

Thèse en cotutelle

**IMPACTS DES EAUX PLUVIALES URBAINES SUR LES EAUX
SOUTERRAINES DANS LES PAYS EN DÉVELOPPEMENT –
MÉCANISMES DE TRANSFERT DES MÉTAUX LOURDS À TRAVERS UN
SOL MODÈLE DE PORT-AU-PRINCE, HAÏTI.**

Présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France)

Pour obtenir

Le grade de docteur

Formation doctorale : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

École doctorale : Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Et devant

L'Université Quisqueya (Haïti)

Formation doctorale : Ecotoxicologie, Environnement et Gestion des Eaux

École doctorale : Société et Environnement

Par

Urbain FIFI

(Ingénieur)

Soutenue le **13 décembre 2010** devant la commission d'examen

Jury composé de MM.

S. BARRAUD	MdC, HDR (LGCIE site Coulomb – INSA de Lyon)	Examineur
E. EMMANUEL	Professeur, HDR (LAQUE – Quisqueya)	Directeur de thèse
P. GERMAIN	Professeur (LGCIE site Carnot – INSA de Lyon)	Examineur
D. GRAILLOT	Professeur (ENSM – Saint Etienne)	Rapporteur
J. MARTINS	Chargé de Recherche (LTHE – Grenoble)	Rapporteur
S. SZENKNECT	Chercheur, Dr (LIME – CEA Marcoule)	Examineur
T. WINIARSKI	Directeur de Recherche (LSE – ENTPE)	Directeur de thèse

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Sciences de l'Environnement de l'École Nationale des Travaux Publics de l'État (France) et au Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement de l'Université Quisqueya (Haïti).

INSA Direction de la Recherche - Écoles Doctorales – Quadriennal 2007-2010

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://sakura.cpe.fr/ED206 M. Jean Marc LANCELIN Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://www.insa-lyon.fr/eea M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secretariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS École Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariats : M.C. HAVGOUDOUKIAN
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2 M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax : 04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr M. Alain MILLE	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON M. Jean Marc PELLETIER Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE M. Jean Louis GUYADER Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@lva.insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.88 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

« Celui qui trouve sans chercher est celui qui a longtemps cherché sans trouver »

Gaston Bachelard (1884 -1962)

A mes parents,

Mériton et Illétine

Et à mes frères et sœurs

Avant-propos

Ce travail de recherche a été réalisé en cotutelle au Laboratoire des Sciences de l'Environnement de l'École Nationale des Travaux Publics de l'Etat (ENTPE - France) et au Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement de l'UniQ (Haïti). Il s'inscrit dans le cadre d'un programme de coopération scientifique et interuniversitaire entre l'Université Quisqueya et les grandes écoles européennes, dont l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA de Lyon - France) et l'ENTPE, ayant pour objectif principal de former des enseignants-chercheurs capables de contribuer à l'enrichissement de la recherche et de l'enseignement supérieur en Haïti.

*La partie française de ce partenariat a tout d'abord permis à un enseignant-chercheur de l'UniQ de réaliser, entre 2000 et 2004, une thèse de doctorat en collaboration avec des laboratoires français dont le Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et Systèmes Industriels de l'INSA de Lyon (devenu LGCIE – Site Carnot). Cette thèse, portant sur l'«**Évaluation des risques sanitaires et écotoxicologiques liés aux effluents hospitaliers**», a débouché sur la création du Master en Environnement, Ecotoxicologie et Gestion des Eaux (MEEGE) de l'Université Quisqueya, dont la majorité des cours sont dispensés par les professeurs français.*

De 2005 à nos jours, le partenariat a donné lieu à la mise en route de six autres thèses de doctorat, dont deux ont été soutenues en 2009 en Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain et une autre en 2010 dans le domaine de l'urbanisme et de l'aménagement de l'espace. Ces thèses développent une masse critique sur différents thèmes complémentaires relatifs à l'environnement en général. La présente, s'est orientée sur le transfert réactif des métaux lourds dans le milieu pédologique des pays en développement (P.E.D) via l'infiltration des eaux pluviales urbaines (EPU), avec application aux formations alluvionnaires de la plaine du Cul-de-sac dont la nappe représente environ 50% de l'approvisionnement en eau potable (AEP) de la Communauté Urbaine de Port-au-Prince¹ (CUPP).

Ce travail de recherche constitue un apport important dédié à une problématique complexe relative à la compréhension des mécanismes d'interaction et de transfert des métaux lourds dans les sols des P.E.D, plus particulièrement en Haïti. De manière générale, le contexte particulier et difficile d'Haïti a fortement perturbé le bon déroulement de cette thèse, qui, a été également impactée par la catastrophe du 12 janvier 2010. Malgré cette complexité, ce travail de recherche aborde un champ pluridisciplinaire à l'interface entre la chimie, l'hydrogéologie et la modélisation avec une dimension socialement utile. Les thématiques développées dans cette recherche servent d'aide à la décision aux autorités sanitaires d'Haïti afin de réduire des sources polluantes d'origine urbaine et d'assurer une protection pérenne des ressources en eau souterraine.

¹ Selon l'article I de la loi haïtienne du 21 juillet 1983 organisant le District Métropolitain de Port-au-Prince en communauté Urbaine, institué à l'article 7 de la loi du 19 septembre 1982 sur la régionalisation et l'aménagement du territoire, sous l'appellation de Communauté Urbaine de Port-au-Prince (CUPP). (Cf. **LE MONITEUR, Journal Officiel de la République d'Haïti, N° 49**).

Remerciements

Mes remerciements s'adressent en tout premier lieu à Monsieur Thierry WINIARSKI, Directeur de Recherche au Laboratoire des Sciences de l'Environnement de l'ENTPE et à Monsieur Evens EMMANUEL, Doyen de la Faculté des Sciences, de Génie et d'Architecture de l'Université Quisqueya, qui ont accepté de diriger et suivre mes travaux de thèse tout au long de ces années. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance pour leurs encouragements, leur confiance et leur soutien à la fois moral et scientifique.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'accord des deux directeurs de laboratoires d'accueil et d'origine respectivement Monsieur Yves PERRODIN, Directeur du L.S.E de l'ENTPE (France) et Monsieur Evens EMMANUEL, Directeur du LAQUE de l'Université Quisqueya (Haïti). Tout d'abord, ma plus profonde gratitude va à Monsieur PERRODIN non seulement pour son accueil au laboratoire mais aussi pour l'intérêt qu'il affiche pour la recherche scientifique en Haïti ; son aide a été vivement appréciée au cours de la réalisation de ce travail. Ensuite, je salue l'optimisme de Monsieur Evens EMMANUEL dont il a fait preuve et son initiative pour la mise en route de cette coopération interuniversitaire ayant facilité la réalisation de cette thèse.

Je suis particulièrement honoré de l'attention que Monsieur Didier GRILLOT et Monsieur Jean MARTINS ont accordée à ce travail en tant que rapporteurs. Je tiens également à remercier Monsieur Patrick GERMAIN pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ma thèse en tant que président ainsi qu'à Madame Sylvie BARRAUD et à Madame Stéphanie SZENKNECT en qualité d'examineurs.

J'ai eu la chance d'intégrer une équipe très dynamique et sympathique en France : « l'équipe du L.S.E ». Je ne voudrais pas laisser passer ce moment pour remercier chacun d'entre eux pour leurs soutiens moral et technique au cours de ces années passées au laboratoire. J'adresse mes remerciements à Marc (**pour l'aide au montage des p'tites colonnes !!!**), à Thérèse et à Myriam (**pour l'analyse de mes échantillons aussi nombreux !!!!**), à Alicia (**la souriante, dynamique et infatigable secrétaire du labo !!!**), à Thierry (**le mentor !!!!**), aux autres techniciens, aux enseignants-chercheurs et enfin aux doctorants. Votre sympathie à mon égard faisant suite à l'événement du 12 janvier 2010 en Haïti en dit long, je vous en remercie !

Certaines démarches et hypothèses scientifiques de ce travail n'auraient pas vu le jour sans l'aide de certains chercheurs. Pour cela, je tiens à remercier Laurent LASSABATERE pour les conversations téléphoniques incessantes en rapport avec la mise en route des colonnes. J'adresse des vifs remerciements à Stéphanie SZENKNECT, du Laboratoire des Interfaces des Matériaux en Évolution, pour m'avoir aidé avec le code PHREEQC. Cécile DELOLME, Chercheur au L.S.E, est également remerciée pour les discussions et l'aide documentaire en vue de la compréhension du code PHREEQC.

J'adresse également mes remerciements au staff de l'Université Quisqueya, en particulier Monsieur Jacky LUMARQUE, Recteur de cette université pour son estimable soutien. Tous mes anciens professeurs d'Haïti et de France ayant contribué à ma formation universitaire sont ici remerciés. Je remercie Monsieur Emmanuel MOLIERE, diplômé du MEEGE de l'Université Quisqueya et Directeur de l'Institut National de Géologie Appliquée (Haïti), pour m'avoir aidé dans le choix du sol modèle utilisé dans cette étude.

J'adresse des remerciements spéciaux à Exanor, Rébert Vital, Franthiel, Marie Josée, Frantz Légouté, Etienne Remarais, Wesly, Shella, Rivel Austève, Jean Onan Dérosier, Nixon Christophe, Ony Cadet, Madame Moïse, Hamouda, Abbas, Abel, Coralina, Past. Rosclair, Past. Destiné, Madame Missette et Mr & Ms Graig Farhill pour leur soutien d'ordre général me permettant d'en arriver là !

Je remercie également la communauté estudiantine d'Haïti pour les moments conviviaux, l'histoire de se déconnecter avec les pires moments de la thèse. Mes remerciements s'adressent particulièrement à : Théodule, Sagyne, Anne-Laurence, Addly, José, Rhodde, Joaneson, Kitty, Ruth, Branley et Norly.

J'ai une pensée très spéciale à Osnick JOSEPH, Anie BRAS et Farah DORVAL, mes compagnons et amis de toujours, qui m'ont soutenu sans relâche durant cette aventure.

Mes pensées vont à l'endroit de certains amis qui m'ont encouragé dès le début de cette thèse dont le séisme du 12 janvier 2010 a pu effacer leurs traces de mon existence.

Toutes les autres personnes physiques ou morales qui m'ont soutenu et encouragé, d'une façon ou d'une autre durant ces années de thèse, sont également remerciées. Mes sincères remerciements vont à l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF), à la Région Rhône-Alpes, à l'Université Quisqueya, à la Primature Haïtienne et à la Compassion Internationale en Haïti.

Enfin, je tiens à remercier, d'une manière très spéciale, M^{lle} Wideline CHRISTOPHE « ma future femme » pour son aide et son soutien précieux tout au long de ces années de thèse.

ET...A TOI QUE J'AI OUBLIÉ, MERCI !!!!!

Table des matières

<i>Avant-propos</i>	7
<i>Remerciements</i>	9
<i>Liste des tableaux</i>	17
<i>Liste des figures</i>	19
<i>Liste des publications</i>	23
<i>Liste des abréviations</i>	25
<i>Liste des symboles et notations</i>	27
<i>Résumé</i>	29
<i>Abstract</i>	29
INTRODUCTION GENERALE	31
PARTIE A : PROBLEMATIQUE DES EAUX PLUVIALES DANS LES VILLES DES PAYS EN DEVELOPPEMENT	35
A. 1. Spécificités des villes des pays en développement	37
A.1.1. Contexte démographique	37
A.1.2. Situation socio-économique.....	38
A.1.3. Hydrologie urbaine dans les P.E.D	40
A.1.3.1. Impacts de l'occupation du sol sur l'hydrologie urbaine dans les P.E.D	41
A.1.3.1.1. Risques encourus.....	42
A.1.3.1.1.1. Risques d'inondations	43
A.1.3.1.1.2. Risques sanitaires	43
A.1.3.2. Principales contraintes liées à la gestion des flux d'eaux urbaines dans les P.E.D	44
A.1.4. Cas particulier de la ville de Port-au-Prince, Haïti.....	45
A.1.4.1. Port-au-Prince : une évolution démographique spectaculaire	46
A.1.4.2. Problématique de l'environnement urbain.....	47
A.1.4.3. Gestion des eaux pluviales urbaines à Port-au-Prince	48
A.1.5. Conclusion	50
A.2. Qualité des eaux pluviales urbaines dans le contexte des pays développés et des pays en développement – Contamination aux métaux lourds	51
A.2.1. Genèse de la pollution des eaux pluviales urbaines	51
A.2.1.1. Origine des polluants.....	51
A.2.1.1.1. Les retombées atmosphériques	52
A.2.1.1.2. Lessivage des surfaces urbaines	52
A.2.2. Caractéristiques des eaux pluviales urbaines dans les pays industrialisés	54
A.2.2.1. Polluants d'origine atmosphérique	54
A.2.2.2. Polluants liés au lessivage des surfaces urbaines	55
A.2.3. Caractéristiques des eaux pluviales urbaines dans les pays en développement.....	56
A.2.4. Conclusion	57
A.3. Infiltration des eaux pluviales urbaines – Impacts sur le milieu souterrain dans les pays en développement.	59

A.3.1. Impacts sur la qualité des sols.....	59
A.3.2. Impacts sur la qualité des nappes urbaines sous-jacentes.....	61
A.3.2.1. Principales sources de pollution des aquifères urbains dans les P.E.D.....	62
A.3.2.1.1. Les lixiviats d’ordures ménagères	63
A.3.2.1.2. Les eaux d’irrigation	64
A.3.2.1.3. Les rejets industriels.....	65
A.3.2.1.4. Les fosses septiques et d’aisance	65
A.3.2.1.5. Les fluides usagés	66
A.3.2.2. Risques sanitaires dus à la consommation d’eau souterraine contaminée par des métaux lourds.....	69
A.3.3. Conclusion	69

PARTIE B : MECANISMES RESPONSABLES DU TRANSFERT DES METAUX LOURDS CONTENUS DANS LES EPU DANS LE SOL : APPROCHES PHYSICO-CHIMIQUE ET HYDRODYNAMIQUE ... 71

B.1. Paramètres intrinsèques au sol influençant le transfert des métaux lourds	73
B.1.1. Éléments constitutifs du sol	73
B.1.1.1. Les minéraux argileux.....	73
B.1.1.2. Les carbonates.....	74
B.1.1.3. Les hydr(oxydes) de fer, d’aluminium et de manganèse	75
B.1.1.4. La matière organique	75
B.1.2. Propriétés physico-chimiques et biologiques	76
B.1.2.1. Le pH du sol	76
B.1.2.2. La capacité d’échange cationique	77
B.1.2.3. Les conditions d’oxydo-réduction	77
B.1.2.4. La force ionique	77
B.1.2.5. L’activité microbienne	78
B.1.3. Conclusion	79
B.2. Mécanismes physico-chimiques	80
B.2.1. Adsorption	80
B.2.1.1. Chimisorption ou adsorption chimique.....	80
B.2.1.2. Physisorption ou adsorption physique.....	80
B.2.2. Échange ionique	81
B.2.3. Complexation	81
B.2.4. Précipitation et co-précipitation	82
B.2.5. Modélisation des interactions physico-chimiques – Approche par isothermes d’adsorption	82
B.2.5.1. Modèles de cinétiques d’adsorption.....	83
B.2.5.2. Isothermes d’adsorption	84
B.2.5.2.1. Isothermes d’adsorption en systèmes mono-élémentaires	84
B.2.5.2.1.1. Langmuir simple (LS).....	85
B.2.5.2.1.2. Freundlich simple (FS).....	86
B.2.5.2.2. Isothermes d’adsorption en systèmes multi-élémentaires.....	87
B.2.5.2.2.1. Langmuir Étendu (LE).....	87

B.2.5.2.2.2. Freundlich Étendu (FE).....	87
B.2.5.2.2.3. Modèle de Jain et Snoeyink(JS)	88
B.2.5.2.2.4. Modèle « IAST» modifié.....	88
B.2.5.2.3. Limites de la modélisation selon l’approche « isothermes d’adsorption »	88
B.2.6. Conclusion	89
B.3. Mécanismes hydrodynamiques.....	90
B.3.1. Principales propriétés hydrodynamiques du sol	90
B.3.1.1. Masses volumiques	91
B.3.1.2. Porosité.....	91
B.3.1.3. Conductivité hydraulique	92
B.3.1.4. Teneur en eau.....	92
B.3.2. Écoulement de l’eau dans le sol	93
B.3.2.1. Principe fondamental : la Loi de Darcy.....	93
B.3.2.2. Influence de l’hétérogénéité du sol sur l’écoulement	95
B.3.2.3. Caractérisation de l’écoulement – Expériences de traçage.....	95
B.3.3. Modélisation des mécanismes hydrodynamiques.....	96
B.3.3.1. Phénomènes fondamentaux	96
B.3.3.1.1. Convection.....	96
B.3.3.1.2. Dispersion hydrodynamique	96
B.3.3.1.2.1. Diffusion moléculaire – Loi de Fick	96
B.3.3.1.2.2. Dispersion cinématique	97
B.3.3.2. Modèles de transport.....	98
B.3.3.2.1. Équation Convection – Dispersion.....	98
B.3.3.2.2. Modèle Mobile – Immobile	98
B.3.4. Conclusion	99
B.4. Compléments de modélisation pour l’étude du transfert des métaux dans le sol – Approche géochimique.....	100
B.4.1. L’échange ionique.....	101
B.5. Synthèse générale sur les mécanismes de transfert des métaux lourds dans le sol	103
PARTIE C : OUTILS D’EVALUATION DU TRANSFERT DES IONS METALLIQUES A TRAVERS LE SOL MODELE SELECTIONNE.....	105
C.1. Choix des métaux lourds prioritaires – Approche par scénario	107
C.1.1. Description du scénario.....	107
C.2. Le site d’étude : Aquifère de la plaine du cul-de-sac.....	109
C.2.1. Délimitation.....	109
C.2.2. Géologie.....	111
C.2.3. Géomorphologie.....	111
C.2.4. Hydrogéologie – Processus de recharge	113
C.2.4.1. Infiltrations directes	113
C.2.4.2. Echanges entre la nappe et les rivières	113
C.2.4.3. Alimentations par le réseau karstique	115

C.2.5. Occupation du sol.....	115
C.3. Prélèvements, préparation et caractérisation du sol modèle	119
C.3.1. Prélèvements et préparation	119
C.3.2. Analyse granulométrique	119
C.3.3. Caractérisation physico-chimique	121
C.3.3.1. Le pH du sol	122
C.3.3.2. Teneur en carbonates.....	122
C.3.3.3. Matière organique.....	122
C.3.3.4. Teneur en argiles	123
C.3.3.5. Capacité d'échange cationique et teneurs en cations échangeables	123
C.3.3.6. Surface spécifique	124
C.3.3.7. Teneurs en éléments traces métalliques	124
C.3.3.7.1. Conditions de solubilité théorique du plomb, du cuivre et cadmium.....	124
C.4. Étude du comportement des ions métalliques mis en contact avec le sol modèle – Essais en conditions statique et dynamique.....	129
C.4.1. Préambule	129
C.4.2. Essais en conditions statiques (en batch).....	130
C.4.2.1. Solutions utilisées.....	130
C.4.2.2. Mode opératoire	130
C.4.2.3. Influence du pH	131
C.4.2.4. Étude de cinétique d'adsorption	132
C.4.2.5. Étude d'isothermes en système monométallique	132
C.4.2.6. Étude d'isothermes en système multimétallique.....	133
C.4.2.7. Modélisation des essais en batch.....	133
C.4.3. Essais en conditions dynamiques (en colonne).....	133
C.4.3.1. Description et remplissage des colonnes	134
C.4.3.2. Solutions utilisées.....	134
C.4.3.3. Saturation des colonnes	135
C.4.3.4. Injections des solutions	136
C.4.3.4.1. Caractérisation de l'hydrodynamique du milieu par des essais de traçage.....	137
C.4.3.4.1.1. Outils d'analyse de la courbe d'élution des chlorures.....	138
C.4.3.4.1.1.1. Moment d'ordre zéro – Bilan de masse.....	138
C.4.3.4.1.1.2. Moment d'ordre 1 – Facteur de retard.....	138
C.4.3.4.2. Injection des métaux dans la colonne de sol	139
C.4.3.4.2.2. Profils de rétention des métaux lourds dans de sol	139
C.5. Conclusion	141
PARTIE D : ETUDE DES EQUILIBRES DU PLOMB, DU CUIVRE ET DU CADMIUM AVEC LE SOL EN BATCH	143
D.1. Effet du pH	145
D.2. Étude des équilibres « métal – sol » à pH≈ 6	146
D.2.1. Cinétiques d'adsorption	146

