fer (Fe), aluminium (Al), Ca (calcium) et potassium (P). Dans un milieu oxygéné, l'arsenic est généralement présent à l'état d'arséniat alors qu'en milieu réducteur, les arséniures prédominent. [3] L'arsenic a un comportement semblable à celui du phosphore dans les sols, avec formation de composés insolubles avec calcium, Fe, et Al. Il est généralement reconnu que l'adsorption est le phénomène dominant dans la répartition de l'arsenic dans les sols. Le lessivage se produit essentiellement lorsque les teneurs dépassent la capacité d'adsorption du sol. L'arsenic peut se trouver sous forme co-précipitée avec des hydroxydes de fer ou liée à des phases minérales de faible solubilité. [30]

I.2.2.2.4 Cas du chrome

Le sol se trouve à l'état de valence Cr^{3+} ou Cr^{6+} dans les sols, mais les deux valences exhibent des toxicités et des mobilités différentes.

Dans les sols des régions tempérées, où les minéraux argileux prédominent, les cations Cr^{6+} sont repoussés par la charge négative des particules du sol. Cette répulsion et la solubilité des composés de Cr^{6+} rendent le chrome hexavalent assez mobile [31]. De plus, la forme Cr^{6+}

est un oxydant fort, ce qui en fait la forme la plus toxique pour les systèmes biologiques. Le chrome trivalent apparaît le plus souvent sous la forme de cation dans les sols où il forme des composés oxydes ou hydroxydes relativement insolubles. De par sa charge positive, le cation Cr^{3+} est attiré par les particules de sol chargées négativement et s'associe avec les fractions les plus fines du sol. Cr^{3+} est donc moins mobile que Cr^{6+} dans les sols. [32]

I.3. METHODES DE REHABILITATION DES SOLS CONTAMINES

Les différentes techniques de dépollution des sols peuvent être classées :

I.3.1 En fonction du lieu de traitement

On distingue les traitements suivants :

I.3.1.1. Traitements hors site (ou ex situ)

Ils supposent l'excavation/extraction du milieu pollué (déchets, terre, eau) et son évacuation vers un centre de traitement adapté (incinérateur, centre d'enfouissement technique,... etc.). [33]

I.3.1.2. Traitements sur site (on site)

Ils consistent à excaver les terres ou les eaux polluées et à les traiter sur le même site.

I.3.1.3. Traitements in situ (ou en place)

Ils correspondent à un traitement sans excavation : le sol et les eaux souterraines sont laissés en place. Il s'agit alors soit d'extraire le polluant seul, soit de le dégrader ou de le fixer dans le sol. [33]

I.3.1.4. Confinement

Il consiste à empêcher / limiter la migration des polluants. [33]

I.3.2. En fonction de la nature des procédés employés

I.3.2.1. Procédés biologiques

Ils consistent à utiliser des micro-organismes, le plus souvent des bactéries (mais aussi des champignons et des végétaux), pour favoriser la dégradation totale ou partielle des polluants. Certains bioprocédés permettent aussi de fixer ou de solubiliser certains polluants. [34]

I.3.2.1.1. Biodégradation dynamique

Biodégradation dynamisée nécessite l'ajout de composés spécifiques dans les sols souterrains afin de créer les conditions favorables à l'activité des microorganismes responsables de la biodégradation des contaminants. Cette technique est couramment employée sur les sites présentant des hydrocarbures volatiles à semi-volatiles biodégradables ainsi que pour les solvants chlorés. [35]

I.3.2.1.2. Bioventing

Consiste à augmenter les teneurs en oxygène dans la zone non saturée en injectant la plupart du temps de l'air par le biais de puits d'injection. Le système d'injection est similaire mais de taille inférieure à celui du venting. En effet, les débits aérauliques nécessaires à un bon fonctionnement de l'activité biologique sont moins élevés que ceux du venting. [36]

I.3.2.1.3. Phytoremédiation

Certaines plantes (jacinthe d'eau, tournesol ou les herbes grasses) montrent une capacité de rétention des métaux lourds très importante dans leurs organes (racines, les tiges et les feuilles). Cette capacité d'accumulation a permis de développer cette méthode de décontamination qui consiste tout simplement à les cultiver sur le site. [37]

I.3.2.2. Procédés thermiques

Ils utilisent la chaleur pour détruire le polluant (incinération, désorption thermique, thermolyse, etc.), ou le rendre inerte (vitrification, ... etc.). [34]

I.3.2.2.1. L'incinération

C'est une des techniques de traitement les plus anciennes. Son principe repose sur une combustion aérobie (en présence d'air) dans un four où les températures sont importantes (870 à 1 200 °C). Ces hautes températures détruisent les polluants ou les volatilisent. [38]

I.3.2.2.2. Désorption thermique

Consiste à appliquer de la chaleur pour extraire par volatilisation les polluants volatils et semi-volatils des sols excavés. La température utilisée est inférieure à celle nécessaire pour l'incinération. [39]

I.3.2.2.3. Vitrification

C'est un traitement thermique qui a pour but de solidifier/stabiliser les sols excavés par élévation de la température afin de les transformer en un matériau fondu qui se vitrifie en se refroidissant. Cette technique est principalement utilisée dans l'industrie nucléaire. [39]

I.3.2.3. Procédés chimiques

Ils utilisent les propriétés chimiques des polluants pour, à l'aide de réactions appropriées, les inertes (précipitation...etc.), les détruire (oxydation...etc.) ou les séparer du milieu pollué (surfactants ... etc.). [34]

I.3.2.3.1. Lavage

Ce procédé consiste à lessiver les sols sans excavation (zones saturée et non saturée) par injection d'eau (et d'agents mobilisateurs en solution) en amont ou au droit de la source de pollution. Par la suite, les eaux polluées sont pompées, traitées en surface puis rejetées

dans les réseaux d'eaux usées, les eaux superficielles ou dans certains cas réinjectées dans la nappe. [38]

I.3.2.3.2. Oxydation chimique

Consiste à injecter un oxydant dans les sols (zones saturée et non saturée) sans excavation. Cet oxydant va détruire totalement ou partiellement les polluants. Ce procédé permet donc d'aboutir à la destruction des polluants (aboutissant à la transformation en eau, gaz carbonique et sels). [40]

I.3.2.3.3. Réduction chimique

- Consiste à injecter un réducteur dans les sols sans excavation. Ce réducteur est utilisé dans le but : Soit de détruire totalement ou partiellement des polluants organiques (aboutissant à la minéralisation totale des polluants ou à la formation de sous produits de dégradation généralement plus biodégradables) ;
- Soit de réduire les polluants inorganiques afin de les stabiliser ou les rendre moins toxiques. [38]

I.3.2.4. Procèdes physiques

Le principe consiste à utiliser des fluides (eau ou gaz), présents dans le sol ou injectés, comme vecteur pour transporter la pollution vers des points d'extraction ou pour l'immobiliser. [34]

I.3.2.4.1. Extraction double phase

Consiste à exercer une dépression importante dans la zone non saturée, au niveau de la frange capillaire et au niveau de la partie supérieure de la zone saturée, ce qui a pour but d'extraire les gaz des sols, le surnageant (cas des produits flottants) et la phase dissoute. Les liquides et gaz extraits font l'objet d'une séparation et d'un traitement spécifique. [42]

I.3.2.4.2. Méthode pompage - écrémage

C'est une méthode qui est basée sur le pompage sélectif d'un produit flottant. Cette technique s'applique donc pour des produits organiques en phase flottante au toit de la nappe, comme des hydrocarbures. [43]

I.3.2.4.3. Confinement vertical

Consiste à isoler les contaminants de façon à prévenir d'une manière pérenne leur propagation, s'assurer du maintien des mesures mises en place, et suivre, c'est-à-dire s'assurer de l'efficacité de ces mesures. [44]

I.3.2.4.4. Excavation

C'est une méthode la plus simple à mettre en œuvre et qui permet de supprimer rapidement une source de pollution locale. De l'eau est ajouté, le mélange sol-eau est

homogénéisé puis tamisé en plusieurs fractions. Les sables sont séparés des limons et des argiles par des opérations successives. Les polluants se concentrent dans les fractions les plus fines que l'on fait flocculer puis passer à l'épaississeur et dans un filtre presse pour être finalement traités. [43]

I.4. TRAITEMENT PAR STABILISATION /SOLIDIFICATION

Le terme "stabilisation/solidification" est le terme générique pour décrire les procédés qui transforment les sols en matériaux solides moins problématiques d'un point de vue environnemental ; ces procédés font appel à des techniques d'immobilisation physiques et/ou chimiques de sol. [45]

I.4.1. Définition de la stabilisation/solidification

I.4.1.1. Stabilisation

Elle se traduit par une fixation chimique des polluants. Elle désigne l'ensemble des mécanismes permettant de mettre les polluants contenus dans le résidu sous une forme stable, peu soluble et peu mobilisable par l'environnement. [46]

I.4.1.2. Solidification

Elle se traduit par la transformation du résidu traité (pulvérulent, pâteux, granuleux...) en une matrice peu poreuse et peu perméable, par réaction (ou non) avec un ou plusieurs réactifs intervenants dans le procédé. La solidification, si elle est dissociée d'une stabilisation peut être considérée comme une encapsulation, qui pour principal effet de limiter l'interface entre le sol et le milieu, autrement dit le piégeage mécanique de polluée, donc de réduire le passage en solution des polluants, tant que la structure du matériau reste intégrée. Elle a en outre pour effet, si bien que le sol traité se présente sous la forme d'un solide selon les techniques employées. [47]

I.4.2. Objectifs de la solidification/stabilisation

Les procédés de stabilisation/solidification doivent répondre aux objectifs de diminuer la surface d'exposition des contaminants à l'environnement. Limiter la solubilité des contaminants en cas de contact avec un fluide. Les traitements de stabilisation/solidification ont donc pour but d'améliorer la rétention des polluants. Leur objectif n'est pas de réaliser un simple enrobage du matériau contaminé dans une matrice inerte, mais un processus physico-chimique complexe pour obtenir la stabilisation et la solidification des polluants. [48]

I.4.3. Stabilisation/solidification à base de liants hydraulique

En premier lieu sont décrites l'origine et les propriétés des liants hydrauliques. Les méthodes de fabrication et les propriétés des bétons utilisant ces liants sont exposées ensuite.

L'ensemble de ces informations permet alors d'aborder les procédés de stabilisation/solidification par liant hydraulique calqués sur la fabrication des bétons. Nous présentons le domaine d'applicabilité, la technologie et les propriétés de ces procédés. [49]

Les liants hydrauliques sont des matériaux minéraux finement broyés qui « prennent » en présence d'eau pour former, après durcissement, une matière solide poreuse : c'est la prise hydraulique qui est due aux réactions d'hydratations des composés du ciment. Les matériaux ainsi obtenus conservent leur résistance, même sous l'eau. Le ciment est dit Portland, du fait de l'analogie de sa composition avec celle de la pierre de Portland. Il est constitué principalement de clinker, résultant du broyage d'un mélange de roches calcaires et argileuses puis de la cuisson jusqu'à fusion partielle (vers 1450°C). [50]

Le ciment est une poudre dont on peut mesurer la masse volumique absolue, la granulométrie, et la surface spécifique. La masse volumique absolue varie de 2.90 à 3.20 g/cm³ suivant les constituants du ciment. L'intervalle granulaire va de 0 à 200 µm. La détermination de la surface spécifique est une façon de mesurer la réactivité des ciments elle est d'environ 3000 cm²/g. Plus la surface spécifique est grande, plus il y a de grains fins et plus le ciment réagit vite. [51]

I.4.3.1. Types de ciments

Les différents grands types de ciments commercialisés sont normalisés en France et caractérisés par leur composition. :

- a. **CPA-CEM I** contiennent du clinker et au maximum 5 % de constituants secondaires ;
- b. **CPJ-CEM II** (ciment Portland composé) contiennent du clinker (65-94 %) et jusqu'à 35 % de constituants principaux (calcaire, schiste calciné, cendres volantes, pouzzolane naturelle, laitiers de haut-fourneau, fumées de silice) ;
- c. **CHF-CEM III** contiennent du clinker (5-64 %) et de fortes teneurs (36 à 95 %) de laitiers de haut-fourneau, [52]
- d. **CPZ-CEM IV** (ciments pouzzolaniques) contiennent de 11 % à 55 % d'ajouts pouzzolaniques (fumées de silice, pouzzolanes, cendres volantes).
- e. **CLC-CEM V** Ciments composés, contiennent du laitier (18-50 %) et des pouzzolanes et cendres volantes siliceuses (18-50 %). [53]

Le mélange complexe des matières minérales introduites dans le four à clinkérisation aboutit après cuisson à des solutions solides dérivées des phases minéralogiques figurant dans le tableau I.7

Tableau I.7. Proportion et rôle des constituants du ciment portland. [53]

Constituant et notation	Alite C_3S	Bélite C_2S	Célite I C_3A	Célite II C_4AF
Formule chimique	$3CaO.SiO_2$	$2CaO.SiO_2$	$3CaO.Al_2O_3$	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
Proportion dans le clinker	50-70%	15-30%	5-10%	5-15%
Rôle dans l'hydratation, la prise et le durcissement du ciment.	-Prise initiale et contribution à la résistance initiale.	- résistance au delà d'une semaine.	-dégagement de chaleur lors de l'hydratation, -prise rapide en l'absence de gypse.	-diminution de la température de clinkérisation, -hydratation rapide mais faible contribution à la résistance.

I.4.3.2. Hydratation du ciment portland

Les caractéristiques physiques de la matrice cimentaire, tant sa résistance mécanique que sa structure poreuse, dépendent essentiellement du taux d'hydratation des constituants du ciment. Ce taux est conditionné par le rapport massique eau/ciment (E/C). La modification du rapport E/C entraîne des variations de nombreux phénomènes parmi lesquels la distance initiale entre les grains de ciment, la probabilité d'établissement de ponts d'hydrates entre les grains, le volume des capillaires, la densité des hydrates formés et la résistance à la compression en fin de prise. On prend couramment $0,35 < E/C < 0,80$. Au-dessous de 0,35, l'hydratation est incomplète et la matrice contient du ciment anhydre ; au-dessus de 0,80, l'eau en excès reste dans les capillaires. [54].

Dans le tableau I.7 on présente les principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment [55]

Tableau I.8. Liste des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.

Dénomination	Formule chimique	Notation
Portlandite	$Ca(OH)_2$	CH
Silicate de calcium hydraté (C-S-H)	$(CaO)_x-SiO_2(H_2O)_Y$	CSH
Trisulfoaluminate de calcium hydraté	$3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.32$	$C_3A.(CS)_3.H_{32}$
Monosulfoaluminate de calcium hydraté	$3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12$	$C_3A.CS.H_{12}$

Aluminate dicalcique hydraté	$(CaO)_2-Al_2O_3-(H_2O)_8$	C_2AH_8
Aluminate tricalcique hydraté	$(CaO)_3-Al_2O_3-(H_2O)_6$	C_3AH_6
Aluminate tétracalcique hydraté	$(CaO)_4-Al_2O_3-(H_2O)_{13}$	C_4AH_{13}

Le mélange du ciment Portland et de l'eau s'apparente à un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les atomes de ces particules (alite (C_3S), bélite(C_2S), célit I(C_3A), céliste II (C_4AF)) présentent des liaisons insaturées qui, au contact de l'eau, sont le siège ou l'origine de nombreuses réactions d'adsorption, d'hydrolyse, de dissolution, de solvation ou de cristallisation. Les mécanismes d'hydratation sont résumés ci-après par les évolutions des principaux constituants. [56]

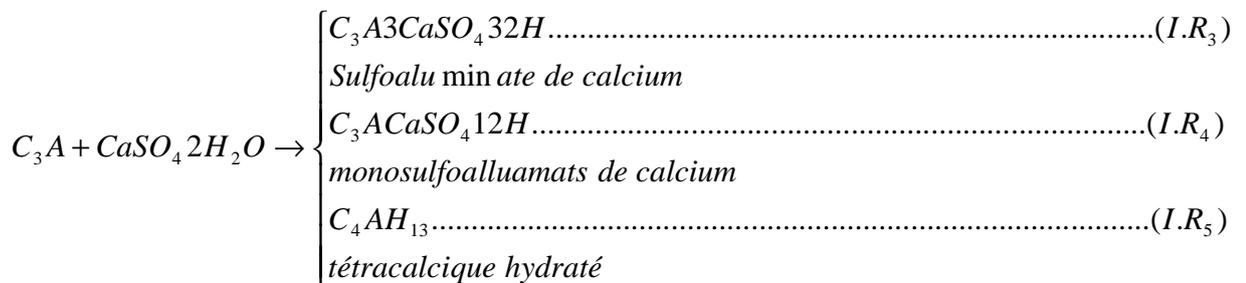
Parmi les réactions d'hydratation on présente essentiellement

$$C_3A \rightarrow C_2AH_8 + C_4AH_{13} + C_3AH_6 \dots \dots \dots (I.R_1)$$

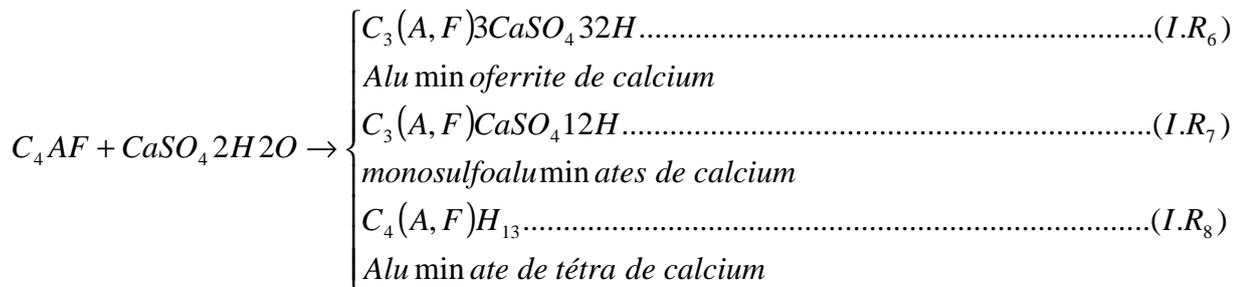
Aluminate hydrates d'aluminates de calcium

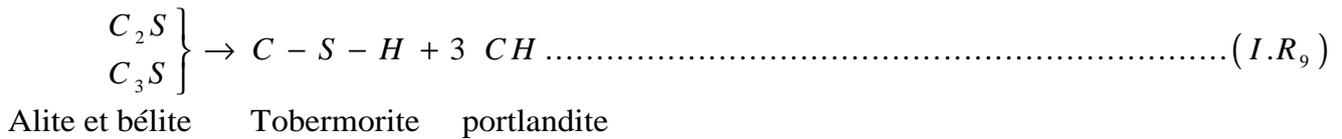
$$C_4AF \rightarrow C_2(A, F)H_8 + C_4(A, F)H_{13} + C_3(A, F)H_6 \dots \dots \dots (I.R_2)$$

Céliste II aluminate de calcium



Aluminate





Les aluminates C_3A et C_4AF réagissent, formant immédiatement des hydrates d'aluminates de calcium (I.R₁ et I.R₂). Lorsque des sulfates (issus du gypse) entrent en solution, ils réagissent avec ces aluminates pour les envelopper d'hydrates de sulfo-aluminates de calcium appelés ettringite (I.R₃ et I.R₆). Ce dernier composé, très peu soluble dans la solution basique de gypse, ralentit l'hydratation des grains de ciment. Quelques heures après l'ajout de l'eau, la quantité de sulfates de calcium disponible est faible, l'ettringite réagit alors avec les aluminates de calcium (C_3A) et se transforme en monosulfates (I.R₄ et I.R₇). Le C_3A réagit avec de l'eau et de l'hydroxyde de calcium pour former des aluminates de tétracalcium (I.R₅ et I.R₈). Après quelques jours, très peu d'ettringite subsiste. [57]

Parallèlement aux premières réactions des aluminates, les silicates s'hydratent, plus lentement. Les principaux produits d'hydratation sont au nombre de deux : un gel de silicate de calcium hydraté, la tobermorite (C-S-H) selon sa composition stœchiométrique approximative, et l'hydroxyde de calcium cristallisé appelé portlandite (I.R₉). Le durcissement, la résistance et quelques autres propriétés du ciment hydraté sont principalement dus au gel C-S-H, [58].

I.4.3.3. Spéciation des polluants dans les matrices cimentaires

Selon la nature des espèces polluantes, les réactions d'hydratation peuvent être perturbées. Les sels métalliques, tels que les sels de manganèse, de cuivre, de plomb, d'étain et de zinc sont connus pour perturber le temps de prise du matériau et sa dureté finale. De la même façon, les sels de sodium agissent comme retardateurs. [59]

I.4.3.3.1. Cas du plomb

Le plomb se trouve généralement dans les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux industrielles et les résidus solides d'incinération des déchets et de la métallurgie. Il est présent habituellement aux degrés d'oxydation +2 et +4. L'addition de plomb au ciment provoque le retard de la prise pendant l'hydratation du ciment. Grace à la solution basique présente pendant l'hydratation du ciment, le plomb précipite sous forme de sulfates, oxyde de plomb (Pb O), hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$ et un mélange d'oxyde et de hydroxyde de plomb ($PbO \cdot Pb(OH)_2$). Il peut aussi se combiner avec l'ion hydroxyde pour former un ion complexe hydroxyde de plomb $Pb(OH)^-_3$, et les sels de cet ion complexe sont

plus solubles dans l'eau que oxyde de plomb (PbO) ou hydroxyde de plomb (Pb(OH)₂). Il est possible aussi que le Pb⁺² forme des ions complexes contenant jusqu'à six atomes de plomb(Pb). Dans l'environnement cimentier, ce cation peut s'adsorber à la surface des silicates et/ou précipiter sous forme de sulfates. [60]

I.4.3.3.2. Cas du zinc

Le zinc (degré d'oxydation +2) est présent particulièrement dans les gâteaux de filtration de traitement des eaux usées issues des procédés de galvanisation ainsi que dans les résidus d'incinération des déchets et dans le sol polluée. L'oxyde de zinc (Zn O) arrête grandement l'hydratation du ciment et le Zn²⁺ retarde la formation de la Portlandite pendant le premier jour de l'hydratation. Il a été trouvé aussi que Zn est déposé préférentiellement sur la surface des grains du ciment sous forme d'hydroxydes mélanges hydroxyde de zinc de calcium hydraté (CaZn₂(OH)₆2H₂O). [59]

I.4.3.3.3. Cas du chrome

Les formes les plus stables du chrome sont trivalents (Cr⁺³) et hexa valents (Cr⁺⁶) . Du point de vue de l'impact sur l'environnement, le chrome est beaucoup plus toxique à l'état d'oxydation (+6). Il se trouve souvent dans les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux usées issues de l'industrie de dépôt des métaux. Plusieurs études ont démontré que le chrome provoque une accélération de la prise du ciment. Au cours de l'hydratation du ciment, le trivalents (Cr³⁺)est oxydé en hexa valent (Cr⁶⁺), le chrome est incorporé dans la matrice Silicate de calcium hydraté (C-S-H),tétraoxyde de chrome CrO₄⁵⁻ se substitue a SiO₄⁴⁻ dans la structure de Silicate de calcium hydraté (C-S-H), trivalents (Cr³⁺) se substitue a bivalent (Ca²⁺) et silicate(Si⁴⁺) , forme de chaines chrome -silicate(Ca-Cr) ainsi que chromate de calcium hydrates (CaCrO₄ .2H₂O).[61]

I.4.3.3.4. Cas du cadmium

Le cadmium est présent au seul degré d'oxydation +2. Il se trouve souvent dans les résidus de l'industrie de dépôt des métaux sous forme de boues de cyanure de cadmium, d'hydroxydes et sous forme de solide oxyde de cadmium (CdO). Au cours de l'hydratation du ciment, la formation de hydroxyde cadmium (Cd(OH)₂) est possible. Cadmium (Cd) peut se déposer également à la surface des grains du ciment sous forme d'hydroxyde de cadmium calcium CaCd(OH)₄. [62]

I.4.3.3.5. Cas de l'arsenic

Les composés de l'arsenic sont très toxiques. Ses états d'oxydation sont +3, +5 et -3. Il se trouve souvent dans des résidus de fabrication de pesticides, provenant de la préservation du bois et de la métallurgie. La spéciation de l'arsenic, mis en solution lors de la préparation du solidifiât, est peu connue car sa chimie est complexe (variation de l'état d'oxydation, espèces anioniques et cationiques, et composés inorganiques et organiques). Toutes ces espèces sont présentes dans les déchets contenant de l'arsenic.

Il est possible que l'arsenic puisse former un complexe de calcium-arsénite (Ca-AsO_3^{3-}) et augmenter la prise du ciment. Oxyde d'arsenic (As_2O_3) a été mélangé avec du ciment et des sels précipités comme des arsénites ou arséniates de calcium et fer(III) ont été identifiés. Il est également possible que l'arséniate se substitue partiellement au sulfate de l'ettringite. [63]

I.4.3.3.6. Cas des chlorures

Les chlorures font partie des problématiques des déchets contenant une forte fraction soluble. Dans la matrice solide, ils peuvent s'intégrer entre les couches des silicates de calcium hydratés grâce à la structure en feuillets de ces silicates. [64]

I.5. LES TESTS DE LIXIVIATION

I.5.1. Définitions

La lixiviation est l'extraction par voie liquide d'éléments ou de molécules inorganiques ou organiques contenus ou fixés sur une matrice solide, mettant en œuvre des mécanismes chimiques ou biologiques (extraction chimique ou bactérienne de métaux, par exemple : on peut parler de biolixiviation).[65]

La lixiviation ou la percolation d'un matériau peut se produire sur le terrain, par exposition du matériau à l'infiltration naturelle ou aux précipitations ou au laboratoire par la mise en œuvre de tests en batch de lixiviation ou de tests en colonnes.

La disponibilité d'un constituant est définie comme la fraction potentiellement mobilisable du contenu total en constituants sous des conditions de lixiviation agressives. Ces conditions, en théorie, devraient fournir une estimation de la masse maximale de substance qui pourrait être relarguée à très longue échéance (de l'ordre de quelques décennies). [66]

La notion de disponibilité diffère de celle de contenu total en ceci que les constituants incorporés dans des phases relativement insolubles ou amorphes sont exclus.

La disponibilité représente le relargage potentiel ou maximal susceptible de survenir dans un environnement naturel extrême. [67]. Ainsi la disponibilité d'un élément spécifique peut être significativement inférieure au contenu total en cet élément (Pb par exemple) ou sensiblement égale au contenu total. La détermination de la disponibilité n'indique cependant pas si la quantité maximale d'un constituant particulier va être relarguée ni au bout de combien de temps. L'utilisation des tests de disponibilité et surtout l'extrapolation au cas des sols peut être contestée. La notion de contenu total semble en effet moins arbitraire que celle de disponibilité. Le contenu total apparaît en effet comme le potentiel absolu de relargage d'un constituant, alors que la mesure de la disponibilité dépend étroitement du protocole utilisé, souvent fort éloigné des conditions naturelles prévisibles. Les notions d'extractibilité, de biodisponibilité, de mobilité et de spéciation sont parfois confondues. Il convient donc de les définir précisément. [68]

I.5.1.1. L'extraction sélective : elle est la mise en solution aqueuse d'une fraction d'un ou plusieurs éléments présents dans la phase solide du sol. Lorsqu'une seule extraction est pratiquée sur un échantillon de sol, elle est qualifiée d'extraction simple. En revanche si plusieurs solutions d'extraction sont utilisées successivement sur un même aliquote de sol, on parle alors d'extraction séquentielle. [69]

I.5.1.2. L'extractibilité : elle se définit comme la faculté d'un élément à passer en solution.

Elle dépend de la solution d'extraction (nature et concentration) et des conditions opératoires suivies (rapport sol/solution, durée et mode d'agitation, température, méthode de centrifugation et de filtration...), mais également de la matrice étudiée et de l'état de l'élément dans le sol. [70]

I.5.1.3. La biodisponibilité : elle est entendue comme la potentialité d'un élément à être absorbé par une plante. Les conditions expérimentales suivies pour l'estimer mettent en œuvre un ensemble de facteurs qui influent fortement sur la capacité des éléments du sol à migrer vers les tissus végétaux. Ainsi la biodisponibilité est relative à une variété végétale, un stade de développement, des pratiques culturales, au type de sol et à sa profondeur.