D.2.1.1.	Cinétiques en systèmes monométalliques	146
D.2.1.2.	Cinétiques en systèmes trimétalliques	147
D.2.2.	Équilibres d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} au $pH \approx 6$	148
D.2.2.1.	Effet de l'espèce chimique en systèmes monométalliques	148
D.2.2.2.	Effet du mélange bimétallique	149
D.2.2.3.	Effet du mélange trimétallique	152
D.2.3.	Conclusion des résultats sur les équilibres « métal – sol » au $pH \approx 6$	155
D.2.4.	Modélisation des équilibres « métal – sol » au $pH \approx 6$ par isotherme d'adsorption.....	156
D.2.4.1.	Modélisation des cinétiques	157
D.2.4.2.	Modélisation des équilibres d'adsorption	158
D.2.4.2.1.	Isothermes d'adsorption en systèmes monométalliques.....	158
D.2.4.2.2.	Isothermes d'adsorption en systèmes bimétalliques	161
D.2.4.2.2.1	Conclusion sur la modélisation à l'aide du modèle Jain et Snoeyink.....	164
D.2.4.2.3.	Isothermes d'adsorption en systèmes trimétalliques.....	164
D.2.4.3.	Evaluation de la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) lors des interactions physico-chimiques des métaux avec le sol d'étude en batch au $pH \approx 6$	169
D.2.4.3.1.	Description schématique de l'effet du mélange multicomposé sur l'adsorption individuelle d'un métal sur un matériau naturel de type sol.....	171
D.2.4.4.	Conclusion sur la modélisation des équilibres « métal – sol » au $pH \approx 6$	173
D.2.5.	Modélisation géochimique des équilibres « métal – sol » en batch au $pH 6$	174
D.2.5.1.	Paramètres d'entrée du modèle	174
D.2.5.2.	Résultats de la modélisation – comparaison aux résultats expérimentaux	177
D.2.5.2.1.	Evaluation des équilibres « précipitation – dissolution » des phases minérales formées aux cours des réactions géochimiques.....	177
D.2.5.2.2.	Comportement des métaux vis-à-vis de l'échange d'ions	178
D.2.5.3.	Conclusion.....	180
D.3.	Résultats expérimentaux des équilibres d'adsorption « métal – sol » en batch au pH du sol (8,26).....	181
D.3.1.	Résultats des équilibres monométalliques	181
D.3.2.	Résultats des équilibres bimétalliques.....	185
D.3.3.	Résultats des équilibres trimétalliques.....	186
D.3.4.	Synthèse des résultats expérimentaux des équilibres « métal – sol » en bath au pH du sol (8,26)	188
D.3.5.	Modélisation géochimique des équilibres « métal – sol » en batch au $pH 8,26$	189
D.3.5.1.	Influence de l'échange ionique sur le comportement des métaux au cours des équilibres géochimiques au pH du sol.....	190
D.3.5.2.	Phases minérales contrôlant la solubilité des métaux au cours des équilibres...	191
D.3.6.	Conclusion.....	192
 PARTIE E : ETUDE DES EQUILIBRES DU PLOMB, DU CUIVRE ET DU CADMIUM AVEC LE SOL EN COLONNE AU PH DU SOL		
193		
E.1.	Suivi de l'écoulement dans les colonnes de sol	195
E.2.	Élution des espèces ioniques dans les colonnes	196

E.2.1. Élu­tion des chlorures	196
E.2.1.1. Étude de la non-réactivité des chlorures.....	198
E.2.2. Élu­tion des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+}	199
E.2.2.1. Profils de rétention des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} dans les colonnes de sol.....	201
E.2.2.2. Synthèse des résultats sur la rétention des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} dans les colonnes de sol.	205
E.3. Modélisation géochimique des équilibres « métal – sol en colonne au pH du sol.....	206
E.3.1. Estimation des paramètres du modèle	206
E.3.2. Fonctionnement du modèle.....	206
E.3.3. Résultats et discussions	207
E.3.2. Conclusion	211
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	213
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	219
ANNEXES	245

Liste des tableaux

Tableau 1 : Taux de croissance du PIB réel et par habitant des P.E.D pour les périodes de 2002-2004, 2003 et 2004 [d'après les (Nations Unies, 2006)].	39
Tableau 2 : Sources de contamination des eaux pluviales urbaines (USEPA, 1999)	52
Tableau 3 : Pollution des eaux de ruissellement : origines et teneurs en métaux lourds (Valiron et Tabuchi, 1992)	53
Tableau 4 : Concentrations en polluants métalliques dans les retombées humides.	54
Tableau 5 : Flux atmosphériques annuels des retombées atmosphériques sèches, en métaux lourds ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$)	55
Tableau 6 : Flux atmosphériques totaux des métaux lourds ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{an}$)	55
Tableau 7 : Caractéristiques des eaux de ruissellement des toitures (Quek et Forster, 1993; Colandini, 1997) [cité par Durand (2003)].	56
Tableau 8 : Estimation des concentrations en métaux lourds (mg/kg) de produits liés au trafic automobile d'après (Brinkmann, 1985; Lee et al., 1997; Davis et al., 2001).	56
Tableau 9 : Concentrations en métaux lourds rencontrées dans les EPU de quelques P.E.D.	57
Tableau 10 : Abondance (en mg/kg) de métaux lourds dans les roches (Matthess, 1984) cité par Crosnier (1999).	59
Tableau 11 : Éléments traces métalliques détectés dans certains sols urbains des P.E.D.	60
Tableau 12 : Principales sources de pollution des eaux souterraines (Guillemin et Roux, 1994).	61
Tableau 13 : Gamme de concentration de métaux lourds mesurée dans les lixiviats issus de quelques décharges.	64
Tableau 14 : Teneurs en métaux lourds de divers fluides (Shaheen, 1975).	66
Tableau 15 : Gamme de concentrations métalliques mesurées dans certaines nappes urbaines dans les P.E.D.	68
Tableau 16 : Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).	74
Tableau 17 : Sélectivité de quelques éléments traces métalliques pour certains constituants du sol	79
Tableau 18 : Quelques modèles d'isothermes d'adsorption en système mono-élémentaire	85
Tableau 19 : Porosité totale et conductivité hydraulique à saturation pour différentes formations géologiques [extrait dans Besnard (2003)].	92
Tableau 20 : Coefficients d'échange d'ions calculés par rapport à l'ion Na^+ suivant la convention Gaines-Thomas (Appello et Postma, 2005).	102
Tableau 21 : Distribution spatiale de l'occupation des sols de la PCS	117
Tableau 22 : Répartition des classes granulométriques de la fraction ≤ 2 mm au moyen du logiciel GRADISTAT version 7.0 (Blott et Pye, 2001).	121
Tableau 23 : Caractéristiques physico-chimiques du sol.	121
Tableau 24 : Distribution des espèces chimiques dans la solution trimétallique utilisée pour les essais en colonne au moyen du code PHREEQC-version 2.16.	135
Tableau 25 : Conditions opératoires définies selon le mode de remplissage et saturation des colonnes.	136
Tableau 26 : Récapitulatif des conditions opératoires des essais en batch et en colonne.	140
Tableau 27 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation obtenus à l'aide des modèles de cinétique pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.	157

Tableau 28 : Paramètres obtenus par les modèles de Langmuir simple et de Freundlich simple.....	160
Tableau 29 : Paramètres issus des isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} en systèmes monométalliques et bimétalliques (q_{maxL} ; $q_{maxJS} = mg/g$ et b_L , b_{JS} , $K_F = L/mg$).....	161
Tableau 30 : Paramètres des isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur le sol en systèmes monométalliques, bimétalliques et trimétalliques (q_{maxL} ; q_{maxLE} ; $q_{maxJS} = mg/g$ et b_L , b_{LE} , b_{JS} , $K_F = L/mg$).....	168
Tableau 31 : Évaluation de la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} en systèmes mono, bi et trimétalliques (q_{maxL} ; q_{maxLE} ; $q_{maxJS} = mg/g$ et b_L , b_{LE} , b_{JS} , $K_F = L/mg$).....	170
Tableau 32 : Comparaison des valeurs expérimentales des métaux avec les concentrations théoriques obtenues à l'aide de PHREEQC au pH 6 pour les baths en système ternaire.....	177
Tableau 33 : Paramètres d'écoulement et d'injection du traceur.....	198
Tableau 34 : Paramètres liés à la rétention des métaux dans le sol.....	204
Tableau 35: Conditions opératoires des essais en colonne réalisés en Haïti au pH du sol.....	247

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme schématique du cycle hydrologique en milieu urbain des P.E.D.....	41
Figure 2 : Effets de l'imperméabilisation sur les eaux pluviales urbaines et le bilan hydrologique (Butler et Davies, 2004) – EVT : évapotranspiration ; R : ruissellement ; I : infiltration.	42
Figure 3 : Carte des unités administratives de l'Aire Métropolitaine de Port-au-Prince. [Source IHSI (2003) et modifiée par l'auteur].....	45
Figure 4 : Distribution spatiale de la densité démographique par commune (IHSI, 2003).....	46
Figure 5 : Accumulation de déchets solides dans le plus grand collecteur d'eaux pluviales urbaines à Port-au-Prince.	48
Figure 6 : Scénarios de rejets d'eaux usées et de déchets solides en Haïti. : (a) stagnation d'eaux usées à cité soleil (Smeets, 2008) ; (b) rejet d'effluents de peinture contenant des métaux lourds dans une rivière à Bizoton (Joseph, 2009) ; (c) stagnation d'eaux usées et dépôt de déchets solides sur une rue à Port-au-Prince (Coiffier et Théodat, 2005a) ; et (d) obstruction d'un dispositif de drainage par des déchets solides (Coiffier et Théodat, 2005b).	49
Figure 7 : Alimentations et recharge des aquifères urbains dans les P.E.D.....	62
Figure 8 : Le site de la décharge de Truitier. Photo de (Bras, 2010).....	63
Figure 9 : Structure des minéraux argileux.....	74
Figure 10 : Adsorption des cations métalliques sur les (hydr)oxydes de surface (Bourg, 1988)	75
Figure 11 : Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral [Extrait dans Sposito (1989)].	80
Figure 12 : Représentation schématique d'un volume de sol (Musy et Soutter, 1991).....	90
Figure 13 : Synoptique du fonctionnement de la modélisation géochimique au moyen du code PHREEQC.	100
Figure 14 : Distribution géochimique des métaux dissous au cours de leur transfert dans le sol.....	103
Figure 15 : Impact de l'infiltration des lixiviats provenant des déchets solides sur les ressources en eau souterraine de la PCS à Port-au-Prince.	108
Figure 16 : Délimitation de l'aquifère de la plaine du Cul-de-sac.....	110
Figure 17 : Géomorphologie de la Plaine du Cul-de-sac.....	112
Figure 18 : Carte hydrogéologique de la PCS	114
Figure 19 : Carte d'occupation des sols de la PCS.....	116
Figure 20 : Aquifère de la Plaine du Cul-de-sac (• points de prélèvements des échantillons de sol)	118
Figure 21 : Distribution granulométrique de l'échantillon de sol in situ.	120
Figure 22 : Distribution granulométrique de la fraction $\leq 2\text{mm}$, en termes de pourcentage volumique.....	120
Figure 23 : Diagramme de spéciation du plomb, calculé au moyen du code PHREEQC.....	125
Figure 24 : Diagramme de spéciation du cuivre, calculé au moyen du code PHREEQC	126
Figure 25 : Diagramme de spéciation du cadmium, calculé au moyen du code PHREEQC	126
Figure 26 : Dispositif expérimental des essais en batch	130
Figure 27 : Description méthodologique de la mise en œuvre des essais en conditions statiques : (1) au pH du sol ; (2) par modification de pH du sol.	132
Figure 28 : Montage expérimental des essais en colonne.....	134

Figure 29 : Types d'injections (Ce) et d'élutions (C) : injection de type créneau (a), injection de type échelon (b) (Lassabatère, 2002).....	137
Figure 30 : Dispositif expérimental d'injection des solutions	137
Figure 31 : Équilibres de sorption du Pb, du Cu et du Cd en fonction du pH (2 – 8,26)	145
Figure 32 : courbes de cinétique d'adsorption du Pb, du Cu et du Cd en systèmes monométalliques au pH≈6.....	147
Figure 33 : Courbes de cinétiques d'adsorption du Pb, du Cu et du Cd en systèmes trimétalliques au pH≈6.....	148
Figure 34 : Équilibres d'adsorption du Pb, du Cu et du Cd en systèmes monométalliques au pH≈6.....	149
Figure 35 : Courbes d'équilibre d'adsorption du plomb en mélange binaire avec le cuivre et le cadmium au pH≈6.....	150
Figure 36 : Courbes d'équilibre d'adsorption du cuivre en mélange binaire avec le plomb et le cuivre au pH ≈6.....	151
Figure 37 : Courbes d'équilibre d'adsorption du cadmium en mélange binaire avec le cuivre et le plomb au pH ≈6.....	152
Figure 38 : Courbes d'équilibre du plomb avec le sol en mélange trimétallique au pH ≈6.	153
Figure 39 : Courbes d'équilibre du cuivre avec le sol en mélange trimétallique au pH ≈6.	154
Figure 40 : Courbes d'équilibres du cadmium avec le sol en mélange trimétallique au pH ≈6.	155
Figure 41 : Courbes de cinétique du plomb, du cuivre et du cadmium dans le sol à l'aide modèle pseudo-second-ordre : (a) système monométallique ; (b) système trimétallique.	158
Figure 42 : Isothermes d'adsorption du plomb, du cuivre et du cadmium sur le sol obtenues en systèmes monométalliques à l'aide du modèle de Langmuir simple au pH≈6.	159
Figure 43 : Isothermes d'adsorption du plomb, du cuivre et du cadmium sur le sol obtenues en systèmes monométalliques à l'aide du modèle de Freundlich simple au pH≈6.....	159
Figure 44 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le sol en système bimétallique au pH ≈ 6.	162
Figure 45 : Isothermes d'adsorption du cuivre sur le sol en système bimétallique au pH ≈ 6.....	163
Figure 46 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur le sol en système bimétallique au pH ≈ 6.	164
Figure 47 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le sol en système trimétallique au pH ≈ 6.....	165
Figure 48 : Isothermes d'adsorption du cuivre sur le sol en système trimétallique au pH ≈ 6.	166
Figure 49 : Isothermes d'adsorption du cuivre sur le sol en système trimétallique au pH ≈ 6.	167
Figure 50 : Représentation schématique de la sorption d'un métal « M » sur un matériau naturel de type sol en mélange monocomposé et multicomposé.....	171
Figure 51 : Indices de saturation des phases formées au cours des équilibres géochimiques « métal – sol » à pH 6.....	178
Figure 52 : Evaluation quantitative de plomb échangé avec la phase solide au cours des équilibres théoriques au pH 6 à l'aide PHREEQC.....	179
Figure 53 : Evaluation quantitative de cuivre échangé avec la phase solide au cours des équilibres théoriques au pH 6 à l'aide PHREEQC.....	179
Figure 54 : Evaluation quantitative de cadmium échangé avec la phase solide au cours des équilibres théoriques au pH 6 à l'aide PHREEQC.....	180
Figure 55 : Résultats expérimentaux des équilibres de sorption « métal – sol » au pH du sol (8,26) en système monométallique : (a) le plomb ; (b) le cuivre ; (d) le cadmium ; (----) limite entre l'adsorption des ions sur le sol et autres mécanismes.....	183

Figure 56 : Sorption des ions Pb^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système bimétallique.....	185
Figure 57 : Sorption des ions Cu^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système bimétallique.....	185
Figure 58 : Sorption des ions Cd^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système bimétallique.....	186
Figure 59 : Sorption des ions Pb^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système trimétallique	187
Figure 60 : Sorption des ions Cu^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système trimétallique	187
Figure 61 : Sorption des ions Cd^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système trimétallique	187
Figure 62 : Comparaison des concentrations expérimentales en plomb avec les concentrations théoriques obtenues au moyen de PHREEQC au pH du sol.....	189
Figure 63 : Comparaison des concentrations expérimentales en cadmium avec les concentrations théoriques obtenues au moyen de PHREEQC au pH du sol.....	190
Figure 64 : Comparaison des concentrations expérimentales en cuivre avec les concentrations théoriques obtenues au moyen de PHREEQC au pH du sol.....	190
Figure 65 : Evolution de l'indice de saturation des phases prépondérantes formées au cours des équilibres « métal – sol » au pH du sol.	191
Figure 66 : Suivi de l'écoulement dans les colonnes de sol – Exemple Col N°1 : (1) injection du traceur ; (2) injection des métaux.....	196
Figure 67 : Courbe d'élution moyenne du traceur dans les colonnes.....	197
Figure 68 : Elution des métaux en sortie des colonnes : (a) le cuivre ; (b) le plomb ; (c) le cadmium	200
Figure 69 : Courbe d'élution du Cu, Pb et Cd dans les colonnes au pH du sol (8,26).....	201
Figure 70 : Profils de rétention du plomb dans les colonnes	202
Figure 71 : Profils de rétention du cuivre dans les colonnes.....	202
Figure 72 : Profils de rétention du cadmium dans les colonnes.	203
Figure 73 : Profils de rétention moyenne du plomb, du cuivre et du cadmium dans les colonnes.....	204
Figure 74 : Comparaison de l'élution des métaux en sortie des colonnes expérimentales avec celle obtenue au moyen du code de calcul PHREEQC : (a) résultats expérimentaux ; (b) résultats simulés avec PHREEQC.....	208
Figure 75 : Évolution des concentrations en cérusite ($PbCO_3$) obtenues au cours des équilibres « métal – sol » en colonne simulés au moyen du code PHREEQC.....	209
Figure 76 : Évolution des concentrations en hydroxyde de cuivre [$Cu(OH)_2$] obtenues au cours des équilibres « métal – sol » en colonne simulés au moyen du code PHREEQC.	209
Figure 77 : Évolution des concentrations en otavite ($CdCO_3$) obtenues au cours des équilibres « métal – sol » en colonne simulés au moyen du code PHREEQC.....	210
Figure 78 : Indices de saturation des phases minérales formées au cours de la modélisation des équilibres « métal – sol » en colonne au moyen de PHREEQC.....	210
Figure 79 : Evolution de la quantité de métaux théoriquement échangés avec le sol lors des équilibres « métal – sol » en conditions dynamiques au pH du sol (valeurs obtenues à l'aide code de calcul PHREEQC).....	211
Figure 80 : Elution moyenne des chlorures au cours des essais en colonne effectuées en Haïti.....	248
Figure 81 : Elution moyenne des métaux en sortie des colonnes mises en œuvre en Haïti	248

Liste des publications

PUBLICATIONS DANS UNE REVUE INTERNATIONALE

Fifi U., Winiarski T., Emmanuel E. Sorption mechanisms studies of Pb (II) Cd (II) and Cu (II) into soil of Port-au-Prince. Journal of the International Hydrological Programme for Latin America and Caribbean, Aqua-LAC, 2009, vol. 1 n° 2, pp. 164-171.