I.5.1.3.1. La mobilité : elle est définie par la capacité d'un élément à migrer dans l'espace, à passer d'une forme chimique à une autre ou à changer de phase (passage de la phase solide à la phase liquide principalement). [71]

I.5.1.3.2. La spéciation : en pédologie représente la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments du sol et l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces différents compartiments (ionique, complexé, lié par covalence, etc.). Le terme

spéciation est également employé en chimie pour désigner la forme chimique (nombre d'oxydation) d'un élément (Cr(III), As(V)...). [72]

I.5.2. Objet des tests de lixiviation

Le risque majeur de pollution réside dans l'entraînement, par les eaux, d'éléments polluants contenus dans les sols. La caractérisation des sols pollués doit donc privilégier l'étude des interactions entre l'eau et le sol, puisque l'eau est à la fois le milieu d'évolution physique, chimique et microbiologique et le vecteur dans l'environnement souterrain des espèces polluantes mobiles générées par cette évolution. [70].

Cette étude des interactions entre l'eau et le sol pollué peut s'effectuer de façon indépendante de celle des sites contaminés sous réserve que les conditions d'expérimentation soient suffisamment réalistes pour que les résultats puissent être interprétables en terme de situation réelle ou qu'elles soient adaptées à la caractérisation d'un phénomène isolé donné (diffusion, biodégradation...).[73]

I.5.3. Application des tests de lixiviation aux sols

La plupart des tests développés actuellement pour caractériser le comportement à la lixiviation des sols s'inspirent de tests initialement développés pour les déchets, extrapolation qui peut être critiquée dans certains cas.

Les procédures de lixiviation sont largement utilisées en Science du Sol. Elles sont appliquées d'une part à des études de fertilité et de qualité des cultures pour prédire l'assimilation des nutriments principaux et pour diagnostiquer l'excès ou le défaut d'un élément dans le sol afin d'y remédier. [71]

Les tests de lixiviation sont utilisés d'autre part pour la caractérisation de sols pollués sur des sites agricoles ou industriels ou dans un environnement semi-naturel. Ces tests permettent non seulement de prévoir la mobilisation possible d'éléments traces polluants et leur transfert vers les végétaux, mais aussi de clarifier leur mode de transfert et de prédire la migration d'un polluant à travers le sol vers l'eau du sol. En recherche géochimique, les tests de lixiviation mettent en évidence la distribution des polluants dans les différentes phases géochimiques du sol et ainsi l'impact environnemental et les actions de remédiations possibles. [70]

I.5.4. Phénomènes mis en jeu lors de la lixiviation

L'objet de ce paragraphe est de présenter les mécanismes qui contrôlent le relargage des espèces présentes dans un milieu poreux, sur le terrain. [74]

I.5.4.1. Facteurs influençant le relargage

De nombreux facteurs influencent la vitesse et l'étendue de la lixiviation ou du relargage des éléments contenus dans une matrice solide. Ces facteurs peuvent être regroupés en facteurs physiques, chimiques ou biologiques. Cependant les facteurs biologiques dépendent le plus souvent des facteurs chimiques : effet du pH, génération de matière organique ou développement de conditions réductrices. [75]

I.5.4.1.1. Facteurs physiques

Les facteurs physiques qui influencent la lixiviation ou l'extraction incluent :

- La taille des particules, qui conditionne la surface de matériau exposée ;
- L'homogénéité ou l'hétérogénéité de la matrice solide en termes de phases minérales ;
- L'échelle de temps visée ;
- Le débit de lixiviation ;
- La température ;
- La porosité de la matrice solide ;
- La perméabilité de la matrice ;

Les conditions hydrogéologiques. [76]

I.5.4.1.2. Facteurs chimiques

Les facteurs chimiques susceptibles de favoriser ou de diminuer le relargage sont :

- Le contrôle par l'équilibre thermodynamique ou par la cinétique ;
- Le potentiel lixiviable des constituants ;
- Le pH du matériau ou le pH imposé par l'environnement ;
- La complexation avec des composés inorganiques ou organiques ;
- Les conditions d'oxydoréductions du matériau ou de l'environnement ;
- Les processus de sorption ;
- Les facteurs biologiques susceptibles d'affecter le pH,

Les conditions d'oxydoréductions et la complexation avec la matière organique. [71]

I.5.4.2. Mécanismes contrôlant le relargage

Le relargage des espèces présentes dans un sol pollué est contrôlé par deux types de paramètres : les paramètres chimiques et les paramètres hydrodynamiques.

I.5.4.2.1. Aspects chimiques (notion de solubilité)

En considérant un corps solide dans un solvant donné (dans notre cas l'eau), la solubilité est la masse maximale de solide qui peut passer en solution par unité de volume de solvant. Elle dépend de la température, de la pression et de la solution.

On définit la limite de solubilité comme la quantité maximale de solide au-delà de laquelle le corps ne se dissout apparemment plus, on dit alors que la solution est saturée. [73]

- **Produit de solubilité**

Dans le cas de solutions idéales, nous avons l'équilibre de solubilité suivant :



Avec pour le produit de solubilité :

$$K_s = [A^+] [B^-] \dots\dots\dots I.3$$

Où [] : concentration de l'ion en mol/l

A pression et température constantes, K_s est constant. [3]

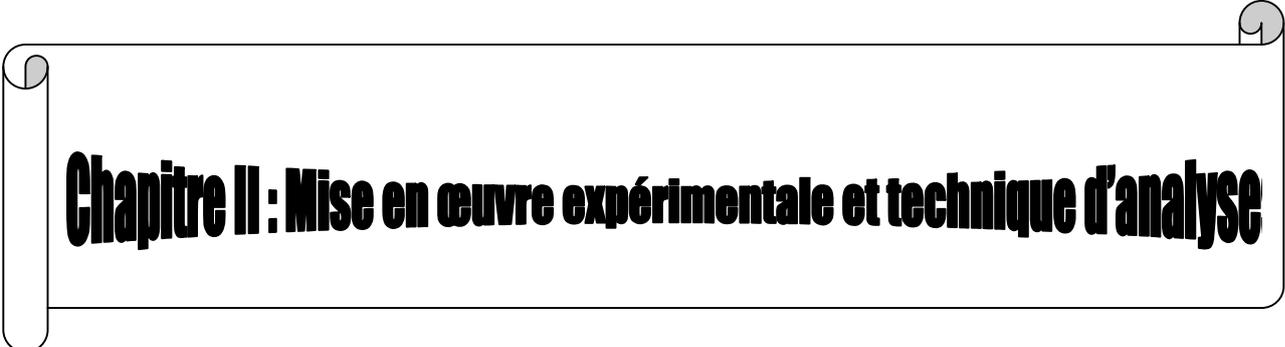
- **Contrôle par la solubilité**

La solubilité de la phase solide du sol est gouvernée par des processus chimiques dans le sol. La solubilité peut jouer un rôle important dans le relargage de constituants inorganiques en contrôlant l'équilibre solide-liquide. En première approximation, on peut faire l'hypothèse d'un équilibre entre le contenu total en éléments dans la phase solide, la fraction de l'élément participant à l'équilibre liquide-solide et le coefficient de distribution solide-liquide de l'élément de chaque scénario spécifique. Cet équilibre peut être rompu en cas d'entrée massive d'un élément ou d'un composé en un temps limité (situation accidentelle ou conditions favorables pour une humidification du sol). [77]

Le contrôle par la solubilité apparaît lorsque la solution en contact avec le sol est saturée par rapport aux espèces considérées. Cette condition prédomine pour les faibles rapports L/S. Par exemple, pendant la percolation d'eau d'infiltration à travers un matériau très perméable, l'hypothèse d'équilibre local peut être acceptée à l'interface solide-liquide. Les concentrations des constituants dans l'eau des pores reflètent alors la solubilité des espèces de la phase solide représentées par des indices de saturation. [3].

I.5.4.2.2. Aspects hydrodynamiques (Transport des polluants à travers le sol)

L'infiltration non contrôlée d'eau à travers le matériau (cas des eaux météoriques) influe également sur le relargage. Sur le terrain, les mécanismes contrôlant le transport de polluants à travers le sol vers l'aquifère sont la percolation convective et le transport particulaire, bien que la diffusion dans les phases stagnantes joue un rôle. Les propriétés hydrauliques, physiques et chimiques d'un sol peuvent affecter la quantité de constituants inorganiques dans les eaux de ruissellement. [77]



Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale et technique d'analyse

CHAPITRE II. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUE D'ANALYSES

II.1. PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS

Notre échantillonnage a été effectué au niveau de terminal marin nord de Sonatrach de Béjaia. Nous avons prélevé 20 échantillons au niveau du sol entouré par les bacs de stockage du pétrole ainsi que au niveau de deux borbiers (rejet). Les points de prélèvements sont représentés sur la figure II.1. Et la présentation du Sonatrach est faite en annexe I.

Afin de réaliser notre échantillonnage, nous avons utilisé une pioche en bronze, une pelle en bronze, des sacs en plastique et des étiquettes pour numéroté les échantillons.

Le prélèvement a été réalisé sur une profondeur de (10-35) cm par rapport à la surface. La quantité du sol prélevé est d'environ 2000g pour qu'il soit suffisamment représentatif pour que son analyse démontre les caractéristiques de l'ensemble du sol duquel l'échantillon est tiré. L'échantillon doit être manipulé de manière à ce que sa composition ne soit pas modifiée pendant le transport et toutes les précautions possibles doivent être prises afin d'éliminer la contamination ou un changement de composition de l'échantillon causé par la température ou les manipulations inadéquates.

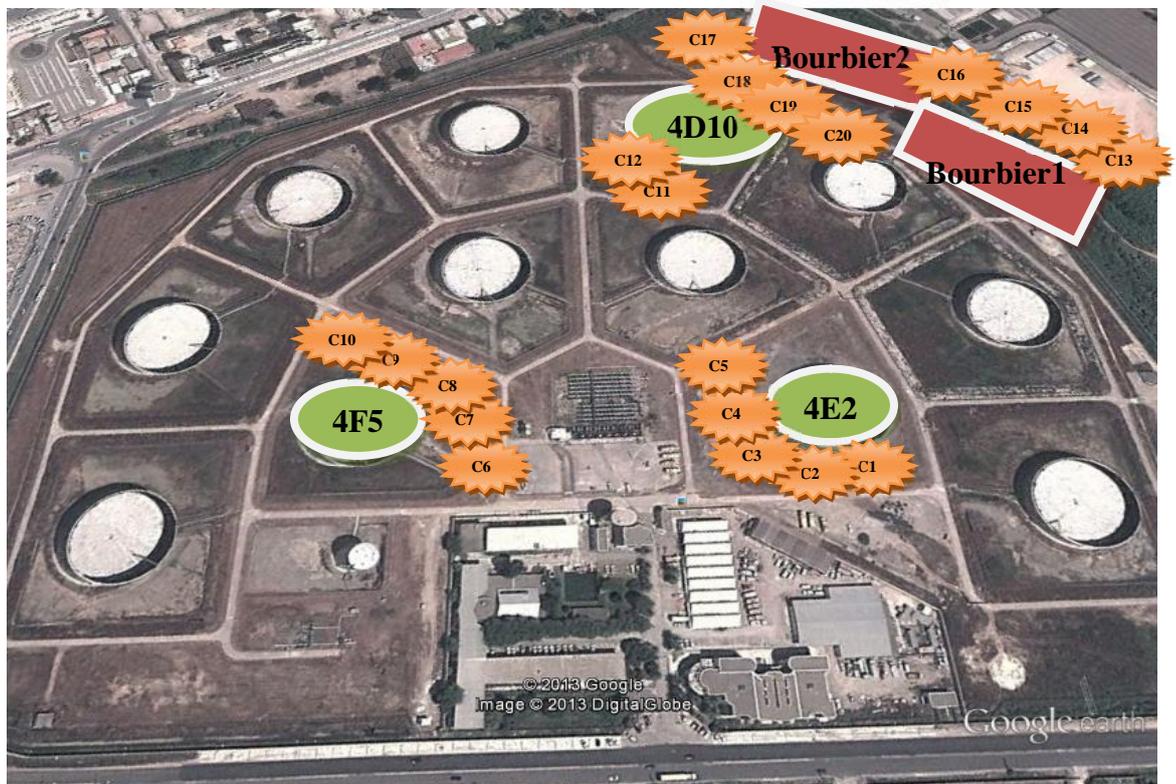


Figure II.1. Vue de points d'échantillonnage – site quatre chemin Béjaia des cuves de pétrole

II.2. PREPARATION MECANIQUE ET ECHANTILLONNAGE

Avant de procéder à une analyse quelconque du sol, celui-ci subit un traitement mécanique qui représente la phase la plus délicate pour obtenir un échantillon représentatif. Pour atteindre ce but, nous appliquons les différents procédés mécaniques suivants :

II.2.1. Séchage : séchage des échantillons à l'air ambiant jusqu'à ce qu'ils soient secs (2 à 5 jours);

II.2.2. Concassage : le concassage est un traitement mécanique qui sert à réduire le diamètre des grains des matières premières à un diamètre inférieur, grâce à un concasseur de type FRITSCH. Le diamètre de la particule du sol après séchage est très grand. A l'aide de concassage, le diamètre des grains subit une réduction jusqu'à environ 2 mm. Pour réaliser cette réduction nous avons utilisé le concasseur disponible au laboratoire LTMGP représenté dans la figure II.2. [79]



Figure II.2.Concasseur de type Fritsch.

II.2.3. Tamisage : Le tamisage permet de séparer les matériaux en fonctions granulaires définies par la cote de la maille carrée du tamis. En pratique, la détermination de la distribution granulométrique se fait par classement dimensionnel à travers une série de tamis (NF-ISO 3310-2) d'ouverture de mailles décroissantes. La tamiseuse utilisé ou cours de notre travail et celle du laboratoire LTMGP qui est de type AS200 basic. Retsch ; illustré dans la figure II.2 constituée de cinq tamis d'ouverture suivante (2.5mm, 1.25mm, 500 μ m, 315 μ m, 200 μ m). [79]



Figure II.3. Tamiseuse

II.2.3.1. Analyse granulométrique : La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments selon leur taille par tamisage.

Après avoir concassé les échantillons de sol à 2 mm, on effectue leur tamisage par un vibre-tamis constitué de 5 tamis, et après chaque tamisage on pèse la quantité de l'échantillon retenu dans chaque tamis.

II.2.4. Echantillonnage

Après la réalisation de la granulométrie on restitue les différentes classe granulométriques de chaque échantillon puis on les homogénéise et on les quarte pour les concasser à nouveau à 1 mm. Les matériaux granulaires sont obtenus par concassage à sec.

II.2.4.1. Homogénéisation et quartage : Le quartage est une opération indispensable pour une meilleure représentativité de l'échantillon. Avant cette opération, il est nécessaire de procéder à une homogénéisation qui est un procédé mécanique qui consiste à mélanger l'échantillon de sol et le rendre homogène, par transformation en quatre quarts égaux, dont on prélève deux quarts opposés, les deux autres quarts seront ainsi gardés comme témoins. C'est une opération de réduction de poids de l'échantillon pour l'analyser. Ce procédé obéit à la loi de RECHARDSE qui exprimée par la relation : [79]

$$Q_i = kd^2 \dots\dots\dots \text{II.1}$$

$$m = Q_i / kd^2 \dots\dots\dots \text{II.2}$$

$$m = 2^n$$

Avec :

Q_i : masse initiale à quarter,

m : masse déterminant le nombre de quartage, utilisée comme moyen de vérification ;

d : diamètre de plus gros grain ;

k : coefficient de répartition de la minéralisation (matériau hétérogène; k = 0,1) ;

n : nombre de quartage.

II.2.4.2. Broyage : C'est une méthode qui consiste à réduire les tailles des grains du sol à granulométrie assez fine pour atteindre les dimensions de l'ordre de micromètres afin de favoriser la mise en solution lors de l'analyse chimique. Cette opération est réalisée grâce à l'aide d'un mortier qui est représenté sur la figure II.4. [79]



Figure II.4. Mortier.

La figure II.5 englobe toutes les étapes de la préparation mécanique subite par notre sol

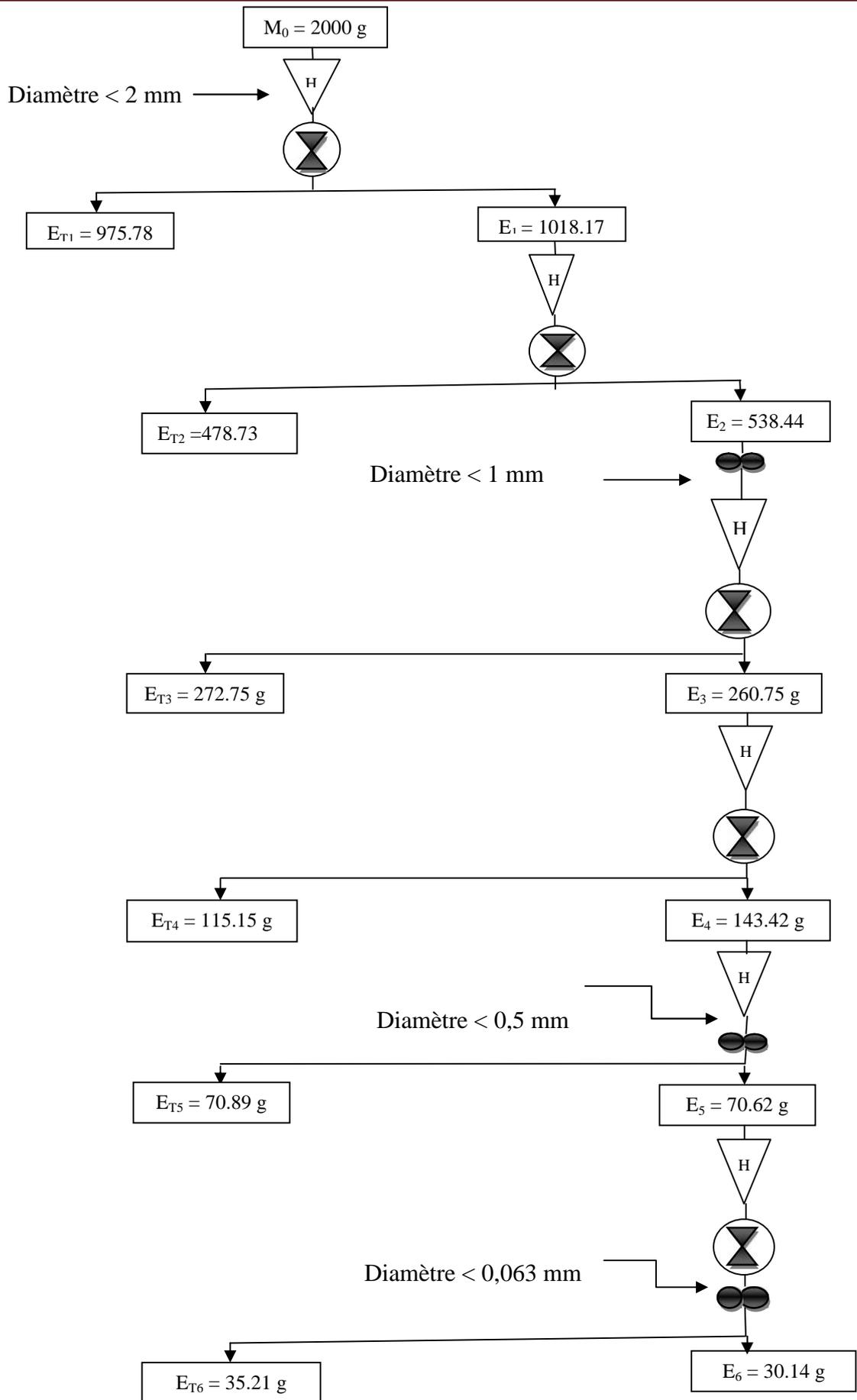


Figure II.5. Schéma de la préparation mécanique du sol.



Homogénéisation.



Quartage.



Broyage.

E : Echantillon.

E_T : Echantillon témoin.

II.3. METHODES DE CARACTERISATION DU SOL

II.3.1. Caractérisation physiques

II.3.1.1. L'humidité du sol

L'humidité et la capacité de retentions du sol sont des données fondamentales pour étudier et caractériser le régime hydrique de sol. Cette donnée est utilisée comme la bonne compréhension des phénomènes hydrologiques, mécaniques et chimiques du sol et de son influence sur le développement et la croissance des plantes ainsi que la microflore.

➤ Principe de la détermination de l'humidité du sol

Afin de déterminer l'humidité du sol nous avons pesé une quantité donnée de terre avant et après passage à l'étuve à 105° C. Le séchage à l'étuve doit être suffisamment long pour que le poids du sol ne varie plus avec le temps. La perte du poids subie par le sol représente le poids d'eau évaporée pendant le séchage. Cette méthode de mesure est la plus direct et la plus précise.

➤ Mode opératoire

- On a prélevé 5g de sol humide (m₀) pour chaque échantillon et on a le placer dans un creuset.
- On a porté le creuset à l'étuve à 40°C pendant 2h puis on a réglé la température à 105°C pendant 24h. on a retiré le creuset et on le laisse refroidir dans un dessiccateur puis on a pesé l'échantillon séché.

➤ Expression des résultats

L'humidité H est exprimée en pourcentage massique et elle est égal à :

$$H\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \dots \dots \dots \text{II.3}$$

H : humidité.

m₀ : masse de l'échantillon avant séchage.

m₁ : masse de l'échantillon après séchage.

II.3.1.2. Détermination du pH de sol

Le pH est représenté la concentration en ions H^+ dissocié présent dans la solution du sol à un instant donné, en équilibre avec les radicaux qui les ont libérés avec les autres ions dans le milieu. Le pH est le logarithme décimal de l'inverse de la concentration d'une solution en ion H^+ donné par la relation II.4. Le pH varie de 0 à 14 ; suivant qu'il supérieur ou inférieur à 7 ; la solution est basique ou acide.

$$pH = \text{Log}_{10} (1/ H^+) \dots \dots \dots \text{II.4}$$

II.3.1.2.1. Mesure du pH en solution aqueuse

Le pH eau est déterminé selon la norme AFNOR X 31-103 par la mesure du pH d'une suspension de sol dans l'eau (rapport masse/volume = 2/5) après 1 heure d'agitation puis décantation.

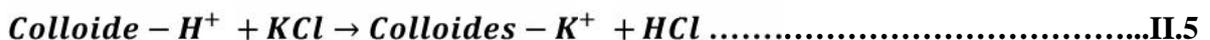
Le pH eau ne constitue cependant pas un paramètre décrivant le mieux les échanges d'ions à l'interface liquide-solide. En effet, l'équilibre dans l'eau (pH eau) ne rend pas compte de la totalité des ions acides (protons et ions alumineux) fixés sur le complexe argilo-humique qui est notamment responsable de la capacité d'échange du sol. Cependant, ces ions acides fixés constituant l'acidité potentielle effective, ou l'acidité d'échange au pH du sol, peuvent être déplacés avec un ion tel que K^+ d'une solution non tamponnée de KCl normal. C'est pourquoi le pH KCl est mesuré.

➤ Mode opératoire

- On pèse 2g de sol humide et on le place dans un bécher de 100 ml ;
- On ajoute 5 ml d'eau distillée ;
- On agite la suspension pendant 1heure à l'aide d'une plaque chauffante et un barreau magnétique ;
- On mesure le pH de la suspension par pH mètre de type sensION™ PH3.HACH;
- Après chaque mesure, on rince l'électrode à l'eau distillée et on le sèche avec un papier absorbant.

II.3.1.2.2. Mesure du pH en solution de chlorure de potassium

Le pH KCl est déterminé selon la norme AFNOR X 31-104 par la mesure du pH d'une suspension de sol dans une solution de KCl à 1 mol/l (rapport masse/volume = 2/5) après 1 heure d'agitation puis décantation [80]. Les colloïdes du sol vont libérer une partie de leurs ions H^+ en présence de KCl. Il y'aura abaissement du pH. Le pH KCl est toujours inférieur au pH eau.



➤ Mode opératoire

- On pèse 2 g de sol humide et on le place dans un bécher de 100 ml ;
- On ajoute 5 ml de chlorure de potassium ;
- On agite la suspension pendant 1 heure à l'aide d'une plaque agitatrice et un barreau magnétique
- On mesure le pH de la suspension on utilisant un pH mètre de type sensION™ PH3.HACH.
- Après chaque mesure, on rince l'électrode à l'eau distillée et on le sèche avec un papier absorbant

II.3.1.3. Mesure de la conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique est déterminé selon la norme AFNOR X 31-103 par la mesure de la conductivité d'une suspension de sol dans l'eau (rapport masse/volume = 2/10) après une agitation jusqu'à l'homogénéisation de la solution.

➤ Mode opératoire

- On pèse 2g de sol humide et le placer dans un bécher de 100 ml ;
- On ajoute 10 ml d'eau distillée ;
- On agite la suspension jusqu'à l'homogénéisation à l'aide d'une plaque agitatrice et d'un barreau magnétique ;
- On mesure la conductivité de la suspension par un conductimètre de type CONSORT C 813;
- Après chaque mesure, on rince l'électrode à l'eau distillée.

II.3.1.4. La matière organique (MO)

II.3.1.4.1. Principe de la détermination de la matière organique

Après élimination de l'humidité du sol, la détermination de la MO se fait par la perte au feu dans un four à 550° C pendant trois heures (3h). Le poids perdu représente le poids de la matière organique existant dans ce sol. [81]

II.3.1.4.2. Mode opératoire

- On a prélevé 2 g de sol humide et on le place dans un creuset, on porte le creuset à l'étuve à 105° C pendant 24h. On retire le creuset et on le laisse refroidir dans un dessiccateur puis on le pèse.
- On porte le creuset au four à 550° C pendant 3h, on retire le creuset et on le laisse refroidir dans un dessiccateur puis on le pèse à nouveau.

II.3.1.4.3. Expression des résultats

La MO est exprimée en pourcentage (%) massique et elle est égal à :

$$MO = \frac{P1-P2}{P1} \cdot 100 \dots\dots\dots \text{II.6}$$

Où :

P1 : poids du creuset avant calcination

P2 : poids du creuset après calcination

II.3.1.5. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existant dans l'eau et oxydable dans des conditions opératoires définis. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présente dans le sol, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures). [82] La détermination de la DCO est faite avec une dco-mètre de type : BEHROTEST TRS200.

➤ Principe

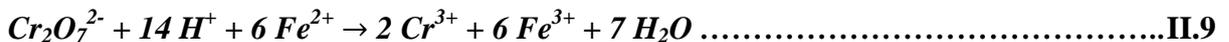
Dans des conditions définies, certaines matière contenues dans l'eau sont oxydées à l'ébullition (120°C) par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent jouant le rôle de catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure permettant de complexer les ions chlorure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium. [82]. Les matières oxydables (et en particulier les matières organiques) de l'échantillon sont oxydées par le dichromate de potassium dans les conditions précitées. [2]. Le dichromate de potassium est réduit :



Le dichromate de potassium résiduel est dosé par une solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (donc de Fe^{2+}), en présence de ferroïne (indicateur d'oxydo-réduction) :



La réaction globale du dosage est la suivante :



Il est alors possible de déterminer la quantité de dichromate de potassium consommé lors de l'essai et d'en déduire la quantité d'oxygène équivalente.

Pour limiter l'interférence des chlorures, on ajoute du sulfate de mercure, qui conduit à la formation de chloromercurate (II), soluble et peu oxydable [82]. :



➤ Vérification de titre de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium

Dans un bécher, mettre 5 ml de dichromate de potassium 0.04 mol/l. Ajouter 100 ml de la solution d'acide sulfurique à 4 mol/l, laisser refroidir. Ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne. Titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium et déterminer la quantité nécessaire de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage au rouge.

$$T = \frac{V_{dichromate} (ml) \times 0.04 \times 6}{V_{sulfate\ de\ fer} (ml)} \dots\dots\dots \text{II.11}$$

➤ **Mode opératoire**

- On introduit 8 ml de filtrat (1 g de sol + 20 ml de l'eau distillée) et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 10 ml dans un tube de réaction ;
- On ajoute 5 ml de solution de dichromate de potassium 0.04 mol/l ;
- On Ajoute 15 ml de la solution sulfurique du sulfate d'argent ;
- On place le tube dans le bloc chauffant on porte à ébullition pendant 2 heures à 120°C sous réfrigérant à reflux adapté au tube ;
- On arrête le chauffage ;
- On retire les tubes avec leurs réfrigérants. On les laisse refroidir, puis on rince avec précaution le réfrigérant en recueillant les eaux de lavage dans le tube de réaction.
- On transvase le contenu du tube dans un erlenmeyer de 250 ml, on rince et on dilue avec l'eau distillée ;
- On ajoute 2 à 3 gouttes de solution de ferroïne ;
- On titre avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium et on détermine la quantité nécessaire de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium pour obtenir le virage rouge brun ;
- Procéder de la même manière en remplaçant l'échantillon par 10 ml d'eau distillée

➤ **Expression des résultats**

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en milligramme d'oxygène par litre est égale à : [83]

$$DCO \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{v_0 - v_1}{V} \cdot 8000 \cdot T \dots\dots\dots \text{II.12}$$

V₀ : Volume de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium nécessaire au dosage de K₂Cr₂O₇ dans l'eau distillée "l'essai à blanc" (en ml) ;

V₁ : Volume de la solution de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage de K₂Cr₂O₇ dans l'échantillon (en ml) ;

V : Volume de l'échantillon (en ml) ;

T : Titre de solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (en mol/l).

II.3.2. Caractérisations minéralogique par diffraction des rayons X

Pour la diffraction des rayons X (DRX) les échantillons sont analysés sous forme de poudre très fine. Cette technique est largement utilisée pour l'identification des minéraux. Tout corps cristallisé peut être analysé par la diffraction X. Ces derniers sont des ondes électromagnétiques situées entre les domaines des ultraviolets lointains et de rayon (longueur d'onde entre 100 et 0.5 °Å). Ces rayons sont produits par bombardement électronique sous vide et à haute tension d'accélération d'une cible. Cela a pour conséquences la production d'un spectre continu sur lequel se détachent les raies caractéristiques de la cible, la figure II.6 illustre un schéma représentatif de cette analyse.

Le faisceau émis est diffracté sur le réseau de plan cristallin des échantillons, selon la loi de Bragg suivante : [84]

$$\lambda n = 2 d \sin\theta \dots\dots\dots\text{II.13}$$

Avec, **n** : ordre de la diffraction (entier) ;

λ : est la longueur d'onde de la source;

θ : l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans, il dépend que du réseau du cristal ;

d : l'espacement inter réticulaire entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

Pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence (θ) d'une préparation représentative d'un échantillon permet d'accéder à tout l'espacement réticulaire **d** de l'échantillon. Les diffractogrammes sont traitée avec les logiciels de X' Pert PRO MRD Système overview.

➤ Avantages et limites

- **Avantage** : C'est une technique totalement non-destructive de l'échantillon. En cas de nécessité, l'échantillon peut être réanalysé plusieurs années sa préparation. Les étalons de référence restent les mêmes dans le temps, ce qui assure une reproductibilité de l'analyse.
- **Limite** : Les éléments de numéro atomique inférieur à celui du carbone ne peuvent pas être analysés par DRX.
- **Précision et sensibilité** : La précision varie avec la quantité de matière disponible pour l'analyse. Elle dépend également des éléments recherchés et de la matrice dans laquelle se trouve cet éléments. La sensibilité dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé. Elle varie avec les éléments chimiques. Elle

approche le $\mu\text{g/g}$ quand on opère sans dilution sur un prélèvement de l'ordre du grammage. [85]

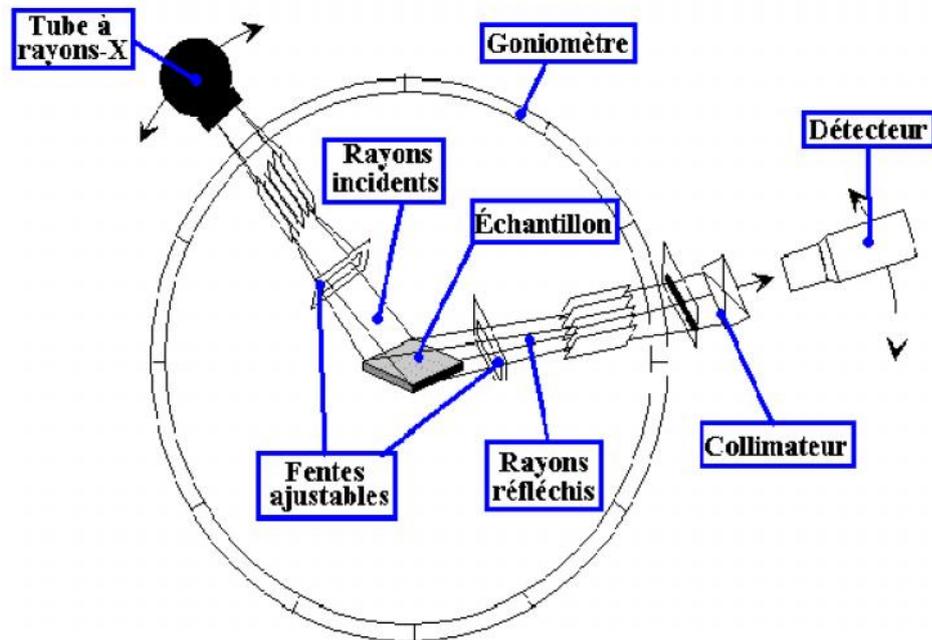


Figure II.6. Schéma du principe d'un spectromètre de diffraction des rayons X pour les échantillons poudre

Les analyses par DRX sont effectués dans le laboratoire de LTMGP de l'université A/Mira de Bejaia à l'aide d'un diffractomètre a poudre représenté dans la figure II.6.



Figure II.7. Photo de l'appareille de DRX.

II.3.3. Caractérisation de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, afin d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon solide. Lorsqu'un échantillon est irradié avec une source de photons à grande énergie (5 à 60 keV), une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments présents, est émise par ce dernier. Cette fluorescence, perpendiculaire au faisceau primaire, se diffracte alors sur un cristal analyseur selon la loi de Bragg suivante :

$$\lambda n = 2 d \sin\theta \dots\dots\dots \text{II.13}$$

Avec **d** qui représente la distance inter réticulaire des plans cristallins assurant la diffraction, l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde diffractée et **n** est l'ordre de la diffraction. Ce mode d'analyse non destructif, réalisable dans la pratique pour tous les éléments à partir du bore (Z=5). Cette étape est donc nécessaire afin de quantifier les éléments contenus dans chaque échantillon de sol. [86]

Les analyses chimiques ont été réalisées au niveau de laboratoire de la cimenterie de Ain El Kebira à l'aide d'un appareil QCX (fluorescence X).

II.3.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse non destructive pour l'échantillon, basée sur l'étude d'absorption par l'échantillon, ainsi une méthode d'analyse quantitative et à la fois qualitative. C'est une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié. [87].

II.3.4.1. Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoire. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence de vibrations proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il ya alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibration d'élongation ou de déformation). [88]

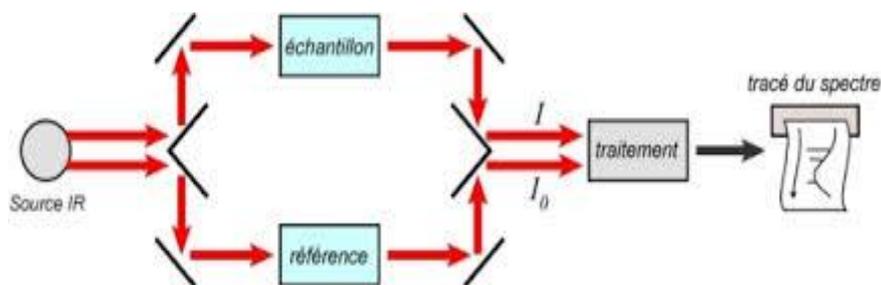


Figure II.8. Schéma du principe de la spectroscopie IR.

Le spectre IR conduit à l'obtention d'un spectre pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmittance (T) qui est exprimée en pourcentage (%) sur les spectres que nous avons obtenus. De même les longueurs d'onde sont exprimées sous forme de nombre d'onde (cm^{-1}) sachant que $\lambda = 1/\nu$ (pour moyen IR : $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). [88]

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones : [88]

- Proche infrarouge : $\lambda = 0.8\text{ à }2.5\ \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000\text{ à }12500\text{ cm}^{-1}$) ;
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2.5\text{ à }25\ \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$) ;
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25\text{ à }1000\ \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000\text{ à }12500\text{ cm}^{-1}$).

II.3.4.2. Mode opératoire

L'analyse IR s'effectue sur des pastilles de KBr fabriquées en représentant les proportions suivantes : 300 mg de KBr et 5 mg de matériau finement broyé. La masse du mélange prélevée pour faire la pastille est de 30 mg.

Les analyses par spectroscopie infrarouge (IR) sont effectués dans le laboratoire de chimie industrielle de l'université A/Mira de Bejaia à l'aide d'un spectrophotomètre IR de type Affinity-1 SHIMADZU, représenté dans la figure II.8



Figure II.9. Image de l'appareil du spectrophotomètre IR.

II.3.5. Test de lixiviation TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

II.3.5.1. Principe

Le principe des tests de lixiviation est de déterminer les phénomènes de fixation des contaminants et de comprendre les mécanismes de relargage. Le principal agent susceptible de véhiculer les éléments toxiques vers l'environnement est l'eau.

Sont des tests caractéristiques du comportement à lixiviation de déchet. Ces tests sont effectués un déchet sous forme d'une boue. Le test TCLP vise à caractériser le comportement du déchet en cours du temps, nous mettons en contact le déchet avec solution de lixiviation de volume fixe.

II.3.5.2. Détermination de la solution de lixiviation pour l'échantillon solide

Nos échantillons (sol contaminée ou stabilisés) contenant seulement une phase solide à 100 %, visuellement doivent être lixiviés après broyage inférieur à 9,5 mm. La détermination de la solution de lixiviation pour l'échantillon solide (pré-test) dans le but d'évaluer la mobilité des espèces inorganiques seulement est effectuée comme suite :

200 ml de la solution de lixiviation est mis dans un bécher contenant 10 g d'échantillon (sol broyé à moins de 1mm), 10 g d'échantillon (déchet broyé à moins de 5 mm), et qu'on couvre avec un para film. On agite vigoureusement avec un barreau aimanté pendant 18 heures \pm 2 heures.

II.3.5.3. Mode opératoire

-Préparation de la solution de lixiviation

- Dans une fiole de 1000 ml on verse 5.7 ml d'acide acétique ;
- On dissout 2.572 g de NaOH dans l'acide acétique, et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- On mesure le pH du mélange il doit être égale à 4.93 ± 0.05
- On pèse 10 g de sol de granulométrie < 1 mm ;
- On place le dans un bécher de 250 ml, on verse 200 ml de la solution de lixiviation puis on couvre le avec de para-film ;
- On porte le bécher sur une plaque chauffante et on laisse le sous agitation pendant 18 heures,
- Après la lixiviation, on laisse décanter le solide pour faciliter la filtration ;
- On mesure le pH et la conductivité après la lixiviation ;
- On filtre sur un filtre ayant une porosité de $0,45 \mu\text{m}$;
- On acidifie la moitié avec l'acide nitrique concentré à $\text{PH} < 2$ pour l'analyse des cations

- Et en laisse l'autre pour l'analyse des anions.

II.3.6. Analyse des anions

II.3.6.1. Dosage des chlorures : La méthode de Mohr

II.3.6.1.1. Principe

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent. [89]

II.3.6.1.2. Mode opératoire

-Préparation de la solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à 0.1 mol/l

-On pèse 16.987g de nitrate d'argent ;

-On dissocie le dans une fiole de 1000ml avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- On prélève 10 ml de la solution de TCLP non acidifié ;
- On ajoute 1 ml d'indicateur coloré de chromâtes de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) ;
- On titre avec la solution de nitrate d'argent jusqu'à obtention d'une coloration à peine brunâtre ou mieux jusqu'à ce que la solution cesse d'être jaune citron.



Expression des résultats :

La concentration des chlorures dans nôtres échantillons est exprimée en milligramme des ions de chlore par litre d'échantillon.

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(C \times V)_{\text{AgNO}_3} \times 35.5 \times 1000}{V_{\text{échantillon}}} \dots \dots \dots \text{II.16}$$

Avec ; C_{AgNO_3} : Concentration de $\text{AgNO}_3 = 0,1 \text{ mol/l}$;

V_{AgNO_3} : Volume d' AgNO_3 ;

$V_{\text{échantillon}}$: Volume d'échantillon ;

Masse atomique de (Cl) égale à 35,5 g/mol.

II .3.6.2. Dosage des sulfates par spectroscopie UV-VISIBLE

II.3.6.2.1. Spectrophotométrie UV-VISIBLE

La spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'un grand nombre d'espèces organiques et inorganique. Elle est basée sur l'étude des interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques. [88]

➤ Principe de la spectrophotométrie UV-VISIBLE

Le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde donnée qui traverse l'échantillon, et un détecteur en sortie de cuve mesure l'absorption du rayon incident.

La loi de Beer-Lambert vérifie que l'absorbance d'une solution d'un composé est proportionnelle à l'épaisseur du milieu traversé par le faisceau lumineux et à la concentration du composé en solution. [90].

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \dots\dots\dots \text{II.17}$$

Ou

A : Absorbance de la solution

l : Largeur de la cellule contenant la solution.

c : Concentration du composé en solution.

ε : Coefficient d'extinction molaire du composé (constante).

A cause d'interactions chimiques entre les molécules à forte concentration, la loi de Beer-Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations. D'où la nécessité de faire une courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations) pour le dosage d'un composé. Lorsqu'on sait la loi de Beer-Lambert est valable dans une zone de concentration connue, on peut utiliser un seuil standard pour faire l'analyse. [90].

Les analyses par spectrophotométrie UV-visible sont effectués dans le laboratoire de développement des technologies et de la recherche scientifique de l'université A/Mira de Bejaia à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type SPECTRO 30, illustré dans la figure II.10.

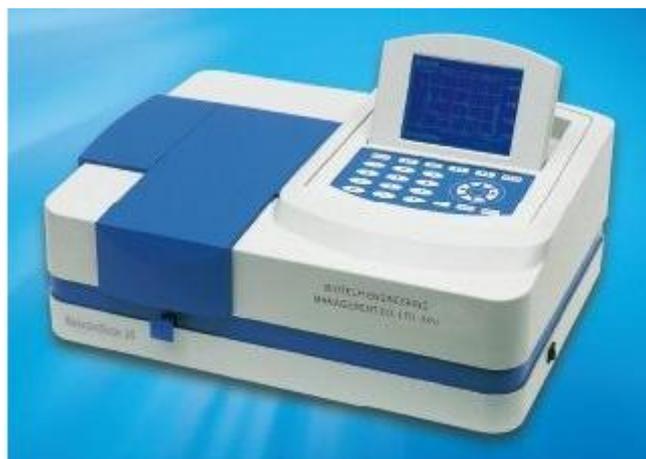


Figure II.10. Image de l'appareille du spectrophotomètre UV-visible.

➤ Principe de dosage du sulfate

Le dosage des sulfates est basée sur la réaction en milieu acide, entre l'ion sulfate et le chlorures de baryum, qui conduit quantitativement à la formation de sulfate de baryum (sel très peu soluble):



➤ Mode opératoire

- On prélève 10 ml de l'échantillon ;
- On ajoute 0.2 ml d'acide chlorhydrique au 1/10 molaire ;
- Puis on ajoute 1 ml de la solution de chlorure de baryum + polysorbate (C₅₈H₁₁₄O₂₆, « tween 20 »).

Puis on verse la suspension dans la cellule de mesure. La lecture s'effectue à l'aide d'un appareil de mesure (le spectrophotométrie UV) avec une longueur d'onde 560 nm. [91]

II.3.7. Analyse des cations

En remplie les tube a essais de la solution préparé pour l'analyse des cations puis on les fait passé par la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme (SAA) et on lit la concentration.

II.3.7.1. La spectrophotométrie d'absorption atomique a flamme (SAA)

C'est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative qui englobe une large gamme d'application en particulier la chimie minérale. Elle permet de doser plus de soixante dix éléments, métalliques et non métalliques, à l'état de trace (p.p.m) et même d'ultra traces (p.p.b).

Cette méthode est basée sur la mesure de l'absorbance des atomes à l'état ionisé de l'élément, soumis à une lumière de longueur d'onde spécifique de l'élément à doser. [88]

➤ Principe

La spectroscopie atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un élément. L'élément porté à une certaine température, libre des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser (lampe à cathode creuse) ; une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme. [90]

On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d'ondes et les intensités énergétiques absorbées sont fonctions de la nature et de la concentration de l'élément. Ce qui nous permet de déceler (analyse qualitative) et/ou de doser (analyse quantitative) les éléments. [90]

Absorption = Atome fondamental + hv absorbé → Atome excité.

$$A \approx \log(I_0/I) = \epsilon l C \dots\dots\dots \text{II.19}$$

Avec ; A : Absorbance ;

 : Constante caractéristique, dépend de l'atome absorbant en (l /mole cm) ;

l : La longueur de la flamme ;

C : Concentration de solution en élément absorbant ;

I_0 : Puissance incidente ;

I : La puissance absorbée.

Les analyses par spectroscopie atomique SAA sont effectuées au niveau de l'université de Boumerdesse. La photo de l'appareille est illustré dans la figure II.11.



Figure II.11. Photo de l'appareille du spectrophotomètre d'absorption atomique

II.4. PROCÉDE DE TRAITEMENT STABILISATION/SOLIDIFICATION (S/S) DU SOL

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. S/S vise à immobiliser les contaminants dans les déchets ou sols contaminés par l'ajout de liants hydrauliques. Stabilisation implique la conversion des contaminants dans un moins toxiques et / ou moins solubles forme, tandis que la solidification implique la création d'une matrice solide durable pour encapsuler les contaminants. S/S est une technologie un peu coûteuse qui peut être appliqué rapidement. S/S a été signalé pour être efficace dans le traitement de déchets inorganiques. [92]

II.4.1. Stabilisation/solidification au ciment

Dans un malaxeur par Gachet représentée dans la figure II.12 ci-dessus, une quantité de 551 g de sol à granulométrie de 1 mm a été mélangé avec 15% (en poids/poids) de ciment Portland (82 g) et de l'eau distillé suffisante (200 ml) était ajouter à obtenir un matériau présentant une certaine plasticité appropriées. Les sols cimenté ont été placés dans des moules rectangulaires en acier de dimension ($4*4*16 \text{ cm}^3$) qui sont représentée sur la figue II.13 ci-dessus. Les moules obtenus ont été stocké à labri de l'air à température ambiante ($20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). Après sept jours, les monolithes de sol obtenus ont été retirés des moles et durcis pendant 21 jours. [93]

Un problème important qui put survenir lors de la préparation des échantillons est la carbonatation de leurs surfaces: le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcite (CaCO_3) de surface qui peut obstruer la porosité superficielle et avoir des conséquences importantes sur la vitesse de lixiviation. Ce qu'il nous amène à adapter un mode de préparation des échantillons qui les protègent au maximum de l'air. Le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface serait le moulage des échantillons dans des moules rectangulaires en acier et l'enrober avec le papier para film, après le démoulage on les enveloppe à nouveau avec le para film et on les garde à l'abri de l'air.



Figure II.12. Malaxeur de laboratoire.



Figure II.13. Les moules utilisés pour la préparation des matrices sol cimenté.

II.4.2. Essais mécaniques

II.4.2.1. Mesure des résistances à la compression et à la flexion (EN 196-1)

II.4.2.1.1. Objectif de l'essai

Il s'agit de définir les qualités de résistance ; c'est –à –dire de déterminer la contrainte de rupture à la traction par flexion et la contrainte de rupture à la compression des pates en fonction du pourcentage des fines.

II.4.2.1.2. Essai de rupture par flexion

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de $(4 \times 4 \times 16 \text{ cm})^3$ en mortier placé sur deux roulant distant de 100 mm. En veillant à ce que l'axe longitudinal de l'éprouvette soit dans le plan de flexion de l'appareil. On actionne la machine qui va appliquer une charge progressive et continue et sans chocs à vitesse constante sur l'éprouvette jusqu'au moment de rupture. Ensuite, on récolte les résultats de la charge de rupture F_f et de la contrainte R_f correspondantes qui sont données directement par la machine d'essai. Cette contrainte est appelée résistatraction par flexion et si F_f est exprimée en Newton, R_f est exprimée en MPa.

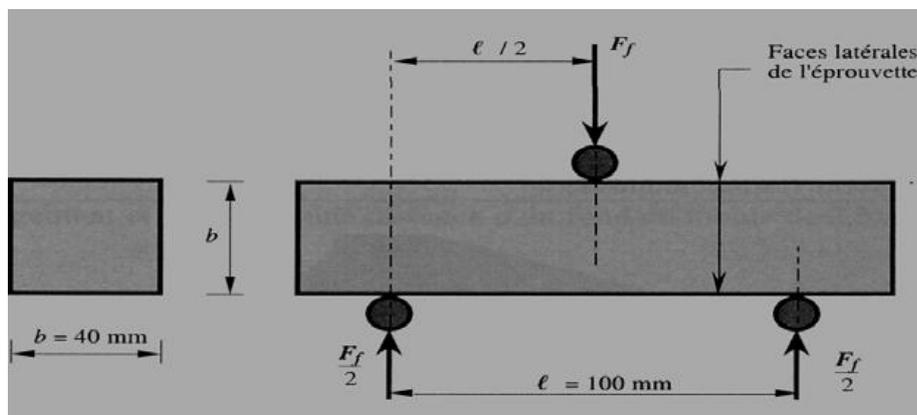


Figure II.14. La rupture des éprouvettes de sol cimenté.

II.4.2.1.3. Essai de compression

L'essai consiste à placer l'extrémité du monolithe, de chaque éprouvette obtenu après rupture par flexion, dans la machine d'essai à la compression entre deux plaques d'acier. A l'aide de la machine on presse l'éprouvette à vitesse constante, en lui appliquant une charge progressive jusqu'à rupture de l'éprouvette. On lit sur la machine la charge de rupture F_c et la contrainte de rupture R_c . Cette contrainte est appelée résistance à la compression et si F_c est exprimée en Newton, R_c est exprimée en MPa.

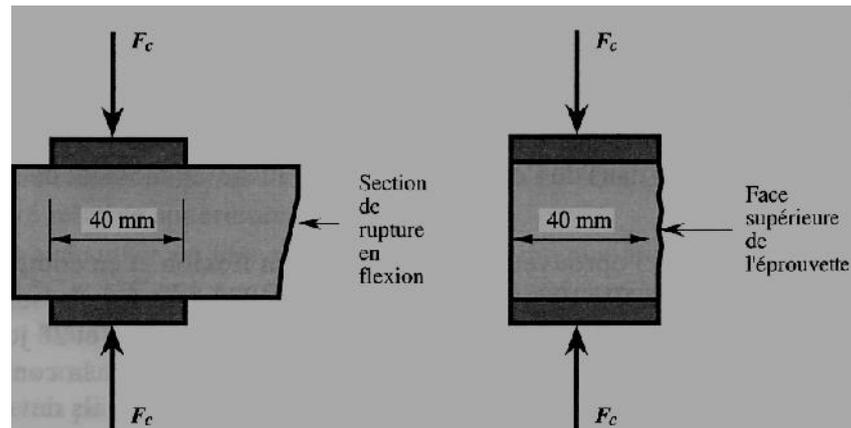


Figure II.15. Application des forces de compressions.

L'appareil utilisé pour les essais de compressions et flexions est présenté sur la figure II.16 Disponible à l'université A/Mira Bejaia, au niveau de laboratoire génie civil.



Figure II.16. Machine de compression et flexion sur les ciments (Control) type 65-113M1.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top edge curving upwards and the bottom edge curving downwards. The text is centered within the scroll.

Chapitre III : Résultats et discussions

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous consacrons ce chapitre aux résultats expérimentaux et à leurs discussions. On rappelle que nos échantillons ont été prélevés en utilisant la technique de forage (profondeur 10 à 35 cm de la surface du sol) dans le terrain de la station pétrolière sis aux quatre chemins de Bejaïa. Nos échantillons ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : mécaniques, chimiques et physiques. On cite essentiellement:

III.1. ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Les résultats de l'analyse granulométrique par tamisage obtenus pour les échantillons de sol ont montré que la majeure partie de la masse globale de l'échantillon étudié (plus de 50%) est représentée par la tranche granulométrique de dimensions 0,315 à 2,5 mm. Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments sol étudié.

III.1.1. Variation du rendement pondérale en fonction de la granulométrie

- **Echantillon C₁** : La classe granulométrique la plus pondérale est 0,5–1,25 mm.

Elle représente 46,05% en poids du tout-venant. Toutefois, les tranches granulométriques non utilisées (<0,2 mm) et (>2,5mm) ont enregistré des proportions pondérales non négligeables. Elles représentent respectivement 6,79 % et 5,29 % en poids du tout-venant. Les figures III.1 et III.2 illustrent les pourcentages pondéraux en refus et en cumulés pour l'ensemble des classes granulométriques utilisées.

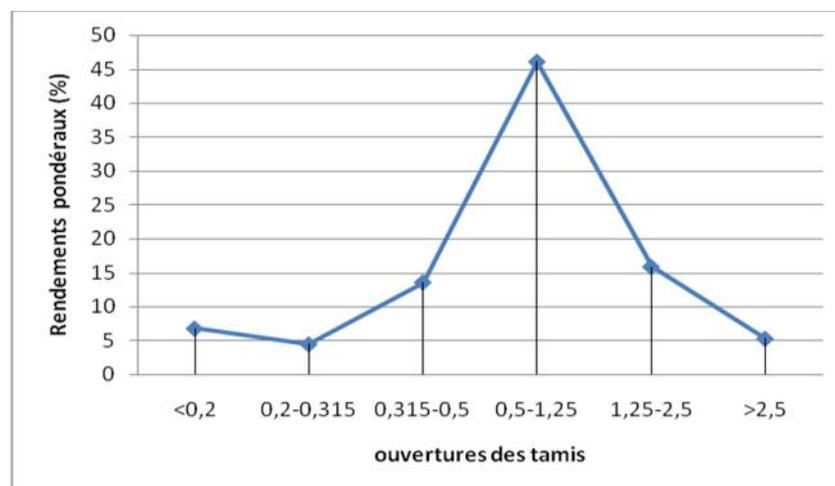


Figure III.1. Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage de C₁.

III.1.2. Courbe granulométrique

D'après les résultats obtenus, on constate que les rendements cumulatifs des tamisât sont croissants en fonction des diamètres moyens des tamis. Par contre les rendements cumulatifs des refus sont décroissants en fonction des diamètres moyens des tamis. De plus, ces des deux courbes (refus - tamisât) sont symétriques et elles se coupent en un point : D_{50} . C'est le diamètre de la maille du tamis qui permet le passage de 50% du matériau au départ. La figure III.2 représente la courbe granulométrique de l'échantillon C_1 .

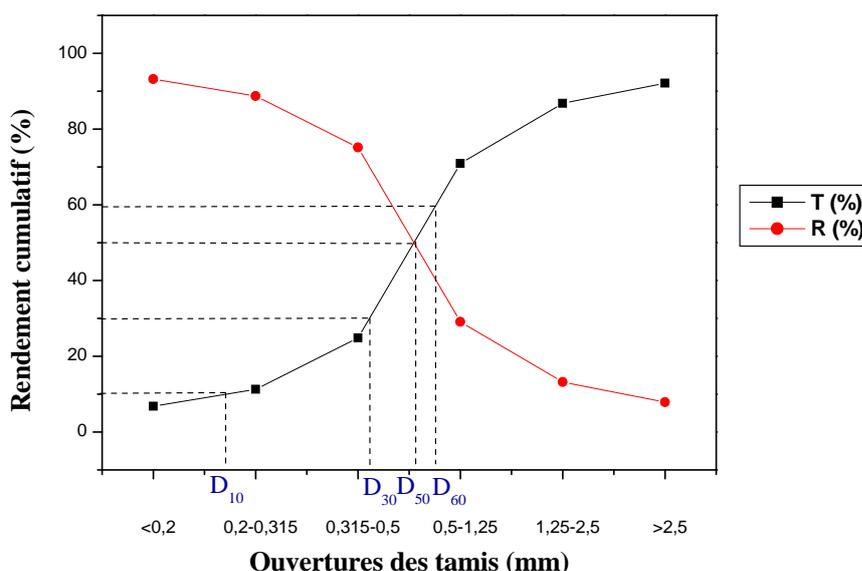


Figure III.2. Evolution des refus et des tamisât en fonction des ouvertures des tamis.

III.1.3. Interprétations

On définit alors les caractéristiques de la courbe granulométrique suivantes :

❖ **Détermination graphique des diamètres D_{10} , D_{30} , D_{50} et D_{60} .**

D_{10} , D_{30} , D_{50} , D_{60} représentent respectivement les diamètres des éléments correspondant à 10%, 30%, 50% et 60% de tamisât. Ils représentent respectivement les diamètres des mailles des tamis qui permettent le passage 10%, 30%, 50% et 60% du matériau de départ. D'après la courbe tamisât - refus (figure III.2) on obtient: $D_{10} = 0,260$ mm;

$D_{30} = 0,35$ mm; $D_{50} = 0,875$ mm et $D_{60} = 1,10$ mm.