CONTRIBUTION À LA RÉDACTION D'OUVRAGES SCIENTIFIQUES

Fifi Urbain, Winiarski Thierry, Emmanuel Evens. Impacts of surface runoff on the aquifers of Port-au-Prince, Haiti. *In*: Eddie N. Laboy-Nieves, Evens Emmanuel and Mattheus F. A. Goosen (Eds). **Environmental and Human Health: Risk Management in Developing Countries**, CRC Press, United Kingdom, 2010, ISBN: 9780415601627, pp. 133- 138.

Fifi Urbain, Winiarski Thierry, Emmanuel Evens. Equilibrium sorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) into soil of Port-au-Prince : single-element system studies. *In*: Michael Theophanides and Theophile Theophanides (Editors). **Biodiversity Science for Humanity**. Athens Institute Athens Institute for Education and Research, 2010, Athens, ISBN: 978-960-6672-41-5, pp 223-240.

COMMUNICATIONS ORALES DANS DES CONFÉRENCES NATIONALES ET INTERNATIONALES

Fifi Urbain, Winiarski Thierry, Emmanuel Evens. Vulnérabilité des eaux souterraines vis-à-vis des polluants contenus dans les eaux pluviales urbaines dans les pays en développement – Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un sol représentatif de Port-au-Prince, Haïti. *In* : NOVATECH 2010 « 7^e conférence internationale sur les techniques et stratégies durables pour la gestion des eaux urbaines par temps de pluie », Graie, 27 juin - 1er juillet 2010, Lyon, France. CD-ROM.

Fifi Urbain, Winiarski Thierry, Emmanuel Evens. Qualité des eaux souterraines urbaines dans les pays en développement : Cas de l'aquifère de la plaine du Cul-de-sac à Port-au-Prince, Haïti. *In* : Mohamed Choura, Thierry Verdel et Jacques Bourgois (Éditeurs). Actes du colloque « *Eau, Déchets et Développement Durable* », Université Senghor, 28-31 mars 2010, Alexandrie, Égypte. CD-ROM.

Fifi U., Winiarski T., Emmanuel E. Equilibrium sorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) into soil of Port-au-Prince : single-element system studies. *In*: Abstracts of 4th International Symposium on Environment, Athens Institute Athens Institute for Education and Research (ATINER), Athens, 21-24 May 2009.

Fifi U., Winiarski T., Emmanuel E. Study of the sorption mechanisms of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) into soil of Port-au-Prince [**Poster**]. *In*: Abstracts of Third Annual Conference of the International Center for Environmental and Sustainable Development Studies (CIEMADeS), Porto-Rico, Universidad del Turabo, 2008, December 11-13.

Fifi U., Winiarski T., Emmanuel E. Vulnérabilité des eaux souterraines à la contamination dans les Pays en Voie de Développement – Un regard sur l'aquifère de la Plaine du Cul-de-sac. *In* : **Evens Emmanuel** (Editeur). Pré-Actes du Colloque International « *Faire face à la pénurie de l'eau* », Port-au-Prince : Université Quisqueya, 22 et 23 mars 2007, Port-au-Prince. CDROM.

Liste des abréviations

AEP	Alimentation en Eau Potable
AFNOR	Association Française de NORmalisation
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CAMEP	Centrale Autonome Métropolitaine d'Eau Potable (en Haïti)
CDE	Convection-Dispersion Equation
CEC	Capacité d'Echange Cationique
CIPEL	Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman
CNIGS	Centre National de l'Information Géo-Spatiale
CUPP	Communauté Urbaine de Port-au-Prince
EDTA	Ethylène Diamine Tétracétique Acid
ENTPE	Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat
EPU	Eaux Pluviales Urbaines
FNUAP	Fonds de Nations Unies pour la Population
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HASCO	Haitian American Sugar COmpagny
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory
IHSI	Institut Haitien de Statistique et d'Informatique
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
INSA de Lyon	Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
LAQUE	Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnementale (UniQ, Haïti)
LSE	Laboratoire des Sciences de l'Environnement (ENTPE, France)
MES	Matière En Suspension
MIM	Mobile - IMmobile
MTPTC	Ministère de Travaux Publics et TéléCommunications (en Haïti)
NTA	NitriloTriacetic Acid (Acide NitriloTriacétique)
NURP	Nationwide Urban Runoff Program
OCDE	Organisation du Commerce et du Développement Economique
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economique
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OPUR	Observatoire des Polluants Urbains à Paris
OTHU	Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine
P.E.D	Pays En Développement
PVC	PolyVinylChloryde / PolyChloure de Vinyle
PCS	Plaine du Cul-de-Sac
PIB	Produit Intérieur Brut
PMA	Pays Moins Avancés
PNUD	Programme des Nations Unies pour le Développement
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
UniQ	Université Quisqueya
US EPA	United States Environmental Protection Agency

Liste des symboles et notations

Notation	Définition	Dimension
b	Constante d'équilibre reliée à l'enthalpie d'adsorption de Langmiur	$L.M^{-1}$
BM	Bilan de masse d'un soluté percolant le milieu poreux	-
C_0	Concentration initiale du soluté mis en équilibre avec la phase solide	$M.L^{-3}$
C_e	Concentration du soluté en solution après équilibre	$M.L^{-3}$
D_e	Coefficient de diffusion moléculaire effectif	$L^2.T^{-1}$
D_m	Coefficient de dispersion hydrodynamique	$L^2.T^{-1}$
H	Humidité résiduelle dans un échantillon de sol	-
I	Force ionique	$M.L^{-3}$
IS	Indice de saturation d'un minéral par rapport à une solution	-
k	Conductivité hydraulique (ou perméabilité intrinsèque) du milieu	$L.T^{-1}$
K_d	Coefficient de distribution entre phase dissoute et phase adsorbée	$L^3.M^{-1}$
K_f	Coefficient de distribution de Freundlich	$L^3.M$
K_i	Constante de vitesse d'une espèce i	T^{-1}
K_s	Produit de solubilité	-
L/S	Rapport liquide /solide	$L^3.M^{-1}$
M_s	Masse de sol sec à l'intérieur des colonnes	M
n	Constante empirique de Freundlich	-
pH	Potentiel hydrogène	
q	Vitesse de Darcy ou densité de flux	$L.T^{-1}$
Q	Débit volumique de Darcy	$L^3.T^{-1}$
q_e	Quantité en phase adsorbée rapportée à l'unité de masse de sol sec	$L^3.M^{-1}$
q_{max}	Capacité d'adsorption maximale	$L^3.M^{-1}$
q_t	Quantité en phase adsorbée par masse de sol sec à l'instant t	$L^3.M^{-1}$
R	Retard chimique	-
r	Ratio entre q_{max} obtenue en système monocomposé et multicomposé	-
t	temps	T
t_i	Temps de séjour d'un soluté pour parcourir une distance i	T
v	Vitesse des pores	L^3
V	Volume total dans le milieu poreux	L^3
V_0	Volume total d'eau dans le milieu poreux	L^3
V_m	Volume mort	L^3
V_p	Volume des pores	L^3
W	Masse de sol sec utilisée dans les batchs	M
X	Nombre de sites échangeables dans la matrice solide	$M.L^{-3}$
δ_t	Temps d'injection d'un soluté dans le milieu	T
θ	Teneur en eau volumique du milieu	-
μ_i	Moments d'ordre i	-
ρ_s	Masse volumique apparente à l'état sec du milieu poreux	$M.L^{-3}$
ρ_t	Masse volumique apparente totale à l'état humide du milieu poreux	$M.L^{-3}$

Résumé

L'infiltration directe des eaux pluviales urbaines dans les formations superficielles des pays en développement constitue un risque de contamination à la fois pour ces formations et/ou pour les eaux souterraines sous-jacentes. Cette thèse s'est focalisée sur cette problématique environnementale dans laquelle nous avons étudié le transfert réactif de trois métaux lourds (Pb, Cu et Cd) dans une formation géologique représentative : alluvions fluviales de la plaine du Cul-de-sac à Port-au-Prince (Haïti). Un « *sol modèle* » provenant du site d'étude, fraction granulométrique ≤ 2 mm considérée comme la plus réactive, a été utilisé et soumis à des solutions chargées en ions métalliques suivant deux conditions expérimentales distinctes : essais en conditions statiques (batch) et en conditions dynamiques (colonne). Les résultats obtenus à partir de ces dispositifs expérimentaux ont mis en évidence les mécanismes de rétention ou de relargage des ions métalliques dans les formations géologiques de Port-au-Prince. Les résultats en batch ont montré que la compétition entre deux ou plusieurs cations pour les mêmes sites actifs du sol peut inhiber leur sorption individuellement. Les résultats en colonne ont prouvé le caractère réactif du sol vis-à-vis des trois métaux, dont environ 99, 94 et 92 % respectivement de cadmium, de plomb et de cuivre ont été retenus dans la matrice solide. L'étude des interactions entre les métaux et l'échantillon de sol à l'aide du code PHREEQC ont montré qu'une partie des métaux a été précipitée sous la forme de carbonates (céruosite et otavite) et d'hydroxydes, et que le comportement physico-chimique des trois métaux dans le sol a été également influencé par l'échange ionique. Toutefois, les métaux retenus sont susceptibles d'être relargués et remobilisés sous l'effet d'un changement brusque des conditions acido-basiques du milieu poreux, représentant ainsi un risque de pollution pour les eaux souterraines.

Mots clés : eaux pluviales urbaines, eaux souterraines, métaux lourds, mécanismes, sol, Port-au-Prince, pays en développement.

Abstract

Direct infiltration of urban stormwater towards superficial formations in developing countries constitutes a contamination risk for both those formations and/or subjacent groundwater. This thesis was focused around this environmental issue in which we have studied the reactive transfer of three heavy metals (Pb, Cu and Cd) towards a geological representative formation: fluvial alluviums from Cul-de-sac plain at Port-au-Prince (Haiti). A "*model soil*" from the area study, with grain size ≤ 2 mm considered as the most reactive, have been used and subjected to metal ions solutions according two different experimental conditions : static (batch) and dynamic (column) experiments. Results from these experimental devices highlighted the retention or release mechanisms of these metal ions in the pedological medium of Port-au-Prince. Results from batch studies have showed that the competition between two or several cations for the same active sites in soils can inhibit their sorption individually. Results from columns proved the reactive character of the soil sample for the three metal ions, where approximately 99, 94 and 92% respectively for Cd, Pb and Cu have been retained on the soil. The study of the interactions between metals and the soil sample using PHREEQC code have showed metals precipitation in a carbonated (cerrusite and otavite) and hydroxides forms and the ion exchange was contributed to the physicochemical behavior of the three metals in the soil. However, these metals can be released or remobilized in the soil related to an abrupt change of the acido-basic conditions of the porous media, then representing a pollution risk for groundwater.

Key words: urban stormwater, groundwater, heavy metals, mechanisms, soil, Port-au-Prince, developing countries.

Introduction générale

Introduction générale

Avec l'évolution démographique et l'urbanisation forcée, les problèmes des eaux pluviales urbaines (EPU) dans les pays en développement (P.E.D) ne cessent de croître, devenant une préoccupation majeure à laquelle sont confrontées les municipalités. Malgré les efforts de plus en plus engagés au niveau national et soutenus par la coopération internationale, les P.E.D n'arrivent pas à mettre en place un système d'assainissement efficace pour assurer le drainage et le traitement des EPU. Dépourvus de moyens financiers, économiques et techniques, le recours aux solutions modernes pour l'assainissement pluvial urbain devient moins évident pour les P.E.D (Silveira, 2001). Dans les espaces urbains dépourvus ou mal équipés de systèmes de drainage, le cadre de vie des habitants et de la ville en général est très perturbé à chaque événement pluvieux. Une des conséquences la plus importante est la contamination des eaux de surface et/ou les ressources en eau souterraine.

Des études ont montré que l'infiltration des eaux pluviales apparaît comme l'un des principaux facteurs contribuant à la détérioration des eaux souterraines (Bernard-Valette, 2000). Les métaux lourds, plus particulièrement le plomb, le cuivre, le zinc et le cadmium rencontrés généralement dans les eaux pluviales (Malmquist et Svenson, 1977; Pitt *et al.*, 1999; Datry, 2003), sont considérés comme des polluants susceptibles d'avoir des impacts considérables sur le milieu souterrain. Certains auteurs ont souligné que les dangers liés aux métaux lourds se posent donc à la fois en terme de risque de dégradation de la qualité des sols (Asami *et al.*, 1995; Wasay *et al.*, 1998; Février, 2001), mais également en terme de risque pour la ressource en eau souterraine (Chlopecka *et al.*, 1996). Lassabatère (2002) a souligné également que le transfert des métaux lourds sous forme dissoute ou particulaire peut constituer un élément majeur de contamination des sols et des eaux souterraines. Ils peuvent toutefois migrer dans les eaux souterraines, s'accumuler dans la chaîne alimentaire et présenter par la suite des risques pour la santé humaine (Jourdan *et al.*, 2005).

Au même titre que les nappes urbaines dans les pays industrialisés, il a été montré que celles des P.E.D, sont également exposées à la contamination métallique probablement due à l'infiltration des EPU ou encore d'effluents pollués issus de certaines industries de proximité. Outre d'autres pollutions telles que les pollutions bactériennes et salines, des concentrations en divers polluants (métaux lourds, substances organiques, etc....) ont été détectées dans de nombreuses nappes urbaines dans les P.E.D, entre autres, à Madras en Inde (Howard et Beck, 1993), au Caire en Égypte (Soltan, 1998), à Port-au-Prince en Haïti (Emmanuel *et al.*, 2007). Les travaux de recherches effectués à Port-au-Prince ont montré un impact sur la qualité des eaux (eaux de surface ou souterraines) qui semble dû à l'apport de contaminants urbains. La présence du plomb [$> 1670 \mu\text{g/L}$] a été mise en évidence dans les eaux usées rejetées sans traitement préalable par les manufactures de Port-au-Prince (Carré, 1997; Fifi et Antoine, 2005) et également dans l'eau destinée à la consommation humaine (Emmanuel *et al.*, 2007). Des concentrations en plomb [$40 - 90 \mu\text{g/L}$], en nickel [$15 - 250 \mu\text{g/L}$] et en Cr (VI) [$18 - 470 \mu\text{g/L}$] ont été également mesurées dans des forages à Port-au-Prince (Emmanuel *et al.*, 2007; Emmanuel *et al.*, 2009b). Ces valeurs sont largement supérieures aux seuils recommandés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour l'eau destinée à la consommation humaine (OMS, 2004), étant respectivement $10 \mu\text{g/L}$ à la fois pour le plomb et le nickel et $50 \mu\text{g/L}$ pour le chrome total.

Quelle que soit la manière dont les métaux lourds sont introduits dans les sols, ils sont susceptibles d'atteindre les nappes souterraines sous l'effet des mécanismes physico-chimiques, biologiques et hydrodynamiques. Février (2001) a noté qu'au cours de leur transfert dans le sol, ils peuvent subir des transformations physico-chimiques et biologiques, qui auront pour effet soit de les immobiliser

ou de les retarder, ou favoriser leur solubilisation et leur transport par les eaux d'infiltration. Notre travail de recherche s'inscrit dans cette problématique environnementale et s'intéresse à l'étude de la réactivité des métaux lourds vis-à-vis du sol au cours de leur transfert dans les formations géologiques haïtiennes : alluvions fluviales de la plaine du Cul-de-sac (PCS) à Port-au-Prince. Étant donné que les contaminants d'origine urbaine, auxquels est exposé l'aquifère de la PCS, sont multiples (eaux usées, eaux industrielles, lixiviats de décharge, etc...), nous avons axé notre recherche sur un scénario réel relatif au mode de gestion des déchets solides à Port-au-Prince (Cf. C.1.1). Compte tenu des difficultés d'analyse et du risque encouru par la population, notre choix en termes de polluants s'est porté particulièrement sur le **plomb**, le **cuivre** et le **cadmium**. Ceux-ci sont principalement présents à la fois dans les eaux pluviales (Malmquist et Svenson, 1977; Pitt *et al.*, 1999; Datry, 2003) et les lixiviats provenant des déchets urbains (De Miquel, 2001; Aloueimine *et al.*, 2006a).

Les travaux expérimentaux ont été basés sur les méthodologies habituellement dédiées à l'étude des interactions sol/métal dans un milieu modèle. Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés : les colonnes (conditions dynamiques) et les batchs (conditions statiques). Les essais ont été réalisés en laboratoire par la mise en contact d'un sol modèle provenant de la PCS avec des solutions chargées en métaux lourds. Ces essais ont permis la mise en évidence des principaux mécanismes de rétention/relargage dans des conditions spécifiques et contrôlées.

Ce travail est organisé en cinq parties :

- La **première partie (A)** est consacrée à une synthèse bibliographique s'attachant à résumer d'une manière générale les spécificités des P.E.D ; la qualité des EPU au contexte des pays développés et celui des P.E.D ; les impacts de l'infiltration des EPU sur le milieu souterrain.
- La **deuxième partie (B)** aborde les principaux aspects théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes de transfert et des interactions chimiques des métaux lourds dans le sol.
- La **troisième partie (C)** présente la démarche méthodologique adoptée pour le choix des métaux prioritaires et du sol modèle, ainsi que les matériels et outils utilisés pour l'étude du comportement des métaux sélectionnés au contact du sol.
- La **quatrième partie (D)** est consacrée à la présentation des résultats et discussions relatifs à la sorption des métaux sélectionnés sur le sol en conditions statiques (en batch) au pH proche de celui des EPU (pH≈6) et au pH du sol (8,26). Pour chacune des conditions expérimentales testées, une simulation géochimique à l'aide de PHREEQC est également développée afin d'identifier les phases gouvernant la solubilité des métaux.
- *In fine*, la **cinquième partie (E)** s'est focalisée sur les résultats et discussions relatifs à l'étude du comportement des ions métalliques en conditions dynamiques (colonne) au pH du sol. De même, une modélisation géochimique au moyen du code PHREEQC est proposée afin d'évaluer le mécanisme prépondérant responsable du transfert des métaux dans le milieu poreux naturel de la plaine du Cul-de-sac.

**PARTIE A : PROBLEMATIQUE DES EAUX PLUVIALES DANS LES
VILLES DES PAYS EN DEVELOPPEMENT**

Partie A. Problématique des eaux pluviales dans les villes des pays développement

Cette partie présente quelques caractéristiques intrinsèques aux pays en développement (P.E.D) en termes de situations démographique et socio-économique, deux concepts-clés compromettant la gestion efficace de leurs eaux pluviales urbaines (EPU) sur le point qualitatif et quantitatif. D'autre part, elle présente une synthèse succincte sur les caractéristiques des EPU à la fois dans les pays industrialisés et dans les P.E.D. Cette synthèse permet d'avoir une idée générale sur la qualité des EPU, puisqu'à l'heure actuelle, les études de caractérisation de ces eaux sont moins denses dans les P.E.D. Toutefois, il est à noter que tous les concepts qui seront développés autour cette problématique font particulièrement application à la ville de Port-au-Prince où se situe le site de notre étude.

A. 1. Spécificités des villes des pays en développement

Les villes des pays en développement (P.E.D) présentent aujourd'hui de nombreux contrastes. Elles sont généralement caractérisées par : (i) une explosion démographique urbaine considérable ; (ii) des modèles d'assainissement urbains anciens et non ou mal gérés ; (iii) une accumulation de problèmes socio-économiques et politiques. Leurs espaces urbains offrent les meilleures prestations sociales, mais sont aussi le lieu de grands maux sociaux : conditions de vie insalubres, agitation sociale, pollution, etc. Actuellement, la majorité de ces villes connaissent une extension anarchique qui se traduit notamment par une prolifération des quartiers dits « habitats précaires ». Ceux-ci sont le résultat de plusieurs facteurs conjugués : explosion démographique, urbanisation non planifiée et très rapide, pauvreté d'une frange importante de la population urbaine (Breuil, 2004).