❖ **Coefficient de HAZEN (coefficient d'uniformité)**

Le coefficient de HAZEN permet de savoir si la granulométrie est étalée ou serrée (Uniforme). Ce coefficient est défini par la relation suivante

$$C_U = D_{60} / D_{10} \dots \dots \dots (III.1)$$

C_U : Le coefficient de HAZEN ; D'après CAQUOT et KERISEL [92],

$C_U < 2$: La granulométrie est serrée (uniforme) ;

$C_U > 2$: La granulométrie est étalée.

Dans notre cas : $C_U = D_{60} / D_{10} = 4,23$ donc $C_U > 2$, on conclut que la granulométrie est étalée (uniforme)

❖ Coefficient de courbure

Le coefficient de courbure vient en complément de coefficient de HAZEN dans la classification des sols. Afin de déterminer si la granulométrie est bien graduée (un sol est mal gradué si une fraction des grains prédomine). Le coefficient de courbure est donné par l'équation suivante : $C_c = (D_{30})^2 / D_{10} \cdot D_{60}$ (III.2)

C_c : le coefficient de courbure :

$1 < C_c < 3$: La granulométrie est bien graduée (continuité bien répartie) ;

$C_c < 1$ et $C_c > 3$: La granulométrie est mal graduée (continuité mal répartie).

Dans notre cas : $C_c = (D_{30})^2 / D_{10} \cdot D_{60} = 0,42$. $C_c < 1$; implique une granulométrie mal graduée (continuité mal répartie). Les résultats des courbes granulométriques pour les dix-neuf autres échantillons sont présentés en annexe II.

Les caractéristiques granulométriques, de l'ensemble des échantillons, sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Caractéristiques granulométriques des échantillons.

Désignation	D ₁₀	D ₃₀	D ₅₀	D ₆₀	C _u	C _c	Conclusion
C ₁	0,206	0,350	0,875	1,10	4,230	0,42	<ul style="list-style-type: none"> • C_u > 2: La granulométrie est étalée. • C_c < 1 ; implique une granulométrie mal graduée.
C ₂	0,24	0,420	0,855	1,25	5,20	0,78	
C ₃	0,290	0,450	1,02	1,55	5,340	0,45	
C ₄	0,257	0,315	0,507	1	3,890	0,389	
C ₅	0,257	0,423	0,727	0,875	3,400	0,722	
C ₆	0,270	0,330	0,77	0,907	03,33	0,756	
C ₇	0,260	0,475	0,86	01,15	4,420	0,75	
C ₈	0,257	0,490	0,56	0,908	3,530	0,902	
C ₉	0,300	0,450	0,79	01,05	3,500	0,64	
C ₁₀	0,230	0,47	0,69	1	4,340	0,96	
C ₁₁	0,200	0,315	0,5	0,89	0,437	0,57	
C ₁₂	0,257	0,490	0,7	0,875	3,400	0,906	
C ₁₃	0,220	0,420	0,625	01,10	5	0,91	
C ₁₄	0,25	0,45	0,624	01,15	04,60	0,76	
C ₁₅	0,220	0,45	0,625	0,98	04,45	0,813	
C ₁₆	0,200	0,470	0,725	0,98	04,90	0,912	
C ₁₇	0,25	0,45	0,825	0,985	03,94	0,82	

C ₁₈	0,250	0,45	0,725	01,15	04,60	0,76	
C ₁₉	0,250	0,400	0,725	01,20	04,60	0,76	
C ₂₀	0,277	0,490	0,85	01,15	04,85	0,81	

Les résultats illustrés dans le tableau III.1 montrent que le sol étudié a une granulométrie non uniforme d'après le coefficient de l'uniformité C_U ($C_U > 2$), et mal répartie d'après le coefficient de courbure C_C ($C_C < 1$).

III .2. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

Les résultats obtenus pour la caractérisation des échantillons de sol sont rassemblés dans tableau III .2

Tableau III.2. Caractéristiques physico-chimique des échantillons.

Échantillons	H (%)	pH _{eau}	pH _{KCl}	Conductivité ($\mu\text{S} / \text{cm}$)	MO (%)	DCO (mg/kg)
C ₁	20,8	8,3	7,72	561	11,61	941,17
C ₂	16	8,17	7,73	491	15,22	1411,76
C ₃	25,6	8,61	7,67	217	11,76	564,70
C ₄	22 ,8	8,3	7,53	308	11,76	3294,11
C ₅	20,4	8,43	7,8	592	10	4645,16
C ₆	20,8	8,42	7,69	459	6,85	1140,59
C ₇	22,4	8,42	7,68	219	13,51	2322,58
C ₈	21,6	8,36	7,75	279	11,11	3952,94
C ₉	19,4	8 ,54	7,96	281	16,66	2471,28
C ₁₀	22,2	8,51	8,17	326	10,52	6692,81
C ₁₁	23,6	8,35	7,55	978	13,51	1548,38
C ₁₂	15,8	8,25	7,77	285	10,75	4182 ,17
C ₁₃	23 ,6	8,5	7,86	114,2	12,99	1548,38
C ₁₄	17,2	8,46	7,87	130,2	11,11	4645,16
C ₁₅	19,4	8,38	7,69	146,8	15,95	4335,48
C ₁₆	16,2	8,52	7,94	142,2	11,11	705,88
C ₁₇	17,2	8,29	7,42	93,2	12,06	2064,51
C ₁₈	19,4	8,32	7,42	105,9	18,91	1882,35
C ₁₉	16,2	8,4	7,6	99,9	15,62	941,17
C ₂₀	19,4	8,31	7,56	108,7	10,52	5512,87

- ❖ Les taux d'humidité des échantillons sont estimés entre 16 % à 25 %, ces valeurs sont dans la marge optimale favorable à la biodégradation, de plus la teneur en humidité est un facteur limitant important sur la mobilité et la solubilité des polluants inorganique dans les sols.
- ❖ D'après les valeurs des pH enregistrées dans les tableaux III.2, il ressort que ces valeurs sont comprises entre 7,42 et 8,61 ou ces valeurs sont inclus dans la norme des pH du sol qui sont compris entre 5,5 et 8,5. Les grandeurs des pH sont dans la marge optimale favorable à l'activité de la flore autochtone du sol, dégradant les hydrocarbures. Le pH joue un rôle très important dans la mobilité des métaux, Le pH_{KCl} est toujours inférieur au pH_{eau} et il n'y a pas une différence importante entre ces deux mesures, ceci nous renseigne sur la tendance à l'acidification du sol analysé.
- ❖ Les valeurs des conductivités électriques, des échantillons de sols, enregistrées dans le tableau III.2 sont de l'ordre de 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Elles révèlent une très forte force ionique. Ces valeurs élevées indiquent un taux important de sels solubles et un caractère minérale dans le sol. Ces résultats préliminaires, peuvent des lors introduire la présence des polluants minéraux car cette élévation de la conductivité est associée à une acidité importante.
- ❖ D'après les résultats enregistrés dans le tableau III.2, nous constatons que la calcination des échantillons, à 550 °C pendant trois heures dans le four, a permis la dégradation moyenne de 12% de masse total de sol et on a enregistré une perte maximale de l'ordre de 15,95% pour l'échantillon C₁₅. Ces grandeurs importantes en matières organiques dans le sol confirment une contamination par les rejets des eaux résiduelles qui provient du lavage des bacs de pétrole implantés sur ce terrain.
- ❖ Les valeurs de la DCO, enregistrés dans le tableau III.2, révèlent que la plus part des échantillons de sol prélevés sont contaminés. Les valeurs obtenues sont comprises entre 564 mg/kg et 6692 mg/kg, cela montre que la norme qui est de l'ordre de 5000 mg/kg n'est respectée par certains échantillons. Cette pollution peut être expliquée par les fuites dans les canalisations des rejets à savoir : les eaux résiduelles.

III.3. COMPOSITION CHIMIQUE

Les analyses chimiques ont été réalisées au niveau de laboratoire de la cimenterie de Ain El Kebira à l'aide d'un appareil QCX (fluorescence X). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III.3. Pour les composés majeurs des échantillons de sol, on trouve préalablement le quartz (SiO_2), l'oxyde de calcium (CaO) et hématite (Fe_2O_3), les autres composés sont présents avec des teneurs faibles. Cette composition chimique a une grande

ressemblance à la composition chimique du ciment. De ce fait, leur mélange donnera un nouveau matériau résistant de point de vue résistance mécanique.

Tableau III.3. Composition chimique des échantillons de sol.

Désignation	Composition chimique en (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
C ₁	59.75	10.95	05.42	15.32	01.18	0.45	0000	02.95	0001
C ₂	53.46	12.58	04.32	13.32	05.18	1.32	01.56	02.88	00.87
C ₃	60.32	11.58	07.85	08.48	04.03	0.13	00.52	01.54	0000
C ₄	61.12	13.64	06.43	06.68	03.01	00.00	00.27	01.59	0000
C ₅	63.42	13.52	06.56	07.58	02.78	00.13	01.22	01.35	00.01
C ₆	55.13	17.99	06.55	08.68	04.01	02.03	01.32	03.01	0001
C ₇	54.96	10.09	04.87	09.33	01.52	01.13	00.87	03.20	00.03
C ₈	58.75	09.63	05.32	08.52	02.83	01.02	01.35	02.85	0000
C ₉	57.42	11.18	04.65	11.36	04.53	01.13	01.92	02.73	00.03
C ₁₀	59.42	12.24	08.55	04.68	04.01	01.98	01.32	03.01	000
C ₁₁	55.92	14.32	08.85	09.04	04.25	0000	01.87	02.15	00.05
C ₁₂	52.53	15.32	09.71	06.84	01.88	00.18	01.36	01.1	00.05
C ₁₃	58.32	11.62	10.78	09.07	03.95	00.18	02.12	0000	0000
C ₁₄	58.46	09.53	10.52	11.32	01.03	0000	03.42	02.63	00.22
C ₁₅	56.87	12.42	11.23	08.78	04.52	0000	02.92	01.92	00.22
C ₁₆	57.69	13.58	09.76	08.48	03.33	0000	01.48	02.62	00.25
C ₁₇	55.57	12.32	09.80	10.42	04.88	00.22	02.85	02.10	00.11
C ₁₈	56.59	10.43	10.52	10.93	01.00	0000	03.15	02.84	00.13
C ₁₉	58.99	09.89	10.36	11.53	03.50	0000	02.89	0003	0000
C ₂₀	60.32	08.99	07.75	14.32	04.65	00.28	03.42	0003	0001

III.4. DIFFRACTION PAR LES RAYONS X (DRX)

Le spectrogramme illustré en figure III.3 obtenu lors de la caractérisation minéralogique montre la présence de plusieurs phases cristallisées à différents angles de diffraction contenant des éléments chimiques et des métaux lourds tels que le quartz, nickel, le plomb, le fer, le zinc, le chrome ... etc. On conclut à travers cette caractérisation minéralogique que le sol étudié contient des métaux lourds qui peuvent être à l'origine de sa pollution.

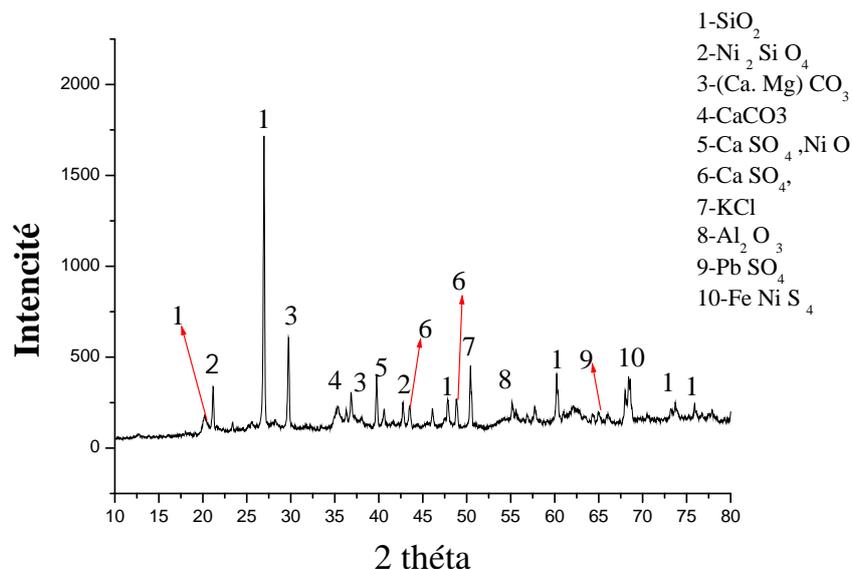


Figure III.3. Diffractogramme DRX de l'échantillon C₁.

La caractérisation minéralogique des autres échantillons (19 échantillons) a montrée une grande convergence en ce qui concerne les phases cristallisées, on trouve une redondance dans tous les échantillons, et l'ensemble de phases détectées à différentes angles de diffraction sont présentés dans le tableau III.4. L'ensemble des spectres est présenté en annexe IV.

Tableau III.4. Phases identifiées pour les différents échantillons de sol.

Indice	Phase	Nom de la phase
1	SiO ₂	Quartz
2	Ni ₂ SiO ₄	Silicate de nickel
3	(Ca, Mg) CO ₃	Calcite magnesian
4	CaCO ₃	Calcite
5	CaSO ₄ , NiO	Sulfate de calcium, Oxyde de nickel
6	CaSO ₄ ,	Sulfate de calcium
7	KCl	Chlorure de potassium
8	Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium
9	PbSO ₄	Sulfate du plomb
10	FeNiS ₄	Violarite

III.5. CARACTERISATION DE SOL PAR INFRA ROUGE (IR)

L'analyse par spectrométrie IR révèle différentes bandes de vibration de déformation et d'élongation dans nos échantillons. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure .III.4 et le tableau .III.5. La caractérisation par infrarouge des autres échantillons (19 échantillons) a montrée une grande convergence en ce qui concerne les bandes identifiées.

Les résultats représentés par la figure III.4 ont mis en évidence plusieurs bandes principales. Le spectre obtenu montre :

1. De petits pics caractéristiques des métaux (Si-O-Mg, Si-O-Al) entre 464,7 et 694,17 cm^{-1} ; [93]
2. Une bande large d'une forte intensité de (Si-O) à 1080,12 cm^{-1} ; [93]
3. Une bande forte un à 791,97 cm^{-1} attribué à la liaison C-Cl, l'autre à 1630,09 cm^{-1} correspond au groupement C=C, et une bande forte de C-H à 2848,15 cm^{-1} ;
- Une large bande à 3431,22 cm^{-1} attribuée à l'élongation symétrique de la molécule d'eau et (caractéristique du groupement OH).

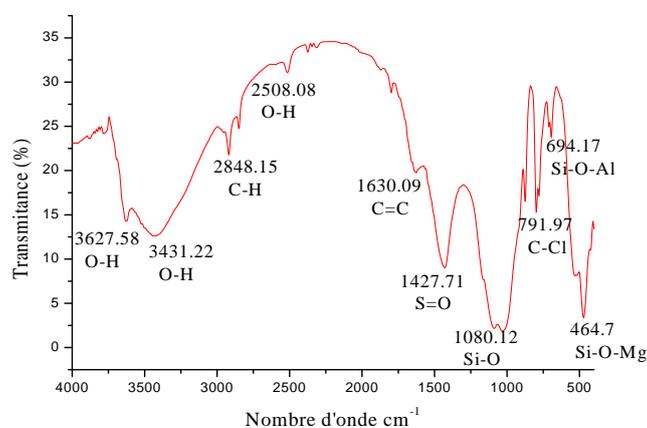


Figure III.4. Spectre IR pour l'échantillon C₁₃.

La caractérisation par IR de cet échantillon a donnée les résultats présentés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Bandes identifiées par IR de l'échantillon C₁.

Numéro	Fonction	Bande d'absorption	Remarque
1	O-H	3627,58	Vibration d'élongation d'une bande libre variable fine.
		3431,22	Vibration d'élongation d'une Bande large très forte
		2508,08	Vibration d'élongation d'une bande forte à moyenne, large.
2	N-H	3431,22	Vibration d'élongation d'une bande libre forte à faible.
3	C-H	2848,15	Vibration d'élongation d'une bande moyenne.
4	C=C	1630,09	Vibration d'élongation d'une bande moyenne.
5	S=O	1427,41	Vibration d'élongation d'une bande forte.
6	Si-O	1080,12	Vibration d'allongement d'une bande forte
7	C-Cl	791,97	Vibration d'élongation d'une bande forte.
8	Si-O-Al	694,17	Vibration de déformation de bande moyenne.
9	Si-O-Mg	464,7	Vibration de déformation de bande intense.

III.6. TEST TCLP

Le test TCLP a été conçu dans le but de lixivier le maximum extractable des éléments contenus dans les échantillons de sol, ce test est réalisé dans un milieu acide ($\text{pH}=4,93\pm 0,05$) et son protocole expérimental est cité auparavant au chapitre II. Les solutions récupérées après 18h de lixiviation sont filtrées et analysées, les éléments analysés sont les métaux lourds, les sulfates et les chlorures dans les éluâtes obtenues.

III.6.1. Sulfates

D'après les résultats illustrés en figure III.5, on remarque que les concentrations en sulfates varient entre 139 et 1750 mg/kg, et il y a quelque échantillons de sol dépassent largement la norme qui est de l'ordre de 1250 mg/kg.

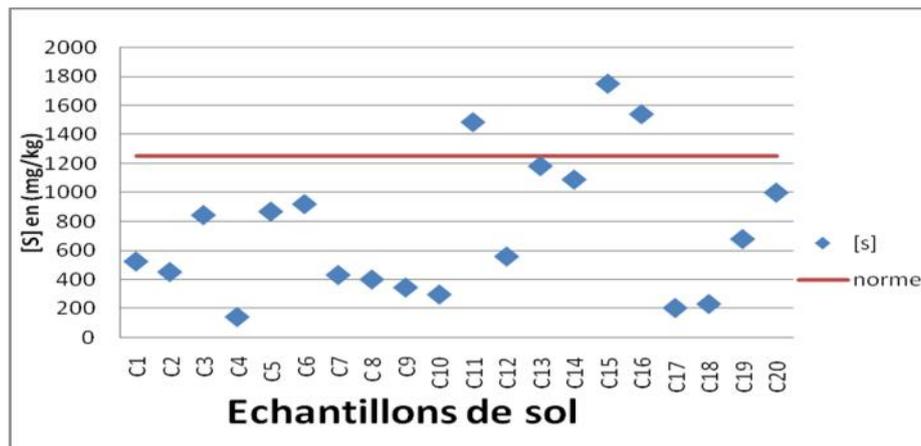


Figure III.5. Evolution des concentrations des sulfates en fonction de type d'échantillons.

III.6.2. Chlorure

Les résultats présentés en figure III.6 montrent que les concentrations en chlorure de nos échantillons varient entre 7100 et 17750 mg/kg. A cet effet, les grandeurs de quelques échantillons de sol dépassent largement la norme qui est de l'ordre de 15000 mg/kg. Ces fortes teneurs en chlorure peuvent être expliquées par le fait que le terrain de sol analysé est dans une zone côtière.

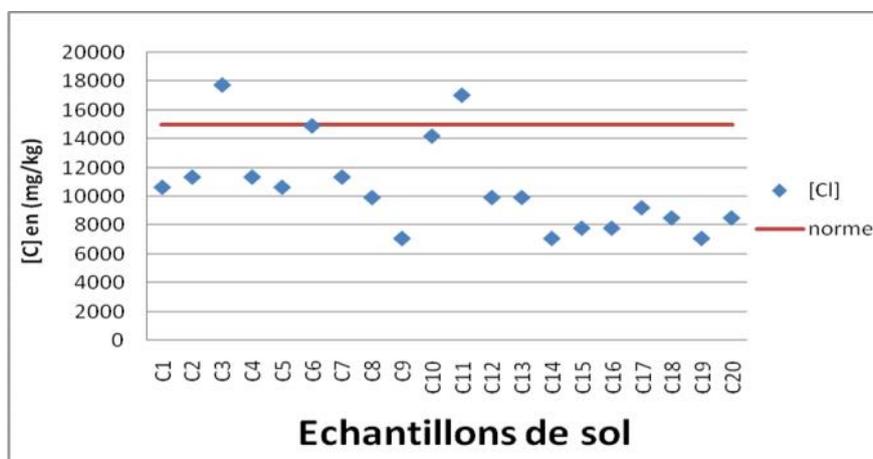


Figure III.6. Evolution des concentrations des chlorures en fonction de type d'échantillons.

III.6.3. Plomb

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.7, on remarque que les teneurs en plomb varient entre 0 et 72 mg/kg. Ces valeurs répondent à la norme qui est de l'ordre de 100 mg/kg (voir annexe VI). La concentration la plus élevée se trouve dans l'échantillon C₉, elle est égale à 72,48 mg/kg. A travers cette analyse, on constate que les teneurs du plomb dans le sol analysé ne sont pas loin suffisamment de la norme exigée. Sachant que les concentrations en métaux lourds sont proportionnelles à la profondeur [91], donc on allant vers des

profondeurs importantes il se peut que les concentrations du plomb augmentent. De ce fait et en perspectives il est recommandé de réaliser une étude dans cette optique.

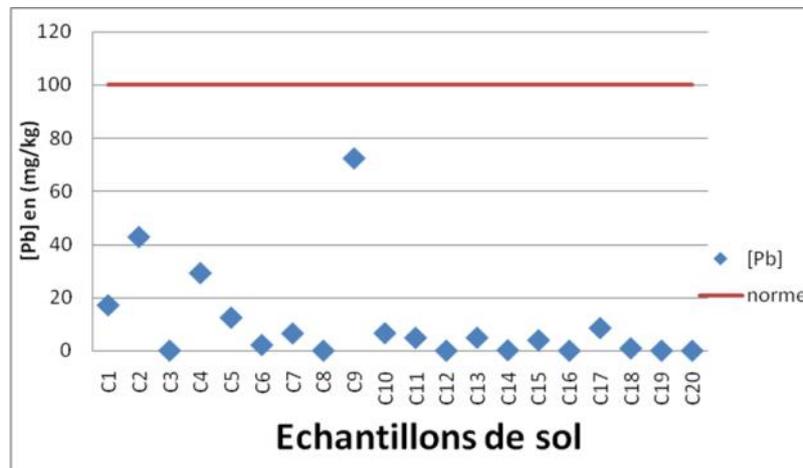


Figure III.7. Evolution des concentrations du plomb en fonction de type d'échantillons.

III.6.4. Nickel

On remarque d'après les résultats illustrés en figure III.8 pour les différents échantillons de sol que les concentrations en nickel varie entre 4 mg/kg et 108 mg/kg, et certaines de ces concentrations dépassent la norme exigée qui est de l'ordre de 50 mg/kg. La concentration la plus élevée est enregistrée pour l'échantillon C₉, elle est égale à 108 mg/kg. Ces concentrations peuvent être augmentées en allant en profondeur dans notre forage. L'élévation de la concentration de nickel dans le sol peut être due aux fuites dans les canalisations des rejets industriels (l'eau résiduaire) ou à la contamination du sol par autre type de pollution.

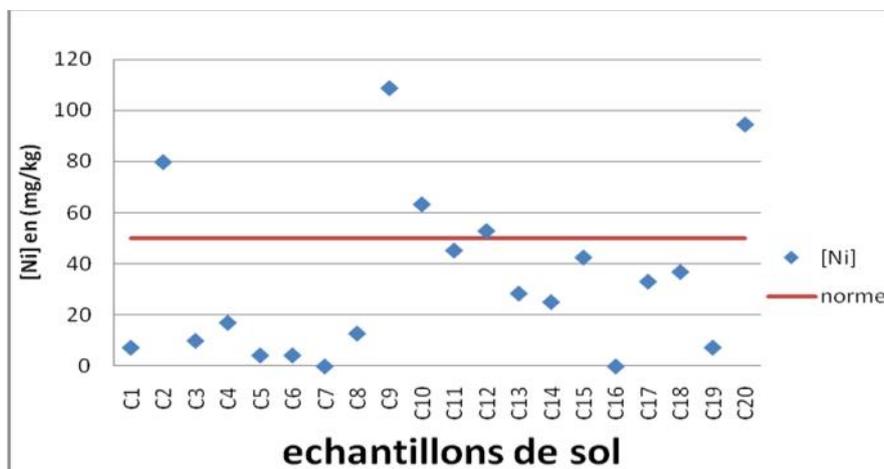


Figure III.8. Evolution des concentrations du nickel en fonction de type d'échantillons.

En terme de cette étude, on conclut que l'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées converge vers les mêmes conclusions, et démontrent que le sol étudié est contaminé au minimum par le nickel qui est un métal lourd nocif pour l'environnement et la santé humaine. A cet effet, la décontamination du sol étudié est nécessaire. Pour ce faire, on propose un procédé de traitement à savoir : la stabilisation/solidification par liants hydrauliques (ciment).

III.7. STABILISATION/SOLIDIFICATION DU SOL

III.7.1. Formulations

Plusieurs formulations ont été élaborées afin d'évaluer les phénomènes physico-chimiques régissant la cinétique de relargage des métaux lourds dans le matériau confectionnés à base de liants hydrauliques (ciment). Pour ce faire, la formulation de type $(4*4*16) \text{ cm}^3$, a été réalisée. Cette formulation est conçue à partir du ciment, d'eau et du sol dont le rapport sol /ciment (S/C) égal à 15%; sélectionné sur la base d'une récente étude réalisée au LTMGP [91], Les proportions des matières premières utilisées pour la formulation sont représentées dans le tableau III.6

Tableau III.6. Matières premières et formulations.

Désignation	Quantité
Ciment	82 g
Sol	551g
Eau	200 ml

III.7.2. Caractérisation des matériaux stabilisés / solidifiés

III.7.2.1. Essais mécaniques

Les essais mécaniques sont effectués sur les échantillons qui sont préparés selon la méthode citée dans le (chapitre II) après 28 jours de cure. Les résistances mécaniques moyennes à la compression et à la flexion des échantillons, mesurées sont présentées dans la figure III.9.

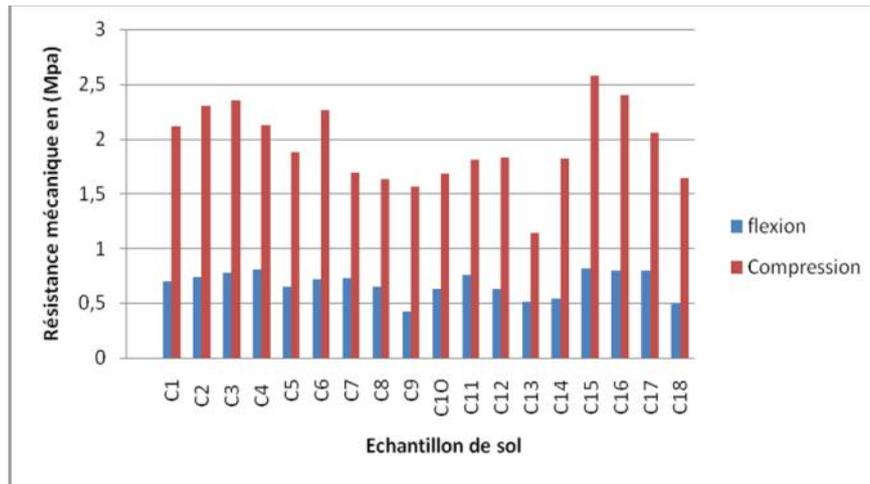


Figure III.9. Evolution des résistances mécaniques à la compression et à la flexion des blocs monolithiques de sol.

D'après les résultats illustrés en figure III.9 on constate que : d'une part, les résistances mécaniques à la compression obtenues sont supérieures à la norme exigée qui est de l'ordre de 1MPa [91], et d'autre part les résistances mécaniques sont inversement proportionnelle au degré de contamination du sol. On conclut, que la résistance mécanique d'un matériau se distingue et dépend fortement de la quantité des polluants incorporée dans le matériau.

III.7.2.2. Caractérisation minéralogique des matériaux (DRX)

Avant de passer au spectrogramme des matériaux S/S, on présente au premier lieu le spectrogramme du liant hydraulique utilisé (le ciment) qui est illustré dans la figure III.10, le ciment utilisé est constitué de quatre phases minéralogiques bien cristallisées qui sont détectées à différents angles de diffraction. Parmi ces phases, on cite: C_4AF (célite II), C_3A (célite I), C_3S (bélite) et C_2S (alite).

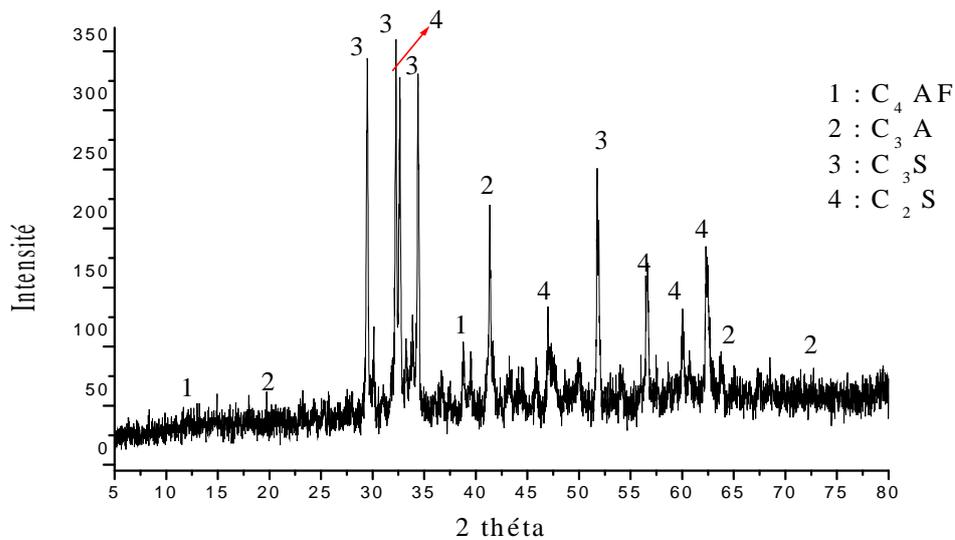


Figure III.10. Spectre obtenu par DRX pour le liant hydraulique utilisé : ciment CPA.

Le mélange du ciment et du sol en présence d'eau donne naissance à des réactions d'hydratations qui favorisent la formation de nouvelles phases minéralogiques à savoir : la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les silicates de calcium hydrate (C-H-S) et de l'ettringite.

Les spectrogrammes obtenus pour les différents échantillons de sol après S/S sont composés généralement de mêmes phases minéralogiques illustrées en figure III.11 et tableau III.7. Les échantillons sont majoritairement composés de la portlandite, des silicates de calcium hydrate. L'attribution des pics restants est délicate, car l'intensité de ces pics est faible et les phases sont parfois présentées en faibles proportions. L'ensemble des spectres obtenus sont présentés en annexe IV.

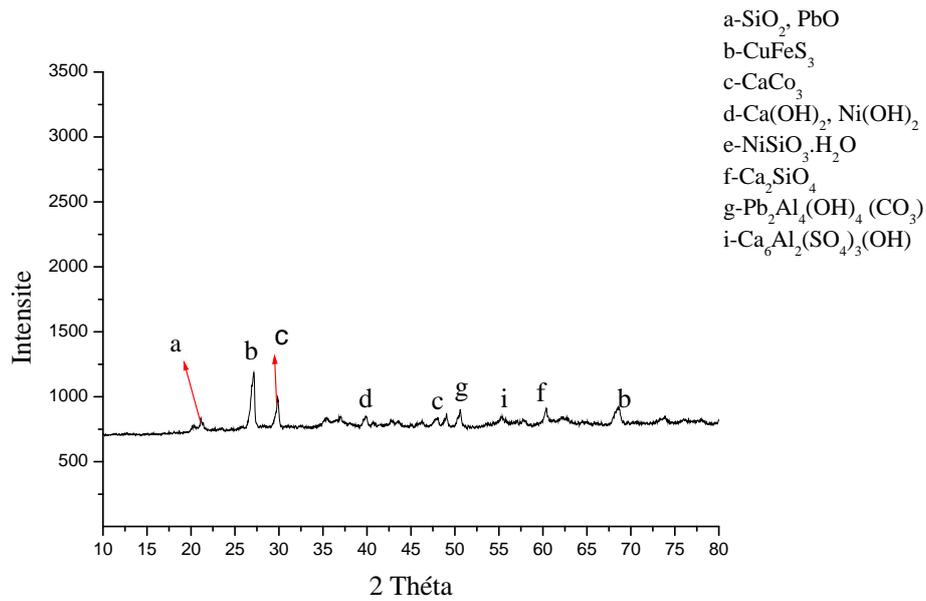


Figure III.11. Diffractogramme du matériau S/S à partir de l'échantillon C₁.

Tableau III.7. Phases identifiées pour les matériaux S/S.

Indice	Phase	Nom de la phase
a	SiO ₂ , PbO	Quartz, Oxyde de plomb
b	CuFeS ₃	Lead covellite
c	CaCO ₃	Calcite
d	Ca(OH) ₂ , Ni(OH)	Potlandite, Hydroxyde de nickel
e	NiSiO ₃ .H ₂ O	Silicate de nickel hydrate (Alpité)
f	Ca ₂ SiO ₄	Larnite
g	Pb ₂ Al ₄ (OH) ₄ CO ₃ ,	hydroxyde de plomb aluminate de carbonate
i	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH)	Ettringite

En terme de comparaison des diffractogrammes obtenus avant et après la stabilisation/ solidification de sol (figure III.11), on distingue une différence notable dans les intensités des pics caractéristiques de différentes phases minéralogiques de sol (quartz, calcite) qui est dû à la formation dans nouvelles phases telle que hydroxyde de plomb aluminate de carbonate (Pb₂Al₄(OH)₄CO₃), ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH), Portlandite (Ca(OH)₂), et nous avons remarqué aussi la disparition des certains phases par exemple : calcite de magesiumn (Ca, Mg)CO₃, sulfate de plomb (PbSO₄)

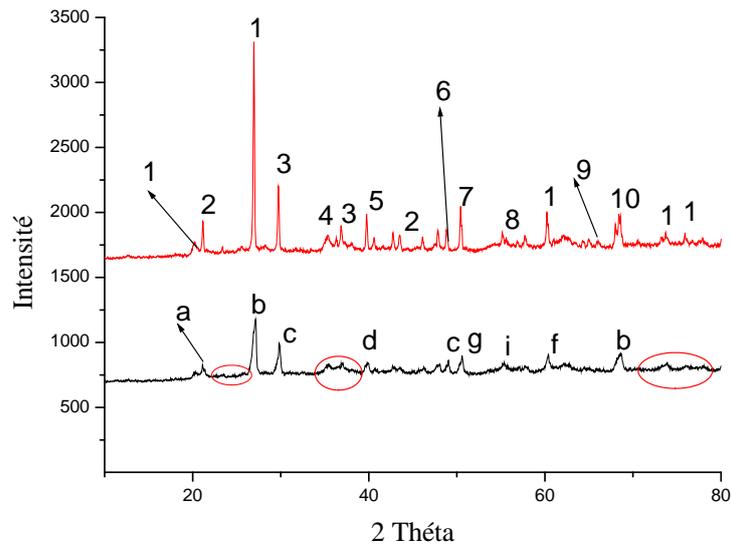


Figure III.12. Diffractogramme de l'échantillon C₁ avant et après stabilisation /solidification

III.7.2.3. Test TCLP et composition chimique élémentaire

a. Plomb

Les résultats obtenus pour les concentrations du plomb après la S/S sont illustrés dans la figure III.13. On constate une diminution notable dans les concentrations pour tous les échantillons de sol, ce qui justifie de l'efficacité du procédé utilisé dans le traitement des sols.

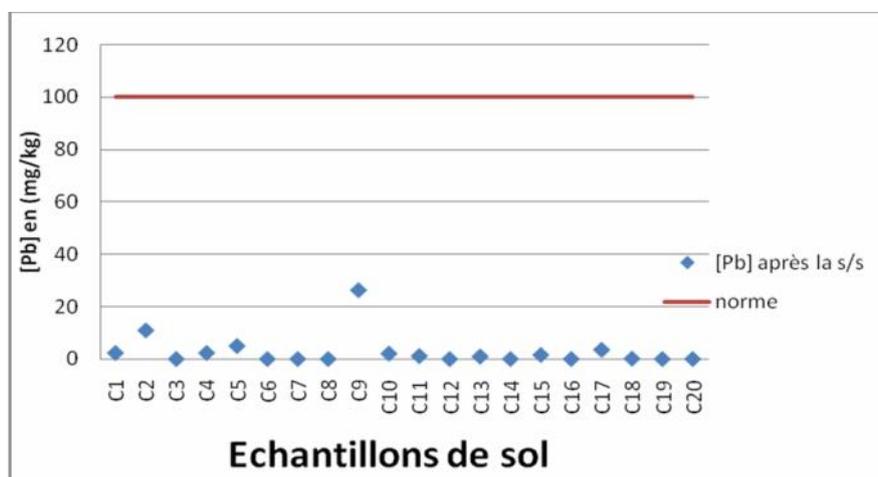


Figure III.13. Evolution des concentrations du plomb dans les échantillons S/S.

D'après les figures III.13 et le tableau III.8 on remarque que les concentrations de plomb après le procédé de la solidification ont été diminuées considérablement et le taux de rétention est de 100% dans quelques échantillons (C₆, C₇, C₁₄), ce qui implique que le plomb est précipité dans la matrice de ciment, sur la forme, très peu soluble, de sulfate ou de carbonate sur la surface des silicates de calcium et d'aluminium, On le retrouve sous les

formes oxydé (PbO) ou hydroxyde ($Pb(OH)_2$), que hydroxyde de plomb aluminaté de carbonate ($Pb_2Al_4(OH)_4CO_3$), comme est confirmé par les résultat de la DRX.

Tableau III.8. Taux de rétention du plomb en(%) dans les matrices cimentaires.

Désignation	[Pb] _{avant s/s} (mg/Kg)	[Pb] _{après s/s} (mg/Kg)	Quantité retenue	Taux de rétention (%)
C ₁	17,124	2,314	14,81	86,48
C ₂	42,846	10,998	31,848	74,33
C ₃	0	0	0	0
C ₄	29,228	2,314	26,914	92,08
C ₅	12,442	4,998	7,444	59,82
C ₆	2,146	0	2,146	100
C ₇	6,512	0	6,512	100
C ₈	0	0	0	0
C ₉	72,482	26,404	46,078	63,57
C ₁₀	6,594	2,106	4,488	68,06
C ₁₁	4,836	1,134	3,702	76,55
C ₁₂	0	0	0	0
C ₁₃	4,876	0,974	3,902	80,02
C ₁₄	0,172	0	0,172	100
C ₁₅	3,93	1,572	2,358	60
C ₁₆	0	0	0	0
C ₁₇	8,506	3,526	4,98	58,54
C ₁₈	0,872	0,148	0,724	83,02
C ₁₉	0	0	0	0
C ₂₀	0	0	0	0

b. Nickel

Les résultats obtenus pour les concentrations du nickel après la S/S sont illustrés dans la figure III.14. On constate une diminution notable dans les concentrations pour tous les échantillons de sol, ce qui justifie de l'efficacité du procédé utilisé dans le traitement des sols.

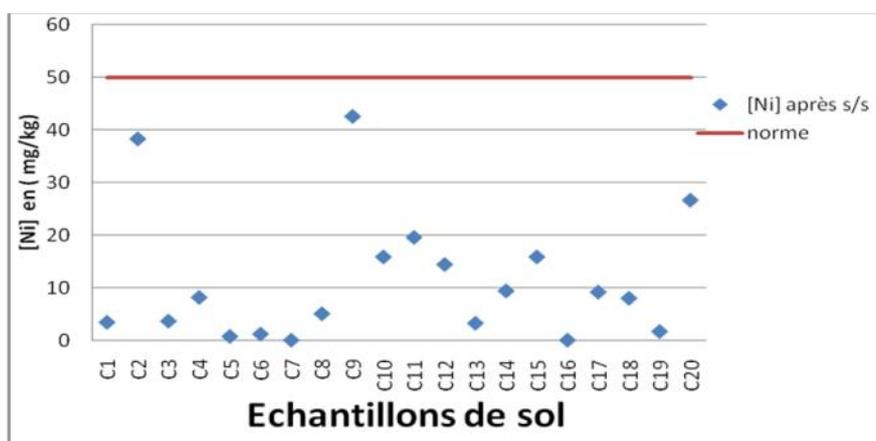


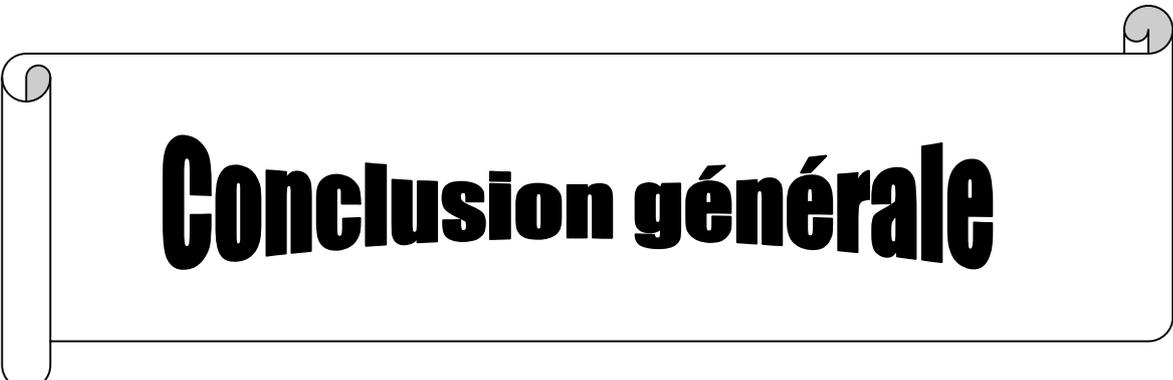
Figure III.14. Evolution des concentrations du nickel dans les échantillons S/S.

D'après les résultats enregistrés dans le tableau III.9, on remarque que les concentrations de nickel dans les échantillons de sol S/S ont été diminuées d'une quantité

remarquable par rapport aux concentrations du sol brut. Des taux de rétention de 88% dans nos échantillons ont été enregistrés, à savoir l'échantillon C₁₃, et dans les autres échantillons le taux de rétention est supérieur à 50%, cela s'explique par le fait qu'une partie de nickel est éliminée et l'autre est piégée efficacement par les phases minéralogiques formées pendant l'hydratation et l'opération de la S/S de nos échantillons bruts. Ce résultat est bien confirmé par les spectres obtenus par DRX présentés en annexe IV.

Tableau III.9. Taux de rétention du nickel en(%) dans les matrices cimentaires.

Désignation	[Ni] _{avant s/s} (mg/Kg)	[Ni] _{après s/s} (mg/Kg)	Quantité retenue	Taux de rétention (%)
C ₁	7,314	3,394	3,92	53,59
C ₂	79,728	38,33	41,398	51,92
C ₃	9,978	3,618	6,36	63,74
C ₄	17,05	8,142	8,908	52,24
C ₅	4,296	0,716	3,58	83,33
C ₆	4,292	1,158	3,134	73,01
C ₇	0	0	0	0
C ₈	12,824	5,026	7,798	60,80
C ₉	108,576	42,608	65,968	60,75
C ₁₀	63,268	15,848	47,42	74,95
C ₁₁	45,234	19,57	25,664	56,73
C ₁₂	52,842	14,408	38,434	72,73
C ₁₃	28,472	3,218	25,254	88,69
C ₁₄	25,11	9,384	15,726	62,62
C ₁₅	42,508	15,848	26,66	62,71
C ₁₆	0	0	0	0
C ₁₇	33,084	9,144	23,94	72,36
C ₁₈	36,87	7,986	28,884	78,34
C ₁₉	7,362	1,648	5,714	77,61
C ₂₀	94,39	26,652	67,738	71,76



Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Notre recherche s'inscrit dans une perspective d'évaluation et d'élimination du risque environnemental inhérent aux sols pollués. Son objectif est l'élaboration d'une méthodologie simple réalisable permettant la caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans un sol pollué et la réhabilitation des sites contaminés, et ce, en appliquant le procédé de Stabilisation/Solidification au traitement de sol contenant des métaux en trace (plomb, nickel). Au préalable, une validation de ce procédé en termes d'immobilisation des métaux en trace est nécessaire. Cette pollution résulte des conséquences cumulées de diverses activités humaines. Cette contamination trop négligée jusqu'à une époque récente est préoccupante par ces conséquences environnementales, sanitaires et socioéconomiques. Pour une bonne compréhension du processus impliqué, nous avons procédé à la réalisation d'une caractérisation du sol et éventuellement proposé un traitement de réhabilitation. Des différentes techniques de caractérisation ainsi que le test de lixiviation (TCLP) ont été réalisés afin de tirer des conclusions sur l'état de sol.

De l'ensemble des résultats obtenus, on cite essentiellement :

- ❖ Les résultats de l'analyse granulométrique par tamisage obtenus pour les échantillons de sol ont montré que la majeure partie de la masse globale de l'échantillon étudié (plus de 50%) est représentée par la tranche granulométrique de dimensions 0,315 à 2,5 mm.
- ❖ Les résultats d'analyse des caractéristiques physique montrent que l'humidité et le pH sont dans la marge optimale favorable à la biodégradation, pour la conductivité elle révèle une très forte force ionique, ainsi que des grandeurs importantes en DCO et en matières organiques.
- ❖ Les résultats obtenus par la fluorescence X mettent en évidence la présence de quartz (SiO_2), l'oxyde de calcium (CaO) et hématite (Fe_2O_3), dans le sol brut.
- ❖ Les résultats obtenus par DRX mettent en évidence la présence des phases minéralogiques contenant les métaux lourds dans le sol brut et dans le sol cimenté par le procédé S/S, les réaction d'hydratation favorisent la formation de nouvelles phases minéralogique à savoir : la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les silicates de calcium et de silice (C-H-S) et de l'ettéringite.
- ❖ Les résultats du TCLP obtenu montrent que les quantités maximales extraites pour les métaux lourds dans le sol brut et dans le sol cimenté sont respectivement : $\text{Ni} = 108 \text{ mg/kg} \rightarrow \text{Ni} = 42 \text{ mg/kg}$ et $\text{Pb} = 72 \text{ mg/kg} \rightarrow \text{Pb} = 26 \text{ mg/kg}$, après s/s les quantités

de Ni et Pb sont largement inférieures à la norme. De ce fait, on conclut que le procédé de solidification/stabilisation adapté pour la réhabilitation du sol contaminé est adéquat et satisfaisant.

A travers une caractérisation chimique et minéralogique du sol, on conclut que ce dernier présente un potentiel polluant dangereux et peut être classé parmi les sols contaminés par les matières inorganiques. A cet effet, une méthodologie, afin de remédier à cette problématique, a été proposée. Elle consiste à l'application du procédé de stabilisation/solidification de sol par liants hydrauliques. Les résultats obtenus par l'application de ce procédé montrent que le sol incorporé dans les matrices cimentaires est stabilisé/solidifié avec un taux de rétention dépassant dans certains cas 75 % pour le plomb et le nickel.

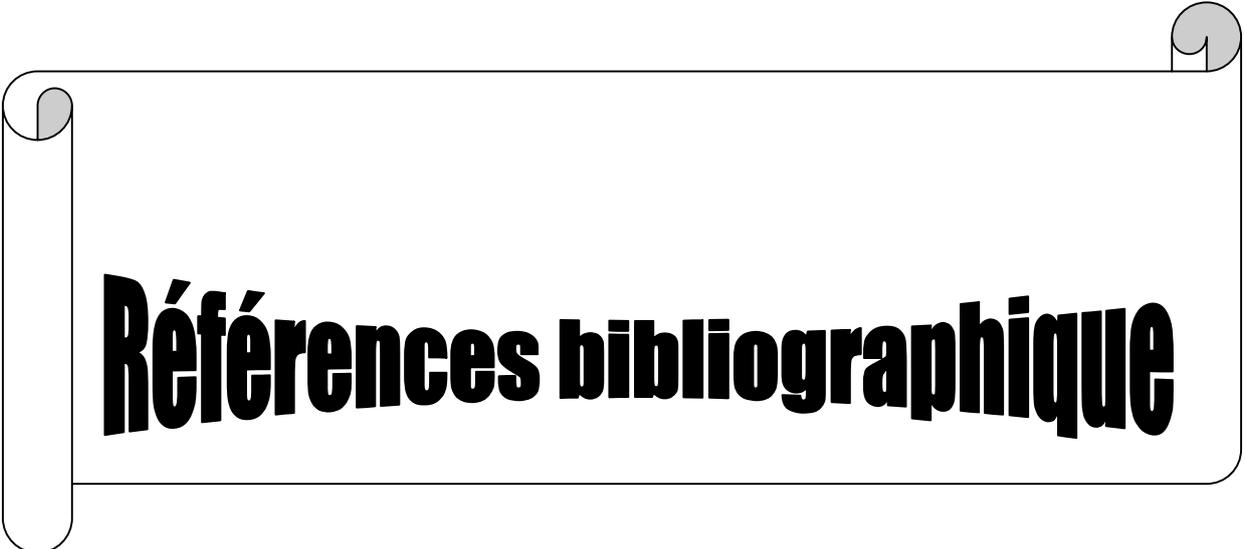
Les résultats obtenus par l'application de ce procédé montrent que le sol incorporé dans les matrices cimentaires est stabilisé/solidifié avec efficacité.

PERSPECTIVES

L'analyse quantitative a été un des principaux mots-clefs de notre travail. Ce travail ne constitue qu'une étape de détermination des concentrations des métaux lourds dans le sol à une profondeur ne dépasse pas 35 cm, où on a trouvé des concentrations importantes. Ces concentrations peuvent être augmentées en allant plus en profondeur dans notre forage.

En particulier, il convient d'intégrer maintenant les autres compartiments du sol qui interviennent dans la rétention des métaux lourds. On peut également s'orienter vers l'étude de polluants organiques (hydrocarbure).

En outre, il convient de valider sur le terrain, les résultats obtenus sur le comportement de relargage des métaux lourds. Les hétérogénéités constatées à l'échelle de laboratoire peuvent, en effet, ne pas être significative (ou, au contraire, être bien plus importantes) à l'échelle du terrain.



Références bibliographique

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] SAPHO. L, « migration cationique et anionique des métaux toxiques (plomb, chrome et zinc) dans les sols sous l'effet d'un champ électrique », Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, (2000).
- [2] BAYARD. R, « Etude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols, approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures Aromatiques polycycliques ». Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2004).
- [3] BLANCHARD.C « caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués », thèse de doctorat. INSA, LYON. (2000).
- [4] KIRPICHTCHIKOVA .T. « Phytoremédiation par Jardins Filtrants d'un sol pollué par des métaux lourds » .Docteur de l'Université Joseph Fourier. Grenoble I. (2000).
- [5] SZYMKIEWICZ, A. ET LEWANDOWSKA, J. « Numerical modeling of a sharp-front water propagation in heterogeneous soils by the method of lines». Proc. Conf. on Poromechanics II. Grenoble, 26-28 Aug. Inst. Nat. Polytec. France. (2002).
- [6] Calvet, R. « Le sol propriétés et fonctions », Tome 1, France agricole DUNOD, 455 p. (2003).
- [7] BOURRELIER, P. H. BERTHELIN, J. « Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion ». Rapport n°42 à l'Académie des Sciences. Paris, France: Lavoisier Tec & Doc, p440. (2008).
- [8] BAIZE. D. « Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols » .Edition INRA, (France) p408. (1998).
- [9] GHARBI, T. L, « Rôle de la matière organique sur le devenir des polluants métalliques. Cas de la fertirrigation d'un sol en climat méditerranéen », thèse de doctorat, à l'université du Sud Toulon-Var, (2008).
- [10] BEAUCHAMP, J. « Propriétés des sols » Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne. (2003).
- [11] BOUDOUCHE.O. « Étude de dépollution des sols par extraction sous pression réduite .application au traitement des composés organiques volatiles ». Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Lyon. (2009).

- [12] Barriusso. E, Calvet .R, Schiavon .M, Soulas .G, « Les pesticides et les polluants Organiques des sols : Transformations et dissipation. Etude et Gestion des Sols », Lavoisier Tec & Doc. (2000).
- [13] Yuan.y , Chang.W, and Chang. B, « Biodegradation of polycyclic aromatic hydro carbons in sludge toxic ». Tec Doc Lavoisier, Paris, ISBN (2001).
- [14] BALLERINI. D, VANDECASTEELE J. P « La restauration par voie microbiologique des sols contaminés par les polluants organiques. In : Biotechnologie», Coordinateur R. Scriban, 5ème édition, Edition Tech et Doc, pp63. (2000).
- [15] NOWAK .C, MOSSMANN .R, SAADA. A, « Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mises en œuvre ». Rapport BRGM/RP-51960-FR ; p96, (2002).
- [16] KARG, F. « Sites et eaux souterraines pollués - Des traitements économiques par bio-atténuation naturelle surveillée ». Environnement & Technique n°242, pp. 49-54, (2004).
- [17] CHABOUNI .S, « Essai d'utilisation des souches bactériennes dans la bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures ». Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla. (2008).
- [18] GIRARD. M, WALTER .C, REMY .C, BERTHERLI. N ET MORE L. D, « Sol et environnement, exercices et études de cas », Environnement & Technique n°123, (2005).
- [19] YADI, B. Nature et évolution de la matière minérale et organique dans le bassin de la Tafna ». Thèse doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, (2000).
- [20] BATTAZ.S ; « étude comparative de la dégradation d'une terre polluée par des hydrocarbures lourds», Thèse Doctorat, université d'Alger, (2009).
- [21] LEMIERE. B, SEGUIN. C, GUERN .D, GUYONNET .J ET PH. BARANGER, « Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes ». Document du BRGM 300, (2001).
- [22] ALAOUI, A. « Estimation du flux dans la zone non saturée ». Connaissance de l'environnement no 0702. Office fédéral de l'environnement, Berne. 50 p. (2007).
- [23] OGUEIRA .D, « extraction a deux phases aqueuses a l'aide d'alcools polyéthoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques » , Thèse Doctorat, Brésil, (2005).