A.1.1. Contexte démographique

Les P.E.D connaissent actuellement la croissance démographique la plus spectaculaire par rapport au reste du monde. Entre 1972 à 2001, la population mondiale passe de 3,85 à 6,1 milliards environ et augmente de 77 millions d'habitants par an (FNUAP, 2001). Cette croissance démographique a eu lieu principalement dans les P.E.D, plus particulièrement en Asie et au Pacifique où sont concentrés près de 2/3 de la population mondiale. On distingue notamment six (6) P.E.D qui sont à l'origine de 50% de cette croissance démographique annuelle: l'Inde (21,1%), la Chine (13,6%), le Pakistan (4,8%), le Nigéria (3,9%), le Bangladesh (3,7%) et l'Indonésie (3,6%) (United Nations, 2001). Dans la majorité des P.E.D, la proportion de pauvres en milieu urbain augmente plus rapidement que le taux global de la croissance démographique urbaine (UN-HABITAT, 2004). En Afrique par exemple, 70% de la population urbaine vivent dans des taudis et la proportion est de 43% pour l'Asie et le Pacifique, 32% pour l'Amérique Latine et 30% l'Afrique du Moyen-Orient et l'Afrique du Nord. Déjà certaines villes africaines accusent des taux de croissance urbaine de 4 à 5 % (3,4% à Dakar, 5% à Abidjan, 6,4% à Bamako). Selon les prévisions des Nations Unies (2007), la population de l'ensemble des pays développés devrait rester pratiquement inchangée entre 2007 et 2050, avec environ 1,2 milliard d'habitants selon la variante moyenne. En revanche, celle de cinquante (50) P.E.D, tels que *Afghanistan, Angola, Bangladesh, Benin, Bhutan, Burkina Faso, Burundi, Cambodge, Cap-Vert, République centrale d'Afrique, Tchad, Comores, République Démocratique de Congo, Djibouti, Guinée équatoriale, Érythrée, Éthiopie, Gambie, Guinée, Guinée-Bissau, Haïti, Kiribati, République démocratique populaire lao, Lesotho, Liberia, Madagascar, Malawi, Maldives, Mali, Mauritanie, Mozambique, Myanmar, Népal, Niger, Rwanda, Samoa, Sao Tomé-et-Principe, Sénégal, Sierra Leone, les îles Salomon, Somalie, Soudan, Timor-Leste, Togo, Tuvalu, Uganda, République-Unie de Tanzanie,*

Vanuatu, Yémen et Zambie, devraient plus que doubler, passant de 0,8 milliard en 2007 à 1,7 milliard en 2050.

Dans les villes des P.E.D, la croissance démographique accélérée et non maîtrisée est une des variantes spontanées des couches les plus défavorisées. Ces villes font face à des problèmes fonciers liés à la voirie, aux réseaux, aux équipements, au site (topographie, drainage et assainissement) et au logement (auto-construction anarchique, non respect des normes) ; des problèmes de promiscuité et d'insécurité. Cette croissance incontrôlée exerce de violentes pressions sur les ressources naturelles, particulièrement les ressources en eau, en entraînant une dégradation accélérée de l'environnement (Emmanuel et Lindskog, 2002). Selon Parkinson et Mark (2005), à mesure que les villes se développent, l'approvisionnement en infrastructures et en services urbains changent selon le niveau du développement économique en termes de couverture et de la qualité du service. Ce phénomène entraîne d'énormes problèmes dans les infrastructures et dans l'approvisionnement des services dans les villes ne disposant pas de fortes assises économiques (Rousseau *et al.*, 1998).

A.1.2. Situation socio-économique

L'expansion considérable de la production mondiale des biens et des services rendue possible par l'évolution technologique, sociale et économique a permis au monde de subvenir aux besoins des populations beaucoup plus nombreuses et de leur donner un niveau de vie très supérieur à tout ce que l'on avait connu auparavant dans l'histoire (United Nations, 2001a). Le rythme accéléré des progrès technologiques a permis à la production de croître bien plus rapidement que la population, ce qui a permis au PIB par habitant de tripler. Pourtant, le taux de croissance des PIB est inégalement reparti dans le monde, si bien que beaucoup de P.E.D, tels que Haïti et le Libéria ont enregistré des taux de croissance du PIB réel inférieurs à 3% (Cf. *Tableau 1*). En Haïti, le taux de croissance du PIB est marqué par une contraction continue avec des taux respectifs de 0,9% (1999-2000), -1,0% (2000-2001), -0,5% (2001-2002) et 0,4% (2002-2003) alors que le taux de croissance de la population se situe annuellement autour de 2% (PNUD, 2005).

Tableau 1 : Taux de croissance du PIB réel et par habitant des P.E.D pour les périodes de 2002-2004, 2003 et 2004 [d'après les (Nations Unies, 2006)].

	Taux de croissance du PIB réel			Taux de croissance du PIB réel par habitant		
	2002-2004	2003	2004	2002-2004	2003	2004
Groupe 1 (Pays dont le taux de croissance du PIB réel était égal ou supérieur à 6 % en 2004)						
Tchad ^a	20,7	11,3	31,0	17,4	8,2	27,4
Éthiopie	4,5	-3,7	13,4	2,4	-5,6	11,2
Angola ^a	7,3	3,4	11,2	4,0	0,4	7,7
Guinée équatoriale ^a	12,3	14,7	10,0	9,6	11,9	7,4
Maldives	8,6	8,4	8,8	6,2	6,0	6,5
Gambie	7,5	6,7	8,3	5,2	4,3	6,2
Mozambique	7,4	7,1	7,8	5,5	5,1	5,9
Sierra Leone	8,3	9,2	7,4	6,3	7,1	5,4
Mauritanie	7,4	8,3	6,6	5,2	5,9	4,5
Rép. démocratique du Congo	5,9	5,6	6,3	2,8	2,5	3,2
République-Unie de Tanzanie	6,7	7,1	6,3	4,6	5,0	4,3
Cambodge	5,7	5,3	6,0	3,9	3,5	4,2
Soudan ^a	6,0	6,0	6,0	3,6	3,6	3,5
Rép. démocratique populaire lao	5,7	5,3	6,0	3,3	2,9	3,6
Sénégal	6,2	6,5	6,0	3,9	4,0	3,8
Groupe 2 (Pays dont le taux de croissance du PIB réel était supérieur à 3 % mais inférieur à 6 % en 2004)						
Ouganda	5,2	4,7	5,7	2,5	1,9	3,1
Bangladesh	5,4	5,3	5,5	3,6	3,4	3,7
Burundi	2,1	-1,2	5,5	0,2	-3,1	3,5
Cap-Vert	5,2	5,0	5,5	2,7	2,4	2,9
Madagascar	7,5	9,8	5,3	4,7	6,8	2,6
Bhoutan	5,8	6,7	4,9	3,1	3,9	2,3
Zambie	4,9	5,1	4,6	3,4	3,5	3,2
Sao Tomé-et-Principe	4,5	4,5	4,5	2,4	2,4	2,4
Guinée-Bissau	2,4	0,6	4,3	-0,5	-2,3	1,3
Burkina Faso	5,2	6,5	3,9	2,8	4,1	1,6
Malawi	4,1	4,4	3,8	2,0	2,3	1,8
Îles Salomon	4,4	5,1	3,8	1,3	2,0	0,7
Népal	3,4	3,1	3,7	1,2	0,8	1,6
Rwanda	2,3	1,0	3,7	0,8	-1,8	3,5
Samoa	1,1	-1,0	3,2	0,3	-2,0	2,6
Lesotho	3,2	3,3	3,0	2,2	2,4	2,1
Djibouti	3,3	3,5	3,0	1,7	1,8	1,6
Togo	2,8	2,7	3,0	0,7	0,5	0,8
Vanuatu	2,7	2,4	3,0	0,4	0,2	0,7
Groupe 3 (Pays dont le taux de croissance du PIB réel était inférieur à 3 % en 2004)						
Yémen ^a	2,9	3,1	2,7	-0,2	0,1	-0,4
Bénin	3,3	3,9	2,7	0,7	1,3	0,2
Guinée	1,9	1,2	2,6	-0,2	-0,9	0,5
Mali	4,8	7,4	2,2	2,3	4,9	-0,3
Libéria	-16,1	-31,0	2,0	-18,0	-32,6	-0,2
Comores	2,0	2,1	1,9	-0,4	-0,3	-0,5
Timor-Leste	-2,3	-6,2	1,8	-7,3	-11,0	-3,5
Kiribati	2,1	2,5	1,8	0,5	0,7	0,3
Érythrée	2,4	3,0	1,8	0,3	0,8	-0,2
Niger	3,1	5,3	0,9	0,2	2,3	-1,9
République centrafricaine	-2,3	-5,4	0,9	-3,9	-6,9	-0,8
Haïti	-1,7	0,4	-3,8	-3,5	-1,4	-5,5

Source: Estimations du secrétariat de la CNUCED d'après Banque mondiale, *Indicateurs du développement dans le monde*, données en ligne, décembre 2005.

Notes: Le PIB réel est mesuré en dollars constants de 2000.

Aucune donnée n'était disponible pour l'Afghanistan, le Myanmar, la Somalie et Tuvalu.

a PMA exportateur de pétrole.

La pauvreté est un problème qui préoccupe aujourd'hui les pays du monde, tels que les P.E.D particulièrement en Afrique subsaharienne, où elle atteint des proportions élevées. Selon les estimations de la Banque mondiale, plus de la moitié de la population des P.E.D vit avec moins de 2 dollars par jour, ce qui représente un total de 2,8 milliards de pauvres. En Afrique par exemple, plus

de 350 millions d'habitants, soit 44 % de la population, vivent avec moins d'un dollar USD par jour (ce chiffre atteint 70% au Nigéria) et jusqu'à 150 millions d'habitants vivent en dessous du seuil de pauvreté (BAFD, 2000; PNUD, 2001; PNUE, 2002). Près de 70% des ménages congolais vivent encore récemment dans un état de pauvreté absolue (Boungou, 2004). Cette pauvreté est également très répandue au niveau de l'Amérique Latine et des Caraïbes où on estime qu'environ 200 millions de personnes, soit 40% de la population de la région, vivent dans la pauvreté (BID, 2000; CEPALC, 2000). Seulement six (6) des quarante six (46) pays de cette région (Argentine, Bahamas, Barbade, Chili, Costa-Rica et Uruguay) sont classés parmi les pays ayant un niveau de développement humain élevé. Toutefois, Haïti figure parmi les pays à faible niveau de développement humain (PNUD, 2001). Environ 75% de la population haïtienne gagnent un revenu de moins de 100 gourdes (environ 1,5 euros) par jour, équivalent à environ 2,5 \$USD, alors que plus de la moitié d'entre elle, soit environ 4,5 millions d'habitants, vivent avec moins de 45 gourdes (environ 0,6 euros) par jour, équivalent à environ 1\$ USD (PNUD, 2005).

Cette extrême pauvreté dans les P.E.D est l'un des facteurs qui contribue à l'accélération de l'urbanisation, où la forte proportion de la population rurale va chercher du travail dans les grandes villes au détriment de l'agriculture. On estime que la population active non agricole devrait, au cours de la décennie 2000-2010, s'accroître plus rapidement que la population active agricole dans près de la moitié des P.E.D (24 sur 50), parmi lesquels: le Bénin, la Guinée équatoriale, le Lesotho, le Libéria, la Mauritanie, la République centrafricaine, la République démocratique du Congo, la Sierra Leone, le Soudan, le Tchad, le Togo et la Zambie en Afrique; le Bangladesh, le Myanmar et le Yémen en Asie; et le Cap-Vert, Kiribati, les Maldives, le Samoa, Sao Tomé-et-Principe, Tuvalu et Vanuatu pour le groupe des PMA insulaires (United Nations, 2006). Ainsi, le contraste existant entre l'urbanisation et la désarticulation de l'économie dans les P.E.D est à l'origine de nombreuses difficultés compromettant la gestion de l'espace urbain, plus particulièrement l'hydrologie urbaine.

A.1.3. Hydrologie urbaine dans les P.E.D

L'eau est une ressource très abondante sur la planète et est répartie entre quatre grands réservoirs : les océans [97,2% environ], les glaces polaires [2,15%], les eaux continentales (superficielles et souterraines) [0,649%], l'atmosphère [0,001%]. Les échanges ainsi que l'équilibre entre ces différents réservoirs sont régis par un mécanisme prépondérant dit « cycle hydrologique », couramment appelé « cycle de l'eau ». Les divers échanges hydriques entre l'atmosphère et les autres compartiments terrestres mettent en jeu de nombreux phénomènes très complexes : la précipitation, l'évaporation, l'évapotranspiration, l'infiltration et le ruissellement. Ces concepts phénoménaux varient à différentes échelles de temps et d'espace. La *Figure 1* présente un diagramme schématique du cycle hydrologique urbain dans les P.E.D.

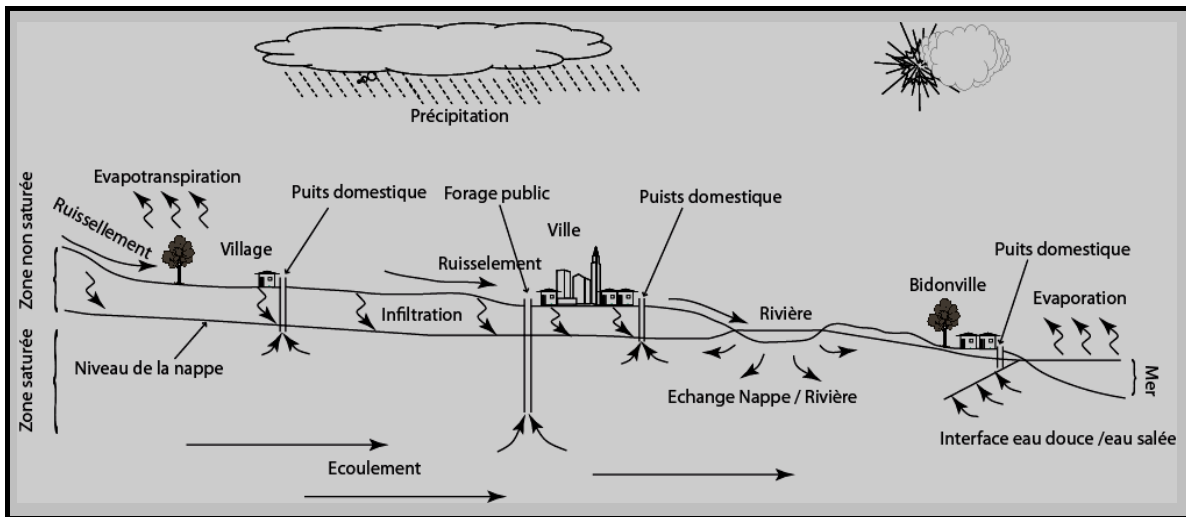


Figure 1 : Diagramme schématisique du cycle hydrologique en milieu urbain des P.E.D.

D'après Chocat (2006), l'hydrologie urbaine doit s'intéresser à la partie du cycle de l'eau affectée par l'urbanisation ou le fonctionnement de la ville : infiltration de l'eau dans les sols et fonctionnement des nappes, ruissellement des eaux en surface et écoulements dans des biefs naturels (rivières) ou artificiels (canaux, conduites souterraines), évacuation et épuration des eaux usées, etc. Par contre, l'accroissement des surfaces imperméables lié à l'urbanisation accélérée met en relief les spécificités de l'hydrologie urbaine dans les P.E.D. D'importantes modifications environnementales (pollution, déboisement, etc.) et hydrologiques (augmentation du coefficient de ruissellement, flux torrentiels des cours d'eau ou des rivières, etc.), en symbiose avec l'augmentation des surfaces urbaines, sont majoritairement observées dans ces pays. A Port-au-Prince par exemple, les flux d'eau arrivant sur la ville sont les conséquences d'une part, de la dégradation des bassins versants, du déboisement et de l'état d'occupation du sol. Ce constat étaye les conclusions de Manfreda, (2008) selon lesquelles le ruissellement urbain est influencé par plusieurs facteurs, tels que l'état du sol et de sa couverture végétale, la texture du sol, et sa teneur en eau initiale. Ces propriétés physiques intrinsèques au sol se voient modifier au fur et à mesure que son occupation se densifie.

A.1.3.1. Impacts de l'occupation du sol sur l'hydrologie urbaine dans les P.E.D

La forte urbanisation, résultant de l'accroissement et du déplacement de la population rurale vers les grandes villes des P.E.D ; entraîne le plus souvent la détérioration de l'environnement ainsi que l'augmentation anarchique des surfaces imperméables. Ceci a non seulement des conséquences sur la recharge des nappes mais également offre des conditions favorables à de fréquentes inondations, comme il est décrit à la Figure 2.

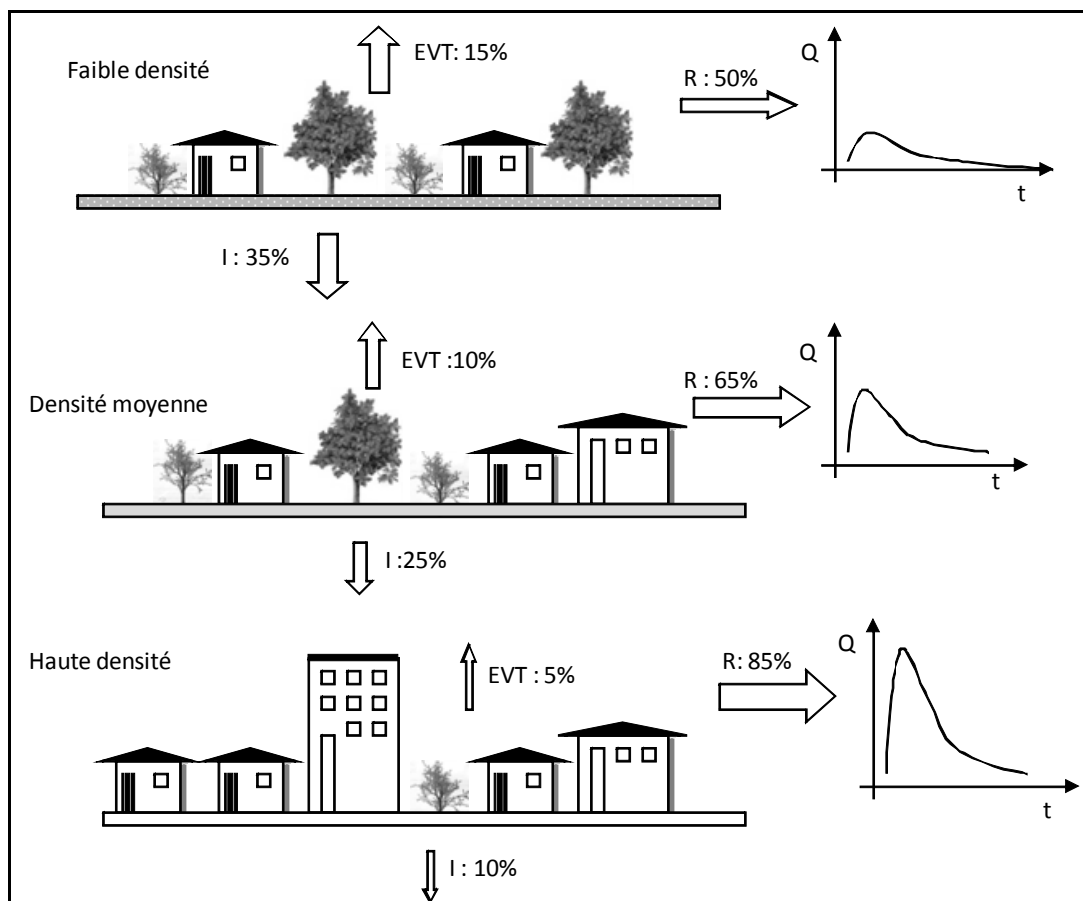


Figure 2 : Effets de l'imperméabilisation sur les eaux pluviales urbaines et le bilan hydrologique (Butler et Davies, 2004) – EVT : évapotranspiration ; R : ruissellement ; I : infiltration.