- [24] CONIL. P, CLOZEL. B, « Méthodes physiques de séparation des constituants d'un sol contaminé : une première étape pour déterminer la spéciation des métaux. In Spéciation des métaux dans le sol », Edition Les cahiers des clubs CRIN, pp.41-55. (2000).
- [25] ANFOSSI .S, BILLIARD. E, BONNET M.H. F, « Méthodes Spectrométriques d'analyse Et de caractérisation », centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, (2008).
- [26] Dold .B, « Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting - implications for acid mine drainage and element mobility», University Genève, Genève, 229 pp. (1999).
- [27] 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).
- [28] DIYAB, C. «Influence des plantes (Pois et Tomate) et des amendements phosphates (solide ou soluble) sur la spéciation et la phytodisponibilité des métaux (Pb et Zn) dans un sol contaminé par les retombées atmosphériques d'une usine pyrométallurgique ». Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, p271. (2005).
- [29] O'NEILL, P. ALLOWAY, B.J. « Arsenic Heavy metals in soils », editor: Blackie Academic and Professional, p 105-121. London. (2005).
- [30] FLORES-RODRIGUEZ, J. « Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain : caractéristiques physico-chimiques ». Thèse doctorat, Université Paris XII-Val de Marne, p329. (2009).
- [31] RINEHART, T.L., SCHULZE, D.G., BRICKA, R.M., BAJT, S., BLATCHEY III, E.R. «Chromium leaching versus oxidation state for a contaminated solidified/stabilized soil ». Journal of Hazardous Materials. p 213-221. (2007).
- [32] TOUZE .S, CHARTIER. R, GABORIAU .H, « Etat de l'art sur les Barrières Perméables Réactives (BPR) ». Réalisations, expériences, critères décisionnels et perspectives. BRGM/RP-52973-FR, p131. (2004).
- [33] VAN BEILEN J. B, LI, Z, DUETZ. W. A, SMITS. T. H. ET WITHOLT. B, « Diversity of alkanet hydroxyls systems in the environment». Oil Gas Sci. Technol. Rev. (2003).
- [34] TOKALIOGLU .S, KARTAL .S, ELCI .L, « Determination of heavy metals and speciation in lake sediments by flame absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. Analytical Chemical ». Acte, pp 33-40, (2000)

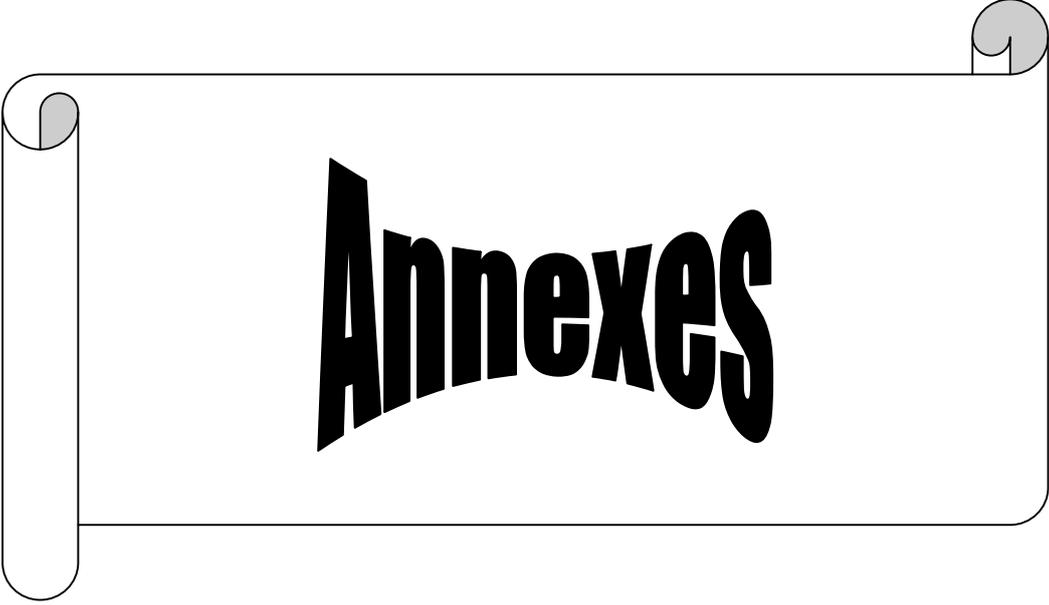
- [35] BOIVIN J.P. ET RICOUR J. « Sites et sols pollués – Outils juridiques, techniques et financiers de la remise en état des sites pollués », Editions Le Moniteur, Paris, p123, (2005).
- [36] SLOCIK J. M., WRIGHT D. W, « Biomimetic mineralization of noble metal nanoclusters. Biomacromolecule », journal of environmental management 74, pp125-139, (2003).
- [37] SAADA. A ET NOWAK .C, « Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures », Rapport intermédiaire. Rapport BRGM/RP-53739-FR, p45, (2005)
- [38] CLOIREC. P, « Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement ». Thèse doctorat, université de Lyon, (2001).
- [39] MENCH.M.J, MANCEAU. A, VANGRONVELD. J, CLIJSTERS, B, « Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne Zinc ». Agronomics, 20, p67, (2000)
- [40] CAMPY .M, « l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés ». Thèse de doctorat, Université de Metz, 326 p. (2000).
- [41] TRAINA S. J, LAPERCHE V. « Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments ». Proc. Natl. Acad. SCI. USA, vol. 96, p 33. (2009).
- [42] BOISSON .J, RUTTENS. A, MENCH .M, VANGRONVELD. J, « Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soil». Journal of hazardous materials, Part1. p 22. (2000).
- [43] AUBERTIN. M, BUSSIERE. B BERNIER. L, « Protection des travailleurs sur les chantiers de réhabilitation de sites pollués ». Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS); Paris, p 212 (2002).
- [44] JOSE MIGUEL .S. « Identification des paramètres hydrodynamiques du sol par modélisation inverse des flux d'infiltration : application aux échelles locale et hydrologique» thèse doctorat, université libre de Bruxelles, (2003).
- [45] OTMANE .B, « étude de la dépollution des sols par extraction sous Pression réduite. Application au traitement des COV», thèse de doctorat, l'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2009).
- [46] FREEMAN. H.M HARRIES. F,« Solidification/Stabilization of Organics and Inorganics. In: Hazardous waste remediation - Innovative treatment technologies», Pennsylvania (USA), p261 (2005)

- [47] MOYEUX. V, « Evaluation des procédés de stabilisation », la démarche française.
In : Actes du congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets ; Grenoble ; Société Alpine de Publications, p49. (2001).
- [48]CHRISTELLE .S, « Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumeux », Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, p23, (2000)
- [49] ZILE MARIE, D, RICHARD. B, « les ciments, les mortiers et les bétons«pratiques, réseau d'échanges d'idées et de méthodes pour des actions de développement, (2003).
- [50] SPENCE. R. D, GILLIAM. T. M, MRGANE, I.L, AND OSBORNE. S, « Stabilization/solidification of wastes containing volatile organic compounds in commercial cementitious waste forms» Philidephia: ASTM, p 61. (2000)
- [51]Agence Française de Normalisation. « Essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Normalisation Française. N° X31-211. Paris : AFNOR, p13, (2002).
- [52] CABANE. N, « Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques : contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation», Thèse de doctorat, Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès, (2004).
- [53] NFP 15-301, Liants Hydrauliques: Définition, Classification et Spécifications de Ciments, AFNOR, Paris, (1998).
- [54] SAUSSAYE .L « Traitement des sols aux liants hydrauliques : aspects Géotechniques et physico-chimiques des perturbations de la solidification ».Thèse de doctorat. Université de Caen. (2012).
- [55] XUAN .V.U, YANN. M, LAURENT .D, ERIC. B, « comportement du béton sous fort confinement : effet du rapport eau/ciment », université de Grenoble, France. (2007).
- [56] SPENCE, R. D. GILLIAM, T.M. MRGANE, I.L, AND OSBORNE, S. C. «Stabilization/solidification of wastes containing volatile organiccompounds in commercial cementitious waste forms ». Philidephia: ASTM, pp. 61-72. (1997).
- [57] ADASKA .W. S, TRESOUTHICK. S.W, WEST, P. B, « Solidification and stabilization of wastes using Portland cement». Skokie: Portland cements Association, 17 p, (2001).
- [58]TAYLOR, H.F.W. « Cement chemistry ». 2^{èm} édition. London: Academic Press, (2001).

- [59] DUCHAUFOR .P, « Introduction à la science du Sol », végétation, environnement. DUNOD, Paris, p367. (2001).
- [60] CARTLEDGE .F ET BUTLER.L.G. « Immobilizations Mechanisms in Solidification/Stabilization of Cd and Pb salts Using Portland Cement Fixing Agents», Environ. Sci. Technol73p. (2000).
- [61]MOLLAH.M.Y.A,HESST. R, TSAI, Y, « Anfrit and xps investigations of the effects of carbonization on the solidification/stabilization of cement based systems-Portland type with zinc».Grenoble; Société Alpine de Publications. 37p (2000).
- [62] VEMPATI, R. K, LIN, T.C., AND COCKE, D. L. «The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems ». Waste Management, vol. 15, n°2, pp. 137-148.(1999)
- [63] GOUGAR, M. L. D., SCHEETZ, B. E., AND ROY, D. M. « Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization a review ». Waste Management, vol. 16, n°4, pp. 295-303. (1996).
- [64] JOHNSON, C. A. AND KERSTEN, M. « Solubility of Zn (II) in association with calcium silicate hydrates in alkaline solutions». Environmental Science and Technology, vol. 33, n°13, pp. 2296-2298. (1999).
- [65] ZIEGLER, F., JOHNSON, C. A., AND GIÈRE, R. «Heavy metal binding mechanisms in cement- based waste materials: incorporation of zinc in calcium silicate hydrate (CHS) ». In:Waste Stabilization & Environment 99, Lyon: Société Alpine de Publication, pp. 36-40. (1999).
- [66] SCHEETZ, B. E ET JOHNSON, C. « Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion ».Rapport n°42. Lavoisier Tec&Doc, Paris, 440 p. (1998).
- [67] KOSSON, D.S; VAN DER SLOOT, H.A.; EIGHMY, T.T. «An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues». Journal of Hazardous Materials, N°47, PP43-75. (1996).
- [68] GARRABRANTS, A.C.; KOSSON, T.T. « Development and Application of FundamentalLeaching Property Protocols for Evaluating Inorganic Release from Wastes and Soils». Final Report, Rutgers,The State University of New Jersey, pp 345-345 (1997).

- [69]LEBOURG, A., STERCKEMAN, T., CIESIELSKI, H., PROIX, N. « Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol ». Journal of Hazardous Materials, pp201-215. (1996).
- [70] BISPO, A. « Contribution à l'élaboration d'une méthodologie pour évaluer les dangers et les risques liés aux matériaux solides contaminés. Thèse de doctorat. ENSAIA/INPL et IRH. 142 p. (1998).
- [71] DUVAL, R., HORNAIN, H. « la durabilité des bétons vis-à-vis des eaux agressives. In : durabilité des bétons ». J. Baron et J.P. Olivier (Eds). Paris : presse de l'Ecole Nationale des ponts et chaussées, pp, 351-394. (1992).
- [72]PLASSARD, F. « Influence de la complexation sur la rétention de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eaux pluviales. » Thèse doctorat .Université Claude Bernard Lyon I, 140 p. (2000).
- [73]ADENOT, F, « Durabilité du béton: caractérisation et modélisation des processus Physiques et chimiques de dégradation du ciment ». Thèse doctorat, Université d'Orléans, Orléans, (2003).
- [74] PESCATORE, C., SIMONSON, S. A ET MACHIELS, A.J. « Predictive modelling of long term leaching behaviours». Presented at waste Management 82, Tuscou, Arizona, March 8-11 (1998).
- [75] IMYRIAM .C, JEAN-FRANCOIS. B ET GUY, M. « Procédé optimisé de décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux : enlèvement et récupération des métaux (cd, pb, al, zn) avec recirculation des lixiviats traités ». Environ. crsng, .eng. sci. Vol. 4, (2005).
- [76] MEHU, J. ET PERRODIN, Y. « Etude comparative et critique des normes et procédures retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant de déchets solidifiés». Villeurbanne (Fr): RE.CO.R.D, 128 p, Rapport N° 91-302 (1998).
- [77] VAN DER SLOOT, H.A, HOEDE, D, BONOUVRIE, P. « Comparison of different regulatory leaching test procedures for waste materials and construction materials». Petten :Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN), 90 p, Rapport ECN-C-91-082 (2003).
- [78]CAROLINE GERVAIS, « Evaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, p 73-74. (1999).

- [79] MOUSSACEB. K, « optimisation du système de gestion de l'homogénéisation du cru et du processus technologique de fabrication du ciment dans le système carrière usine de fabrication, application aux cimenteries Algériennes, laboratoire de technologie des matériaux et de génie de procédés », Thèse Doctorat, université de Bejaia, (2007).
- [80] TARDAT-HENRY.M, PAUL-BEAUDRY.J « chimie des eaux », Edition le Griffon d'argile, P342. (1984).
- [81] VIOLAINE.M, « Modification de la composition de déchets métallifères, miniers et industriels, stabilisés par liant hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation » Thèse Doctorat, p 65, (2007).
- [82] G.H JEFFERY, J. BASSET, J. MENDHAM, R.C.DENNEY; « New edition Vogel's textbook of quantitative chemical analysis fifth edition» p213, (2000).
- [83] RODIER.J, LEGUBE.B, MERLET. N et COLL.R « L'analyse de l'eau 9^{ème} édition.
- [84] ROUESSAC, F. and ROUESAC, « A. Analyse chimique: Méthodes et techniques Instrumentales Modernes, 4^{ème} Edition, Dunod », P129 (1998).
- [85] FLOTTARD .F, Mehdi. M (Dossier technique – axe procédés).
- [86] AZIMI .S, « flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Île-de-France ». Thèse de Doctorat de L'école Nationale des Ponts et Chaussées; France; (2004).
- [87] FAERBER.J, « Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, IPCMS », Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, P345 (2004).
- [88] ROUESSAC.F, ROUESSAC.A, CRUCHE. D, «, Analyse chimique, Méthode et techniques instrumentales modernes », Edition DUNOD, (2004).
- [89] RODIER. J « Analyse de l'eau eaux naturelles eaux résiduaires eaux de mer », 7^{ème} Edition DUNOD. P 432 (1984).
- [90] KAMOUN.P, « Méthodes d'analyses », Edition Flammarion, P324 .(1993).
- [91] Sunday A. Leonard, Julia A. Stegemann, «Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings», Journal of Hazardous Materials, P231 (2010).
- [92] Grega E. Voglara, Domen Leštanb, «Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder», Journal of Hazardous Materials, Slovenia ,P332. (2010).
- [93] FARMER .V.C, «The infrared spectra of minerals », Mineralogical Society, Monograph 4. London .P 539.



Annexes

I.1.Historique :

L'exploration pétrolière en Algérie remonte au dernier quart du 19^{ème} siècle, avec les premières explorations dans le Nord, en 1877, dans la région d'Ain Zeft, près de Rélizane, dans l'Ouest de l'Algérie. En 1956, l'un des gisements les plus importants dans le monde fut découvert à Hassi Messaoud (850 km au Sud-Est d'Alger) avec une superficie de 2 500 km². La création de SONATRACH en 1963; affiliée à la Direction Régionale de Bejaïa (DRGB), constitue le moteur du développement des richesses du sous-sol algérien.

La Région Transport Centre (RTC) est la première unité opérationnelle chargée du transport du pétrole brute et du condensat, sa création est étroitement liée à la mise en service en 1959 du premier oléoduc (OB1-24''/22'') en Algérie, reliant Haoud El Hamra (Hassi Messaoud) au Terminal Marin de Bejaïa (TMB) (figure.1), d'une longueur de 668 km, ainsi assurer la livraison de ses produits ; pétrole brut et condensat, destinés à l'exportation via le port de Bejaïa.

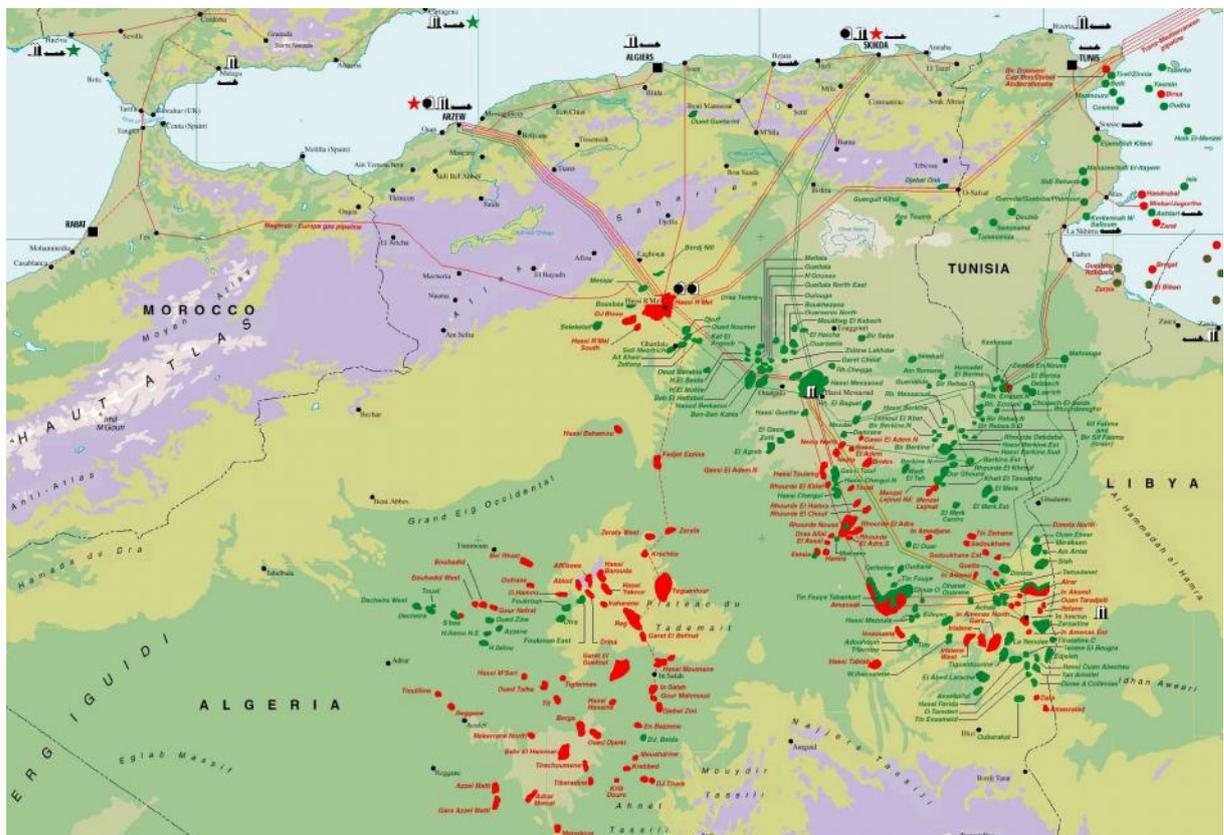


Figure 1. Carte du réseau transport par canalisation

(● Gisement de Gaz, ● Gisement d'Huile) [3].

I.2. Description du Terminal Marin de Bejaia (TMB) :

L'oléoduc OB1-24''/22'' est équipé de trois stations de pompage principales ; SP1 Bis (Djemââ), SP2-Biskra, SP3- M'sila. La RTC dispose de 16 bacs de stockages d'une capacité de 64 400 m³, répartis comme suit : 12 bacs au terminal nord et 8 bacs au terminal sud. Le Terminal Marin de Bejaia (TMB) se divise en deux parcs:

Le Terminal Marin Nord (TM/Nord) :

D'une surface globale de 360 510 m², il est composé de :

- 12 bacs à toit flottant, d'une capacité de 35000 m³, d'un volume utile de 27000 m³, la hauteur et le diamètre sont respectivement de 14,4 m 56 m.
- Un bac de purge (4Y1) à toit fixe de 2900 m³ pour récupérer les purges des collecteurs et du manifold et recevoir le produit à l'entrée de la ligne lors d'une surpression (décharge des soupapes).
- Un manifold : c'est un jeu de vannes, de canalisations et d'instrumentation (indicateurs de sens d'écoulement du liquide, indicateurs de pression d'aspiration et de refoulement, filtres...). Il permet de :
 - ✓ Envoyer le liquide arrivant par la ligne vers un réservoir choisi ;
 - ✓ Vidanger un bac ou plusieurs vers le poste de chargement ;
 - ✓ Transvaser le brut d'un bac à un autre.

Le manifold Nord comprend des vannes réparties comme suit :

- ✓ 08 vannes manuelles de transfert du collecteur (KA, KB, KD, KE, KF, KM, KN) ;
- ✓ 06 vannes de ligne (LA, LB, LC, LD, LE, LF), chacune est reliée à deux réservoir ;
- ✓ 06 vannes pour chaque pompe de remplissage.

Chaque bac est doté d'une vanne motorisée appelée vanne pied de bac.

Le Terminal Marin Sud (TM/Sud) :

Occupant une superficie de 132 925 m², il est composé de :

- 04 bacs de stockage à toit flottant, d'une capacité de 50 000 m³, d'un volume utile de stockage de 41 000 m³ chacun, d'une hauteur et d'un diamètre respectivement de 14,65 m et 56 m.

- Le manifold sud assure les mêmes manœuvres que celui du nord. Il possède les vannes suivantes :
 - ✓ 04 vannes de lignes (L13, L14, L20, L21), reliées à chaque réservoir ;
 - ✓ 04 vannes pour chaque pompe de remplissage.
- Une pomperie de 03 unités de différent débit :
 - ✓ Deux pompes (Y, Z) à grands débit ($3500\text{m}^3/\text{h}$) de marque GUINARD, de tension de démarrage de 5500 V et d'une puissance de 633 kW tournant à une vitesse de 985 tr/mn ;
 - ✓ Une pompe (W) à moyen débit ($1280\text{ m}^3/\text{h}$).

La gare de racleur :

Le racleur est un outil introduit dans la canalisation dont le but est de nettoyer de toutes impuretés, lesquelles sont récupérées dans le bac de purge 4Y1.

La gare de racleur est la destination finale du racleur, on en trouve aussi deux vannes manuelles de transfert du produit, soit vers le dépôt nord à travers la vanne L2 soit le sud à travers la vanne L4. La gare de racleur possède un système de sécurité constitué de trois soupapes de décharge S1, S2, S3 tarées respectivement à 14 kg/cm^2 , 27kg/cm^2 , 83 kg/cm^2 .

I.3.Système de drainage :

Les fluides sont supprimés de la station de pompage et des unités de comptage à travers le système de drainage de l'installation d'exportation, ces systèmes récupèrent les huiles et les eaux à travers des fossés fermés et des fossés ouverts. Des pompes sont prévues pour recycler les fluides récupérés vers le circuit du procédé.

- Le système de drainage fermé comprend les équipements suivants :
 - ✓ Bac de drainage ABJ-21401 ;
 - ✓ Pompes du bac de drainage PBA-21410/ PBA-21411.

Le système de drainage fermé est destiné pour la récupération manuelle des huiles provenant des équipements et des tuyauteries d'exportation. L'huile est évacuée par gravité vers le bac de drainage.

- Le système de drainage ouvert comprend les équipements suivant :
 - ✓ Puisard des eaux huileuses ;
 - ✓ Pompes du puisard des eaux huileuses PBA-21412 / PBA-21413 ;

- ✓ Séparateur des eaux huileuses SBH-21401.

Ce système est destiné pour la récupération des eaux huileuses à partir de la zone de la chambre des pompes de la station de pompage, des unités de compagne et d'étalonnage.

I.4. Les eaux de purge (de production pétrolière):

Ces eaux huileuses stockées dans les bacs de stockage des hydrocarbures sont des eaux qui peuvent contenir:

1. Des particules en suspension (TSS) :
 - Minérales : argiles, silice, différents précipités minéraux de calcium, de sulfate et de fer notamment, résidus de corrosion bactérienne comme le FeS, etc;
 - Organiques : émulsions résiduelles, bactéries, asphaltènes, etc.
2. Des sels dissous (TDS) de différentes natures ;
3. Des métaux lourds et radioactifs ;
4. Des produits organiques dissous :
 - Des hydrocarbures et notamment : HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène), phénols et naphthalènes,
 - Des additifs liés au management des puits, à la production (forage, complétion, fracturation, traitement de puits), au conditionnement de l'eau d'injection et à la séparation,
 - Des additifs pour l'EOR : alcalins, tensioactifs, polymères, bactéries (MEOR), etc.
5. Des bactéries et des résidus de l'activité bactérienne (biofilm, FeS, etc.) ;
6. Des gaz dissous (CO₂, O₂, H₂S, etc.).

Les eaux de production pétrolière ont longtemps été considérées comme un sous produit gênant. Après un traitement plus au moins poussé en fonction de leur destination, elles sont rejetées dans l'environnement, ce qui pousse à y réfléchir.

Les préoccupations liées au changement climatique, et à la nécessité à économiser les ressources en eau, aux volumes à traiter et qui sont en constante augmentation et à la sévèrisation et l'extension des normes environnementales. Des programmes ambitieux de gestion des eaux de production ont été mis en place au sein de toutes les compagnies dans le but de faire un bon usage (Tableau I.1).

Tableau 1. Usages possibles selon les options de gestion.

Option		Techniques/usages possibles
Réduction de volumes		Réduire l'eau arrivant aux puits, séparation au fond du puits, séparation en sub-surface.
Recyclage		Réinjection pour les besoins de la production
Réutilisation	Sur site	Forage, complétion, nettoyage, refroidissement, fracturation, domestique.
	Hors site	Agriculture, loisirs, potable, etc.
Réinjection dans le sous-sol		Stockage, recharge des nappes
Rejet		Océan, rivières, évaporation

ANALYSE GRNULOMETRIQUE

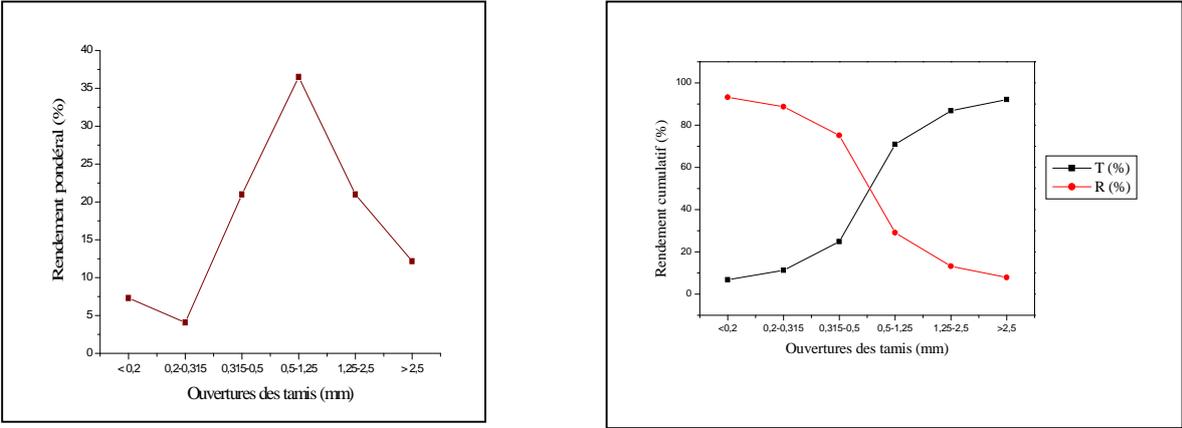
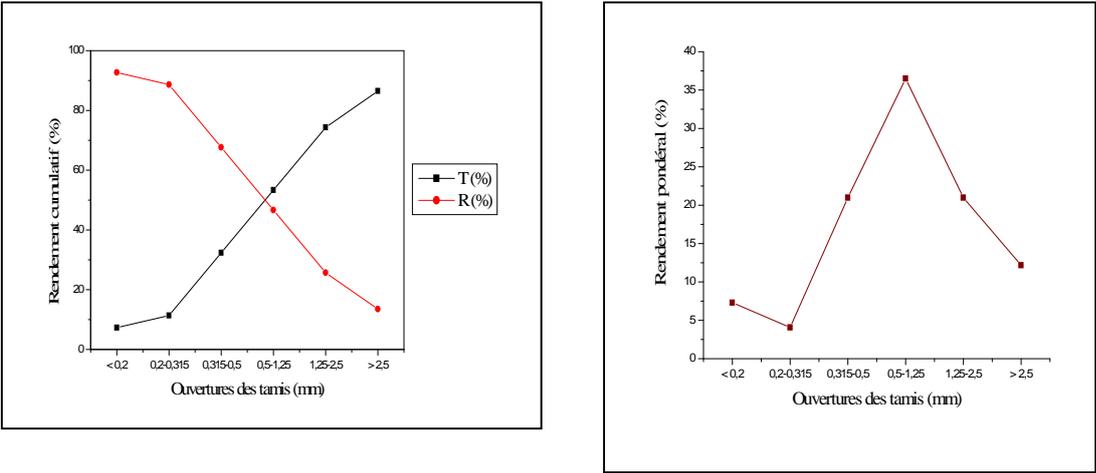


Figure 1. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₂



2. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₃.