La situation générale décrite par Butler et Davies, (2004) est encore plus critique dans les P.E.D où l'étalement urbain favorise l'extension des surfaces bâties majoritairement constituées de béton et d'asphalte. Comme nous avons mentionné dans les paragraphes précédents, la multiplication d'habitants précaires ou bidonvilles autour des grandes villes des P.E.D contribue également à la forte imperméabilisation des sols. Cela entraîne une sollicitation de plus en plus forte du réseau de drainage, traduite par le transport de plus grands volumes pendant ou après les évènements pluvieux. Dans la plupart des villes des P.E.D, les réseaux de drainage ne remplissent plus la fonction pour laquelle ils ont été construits, c'est-à-dire évacuer les EPU loin de la ville pour éviter leur stagnation. Ils sont généralement considérés comme des dépotoirs pour les déchets solides de toute sorte, tels que les matières plastiques, les excréta, les matériaux de démolition, etc... De cet état de fait, ces villes réunissent toutes les conditions nécessaires à des risques d'inondations et sanitaires à chaque évènement pluvieux.

A.1.3.1.1. Risques encourus

L'occupation intense des sols peut être considérée comme le moteur stimulant les risques d'inondation et sanitaires dans les espaces urbains. Ces deux concepts de « risques » vont de pair du fait que les violentes inondations enregistrées dans les P.E.D s'accompagnent couramment d'épidémies. Celles-ci sont le plus souvent liées à la consommation d'eau polluée ainsi que les conditions sanitaires de l'environnement ambiant après une inondation.

A.1.3.1.1.1. Risques d'inondations

La plupart des P.E.D sont situés sous les tropiques humides, où les villes et les centres-villes sont exposés à des conditions climatiques très variées pouvant provoquer de fréquentes inondations (Silveira *et al.*, 2000). Au cours des deux dernières décennies, les catastrophes naturelles sont devenues un problème récurrent dans les pays du monde, plus particulièrement les P.E.D. Dans la région Asie-Pacifique par exemple, pour la seule décennie 1991-2000, les catastrophes naturelles ont causé plus de 550 000 morts, soit 83 % du total mondial (FICR, 2001). Parmi ces pays, le Bangladesh, la Chine et l'Inde étaient les plus exposés aux inondations (Ji *et al.*, 1993; Mirza et Ericksen, 1996). De 1971 à 2000, la Chine a connu plus de 300 catastrophes naturelles, qui ont fait plus de 311 000 morts ; l'Inde, plus de 300 catastrophes causant plus de 120 000 morts ; les Philippines, avec environ 300 catastrophes dont 34 000 personnes ; l'Indonésie, avec environ 200 catastrophes , a plus de 15 000 personnes ; le Bangladesh, avec plus de 181 catastrophes a perdu 250 000 morts (PNUE, 2002). En 2004, les villes haïtiennes, Gonaïves et Port-de-Paix, ont été fortement inondées par une tempête tropicale, faisant 2.000 morts et laissant 100.000 familles sans abri.

Les fréquentes inondations enregistrées dans la majorité des P.E.D causent généralement des dégâts dévastateurs et un cadre de vie dégradé en permanence. L'une des conséquences la plus grave reste la contamination des points d'eau, et plus généralement les nappes d'eau souterraine. La consommation de ces eaux, initialement exploitées par les citadins, entraîne le plus souvent des problèmes sanitaires au sein de la population manifestés par l'apparition de germes épidémiques. C'est le cas d'Afrique du Sud où environ 3 000 familles, vivant dans des abris de fortune installés en dessous de la cote d'alerte d'inondation, étaient victimes d'inondations et d'épidémies de choléra (Kim, 2000; Banque mondiale, 2001; PNUE, 2002).

A.1.3.1.1.2. Risques sanitaires

Les risques sanitaires causés par les inondations peuvent se classer en deux catégories :

- ✓ Les **risques sanitaires immédiats** qui se produisent durant les inondations. Ils incluent la mortalité due à la noyade, aux crises cardiaques et aux blessures. Le nombre de décès associés aux inondations est étroitement lié à la rapidité de la montée des eaux, de la hauteur des crues, des objets transportés par les eaux de ruissellement ainsi que le comportement des populations ;
- ✓ Les **risques sanitaires à long terme**, caractérisés par l'apparition d'épidémies post-inondations. D'après l'OMS, (2002), la prolifération des maladies hydriques (bilharziose, parasitoses, choléra, diarrhées aiguës, etc.) et d'autres problèmes de santé résultent également du développement incontrôlé de l'urbanisation produite par l'éclosion et l'extension de bidonvilles qui sont généralement privés de systèmes d'assainissement.

Chaque année, plus de 5 millions de décès enregistrés dans les P.E.D sont dus aux maladies d'origine hydrique (PNUE, 2002). On estime qu'environ trois millions d'Africains meurent chaque année d'une de ces maladies (Lake et Souré, 1997). En 1998, 72% de tous les cas de choléra signalés, dans le monde, concernaient l'Afrique (PNUE, 2002). On estime que 25 à 33% de ces cas de maladies sont imputables à des facteurs environnementaux (Smith *et al.*, 1999) dont 18% dans les P.E.D. D'après le PNUE (2002) : « 7% seraient dus à l'insuffisance de l'approvisionnement en eau et de l'assainissement, 4% à la pollution de l'air à l'intérieur des logements, 3% aux vecteurs de maladies, 2% à la pollution atmosphérique en milieu urbain et 1% aux déchets agro-industriels. En Afrique

subsaharienne, la proportion est encore plus élevée (26,5%), principalement en raison des problèmes d'accès à l'eau potable et de l'assainissement (10%) et aux vecteurs de maladies (9%) ».

A.1.3.2. Principales contraintes liées à la gestion des flux d'eaux urbaines dans les P.E.D

La gestion des eaux pluviales urbaines (EPU) constitue un des problèmes cruciaux pour les P.E.D. par sa double dimension «ressource» et «risque» (Wondimu, 2000). Leur drainage est confronté à deux problèmes majeurs : insuffisance et dysfonctionnement. Dans la majorité des villes des P.E.D, le « *tout-à-l'égout* » est le modèle le plus adopté pour la gestion des EPU. Cette démarche consiste à évacuer ou diriger les eaux du ruissellement pluvial et les eaux usées vers un même exutoire. Compte tenu des faibles moyens techniques et financiers disponibles, la construction de réseau séparatif ou unitaire, ou encore l'utilisation des techniques alternatives (couramment utilisés dans les pays développés) sont hors de portée des P.E.D. En effet, d'après Silveira (2001), le recours à des solutions modernes pour l'assainissement des eaux pluviales dans les P.E.D est handicapé par les facteurs suivants :

- ✓ l'assainissement pluvial suit principalement le modèle sanitaire du 19^{ème} siècle ;
- ✓ l'urbanisation illégale ou clandestine limite l'espace pour des solutions modernes ;
- ✓ la contamination des eaux pluviales par des eaux usées, des sédiments et des ordures empêche l'utilisation directe des ouvrages qui fonctionnent dans les pays développés ;
- ✓ des conditions climatiques et des facteurs socioéconomiques peuvent aggraver le risque épidémiologique autour des bassins de retenue conçus pour éviter les inondations, et augmenter le coût des solutions ;
- ✓ le manque de capacité technique pour dimensionner des ouvrages modernes d'assainissement pluvial ;
- ✓ l'absence d'interaction entre la population et la municipalité pour la recherche de solutions simples et modernes.

Il apparaît que les solutions sanitaires conventionnelles du drainage urbain ont atteint le point de saturation dans les grandes villes des P.E.D. Dans le budget national de ces pays, beaucoup d'argent est parfois alloué à l'assainissement urbain, mais le problème est resté intact. La plupart de ces pays optent le plus souvent pour des modèles de gestion occidentales, mais ils sont majoritairement soldés par des échecs. De manière générale, l'application des modèles de gestion occidentaux ne fait que compliquer davantage les problèmes initiaux dans les villes. Les acteurs locaux n'étant pas qualifiés pour assurer le suivi des systèmes installés et, par conséquent, ils ne s'y reconnaissent pas, ce qui entraîne leur abandon et un déficit majeur dans les recettes publiques. C'est le cas de la ville Addis Abéda où, depuis les années 1960, en moyenne tous les dix ans d'importantes études sont confiées à des experts étrangers, sans qu'aucune d'entre elles soit réalisée (Wondimu, 2000). En revanche, des techniques de gestion élaborées dans certains P.E.D sont parfois très innovantes et permettent de réguler le débit des EPU avant leur rejet dans le milieu naturel (Angerville, 2009). Parmi celles-ci, on peut citer la construction de canaux remplissant la fonction de réservoir à São Paulo (Brésil), de bassins de rétention à Bangkok (Thaïlande), des techniques d'infiltration au Chili (Parkinson et Mark, 2005).

A.1.4. Cas particulier de la ville de Port-au-Prince, Haïti

Située entre 18° et 20°6' de latitude Nord et entre 71°20' et 74°30' de longitude Ouest, Haïti partage avec la République Dominicaine « l'île d'Hispaniola » qui est la deuxième plus grande île des caraïbes. En 2005, sa population totale était estimée à 8 763 588 habitants (IHSI, 2003) dont 42,2% en zone urbaine et sa densité était de 324 habitants/km². Port-au-Prince, la capitale, compte 37% de la population totale d'Haïti soit environ 800 000 habitants (IHSI, 2003). Cette ville s'est développée au fond du Golfe de la Gonâve, en bordure sud de la Plaine du Cul-de-sac, sur les piedmonts du versant nord du massif de la Selle. Elle est bornée au nord par le Golfe de la Gonâve, et la Commune de Delmas ; au sud par les communes de Pétiion-Ville et de Carrefour ; à l'est par les communes de Pétiion-Ville et de Delmas et à l'ouest, par la commune de Carrefour (IHSI, 2003). La Figure 3 présente les différentes unités administratives de l'Aire Métropolitaine de Port-au-Prince (AMP).

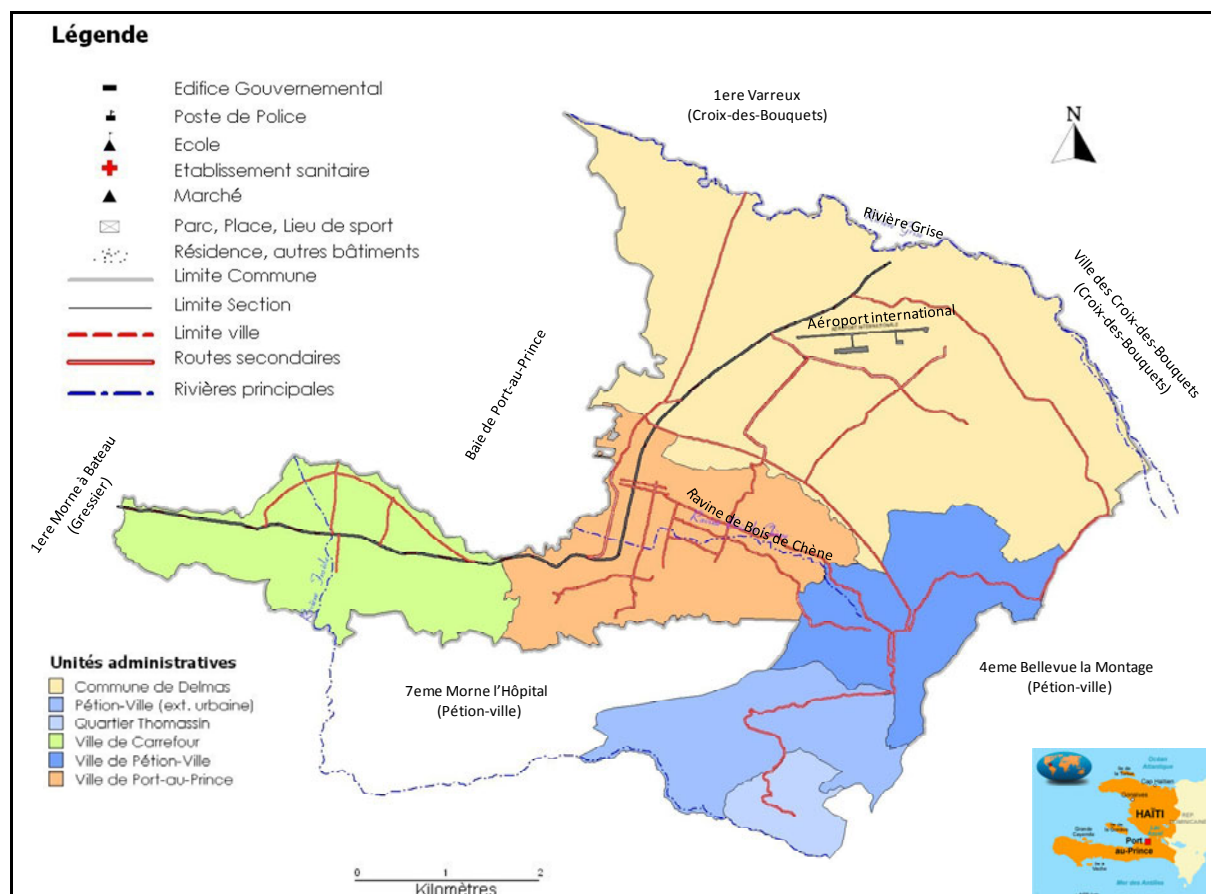


Figure 3 : Carte des unités administratives de l'Aire Métropolitaine de Port-au-Prince. [Source IHSI (2003) et modifiée par l'auteur].

Avec ses coordonnées géographiques : 18°32' de latitude nord et 72 °34' de longitude ouest, la ville de Port-au-Prince jouit d'un climat tropical assez varié caractérisé par une alternance de saisons pluvieuses et sèches. La pluviométrie annuelle peut atteindre jusqu'à 1400 mm d'eau environ. La température à Port-au-Prince varie en fonction des saisons. Suivant les régions et les altitudes, celle-ci peut varier avec un gradient d'environ 0,75° C par 100m d'élévation. Toutefois, elle peut être comprise entre 15 à 25° C en hiver et de 25 à 35° C au niveau des plaines, pendant l'été. D'une manière générale, il existe deux saisons thermiques en Haïti :

- ✓ une saison très chaude, allant de mars à novembre dans laquelle on peut enregistrer des pics élevés de température entre les mois de juillet et d'août ;

- ✓ une saison tempérée qui va de décembre à février. Cette saison est liée aux influences polaires venues de l'Amérique du Nord (les nordés).

Haïti fait face actuellement à un déséquilibre écologique considérable, caractérisé par : (i) des inondations catastrophiques ; (ii) d'importants phénomènes hydrologiques (régimes torrentiel des rivières, des lacs et des étangs) et (iii) biogéographiques (déboisement en particulier). D'autres problèmes, s'ajoutent à ce déséquilibre, tels que : l'occupation des sols formant le périmètre immédiat des sources d'eau et des forages, l'assèchement des zones humides, l'érosion des terres arables, la baisse du débit des sources et du niveau d'eau des rivières et des nappes, l'augmentation de la salinité de l'eau, le comblement des égouts et la pollution fécale (Saade, 2006).

A.1.4.1. Port-au-Prince : une évolution démographique spectaculaire

C'est à partir des années 40 que l'on assiste à une urbanisation timide et progressive dans les quartiers précaires ou marginaux de Port-au-Prince. Dès lors, l'espace urbain de Port-au-Prince a fortement changé dû aux différentes constructions anarchiques dans le centre-ville et aux périphéries de la ville. De 1986 à nos jours, le paysage pittoresque de l'aire métropolitaine de Port-au-Prince a été complètement modifié du fait de la saturation de l'espace urbain de Port-au-Prince, de Carrefour et de Pétion-Ville. Les habitants à fort revenu s'installent surtout dans les zones urbaines considérées comme luxueuses principalement à Pétion-ville, tandis que ceux à faible revenu se sont installés aux pieds du morne de l'Hôpital, sur les berges des rivières et les exutoires des ravines et les zones littorales marécageuses (Holly, 1999).

En 1981, la population haïtienne était de 5.1 millions d'habitants avec un taux de croissance annuel de 1,8%. Vingt huit pour cent (28%) de la population haïtienne vivaient alors dans les villes. La ville de Port-au-Prince comptait à elle seule 56 % de cette population urbaine (Holly, 1999). Au fur des années, l'évolution démographique de l'aire Métropolitaine de Port-au-Prince devient plus que spectaculaire où selon les études effectuées par l'IHSI (2003), la plus forte population est concentrée à Port-au-Prince (Cf. Figure 4).

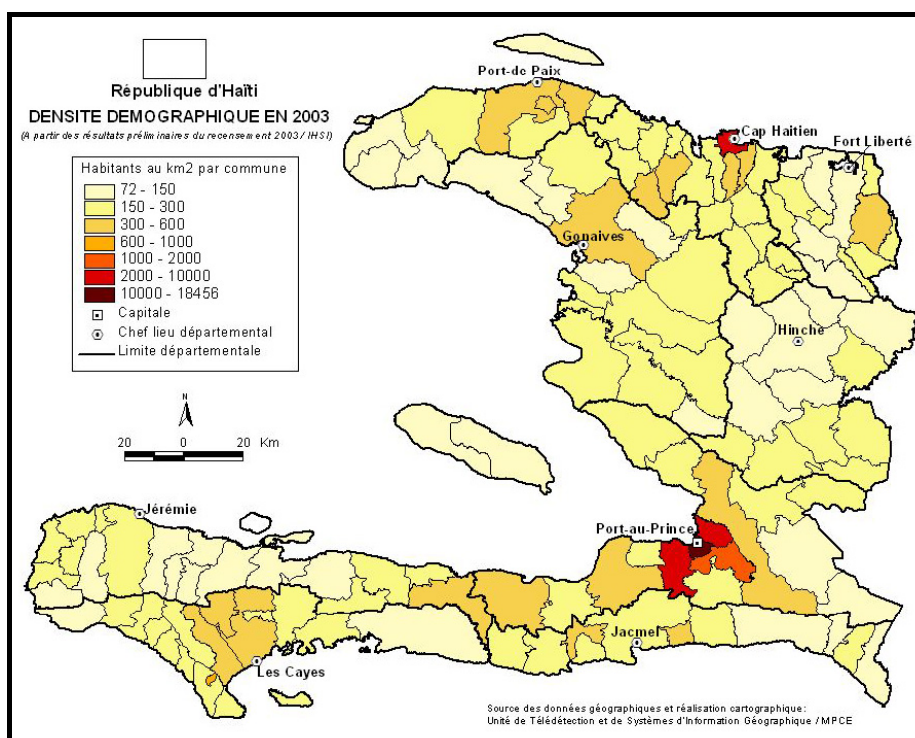


Figure 4 : Distribution spatiale de la densité démographique par commune (IHSI, 2003)

La migration rurale-urbaine est l'un des facteurs occasionnant la forte urbanisation de la ville de Port-au-Prince, et qui stimule également la pollution de l'environnement. L'absence d'une politique globale et d'un plan d'aménagement urbain explique certains problèmes environnementaux auxquels est confrontée cette ville. En particulier, les constructions et les lotissements sont édifiés sans tenir compte des dispositions relatives à la protection de l'environnement. Depuis environ une trentaine d'années, certaines normes de construction ne sont pas appliquées et les habitats précaires se sont donc multipliés de façon considérable à Port-au-Prince. Sur la base des observations relatives à l'évolution spatiale, à la croissance démographique et au nombre de permis de construire délivrés par les autorités compétentes, le constat prouve que la majorité des constructions sont édifiées en dehors des normes. Quant aux constructions autorisées, le contrôle effectué après leur achèvement montrent bien souvent qu'elles ne sont pas conformes aux plans préalablement soumis pour l'obtention du permis de construire (Holly, 1999). Selon OPS/OMS (1998), ce phénomène entraîne :

- ✓ une croissance urbaine non contrôlée, qui exerce de violentes pressions sur la gestion foncière ainsi que sur les ressources naturelles et les infrastructures existantes entraînant ainsi la dégradation de l'environnement ;
- ✓ une « bidonvilisation » à outrance et l'occupation illégale de terrains urbains avec la construction d'habitats précaires dans les périmètres immédiats des captages de source, et à proximité des lieux de décharges sauvages ;
- ✓ l'existence des quartiers dépourvus de systèmes d'alimentation en eau potable. La population s'approvisionne le plus souvent dans des points de rupture de conduites d'eau ;
- ✓ l'augmentation de la production de déchets face à un système de gestion étant déjà en défaillance ;
- ✓ des revenus inférieurs au minimum vital, entraînant du même coup une promiscuité, la transmission de maladies respiratoires aiguës, de la tuberculose, des maladies cutanées et des maladies sexuellement transmissibles.

Cette occupation anarchique du sol de Port-au-Prince ne fait qu'augmenter non seulement les risques sanitaires, mais également augmenter les pertes en vies humaines lors des événements extrêmes. Les dommages causés par le séisme du 12 janvier 2010 en disent long où environ 500.000 personnes ont péri sous des décombres du fait que les maisons n'ont pas été conformes aux normes de construction et antisismiques.

A.1.4.2. Problématique de l'environnement urbain

En Haïti, la diminution de la couverture forestière, l'érosion des sols, la transformation des microclimats, selon Desse (2003), sont autant de facteurs qui entravent la reconstitution des éléments primordiaux, tels que l'eau, l'air et le sol. D'après certaines données statistiques, 97% des 30 bassins versants du pays seraient complètement déboisés et la couverture forestière de l'ensemble du territoire, qui était en moyenne de 22% en 1945, ne représentait que 4% en 1986 (40 ans plus tard) ou encore 2% en 2006 (PNUD, 2005). Ces problèmes sont également liés à l'absence de planification urbaine et le désintérêt des entités étatiques haïtiennes pour la réglementation et l'aménagement du territoire. Les conditions des services d'assainissement urbain sont très critiques à Port-au-Prince et sont au-dessous des besoins de la population. Joseph (2003) a souligné que moins de 50% de la population bénéficie des services de base en approvisionnement en eau potable et

l'assainissement. L'absence ou le dysfonctionnement des systèmes d'assainissement à Port-au-Prince a pour effet particulier la perturbation en permanence du drainage urbain : (i) l'ensablement des dalots provoque de graves inondations à chaque événement pluvieux, (ii) le déversement et l'accumulation de déchets solides dans les réseaux de drainage (Cf. Figure 5), ce qui occasionné des dégâts récurrents dans les zones les plus basses.



Figure 5 : Accumulation de déchets solides dans le plus grand collecteur d'eaux pluviales urbaines à Port-au-Prince.

Environ 35 % des déchets solides produits à Port-au-Prince sont collectés par le Ministère des Travaux Publics et Télécommunications (MTPTC), selon ce qu'ont rapporté Bras *et al.*, (2009). De nombreuses routes, rivières et autres surfaces libres de la ville servent de dépotoirs, causant ainsi d'importants problèmes sanitaires et environnementaux. Notons que l'inefficacité du système de collecte et de gestion des déchets solides peut contribuer non seulement à la pollution des ressources en eau disponible mais également à l'apparition des maladies infectieuses et chroniques au sein de la population. Dans les quartiers précaires proches du littoral de Port-au-Prince, 25% de personnes enquêtées par Bras (2010) associent directement les affections de la peau, étant très répandues dans la zone, aux conditions d'insalubrités (absence de latrine, de dispositif de collecte, etc...) qui y règnent.

A.1.4.3. Gestion des eaux pluviales urbaines à Port-au-Prince

Au même titre que les autres P.E.D, Haïti fait face à de graves problèmes de gestion de ses eaux pluviales. Bien qu'au niveau de certains ménages on procède à la récupération d'eau pluviale au moyen d'impluviums, mais en général ce sont les habitants disposant d'un revenu modéré qui peuvent en bénéficier. Notons qu'Haïti est le seul pays de l'Amérique Latine et des Caraïbes à ne pas disposer de station d'épuration des eaux usées. De ce fait, l'évacuation de ces eaux se fait soit directement dans les caniveaux ou dans les rues, soit dans les fosses d'infiltration, sans passer

généralement par des fosses septiques (Saade, 2006). Quant aux effluents chargés en métaux lourds et en colorants générés par trois usines de peinture, une aciérie et de multiples installations artisanales de ferronnerie et de réparation de batteries, ils sont déversés sur le sol ou rejetés directement dans des cours d'eau et/ou le réseau de drainage des eaux pluviales (Joseph, 2009). La *Figure 6* présente quelques scénarios de la problématique des rejets d'eaux usées et de déchets solides à Port-au-Prince.

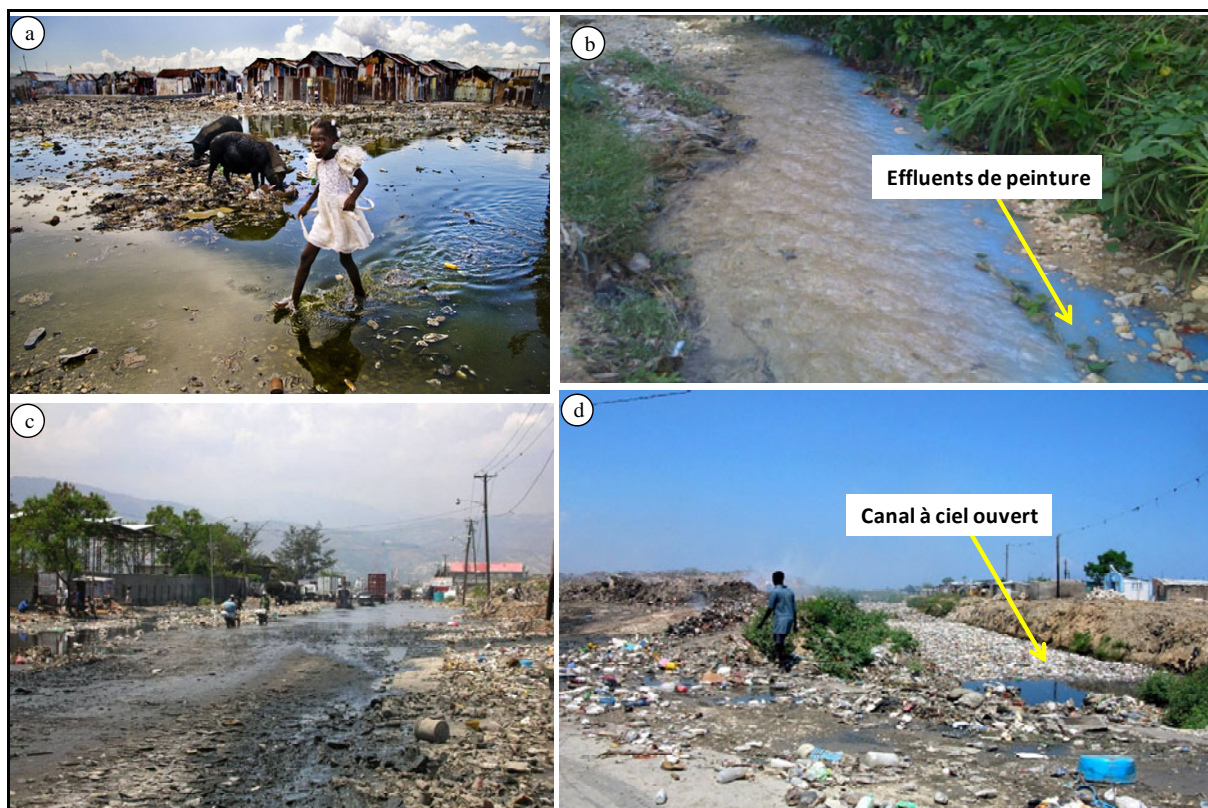


Figure 6 : Scénarios de rejets d'eaux usées et de déchets solides en Haïti. : (a) stagnation d'eaux usées à cité soleil (Smeets, 2008) ; (b) rejet d'effluents de peinture contenant des métaux lourds dans une rivière à Bizoton (Joseph, 2009) ; (c) stagnation d'eaux usées et dépôt de déchets solides sur une rue à Port-au-Prince (Coiffier et Théodat, 2005a) ; et (d) obstruction d'un dispositif de drainage par des déchets solides (Coiffier et Théodat, 2005b).

Comme l'illustre la *Figure 6d*, la saturation du réseau de drainage des EPU de Port-au-Prince ne fait qu'augmenter les risques d'inondations et sanitaires. La déficience du réseau de drainage urbain — associée aux conséquences du déboisement et à l'érosion des sols — permet aux matières solides qui envahissent les canaux de détruire l'écosystème marin et de contaminer les ressources en eaux superficielles et souterraines (Saade, 2006). En raison de la situation économique et financière d'Haïti, les gestionnaires hydriques et sanitaires avouent leur impuissance face à la dégradation actuelle de l'environnement urbain de Port-au-Prince. Les premiers efforts engagés dans le cadre de la réhabilitation, du renforcement et de l'extension du réseau de drainage de Port-au-Prince, en vue de l'évacuation des EPU vers la mer (au niveau de la Baie de Port-au-Prince), remontent au début des années 70. A titre d'exemple, depuis 1979, un effort a été entrepris à la capitale dans le cadre d'un projet de drainage exécuté en coopération avec la BID. Malgré les fonds consacrés au reboisement et aux mesures de contrôle du versant Nord du Morne l'Hôpital, le transport de sédiments consécutifs à l'érosion continue de combler les canaux d'eaux pluviales.

A.1.5. Conclusion

Cette section a été consacrée à la présentation des principales caractéristiques des P.E.D tout en prenant comme cas particulier la ville de Port-au-Prince où se situe le site notre étude. Il a été montré que les contextes démographique, socio-économique, environnemental, etc. des P.E.D leur servent d'handicap pour la mise en œuvre de techniques de gestion des EPU. Ils sont exposés à des risques d'inondations et sanitaires, liés d'une part à l'imperméabilisation des sols, et d'autre part à l'insuffisance ou le dysfonctionnement des systèmes de drainage. La ville de Port-au-Prince n'est pas en reste, les contraintes démographiques, socio-économiques et politiques ne lui permettent non plus d'aboutir à une gestion efficace des EPU. Les efforts effectués dans ce domaine à Port-au-Prince, ont remonté aux années 70 et se sont soldés par des échecs. Pour les municipalités, effectuer la gestion efficace des EPU reste ambiguë voire les caractériser? Toutefois, la connaissance des caractéristiques des EPU pourrait être un outil permettant de prendre des décisions en amont pour une protection efficace des ressources en eau, et plus spécifiquement les nappes souterraines.

A.2. Qualité des eaux pluviales urbaines dans le contexte des pays développés et des pays en développement – Contamination aux métaux lourds

Cette section recense les principales informations relatives aux caractéristiques des eaux pluviales urbaines (EPU) à la fois dans les pays développés et des pays en développement (P.E.D). Dans un premier temps, nous présenterons le mécanisme de pollution des EPU, les principales sources responsables de cette pollution ainsi que les principaux polluants, particulièrement les métaux lourds, qui leur sont associés. La seconde phase de cette partie bibliographique consistera à présenter une synthèse sur les concentrations métalliques mesurées dans les EPU en se basant à la fois sur des études qui ont été réalisées dans les pays industrialisés et dans les P.E.D.

A.2.1. Genèse de la pollution des eaux pluviales urbaines

L'eau de pluie, tout au long de son trajet de l'atmosphère jusqu'à l'exutoire des systèmes d'assainissement urbain, se charge en polluants par lessivage des principaux milieux qu'elle traverse (Cf. Figure 1). Arrivée sur la ville, elle est alors mélangée aux eaux de ruissellement en temps sec et celles issues du lessivage des surfaces urbaines (toitures, voiries, parcs, etc...) pour former les « *eaux pluviales urbaines* ». La charge polluante contenue dans ces eaux peut être donc importante. Elle varie d'une zone urbaine à une autre, en fonction de la diversité des activités anthropiques et de l'occupation de l'espace. Dans les Pays industrialisés, la présence et la concentration des polluants d'origine urbaine sont liées en grande partie aux émissions automobiles, mais aussi à l'incinération de déchets et les diverses activités provenant des industries de proximité. Toutefois, la pollution générée à l'intérieur des principales villes des P.E.D résulte en partie du même type d'activités existantes que dans les pays industrialisés, mais elle est également liée à la dégradation de l'environnement, due aux carences en matière de gestion des ordures ménagères et des eaux usées, et à la multiplication d'habitats précaires, etc. C'est pourquoi, lors des événements pluvieux, les villes des P.E.D sont généralement engorgées d'eaux chargées en polluants organiques et inorganiques.

A.2.1.1. Origine des polluants

Depuis les années 1960, l'hydrologie urbaine a pris un essor considérable au moment où les problèmes posés par l'évacuation et le traitement des eaux usées et pluviales urbaines devenaient trop complexes pour être résolus par les méthodes classiques de conception et de gestion des systèmes d'assainissement (Cyr *et al.*, 1996). Face à ce dilemme, les spécialistes se sont intéressés non seulement à la présence des contaminants mais également à l'évacuation rapide des eaux usées et pluviales loin des agglomérations de façon à éviter la stagnation des eaux, propice à l'apparition d'épidémies et lutter contre les inondations. Depuis, de nombreuses études ont été mises en route à l'international dans le domaine de la gestion des EPU, tant du point de vue quantitatif que qualitatif. Ces études ont notamment révélé une diversité dans l'origine des apports contribuant à la pollution des eaux pluviales. Chocat *et al.* (2007) en distinguent, entre autres : (i) les apports atmosphériques, le lessivage des dépôts de temps sec et les retombées sèches accumulés sur la ville, (ii) le lessivage des surfaces urbaines (toitures et voiries), la remise en suspension des polluants présents dans les réseaux d'assainissement ; et (iii) la concentration de la population urbaine et l'usage même de la voirie (circulation de véhicules et de piétons, dépôt d'ordures ménagères, débris d'espaces verts, détritiques, déjections animales, etc..).

Les villes produisent des rejets de différentes natures, qualifiées de pollution de proximité (Académie des Sciences, 1998). Elles réunissent ainsi toutes les conditions pour contaminer de façon massive

l'eau météorique : l'eau ruisselant sur des surfaces qui sont pour la plupart imperméables (toitures, chaussées), très vulnérables à la corrosion (zinc des gouttières, crochets de plomb des toitures) et/ou très chargées de dépôts polluants liés au trafic automobile et à l'activité industrielle (Winiarski, 2004). Comme nous l'avons souligné précédemment, la qualité des EPU peut varier selon la diversité des activités à l'intérieur des villes et du type d'occupation de l'espace, comme le montre le *Tableau 2*.

Tableau 2 : Sources de contamination des eaux pluviales urbaines (USEPA, 1999)

Polluants et matériaux contaminés	Origines
Sédiments	Rues, pelouses, routes, activités de construction, dépôts atmosphériques, drainage érosif
Pesticides et herbicides	Pelouses résidentielles et jardins, bas cotés des routes, espaces des zones commerciales et industrielles, lessivage des sols
Matières organiques	Pelouses résidentielles et jardins, espaces des zones commerciales et industrielles, déjections animales
Métaux	Automobiles, ponts, dépôts atmosphériques, zones industrielles, érosion de sols, surfaces métalliques corrodées, produits de combustions
Hydrocarbures	Routes, parking, entrepôts de véhicules, stations service, déversement d'huile de vidange illicite
Bactéries et virus	Pelouses, routes, fuites de réseaux d'eaux usées, déjections animales, fosses septiques
Nitrate et phosphore	Fertilisants de pelouses, dépôts atmosphériques, érosion des sols, déjections animales, détergent

A.2.1.1.1. Les retombées atmosphériques

La pollution atmosphérique résulte généralement de deux origines principales : naturelle (incendie, érosion des sols, volcanisme, etc...) et anthropique (chauffage domestique, installations industrielles, incinération d'ordures ménagères, trafic automobile, etc.....). Cette pollution se manifeste par des dépôts humides et secs. Les retombées atmosphériques humides correspondent au lessivage de l'atmosphère par les eaux météoriques tandis que les retombées atmosphériques sèches sont des dépôts qui se produisent en l'absence de précipitation (Durand, 2003). Les dépôts secs sont caractérisés par des retombées atmosphériques gazeuses et particulaires comprenant des particules fines, des hydrocarbures, des micropolluants organiques et inorganiques.

La différence entre les dépôts secs et humides n'a été mise en évidence que lorsque les grandes études sur les pluies acides ont été entreprises dans les années 70 (Lindberg *et al.*, 1982; Atteia, 2005). Dès lors, plusieurs réseaux de mesures ont été créés à l'aide de techniques diverses, dont le principe consistait à prélever séparément les deux types d'apports et à protéger le prélèvement sec lors des périodes de pluie (Nodop, 1986). Les principaux résultats obtenus à travers de ces études ont révélé que les dépôts secs contiennent majoritairement des polluants (les métaux lourds par exemple).

A.2.1.1.2. Lessivage des surfaces urbaines

Le ruissellement urbain contribue plus fortement à la pollution des eaux pluviales que les retombées atmosphériques. La pollution des premiers flux du ruissellement urbain est liée à deux sources

principales différentes : pollution diffuse résultant des surfaces urbaines (comme parkings, routes, toits, etc.) et des sources ponctuelles (Berreta *et al.*, 2004). Lors d'un événement pluvieux, les effluents engendrés qui ne peuvent plus s'infiltrer, ruissellent sur des distances importantes avant de rejoindre le milieu naturel, augmentant ainsi les volumes d'effluents pluvieux ainsi que la charge polluante, collectée sur la voirie et les toitures (Crosnier, 1999; Lassabatère, 2002; Durand, 2003; Larmet, 2007). Cette charge polluante associée aux premiers flux d'écoulement peut être plus élevée que celle des eaux usées en temps sec (Artina *et al.*, 1999; Gnecco *et al.*, 2005), et est liée aux activités spécifiques de l'espace urbain. De manière générale, les eaux provenant des surfaces urbaines peuvent être contaminées par des particules solides (matières en suspension), des anions (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des métaux lourds (Lassabatère, 2002). Quant aux métaux lourds, ils peuvent être d'origine diverse et peuvent être soit sous la forme dissoute (cations libres ou complexés) ou sous la forme particulaire (Cf. *Tableau 3*).

Tableau 3 : Pollution des eaux de ruissellement : origines et teneurs en métaux lourds (Valiron et Tabuchi, 1992)

Éléments	Teneur moyenne (mg/l)	Origine	Phase
Pb	0,1 à 0,8	<ul style="list-style-type: none"> • Essence • Industrie : 35 % • Pluies : 50 % 	Solide en suspension
Cd	-	<ul style="list-style-type: none"> • Industrie : 35 % (combustion) • pluies : 20 % • Usure des pneus 	Dissoute
Zn	0,3 à 0,8	<ul style="list-style-type: none"> • Industrie : 35 % (incinération des ordures) • Pluies : 30 % • Usure des pneus • Corrosion des objets métalliques 	Dissoute (à la limite de la phase particulaire pour le zinc issu des pneus)
Cu	0,02 à 0,3	<ul style="list-style-type: none"> • Dégradation des toits et des gouttières • Usure des pneus 	Dissoute et solide (distribution égale)

En particulier, les eaux de ruissellement des toitures constituent également une source d'apports en métaux lourds et en particules non négligeables (Chang et Crowley, 1993) dans le développement d'une stratégie de réduction de la pollution des eaux pluviales. Ainsi, les polluants provenant des toitures sont associés aux : (i) composés dissous ou particuliers contenus dans l'eau de pluie ; (ii) composés particuliers fixés sur les toits par temps sec puis lessivés au contact de la pluie ; (iii) substances résultant de la dissociation des matériaux qui les constituent.