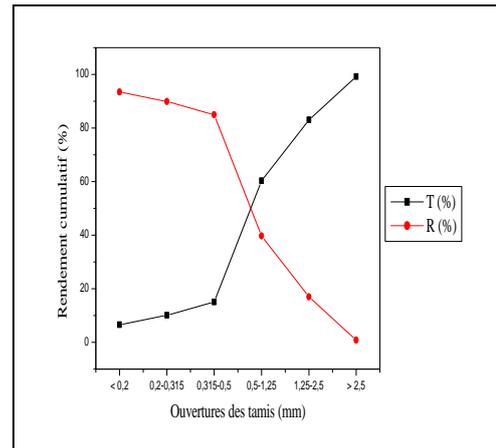
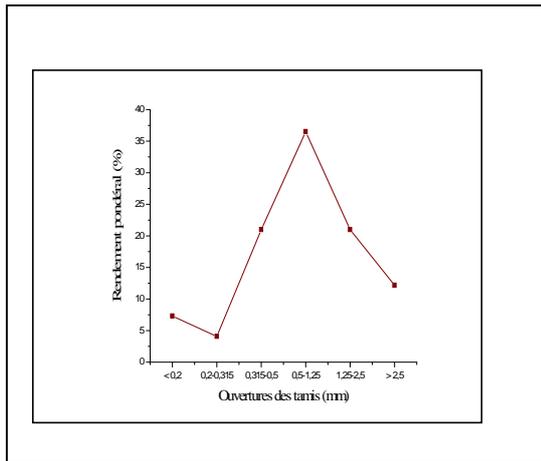


Figure 3. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₄

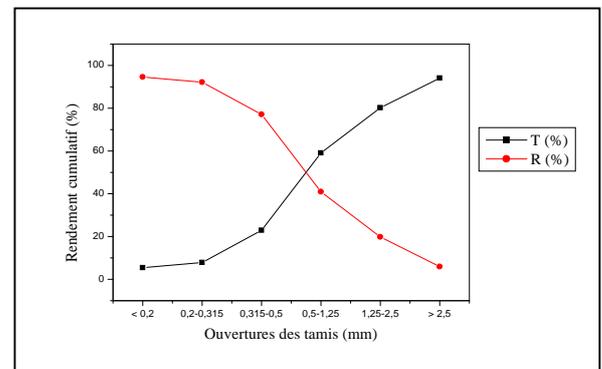
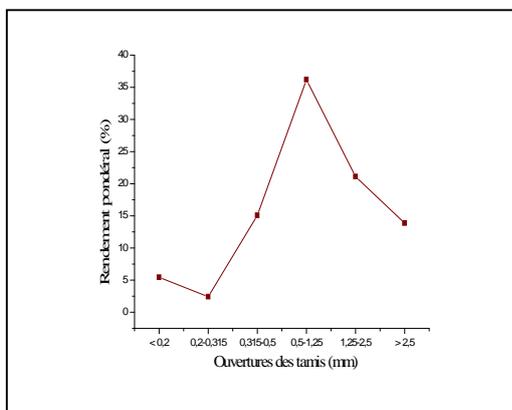


Figure 4. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₅

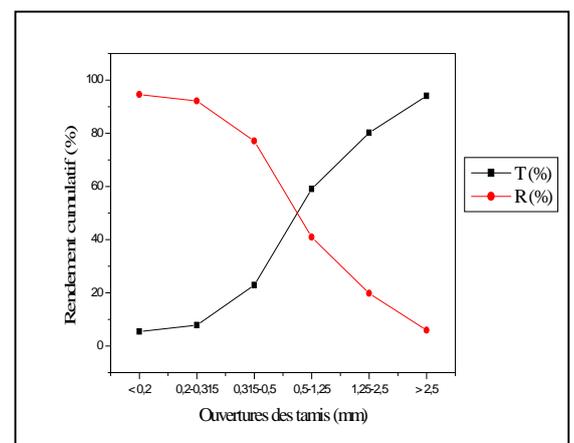
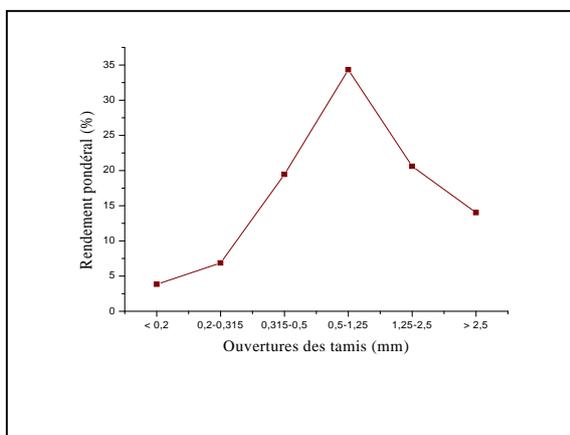


Figure 5. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₆

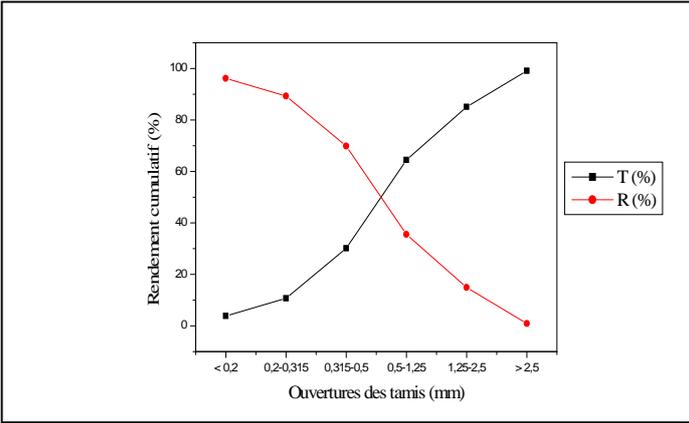
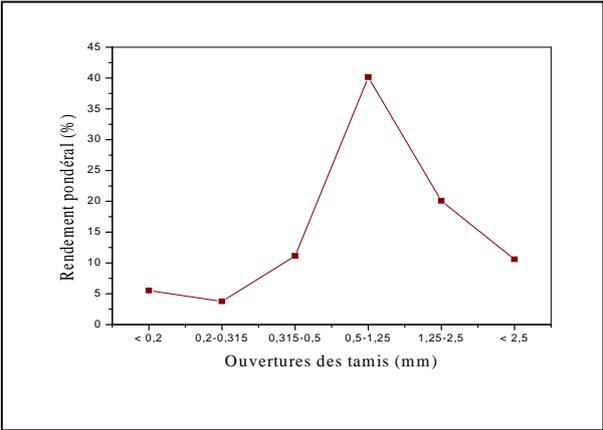


Figure 6. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₇

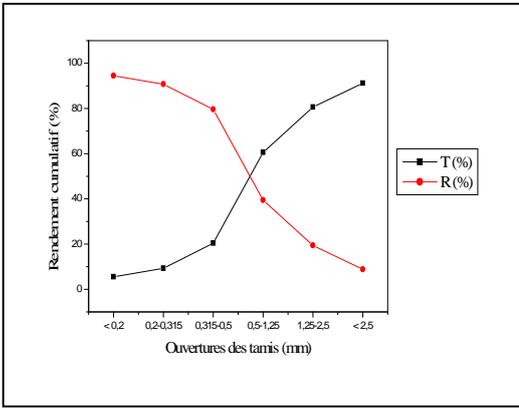
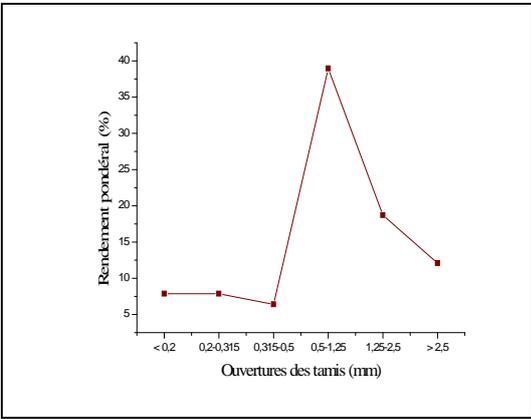


Figure 7. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₈

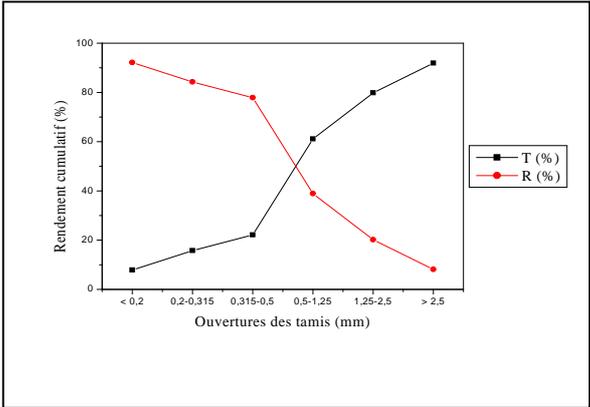
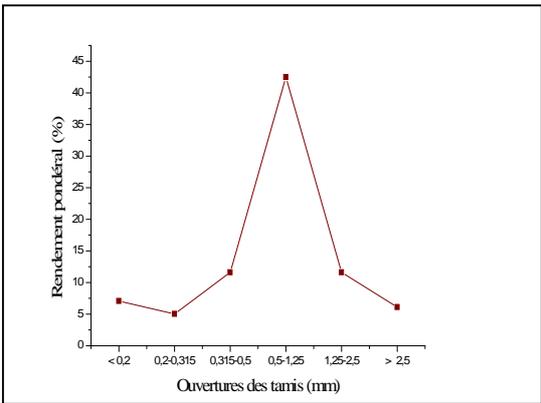


Figure 8. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₉

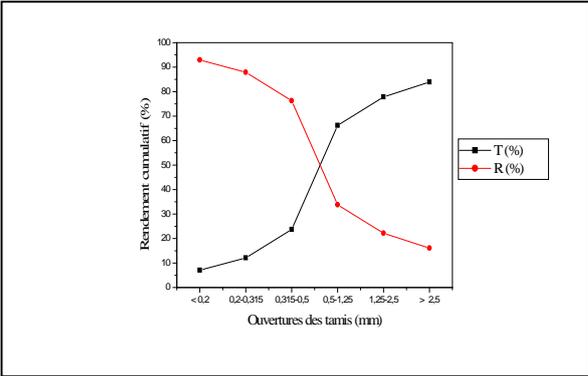
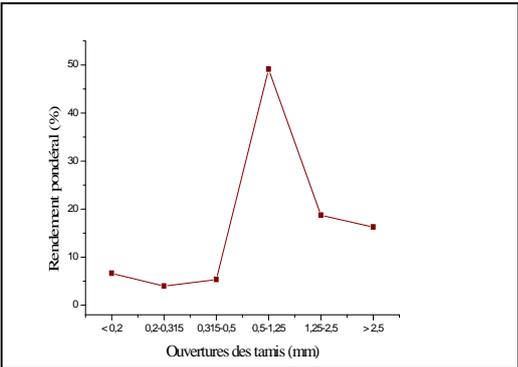


Figure 9. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₀

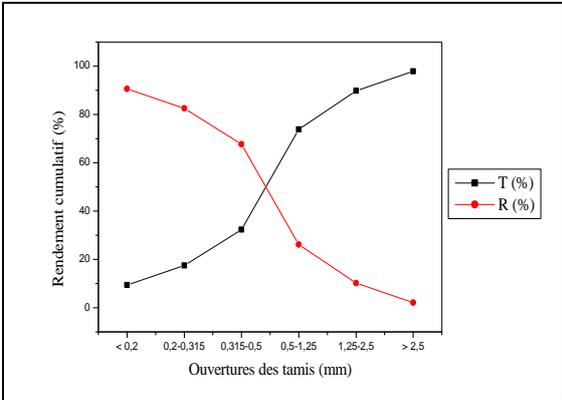
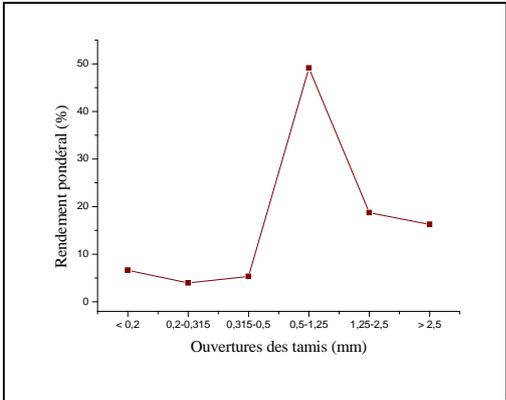


Figure 10. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₁

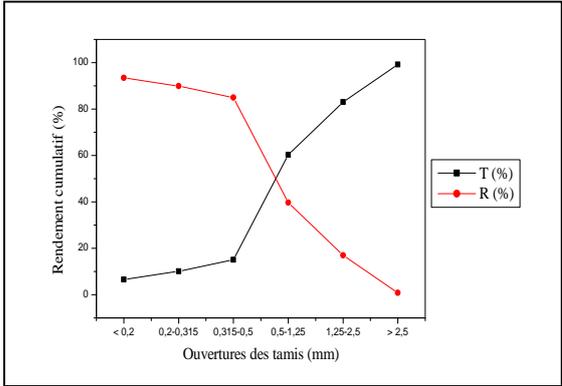
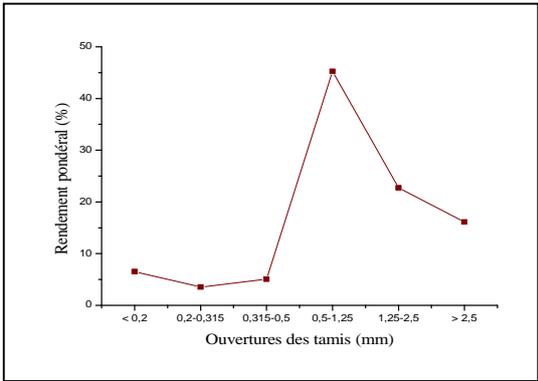


Figure 11. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₂

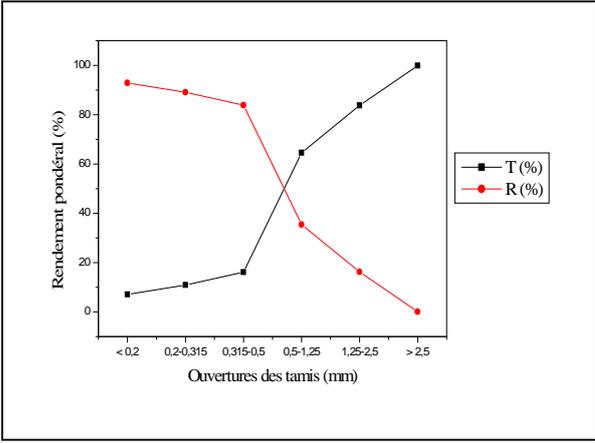
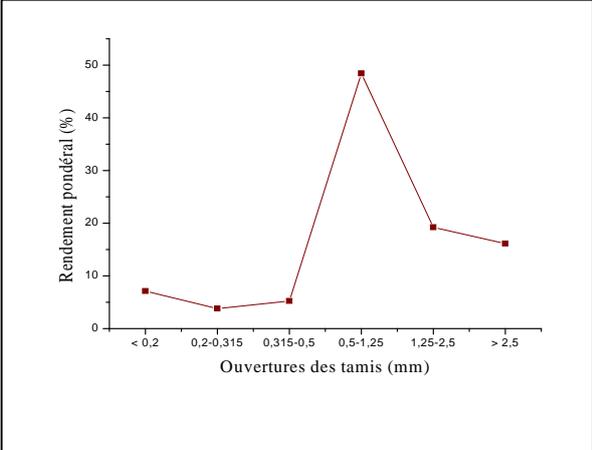


Figure 12. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₃

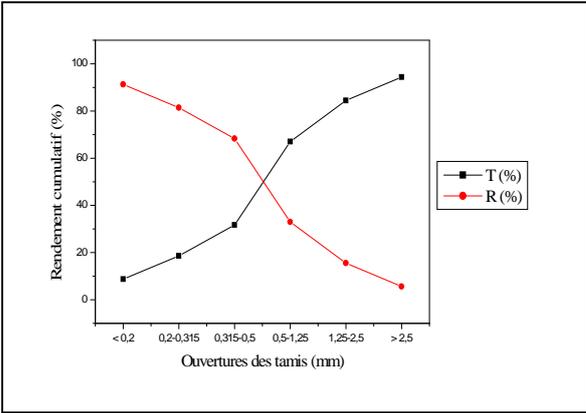
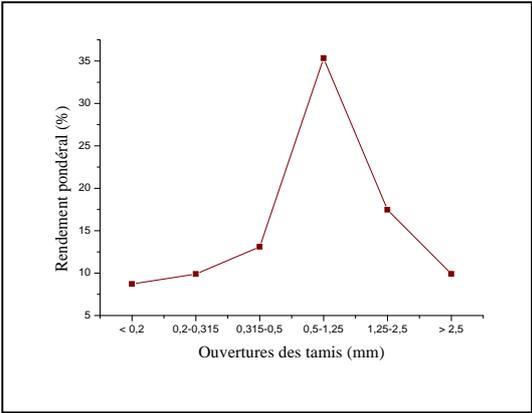


Figure 13. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₄

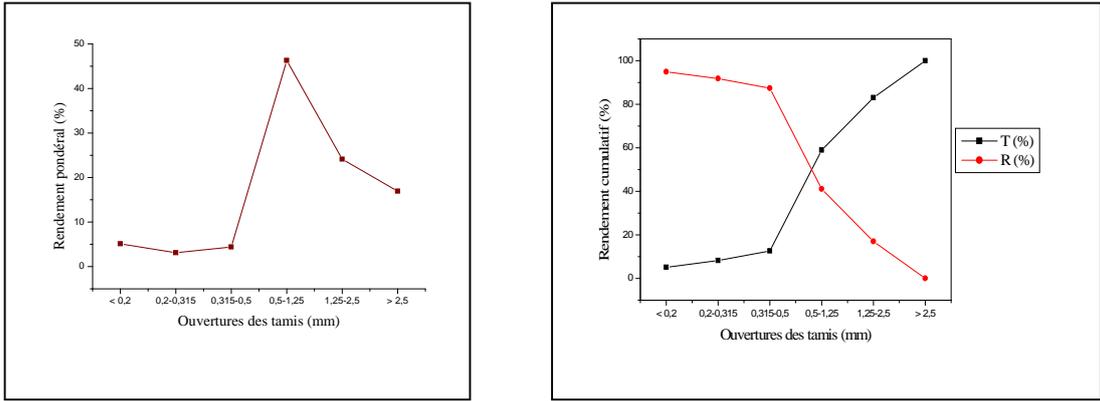


Figure 14. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₅

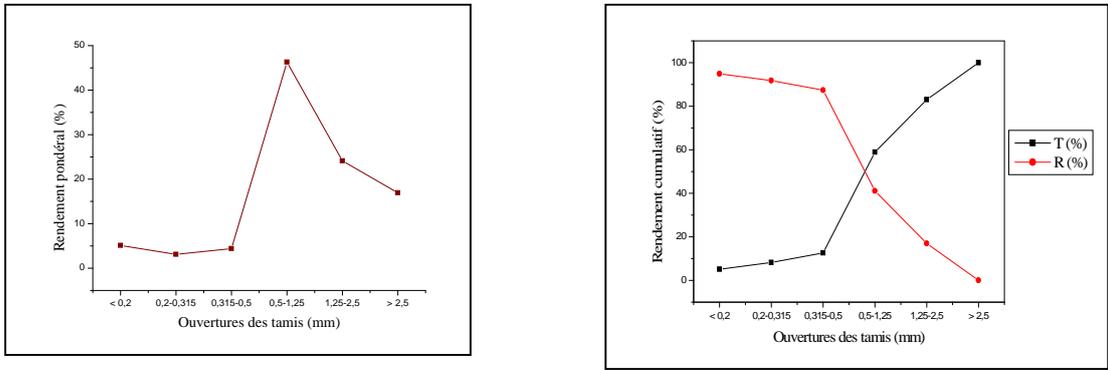


Figure 15. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₆

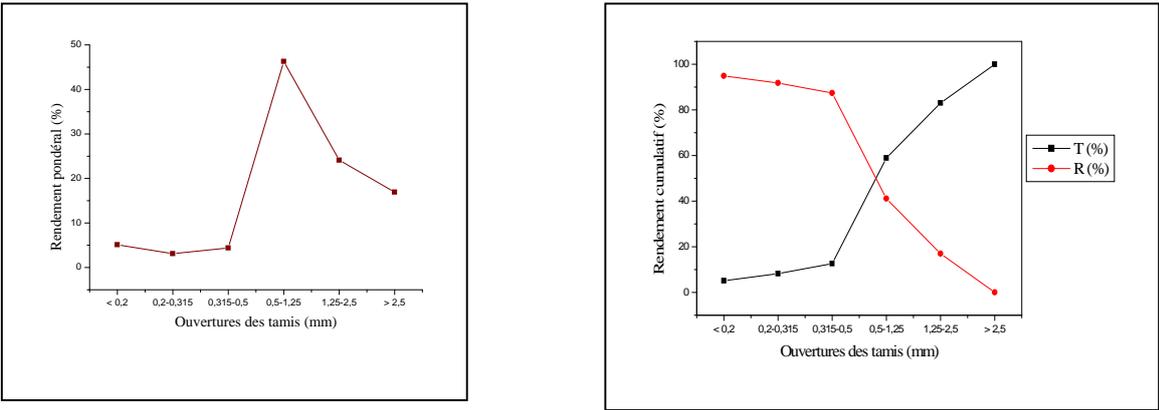


Figure 16. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₇

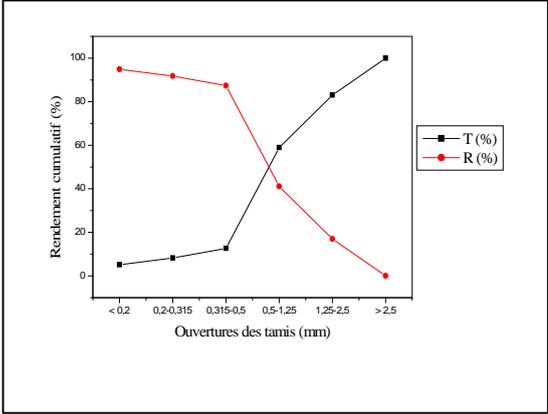
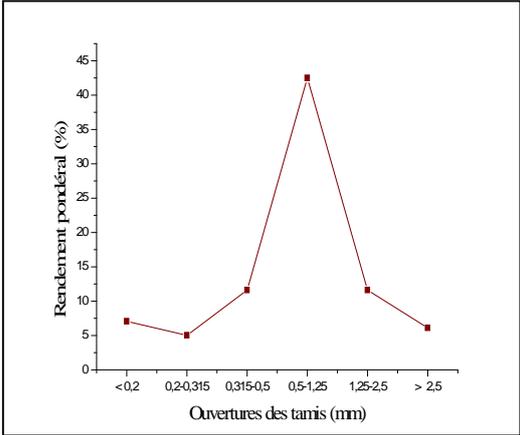


Figure 17. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₈

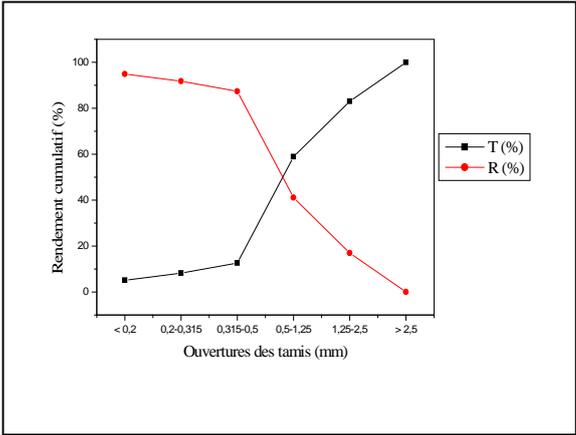
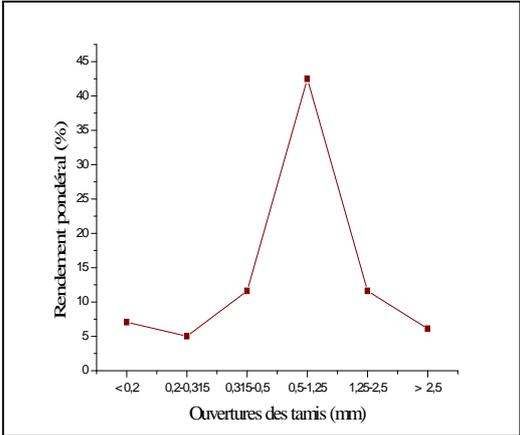


Figure 18. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₁₉

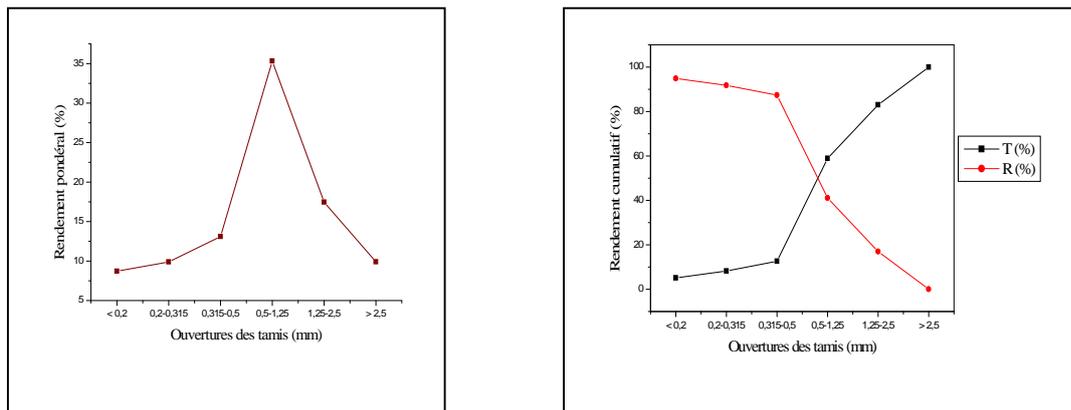


Figure 19. Variation du rendement pondéral et évaluation des refus et tamisât en fonction des ouvertures des tamis (mm) de C₂₀

Tableau 1. Présente les poids pondéral des échantillons de sol situ être 0,5 et 1,25mm.

Désignation	Classe granulométrique plus pondérale		Cl.Gr. <0,2 mm	Cl.Gr. >2,5 mm
	Classe	Représente en poids (%)		
C ₁	0,5–1,25mm	46,05%	6,79%	5,29%
C ₂	0,5–1,25mm	36,49%	7,29%	12,16%
C ₃	0,5–1,25mm	36,17%	5,42	13,08
C ₄	0,5–1,25mm	34,32%	3,83	14,08
C ₅	0,5–1,25mm	46,05%	6,79	5,29
C ₆	0,5–1,25mm	38,95%	7,86	12,09
C ₇	0,5–1,25mm	42,49%	1,06	6,10
C ₈	0,5–1,25mm	49,11%	6,62	16,24
C ₉	0,5–1,25mm	41,43%	5,76	16,25
C ₁₀	0,5–1,25mm	46,26	8,22	16,76
C ₁₁	0,5–1,25mm	41,58	9,41	8,07
C ₁₂	0,5–1,25mm	45,25	6,53	16,13
C ₁₃	0,5–1,25mm	38,34	7,44	19,78
C ₁₄	0,5–1,25mm	41,80	6,15	18,11
C ₁₅	0,5–1,25mm	48,40	7,12	16,13
C ₁₆	0,5–1,25mm	35,31	8,61	9,89
C ₁₇	0,5–1,25mm	41,80	6,15	18,11
C ₁₈	0,5–1,25mm	46,46	4,92	17,20
C ₁₉	0,5–1,25mm	49,29	5,11	16,92
C ₂₀	0,5–1,25mm	53,23	3,36	15,08

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

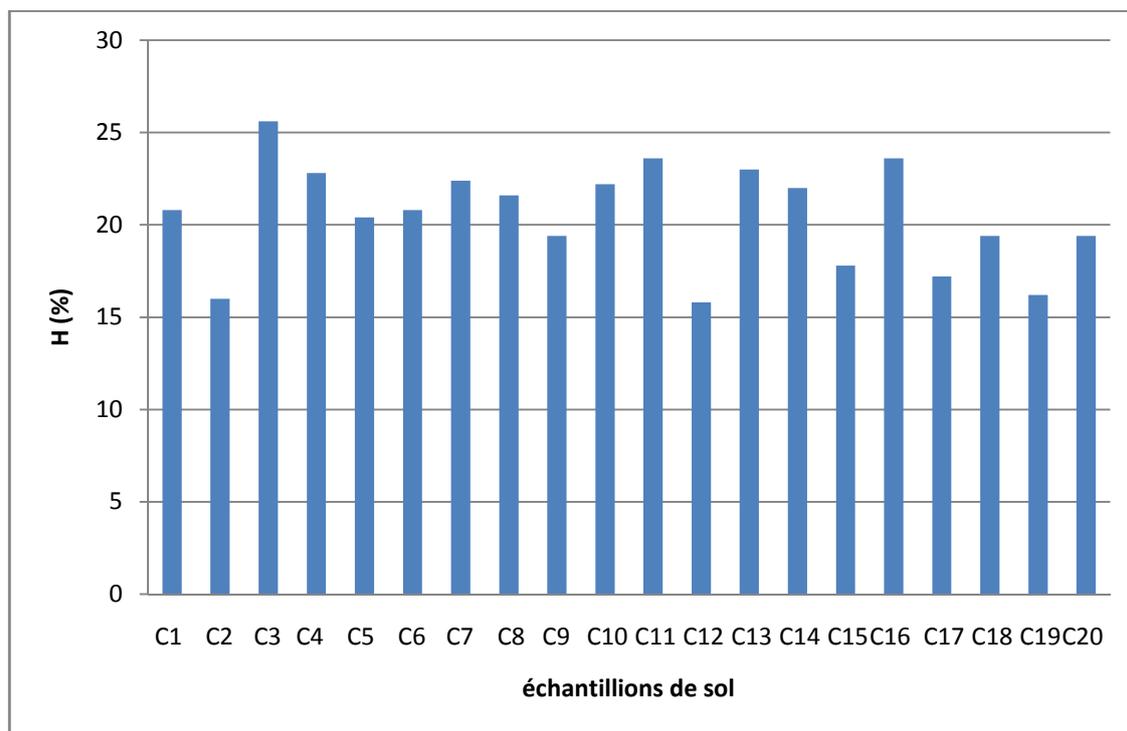


Figure 1. Taux d'humidité (H) des différents échantillons du sol.