Quant aux voiries, les polluants induits sont spécifiquement liés soit aux activités en temps sec (balayage et lavage des rues, des places de marchés) ou au ruissellement en temps de pluie (lessivage des rues, trottoirs...). Les eaux générées par ces surfaces contiennent des métaux lourds (Dannecker *et al.*, 1990; Ball *et al.*, 1998), des substances chimiques organiques (Cole *et al.*, 1984; Krein et Schorer, 2000) et des composés organiques (Blumberg et Bell, 1984). Précisons que la majorité des métaux lourds provient de l'activité routière (usure des véhicules et des infrastructures routières). Selon les estimations de la communauté économique européenne la contribution annuelle de la circulation routière représente 82,5% des apports totaux anthropiques en plomb, 31,3% en cuivre, 4,3% en cadmium et 4,2 % pour le Zinc (Gromaire-Metz, 1998). Pour sa part, Durand

(2003) affirme que la pollution en métaux lourds, en hydrocarbures linéaires et polycycliques et en HAP couramment rapportée dans la littérature, est due à l'usure des pneumatiques (HAP et divers additifs du caoutchouc comme Ca, S, Zn, Cd,...), des garnitures de frein (amiante, Cd, Zn, liants organiques), de carrosserie (Fe, Cr, Ni, Mn), aux émissions de gaz d'échappement (hydrocarbures de C₄ à C₁₂, mono ou bicyclique, HAP, naphthalènes, métaux lourds (Pb et Fe), MES (particules carbonées peu biodégradables), à la combustion des carburants, aux pots catalytiques, aux fuites d'huiles et autres liquides et aux pièces métalliques.

A.2.2. Caractéristiques des eaux pluviales urbaines dans les pays industrialisés

Dans les pays industrialisés, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation des eaux pluviales urbaines (EUP) en s'appuyant, pour beaucoup d'entre elles, sur des campagnes expérimentales relativement lourdes. On peut citer, entre autres, le programme NURP (Nationwide Urban Runoff Program) créé aux Etats-Unis en 1978 (EPA, 1983), les campagnes françaises (Deutsch et Hémain, 1984), l'étude CIPEL en Suisse (Rossi *et al.*, 1997), les observations de l'OTHU à Lyon (Graie, 2005), OPUR à Paris (Gromaire et Kafi-Benyahia, 2003; Kafi-Benyahia *et al.*, 2005), ou (Fuchs *et al.*, 2004) en Allemagne. La majorité de ces études sont principalement orientées vers la mesure des teneurs en métaux lourds, notamment les concentrations en plomb, cuivre, cadmium et zinc.

A.2.2.1. Polluants d'origine atmosphérique

Les concentrations de métaux lourds issus des retombées atmosphériques humides peuvent être variables en fonction des sites de mesure (Cf. *Tableau 4*). Cette variabilité est liée aux sources locales émettrices de polluants, aux conditions météorologiques, aux caractéristiques des sites de prélèvement, et aussi aux méthodes d'échantillonnage et d'analyse (Gromaire-Metz, 1998; Durand, 2003; Kafi-Benyahia, 2006).

Tableau 4 : Concentrations en polluants métalliques dans les retombées humides.

Polluants	(Mottier et Boller, 1992)*	(Pagotto, 1999)*	(Freitag et al,1987 ; Göttle, 1978; Hahn, 1995)#	(Grange et Deutsch, 1986)*	(Garnaud, 2001)*
Cd (µg/l)	0,5-5	0.13	1-3	0,15-2,4	0,03-3,32
Cu (µg/l)	1,5-14	2,6	7-150	< 7-33,4	1,1-13,7
Pb (µg/l)	5-200	3,6	30-110	1,2-12,1	0,8-28,4
Zn (µg/l)	5-200	43,4	50-150	4-198	2-82,4
HAP (ng/l)	86-520	-	-	-	-

* Valeurs mesurées en zones urbaines de France # Valeurs mesurées en zones urbaines d'Allemagne

De même, les retombées atmosphériques sèches ont fait l'objet de nombreuses études dans les zones urbaines et périurbaines (Revitt *et al.*, 1990; Golomb *et al.*, 1997; Durand, 2003). Les résultats obtenus à partir de ces études ont montré que les retombées atmosphériques sèches émettent également des quantités non négligeables de métaux lourds (Cf. *Tableau 5*).

Tableau 5 : Flux atmosphériques annuels des retombées atmosphériques sèches, en métaux lourds ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$)

Références		Cadmium	Plomb	Cuivre	Zinc
(Revitt <i>et al.</i> , 1990)	Zone résidentielle (banlieue Londres)	332	6614	1745	6110
(Garnaud <i>et al.</i> , 2001)	Chatou	270	20500	5400	47600
	Créteil	840	29300	18300	83200
	Paris	150	26400	7800	38900

D'une manière générale, la contribution des retombées atmosphériques totales (sèches et humides) à la charge métallique véhiculée par les eaux de ruissellement urbaines varie entre 20-79% pour le cuivre et de 1-17% pour le zinc (Garnaud, 1999; Kafi-Benyahia, 2006). Par ailleurs, Garnaud (1999) a souligné que la contribution des dépôts secs par rapport aux retombées atmosphériques totales est assez importante quelque soit le métal étudié, soit environ 60 à 90%. Le *Tableau 6* présente une synthèse sur les concentrations en métaux lourds des flux annuels des retombées atmosphériques totales, mesurées dans des zones fortement urbanisées et faiblement urbanisées.

Tableau 6 : Flux atmosphériques totaux des métaux lourds ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{an}$)

Cadmium	Plomb	Cuivre	Zinc	Références
80	2400	1200	7200	(Lawlor et Tipping, 2003) ¹
52	1300	860	10500	(Hovmand et Kemp, 1998) ¹
66	3139	2190	-	(Migon <i>et al.</i> , 1997) ¹
200-1090	3050-3910	7900-24700	46000-112900	(Garnaud <i>et al.</i> , 2001) ²
270	1850	2500	7800	(Golomb <i>et al.</i> , 1997) ²
70	12700	18600	104000	(Wong <i>et al.</i> , 2003) ²

1: Zone faiblement urbanisée 2: Zone fortement urbanisée

A.2.2.2. Polluants liés au lessivage des surfaces urbaines

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux du ruissellement urbain (chaussées et toitures) varient en fonction de l'intensité du trafic, des caractéristiques de la chaussée (état d'usure, entretien), du mode d'utilisation de la chaussée, de l'environnement, des caractéristiques de la pluie (Durand, 2003) ainsi que des caractéristiques des toitures. Selon Förster (1999) et Kafi-Benyahia (2006), les eaux de ruissellement des toitures peuvent être considérées comme très polluées au même titre que les eaux de ruissellement des chaussées. De nombreuses études ont été réalisées sur des sites différents afin d'estimer les concentrations en polluants contenus dans les eaux de ruissellement urbain (Spangberg et Niemczynowitz, 1993; Gromaire-Metz, 1998; Berreta *et al.*, 2004), et plus particulièrement les surfaces routières (Barret *et al.*, 1995; Brockbank *et al.*, 1999). Le *Tableau 7* et le *Tableau 8* présentent, respectivement, quelques caractéristiques des eaux de ruissellement de toitures et une estimation des concentrations en métaux lourds provenant du trafic automobile urbain de certains pays industrialisés.

Tableau 7 : Caractéristiques des eaux de ruissellement des toitures (Quek et Forster, 1993; Colandini, 1997) [cité par Durand (2003)].

Échantillons	pH	Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Pb (µg/l)	Zn (µg/l)
Pluie	3,9	0,3-1,2	6-18	24-33	66-105
Feutre bituminé	3,8-4,6	0,2-1,1	8	36-38	95-112
Tuile	4,6-5,5	0,2-0,6	235-475	15-62	49-58
Ciment amiante	7,3-7,4	0,1-0,2	8-13	8-41	33-117
Tôle ondulée	6,5-6,8	0,8-1,7	20-32	18-58	43406-43929
Gravier	6,8-7,1	0,04-0,1	2-8	1-5	8759-9479
Toitures (Mottier, 1994)	6-7	0,3-3,5	14-200	76-2468	582-12357

On peut déceler des concentrations en Zn de 2 à 3 fois supérieures dans les eaux de ruissellement de toitures revêtues en feuille de zinc comparées à celles issues des toitures non métalliques (exemple les toitures en ciment fibreux) (Durand, 2003). En début de ruissellement, de fortes concentrations en Cd et en Zn comparativement aux teneurs moyennes de l'évènement pluvieux peuvent être également évacués dans les premiers 15 % du volume écoulé (Förster, 1999). Notons que dans les eaux de ruissellement des toitures, le fer et le plomb sont majoritairement présents sous forme particulaire (respectivement 81% et 98 %), le cuivre est réparti équitablement entre phases (51% en phase particulaire), le cadmium et le zinc sont en majorité présents sous forme dissoute (Chebbo, 1992).

Tableau 8 : Estimation des concentrations en métaux lourds (mg/kg) de produits liés au trafic automobile d'après (Brinkmann, 1985; Lee et al., 1997; Davis et al., 2001).

Métaux dans les produits liés au trafic automobile (mg/kg)	Zn	Cu	Pb	Cd
Essence	10	4	663	-
Diesel	12	8	12	-
Huile moteur	1060	3	9	-
Caoutchouc	617	247	1110	-
Usure pneu	630	253	1000	1
Plaquettes freins	124	30 000	1050	-
Revêtement de chaussée	160	54	97	-
Métaux dans les eaux de ruissellement provenant de zone de freinage (µg/l)	330	280	11	1,9
Concentration en métaux sur les bas-côtés d'une chaussée (mg/kg)	2861	-	1456	2,72

A.2.3. Caractéristiques des eaux pluviales urbaines dans les pays en développement

Le développement de méthodes de mesure *in situ* est important pour identifier et caractériser les eaux à l'entrée des réseaux d'assainissement (Arnbjerg-Nielsen *et al.*, 2005; Dorval *et al.*, 2009). Cependant, la mise en place d'un système de caractérisation et/ou d'acquisition de données relatives aux eaux pluviales urbaines reste très complexe dans les P.E.D. Deux principaux aspects peuvent expliquer cette complexité : (i) la mauvaise gestion de moyens disponibles : corruption, calquage de modèles et méthodes parachutés (Wondimu, 2000); (ii) instabilité politique et institutionnelle, combinée aux contraintes financières et à la pauvre capacité scientifique et technique de nombreux

acteurs locaux. Toutefois, certaines études réalisées dans quelques P.E.D ne concernent que la caractérisation des eaux à l'entrée des réseaux d'assainissement urbain (Cf. *Tableau 9*), mais aucune approche n'a probablement été faite concernant la caractérisation des retombées atmosphériques et des eaux de ruissellement des toitures ; bien que la majorité des constructions, situées à l'intérieur ou à la périphérie des villes, soient constituées de tôles ondulées. Ces dernières constituent des sources non exemptes de métaux lourds (Lye, 2009).

Tableau 9 : Concentrations en métaux lourds rencontrées dans les EPU de quelques P.E.D.

Pays	Paramètres				
	pH	Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Zn (mg/l)
Inde ^a	[5,8 – 6,5]	[0,022 – 0,067]	[0,009 – 0,116]	[0,0012 – 0,0024]	[0,006 – 0,151]
Chine	[6,7–7,6] ^d	[0,003 – 0,286] ^b [0,001– 0,015] ^c	[0 – 0,005] ^b [0,0014–0,025] ^c	[0,003 – 0,023] ^b	[0,008–0,185] ^c
Iran ^d	[6,9 – 7,6]	[0,018 – 0,558]	-	-	[0,015 – 2,386]
Égypte ^e	-	[0,17 – 0,35]	[0,26 – 2,37]	[1,9 – 5,9]	[0,35 – 2,3]
Haïti (Port-au-Prince)	[6,8 – 7,1] ^f	[0,20 - 0,25] ^f [> 1,67] ^g [0,012 – 0,015] ^h	[0,07 – 0,14] ^f	[0,0015 – 0,0016] ^f [0,011] ^h	[0,44 – 0,63] ^f
^a (Rattan <i>et al.</i> , 2005)			^f (Angerville, 2009)		
^b (Zhu <i>et al.</i> , 2004)			^g (Carré, 1997)		
^c (Huang <i>et al.</i> , 2007)			^h (Emmanuel <i>et al.</i> , 2009a)		
^d (Taebia et Droste, 2004)					
^e (Hamad, 1993)					

Les études réalisées en Chine ont prouvé que la forte concentration de métaux, mesurée dans les EPU, est principalement due au lessivage des voiries (Zhu *et al.*, 2004). Cette observation est cohérente avec les conclusions issues de nombreuses études ou recherches où il a noté que la charge polluante contenue dans les EPU est majoritairement liée aux eaux de ruissellement de chaussées (Murakami *et al.*, 2004; Keller *et al.*, 2005; Eriksson *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2009).

A Port-au-Prince, aucun programme de recherche portant sur la caractérisation des EPU n'a été répertorié à ce jour. Soulignons toutefois que certains laboratoires privés, dont le LAQUE de l'Université Quisqueya, se sont exclusivement penchés sur la problématique des eaux usées. Cependant, très peu de données sont à ce jour disponibles concernant les caractéristiques des EPU de Port-au-Prince et celles qui y existent concerne la caractérisation des effluents de peinture (Carré, 1997) ou encore celle des eaux pluviales à l'entrée de certains ouvrages de drainage (Angerville, 2009). Les lixiviats d'ordures ménagères, les eaux d'irrigation et les rejets d'huiles usagées, contribuant fortement à la pollution des EPU à Port-au-Prince, n'ont pas encore fait l'objet de caractérisation. Nos hypothèses laissent croire que certains métaux lourds pourraient être présents à des concentrations indésirables dans ces rejets.

A.2.4. Conclusion

Cette synthèse bibliographique s'est focalisée sur la problématique de la pollution des EPU par les métaux dans les pays en développement tout en présentant quelques résultats issus des études effectuées dans ce domaine dans les pays développés. Les polluants induits, plus particulièrement les métaux lourds, sont majoritairement liés aux divers activités anthropiques, parmi lesquelles les activités industrielles ou encore les activités urbaines liées au développement des villes et des

réseaux routiers. Il a été montré également que les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement urbain sont porteuses d'une pollution métallique non négligeable. Des concentrations métalliques détectées dans certaines sources de pollution des EPU des pays industrialisés et celles mesurées à l'entrée des systèmes d'assainissement des villes des P.E.D, ont été également synthétisées (Cf. Tableaux 4 à 9).

Par ailleurs, la gestion des eaux pluviales doit à la fois permettre de contrôler le débit et protéger l'environnement, en particulier la nappe phréatique, contre la charge polluante qu'elles sont susceptibles de drainer (Crosnier, 1999). Cette approche est loin d'être applicable dans les villes des P.E.D particulièrement à Port-au-Prince où les systèmes du 19^e siècle « *tout-à-l'égout* » sont les dispositifs de drainage les plus utilisés. Pourtant, ils constituent le lieu de rejets de déchets solides, de matériaux de démolition, d'excrétas, etc... Ainsi, la saturation de ces dispositifs entraîne le plus souvent des inondations fréquentes et des risques sanitaires pendant et après chaque événement pluvieux. De ce fait, l'infiltration en continu des EPU est susceptible de mettre en relief la qualité des sols et des eaux souterraines à court, moyen ou long termes.

A.3. Infiltration des eaux pluviales urbaines – Impacts sur le milieu souterrain dans les pays en développement.

Les eaux pluviales urbaines (EPU) incluant l'eau de pluie et les eaux de ruissellement urbain (voiries, toitures et eaux usées en temps sec), sont considérées comme le moteur principal du transfert des métaux lourds dans le milieu souterrain. Cette section aborde la problématique de l'infiltration des EPU étant susceptible de remettre en question la qualité des sols et des nappes sous-jacentes dans les P.E.D. Bien que les nappes urbaines soient exposées à d'autres types de pollution, telles que les pollutions bactérienne ou saline, nous mettons ici l'accent principalement sur la contamination due aux métaux lourds, considérée comme étant le champ d'intervention de cette thèse.

A.3.1. Impacts sur la qualité des sols

Les sols urbains sont en majeure partie constitués de matériaux naturels et/ou de remblais d'origine anthropique. Ils peuvent être des mélanges de sols anciens et nouveaux, d'où une variabilité de leurs propriétés pédologiques telles que l'aération, la teneur en nutriment et en oligo-éléments (Schleu[ss] *et al.*, 1998). Sous cette structure urbaine, on peut distinguer une zone non saturée constituée essentiellement d'une formation géologique superficielle, telle que des alluvions ou des fluvioglaciaires, subissant ainsi des infiltrations d'eau chargée en éléments polluants (Winiarski, 2004). Cette zone non saturée joue un rôle particulièrement important dans le devenir des polluants. En raison de leur composition chimique et de leur activité biologique, les sols peuvent retenir et transformer des quantités élevées de polluants (Greenland et Hayes, 1981 ; Atteia, 2005).

Les sols sont généralement considérés comme le réservoir le plus important de l'écosystème terrestre pour les éléments traces métalliques. Les métaux lourds fréquemment rencontrés en milieu urbain sont le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn) (Hebrard-Labit, 1998; Delmas-Gadras, 2000; Larmet, 2007). Leur présence dans les sols peut être issue de l'héritage du fond géochimique (*Cf. Tableau 10*) d'une part et du cumul des apports anthropiques d'autre part (Hlavackova, 2005). Certains sols sont naturellement riches en métaux, mais la part anthropique, fréquemment liée à de la matière organique, est généralement plus mobile que la part issue de la pédogénèse associée aux constituants du sol (Baize et Tercé, 2002).

Tableau 10 : Abondance (en mg/kg) de métaux lourds dans les roches (Matthess, 1984) cité par Crosnier (1999).

Élément	Roches éruptives	Grès	Schistes argileux	Evaporites
Cd	0,192	0,0199	0,0476	-
Co	23	0,328	8,06	1,6
Cr	198	120	423	10,6
Cu	97,4	15,4	44,7	2
Fe	42 200	18 600	38 800	265
Hg	0,328	0,0574	0,272	-
Mn	937	392	573	4,4
Ni	93,8	2,57	29,4	1,4
Pb	15,6	13,5	80	0,9
Tl	1,1	1,5	1,6	-
U	2,75	1,01	4,49	0,2
Zn	80	16,3	130	0,6

Bien qu'il soit très difficile de faire la part de ce qui est naturel (géogène) et de ce qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène), les métaux provenant des apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques

supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes (Baize, 1997; Winiarski, 2004). De nombreuses études ont mis en évidence la contamination des sols urbains par les métaux lourds dans beaucoup de villes des P.E.D (Cf. *Tableau 11*). Ces études ont été réalisées afin d'estimer le taux de contamination des sols urbains par les métaux lourds dans les grandes agglomérations.

Tableau 11 : Éléments traces métalliques détectés dans certains sols urbains des P.E.D.