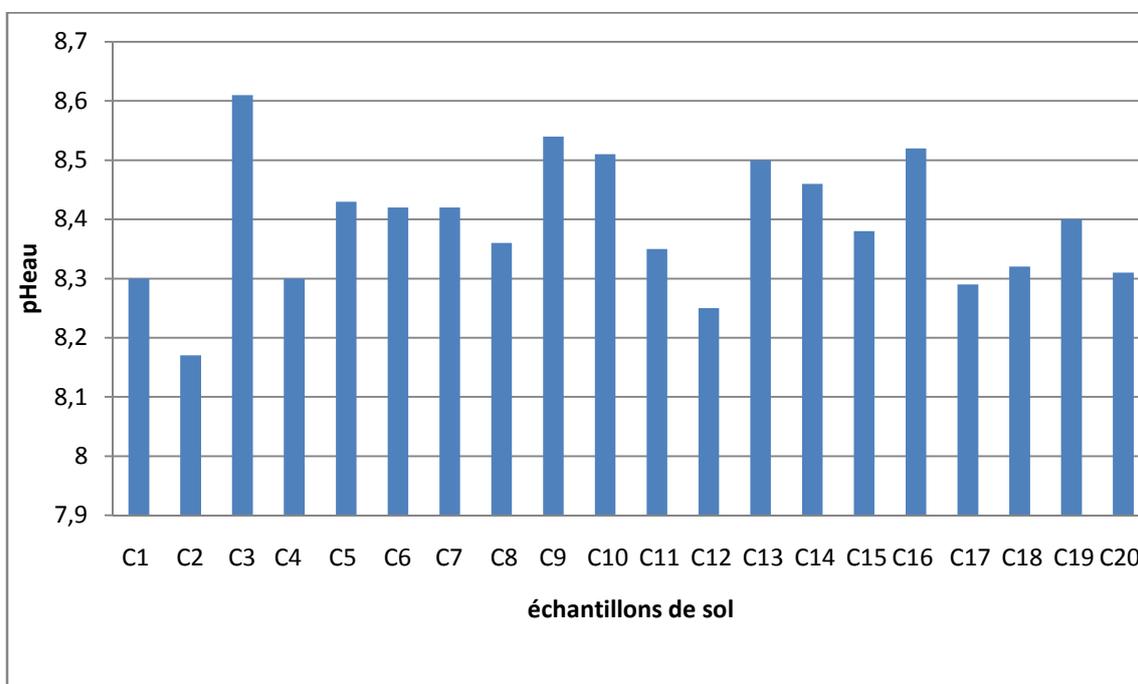


Figure 2. PH eau des différents échantillons du sol.

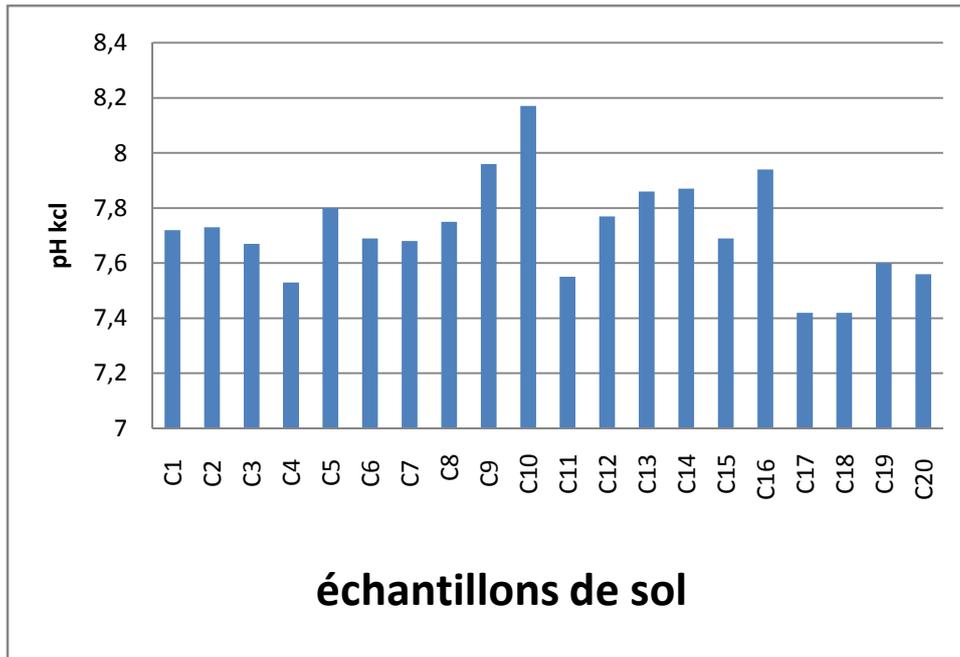


Figure 3. pH κCl des différents échantillons du sol.

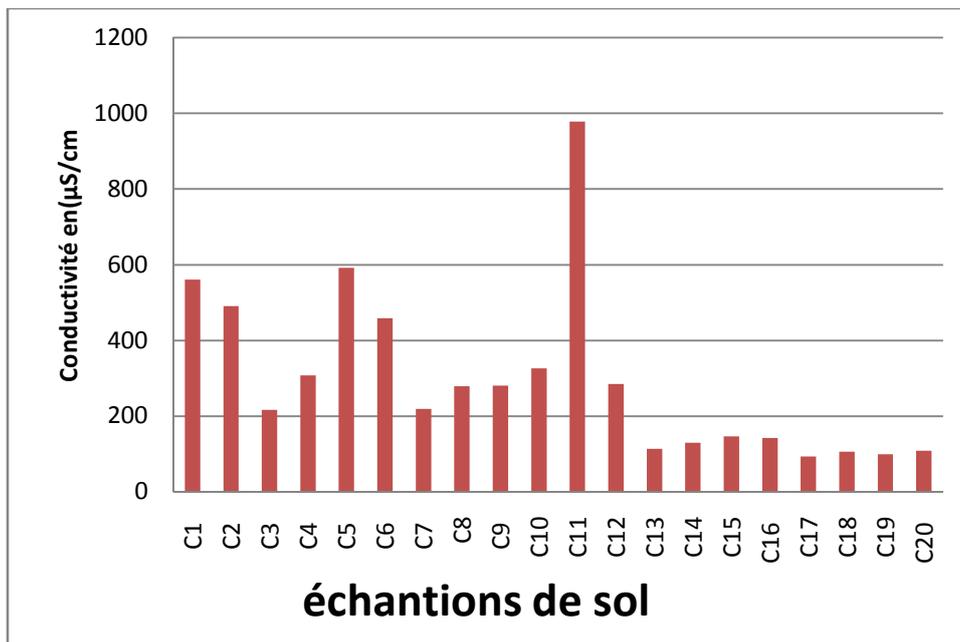


Figure 4. La conductivité des différents échantillons du sol.

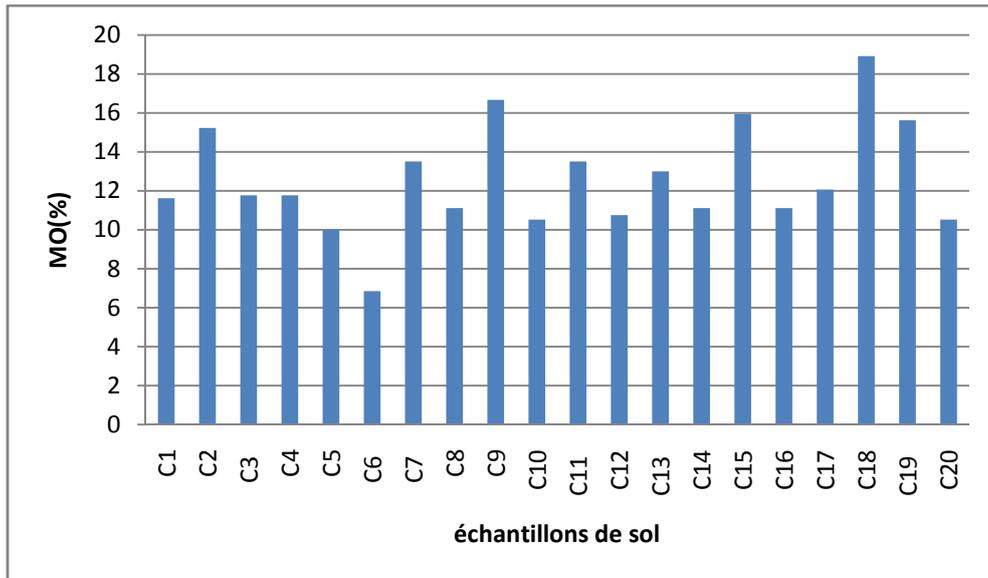


Figure 5. Les teneurs de matière organique des échantillons de sol

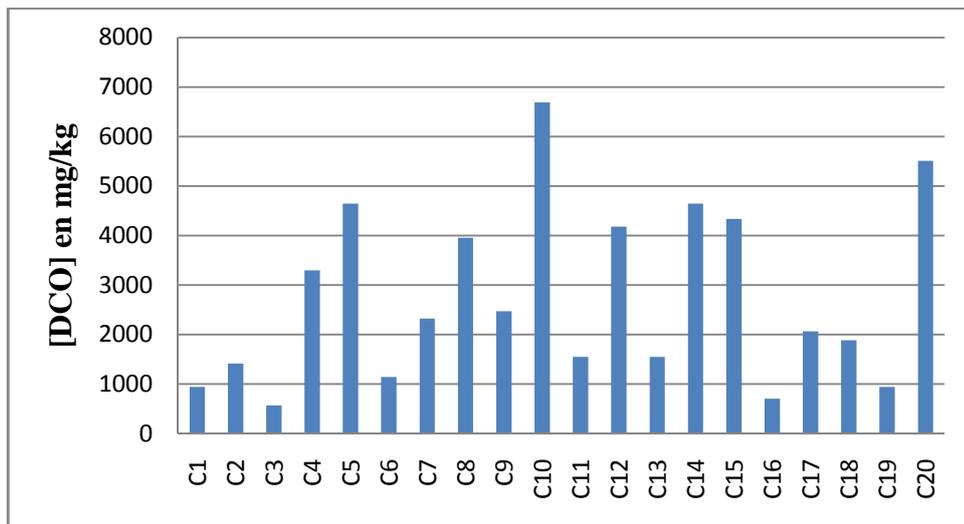


Figure 6. Les teneurs de la DCO dans les échantillons de sol.

CARACTERISATIONS MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

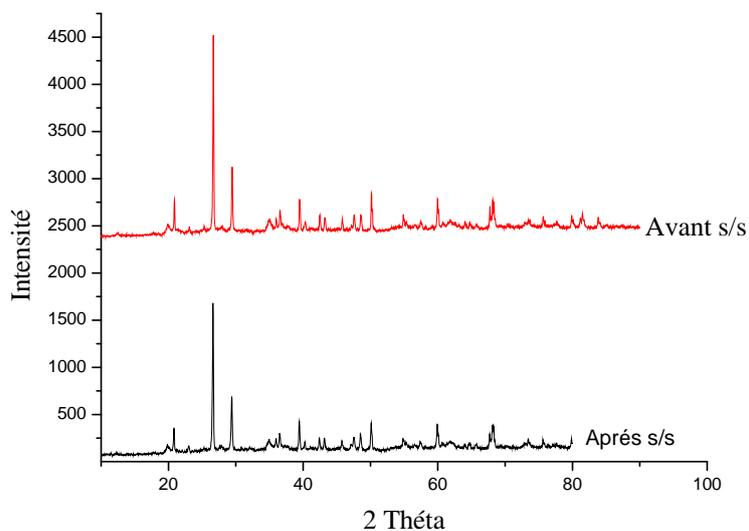


Figure 1. Diffractogramme avant et après le procédé de stabilisation /solidification des échantillons C₂, C₃, C₇, C₁₀, C₁₂, C₁₇, C₂₀.

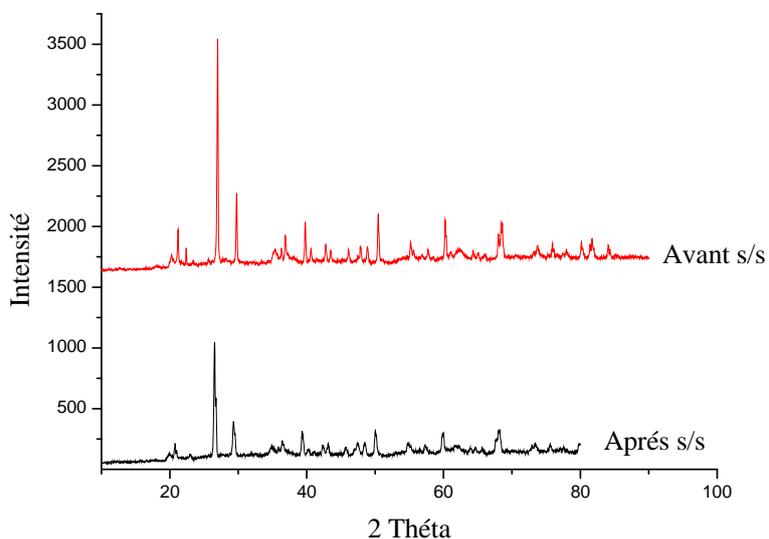


Figure 2. Diffractogramme avant et après le procédé de stabilisation /solidification des échantillons C₄, C₅, C₉, C₁₁

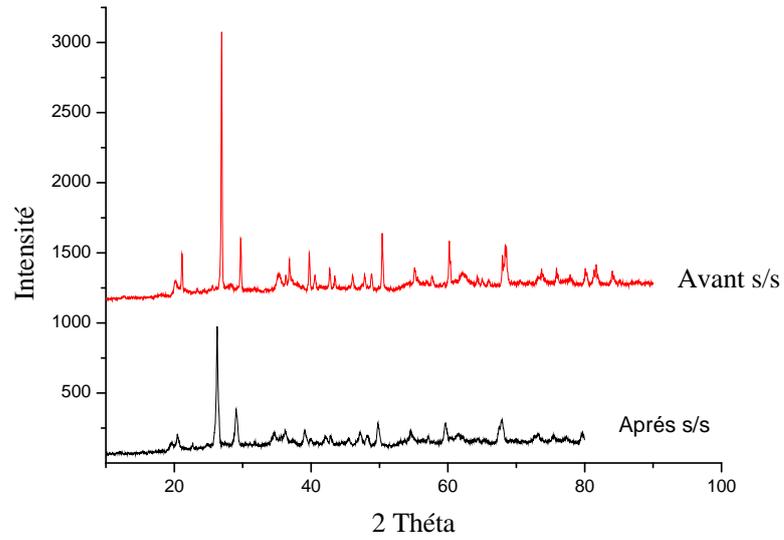


Figure 3. Diffractogramme avant et après le procédé de stabilisation /solidification des échantillons C₆, C₁₃, C₁₄, C₁₉.

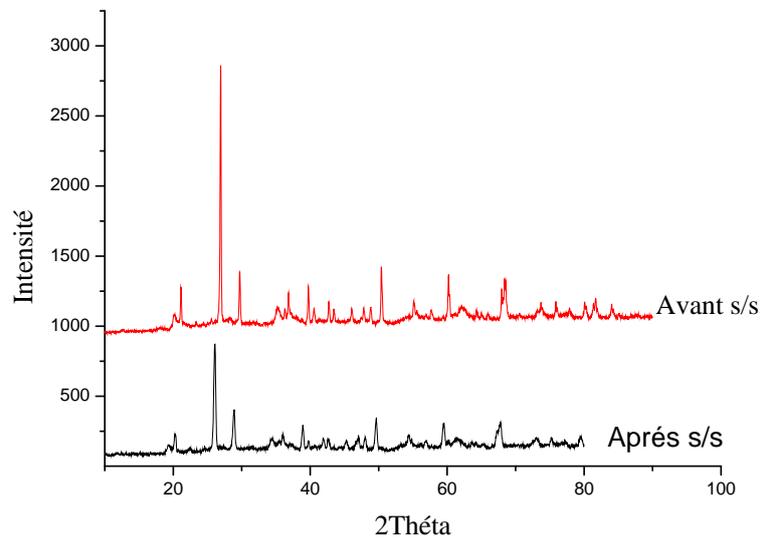


Figure 4. Diffractogramme avant et après le procédé de stabilisation /solidification des échantillons C₈, C₁₆, C₁₅, C₁₈.

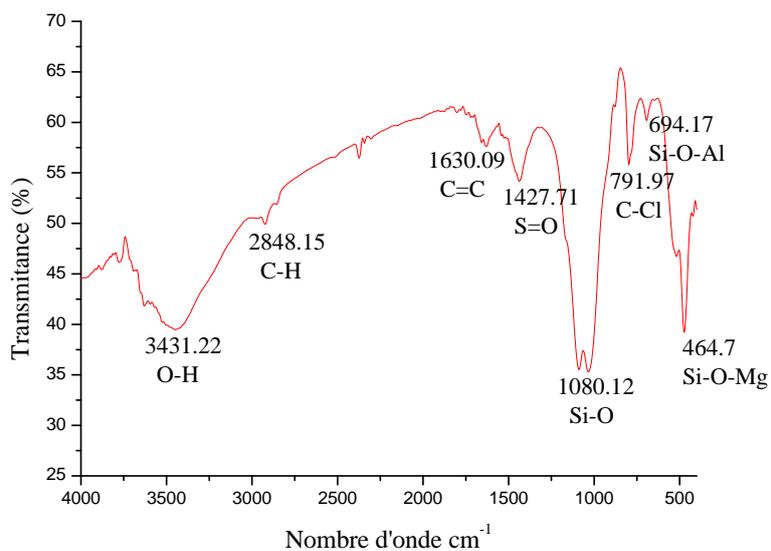
SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

Figure 1. Spectre des bandes identifiées par IR des échantillons du sol; C₁₁ et C₁₈.

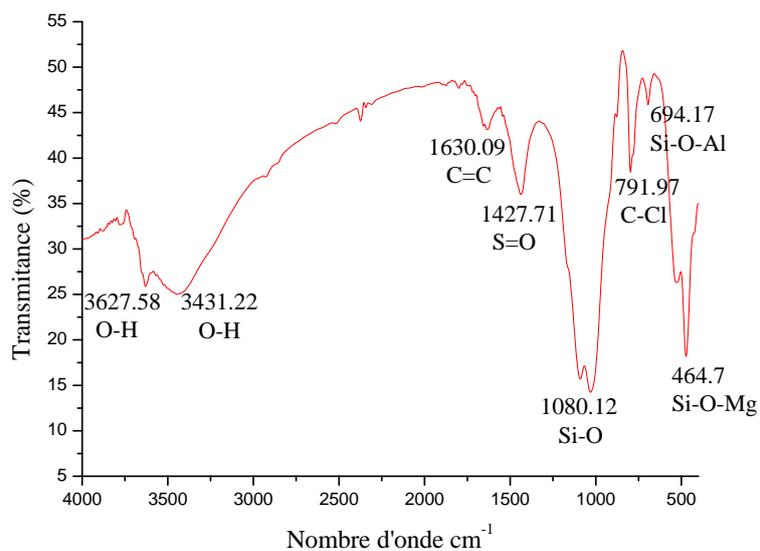


Figure 2. Spectre des bandes identifiées par IR des échantillons du sol ; C₁, C₃, C₅, C₁₄, C₁₇, C₁₉.

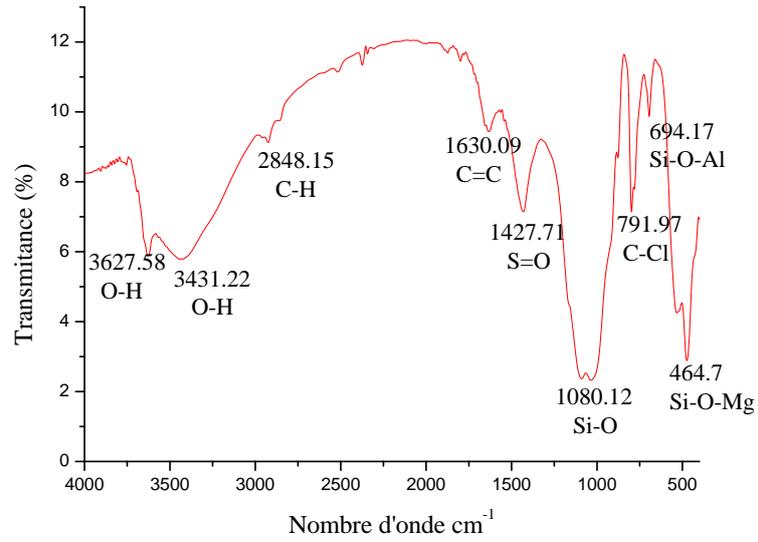


Figure 3. Spectre des bandes identifiées par IR des échantillons du sol ; C₂, C₄, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₅, C₁₆, C₂₀.

NORME DES METAUX LOURDS ET LES PARAMETRE PHYSIQUE

Tableau 1. Différentes normes et références françaises de teneurs totales en métaux lourds dans les sols exprimées en mg/Kg /MS. [8]

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Seuil d'anormalité	2	30	150	100	50	100	300	270
Seuil d'investigation	4	60	300	200	100	200	600	
Seuil de traitement	10	150	750	500	250	500	1500	
Seuil d'urgence	20	300	1500	1000	500	1000	3000	3000
Norme AFNOR NF U44-041(1985)	2		150	100	50	100	300	10
Article 11 de l'arrêté du 8/1/1998	2		150	100	50	100	300	

Tableau 2. Les paramètre limite réglementation française dans les sols agricoles (D' après la comité technique de qualité de sol, TC .190)

Paramètres	Normes
pH	5 ,5 à 8,5
DCO	5000 mg/kg
Les sulfates	1250mg/kg.
Les chlorures	15000mg/kg.
F disponible	200 mg/kg

COURBES D'ETALONNAGES

Les différentes techniques utilisées (SAA et UV) pour l'analyse des différentes espèces étudiées se basent sur les données expérimentales présentées dans les tableaux 1, 2, et 3, elles sont illustrées dans les figures 1, 2, et 3.

Tableau 1. Données expérimentales de la courbe d'étalonnage du Plomb

Absorbance	0.1095	0.1371	0,1761	0,2981	0.4711	0,5685	0,7437
Concentration	0,05	0.5	1	4	8	10	14

Tableau 2. Données expérimentales de la courbe d'étalonnage du Nickel

Absorbance	0.0627	0.0932	0.2383	0.2678	0.3334	0.4053	0.5013
Concentration	0.1	1	4	5	6	8	10

Tableau 3. Données expérimentales de la courbe d'étalonnage des sulfates

Absorbance =560 nm	0.024	0,054	0,122	0,145
Concentration (ppm)	9	16	27	30

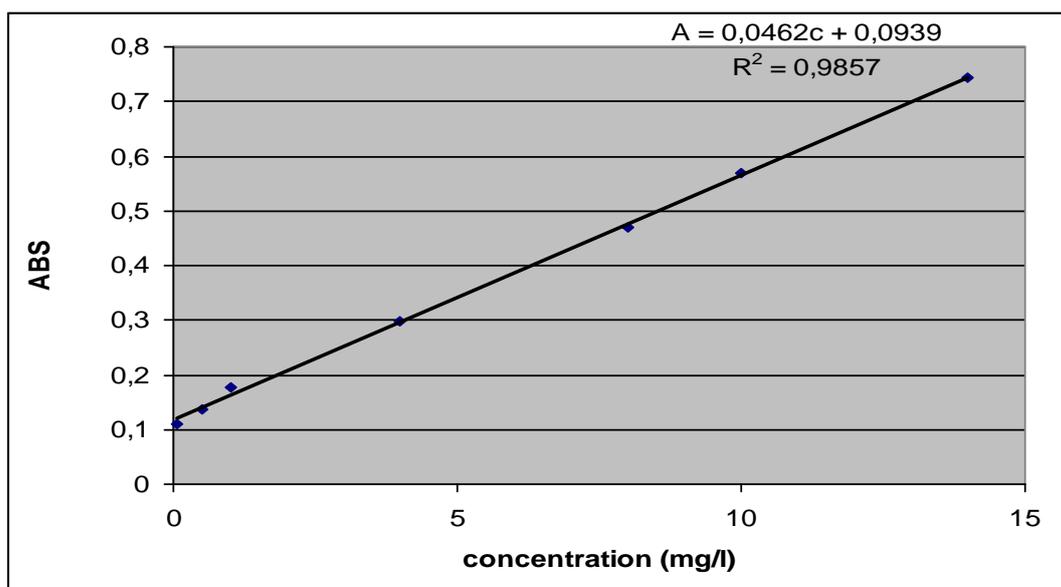


Figure 1. La courbe d'étalonnage du plomb

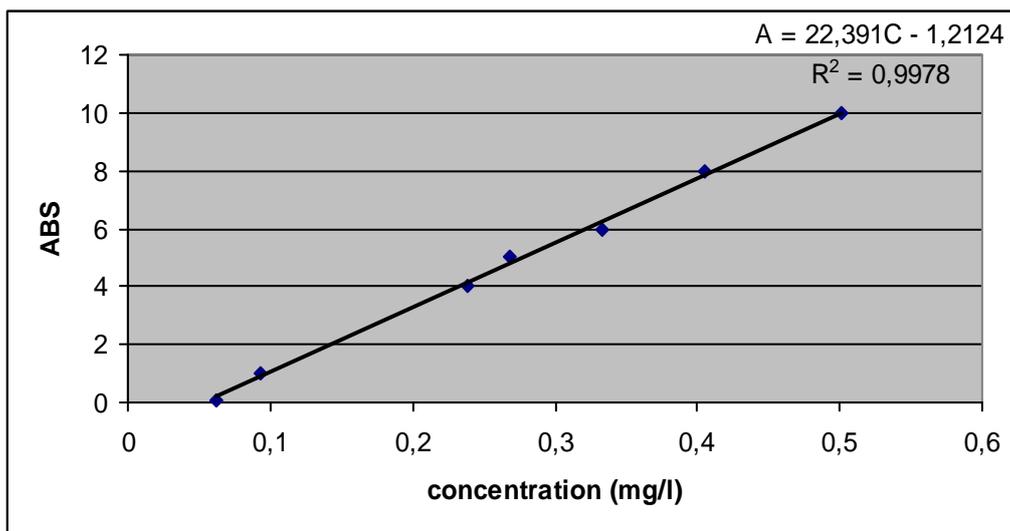


Figure 2. La courbe d'étalonnage du Nickel.

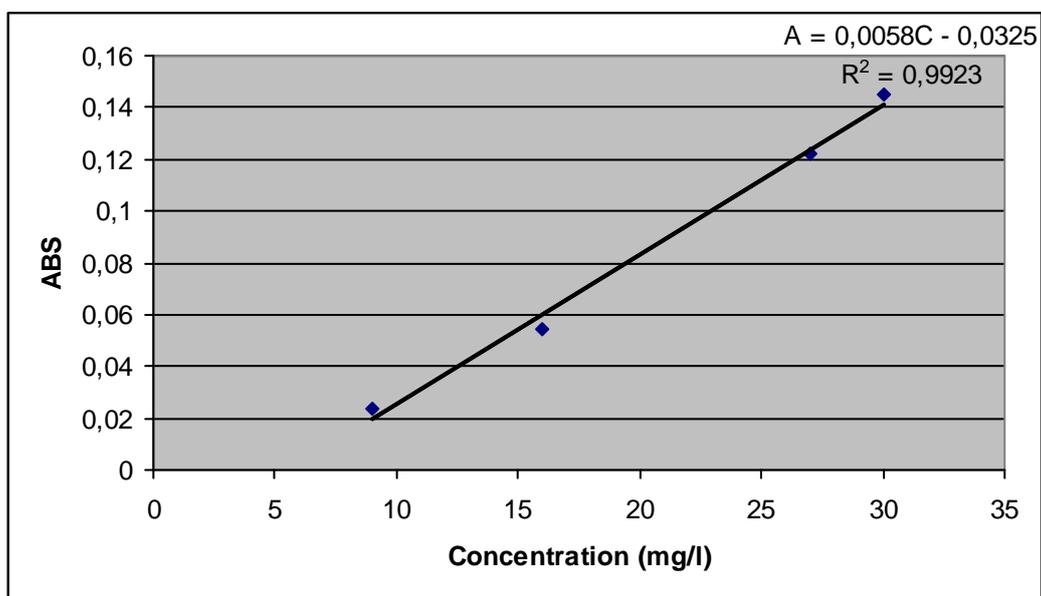


Figure 3. La courbe d'étalonnage des sulfates.

Résumé

L'objectif visé dans cette étude consiste à déterminer certaines caractéristiques physico-chimiques du sol étudié et l'application du procédé stabilisation/solidification.

Le traitement de sol solidifiés/stabilisés à base d'un liant hydraulique, en utilisant le test TCLP prend de l'importance comme option de la remédiassions des sols contaminés. En effet, la TCLP parmi les diverses techniques utilisées pour étudier la mobilité des polluants dans le liquide et le solide.

Le sol cimenté étudié était un mortier à base de ciment CPA.

Les analyses principales effectuées dans cette étude la DRX, FX et IR qui nous a permis d'identifier les principales phases cristallisées, les compositions chimiques, les fonctions chimiques du matériau et le TCLP pour évaluer le taux de relargage en analysant par la SAA et l'UV-Visible.

Les résultats de ces tests nous permettent de dire que le sol étudié est contaminé par les métaux lourds, les teste de TCLP et la DRX confirme que le procédé de stabilisation/solidification est efficace pour la décontamination du sol étudié.