Pays	Ville/région	Métaux	Références
Chine	Beijing	Cu, Ni, Pb, Zn	(Chen <i>et al.</i> , 2005)
Chine	Shanghai	Pb, Zn, Cu, Cr, Cd, Ni	(Shi <i>et al.</i> , 2008)
Vietnam	Danang- Hoian	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	(Thuy <i>et al.</i> , 2000)
Australie	-	As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn	(Tiller, 1992)
Thaïlande	Bangkok	Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	(Wilcke <i>et al.</i> , 1998)
Jordanie	Fuheis	Pb, Cr, Zn, Cd, Hg	(Banat <i>et al.</i> , 2005)
Bengladesh	Dhaka	Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	(Kashem et Singh, 1999)
Nigéria	Bénin	Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni	(Ukpebor et Unuigre, 2003)
Cameroun	Douala	As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn	(Asaah <i>et al.</i> , 2006)
Éthiopie	Addis Ababa	Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cd, Cr	(Alemayehu, 2006)
Iran	Hamadan	Zn, Cd, Ni, Cu, Pb	(Jalali et Khanlari, 2008)
Inde	Rajasthan	Pb, Cr, Cu, Zn	(Krishna et Govil, 2004)
Niger	Delta Niger	Cd, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Mn, Hg	(Iwegbue <i>et al.</i> , 2006)
Nigéria	Osogbo	Pb, Cd, Cu, Ni, Zn	(Fakayode et Olu-Owolabi, 2003)
Pakistan	Sialkot	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	(Malik <i>et al.</i> , 2009)
Pakistan	Hattar	Cr, Co, Cd, Ni, Pb, Zn	(Manzoor <i>et al.</i> , 2006)
Syrie	Damascus	Co, Cr, Cu, Ni, Zn	(Möller <i>et al.</i> , 2005)
Thaïlande	Bangkok	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	(Wilcke <i>et al.</i> , 1998)
Tunisie	Tunis	Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, Cd	(Achiba <i>et al.</i> , 2009)
Ukraine	Dnepropetrovsk	Cr, Co, Cu, Zn, Cd, Pb	(Gritsan et Babi, 2000)
Zimbabwe	Harare	Cu, Zn, Cd, Ni, Cr, Pb	(Mapanda <i>et al.</i> , 2005)

Les résultats issus des études indiqués au *Tableau 11* ont abouti à des conclusions spécifiquement différentes en raison de la viabilité des activités urbaines, des conditions de vie de la population et de l'occupation de l'espace. Les concentrations mesurées pour divers métaux dans ces sols peuvent être non seulement liées au fond géochimique ou aux polluants contenus dans les EPU mais aussi d'une histoire industrielle et minière. Au sud-est du Maroc par exemple, les sols sont contaminés par des métaux lourds dus à la présence d'un grand nombre de sites industriels et miniers datant de l'antiquité. Les études menées par Boularbah *et al.* (2006) dans cette région ont montré que les sols sont extrêmes contaminés par le Pb [14 – 29 800 mg/kg], le Cu [34 – 1683 mg/kg], le Cd [0,1 – 162 mg/kg] et le Zn [34 – 87 000 mg/kg] et les résidus miniers affichent des concentrations métalliques beaucoup plus élevées, de Pb (>20000 mg/kg), de Cu (>2000 mg/kg), de Cd (environ 150 mg/kg) et de Zn (>38000 mg/kg), que celles mesurées dans les sols sous-jacents. A Nanjing (en Chine)

également, les sols sont principalement pollués en Cu [84,7 mg/kg], en Zn [66,1 mg/kg], en Cr [162,6 mg/kg] et en Pb [107,3mg/kg] avec des concentrations plus importantes près des routes et plus faibles dans les parcs et les espaces verts (Lu *et al.*, 2003). De même à Bangkok (Thaïlande), même si les concentrations moyennes et maximales sont inférieures à d'autres villes comme Manille, Londres ou Hambourg, les métaux (en particulier le plomb et le zinc) sont fixés sur des agrégats en augmentant leur susceptibilité de migration vers les eaux souterraines (Wilcke *et al.*, 1998). Les études réalisées dans les P.E.D sur la contamination des sols urbains par les métaux lourds sont multiples et la liste répertoriée dans ce domaine est loin d'être exhaustive.

A.3.2. Impacts sur la qualité des nappes urbaines sous-jacentes

Environ deux milliards de personnes, soit à peu près un tiers de la population mondiale, dépendent des eaux souterraines et tirent de la terre environ 20 % de l'eau consommée (600 à 700 km³/an) – le plus souvent à partir des couches aquifères peu profondes (PNUE, 2002). C'est pourquoi de nombreuses agglomérations urbaines sont principalement localisées dans les plaines alluviales à proximité des cours d'eau (Winiarski, 2004). Bien que les eaux souterraines, les plus utilisées, puissent être distribuées avec peu de traitement, on peut observer une dégradation de leur qualité liée aux activités humaines. Les nitrates, les produits industriels (pesticides...), les chlorures et les sulfates, les hydrocarbures, les métaux lourds, les micropolluants organiques (trichloréthylène, tétrachloroéthylène et les agents pathogènes (bactéries, virus...)) sont les principaux polluants associés à ces activités (Bernard-Valette, 2000). Selon Bruce et McMahon (1996), la variabilité de la qualité des eaux souterraines urbaines semble également être associée à un usage de l'espace (résidence, commercial ou industriel) au sein de l'agglomération. L'accroissement des populations et le développement des agglomérations, des terres cultivées et des unités industrielles ont eu pour corollaire une dégradation de la qualité des eaux souterraines et une baisse très significative des réserves qui représentent parfois les seules ressources d'eau disponibles pour l'alimentation des populations (Rouabhia *et al.*, 2009). En effet, les sources de pollution des eaux souterraines peuvent être soit de nature accidentelle ou de nature chronique (Cf. Tableau 12).

Tableau 12 : Principales sources de pollution des eaux souterraines (Guillemin et Roux, 1994).

Pollutions accidentelles	Pollutions chroniques
<ul style="list-style-type: none"> • Pollution atmosphérique accidentelle Massive • Inondations • Alimentation par un cours d'eau accidentellement pollué • Infiltration des eaux d'extinction d'incendie • Fuites de conduites ou de cuves de produit chimiques et pétroliers • Rejets illicites de produits polluants • Accidents de transport routier ou ferroviaire • ... 	<ul style="list-style-type: none"> • Pollutions atmosphériques chroniques • Épandage d'engrais, de produits phytosanitaires, de lisiers, de boues de station d'épuration... • Alimentation par un cours d'eau pollué • Fuites des réseaux d'assainissement • Systèmes d'assainissement autonome défectueux • Décharges, terrils, dépôts mal conçus (fuites ou lessivage par la pluie) • Rejets souterrains d'effluents industriels • Désherbage chimique et infiltration des eaux de ruissellement des réseaux ferroviaires, routiers et autoroutiers, • etc...

A.3.2.1. Principales sources de pollution des aquifères urbains dans les P.E.D

Dans les P.E.D, caractérisés le plus souvent par une forte densité de population, par une insuffisance ou un dysfonctionnement des réseaux d'assainissement, les eaux souterraines sous-jacentes peuvent être très vulnérables à la contamination (Cf. Figure 7). D'après Foppen (2002), dans les espaces urbains pauvres où les réseaux d'assainissement ne sont pas suffisamment développés, les risques de pollution des eaux souterraines par les eaux usées peuvent être importants. L'intensification des activités urbaines et agricoles, ainsi que la diversification des sous-produits de production ou des déchets issus de la consommation sont également des facteurs occasionnant la détérioration de la qualité des eaux souterraines dans les P.E.D.

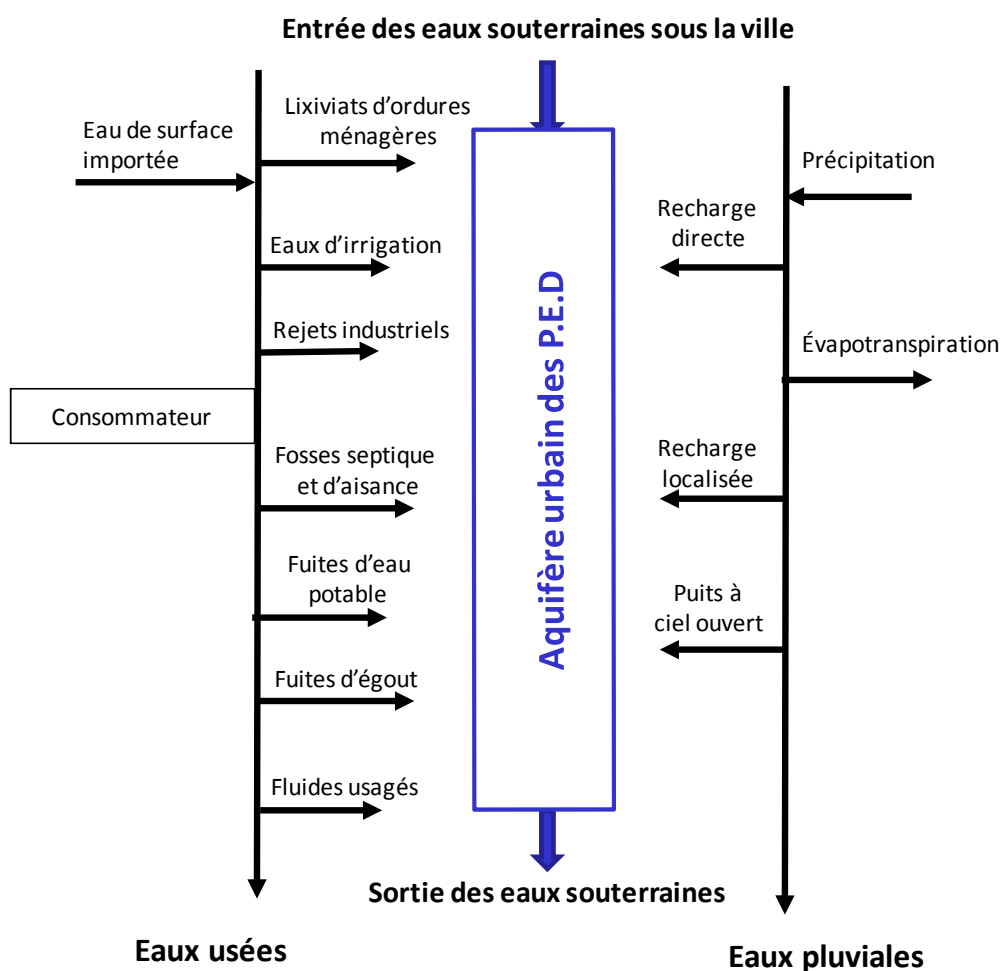


Figure 7 : Alimentations et recharge des aquifères urbains dans les P.E.D.

Les origines et les trajets de la recharge des nappes en zone urbaine sont plus nombreux et plus complexes comparativement à ceux des zones rurales. Les sources de recharge des aquifères en zones rurales peuvent être, la précipitation, les rivières et autres eaux de surface, les écoulements inter-aquifères et l'irrigation (Lerner, 1990). Dans les zones urbaines, hormis les rivières, les lacs et les étangs, l'augmentation de la recharge des nappes est assurée par deux sources principales : les eaux pluviales et les eaux usées (Cf. Figure 7). Par ailleurs, des quantités importantes d'eau, importées dans plusieurs villes pour l'alimentation et distribuées par des conduites souterraines, sont en partie collectées dans des égouts ou des fosses septiques (Lerner, 2002) et la fuite de ces réseaux contribuent non seulement à la recharge de la nappe mais également à leur contamination. A titre d'exemple, au Bulawayo (Zimbabwe), il a été montré que 27 % des forages ont été contaminés

par des coliformes fécaux dus aux fuites d'égouts (Mangore et Taigbenu, 2004). Soulignons également que, mis à part les sources de recharge ci-avant mentionnées, les aquifères urbains peuvent être également pollués par l'infiltration des lixiviats d'ordures ménagères, des eaux d'irrigation, des rejets industriels et des huiles usagées issues de différents processus appliqués dans les garages. Ces rejets peuvent contenir des concentrations non négligeables en polluants, en même temps elles sont, dans la plupart des cas, difficilement localisables ou métrisables dans les P.E.D.

A.3.2.1.1. Les lixiviats d'ordures ménagères

Dans beaucoup de régions du monde, principalement dans les P.E.D, ayant une économie de transition, l'inefficacité des systèmes de gestion des déchets solides entraîne des risques potentiels pour la santé de la population locale et de sérieux problèmes environnementaux (Calò et Parise, 2009). Le choix des filières d'élimination des déchets solides dans les P.E.D est orienté le plus souvent vers l'enfouissement, mais des quantités de déchets importantes sont parfois évacuées dans les rues, dans les réseaux d'assainissement ou dans des décharges sauvages en périphérie des villes. Bien que la mise en décharge permette d'éliminer d'importantes masses de déchets à des coûts raisonnables dans les P.E.D, mais le plus souvent ces installations sont implantées et exploitées sans tenir compte des impacts environnementaux. Dans ces pays, la lutte pour la protection de l'environnement est caractérisée par une législation laxiste et un manque cruel de moyens matériels et techniques pour faire respecter les quelques textes de loi qui existent, ce qui conduit inexorablement à la multiplication des décharges sauvages (Aina, 2006).

L'évacuation et l'abandon des déchets ménagers dans l'environnement ne cessent de croître dans les P.E.D. Thonart *et al.* (2002) ont identifié 85 dépotoirs et décharges sauvages dans treize (13) P.E.D (*Bénin, Burkina Faso, Cameroun, Côte d'Ivoire, Cuba, Guinée, Haïti, Mali, République du Congo, République Démocratique du Congo, Rwanda, Sénégal, Togo et Tunisie*) qui ont été mis en place sans tenir des mesures de protection de l'environnement. En Amérique Latine et dans les caraïbes, la mise en décharge est en pleine croissance et 60 % des décharges conçues sont sauvages (UNEP, 2003). A Port-au-Prince par exemple, la faible proportion de déchets solides collectés est évacuée vers la décharge non contrôlée de Truitier, qui est l'unique décharge officielle dont dispose l'agglomération de Port-au-Prince (*Cf. Figure 8*), sans aucune mesure de protection pour l'environnement plus particulièrement les nappes souterraines.



Le site de la décharge à Truitier au nord de Port-au-Prince



Mise à feu des déchets par les chiffonniers

Figure 8 : Le site de la décharge de Truitier. Photo de (Bras, 2010)

Dans les pays industrialisés, bien que l'enfouissement soit considéré comme l'exutoire ultime des déchets après leur valorisation ou leur traitement, des efforts financiers et techniques considérables sont consentis pour mettre en place des dispositifs visant à protéger l'environnement. Ces techniques visent à : (i) limiter l'infiltration de lixiviats dans les sols, ou encore pour le drainage et le traitement des eaux de percolation; (ii) éliminer ou valoriser du biogaz produit par la dégradation anaérobie des déchets, et (iii) enfin pour assurer le suivi post-exploitation. Ce processus de suivi et de contrôle est dans la plupart du temps pratiquement inexistant dans les P.E.D. Les décharges sont le plus souvent conçues sans aucune étude géotechnique du sol en vue d'une meilleure protection des nappes sous-jacentes. Plusieurs chercheurs, dont Chistensen et Stegmann (1992) et Al Sabahi *et al.* (2009), ont en effet rapporté que les décharges non contrôlées constituent l'une des sources de pollution des eaux souterraines et des sols en raison de la production de lixiviats et de leur migration à travers les déchets. Les travaux de Hilgsmann *et al.* (2002) ont également indiqué que les dépôts sauvages, établis sur des terrains fissurés, fracturés, karstifiés ou tout simplement perméables, peuvent favoriser l'accès direct des lixiviats aux eaux souterraines. De même, les déchets enfouis peuvent être lessivés par les eaux de pluie, qui, mobilisent une gamme et des concentrations importantes de polluants, tels que les métaux lourds (*Cf. Tableau 13*). Certains auteurs estiment que les lixiviats de décharge sont comparables à des rejets industriels complexes contenant à la fois des substances polluantes organiques et inorganiques (Keenan, 1983; Parveau, 1993).

Tableau 13 : Gamme de concentration de métaux lourds mesurée dans les lixiviats issus de quelques décharges.

Métaux (mg/l)	(Ehrig, 1989)	(Christensen et Stegmann, 1992)	(Yoshida <i>et al.</i> , 2002) ^a	(Abu-Rukah et Al-Kofahi, 2001) ^b	(Amina <i>et al.</i> , 2004) ^c
Pb	[0,001 - 1,02]	[0,001 - 5,0]	[0,01 - 0,18]	[0,019 - 1,70]	-
Zn	[0,05 - 170]	[0,03 - 1000]	[0,03 - 0,80]	[40 - 261]	[0,0 - 0,747]
Ni	[0,02 - 2,05]	[0,0150 - 13]	[0,13 - 0,67]	[18 - 70]	[0,0 - 0,134]
Cr	[0,03 - 1,60]	[0,020 - 1,5]	[0,14 - 1,80]	-	[0,0 - 0,156]
Cd	[0,001 - 0,14]	[0,0001 - 0,4]	[0,01 - 0,03]	[0,012 - 0,52]	[0,0 - 0,034]
Cu	[0,004 - 1,4]	[0,005 - 10]	[0,04 - 0,09]	[0,04 - 19,45]	[0,0 - 0,159]

^a Décharge d'El Yahoudia à Tunis (Tunisie)
^b Décharge d'El-Alkader (nord de Jordanie)
^c Décharge d'El Jalida (Maroc)

A.3.2.1.2. Les eaux d'irrigation

La réutilisation des eaux usées pour l'irrigation constitue une pratique courante dans les P.E.D. Dans la plupart des cas, les fermiers en zones urbaines et périurbaines de ces pays, en quête d'eau d'irrigation, n'ont souvent aucun autre choix que leur utilisation (Qadir *et al.*, 2010). Cette pratique a été longtemps appliquée dans beaucoup de P.E.D incluant le Maroc, la Tunisie, l'Égypte, le Soudan, la Namibie, l'Inde et la Chine où les eaux usées sont utilisées pour irriguer les légumes et d'autres produits agricoles et dans la pisciculture (Kivaisi, 2001). Cette technique est également appliquée dans d'autres pays de l'Afrique centrale et du Sud et du sud-est de l'Asie tels que le Bangladesh, l'Indonésie et le Vietnam. Cependant, les eaux usées utilisées pour l'irrigation des champs peuvent contenir une quantité abondante de métaux toxiques (Feign *et al.*, 1991; Pescod, 1992; Som *et al.*,

1994; Gupta *et al.*, 1998; Brar *et al.*, 2000; Rattan *et al.*, 2005) et leur utilisation en continu dans l'agriculture peut causer de sérieux dommages aux sols et aux eaux souterraines.

Par ailleurs, il est supposé que les eaux d'irrigation infiltrant dans les formations urbaines et périurbaines contiennent une charge polluante très importante. Cette charge polluante est imputable aux pratiques agricoles notamment l'emploi des substances non exemptes de métaux lourds, (Pb, Cu, Cd, Zn, etc..) pour la fertilisation des sols ou l'amélioration de la production. Les boues issues de stations d'épuration et répandues dans les cultures (Legret *et al.*, 1988; Persicani, 1995; McBride *et al.*, 1999; Planquart *et al.*, 1999; Walter et Cuevas, 1999), les engrais phosphatés qui contiennent du cadmium (Robert, 1996); les scories utilisées pour amender les sols (Bunzi *et al.*, 1999), ou des lisiers de porcs épandus sur les sols agricoles (L'herroux *et al.*, 1997; Giusquiani *et al.*, 1998), sont des pratiques agricoles qui émettent divers métaux lourds dans l'environnement. Ces métaux sont susceptibles d'être transités vers les nappes souterraines soit par l'infiltration des eaux d'irrigation ou par lessivage des sols agricoles en période pluvieuse. De même, l'utilisation de fertilisants inorganiques (engrais chimiques) et organiques (fumiers, lisiers, purins, etc.) peut entraîner également une perte d'azote vers les eaux souterraines (Banton et Bangoy, 1999). Produits, naturellement dans le sol superficiel, ou apportés sous forme d'engrais, les nitrates en excès vont être entraînés vers la profondeur par l'eau de pluie qui s'infiltré dans les sols (De Miquel, 2001).

A.3.2.1.3. Les rejets industriels

Les industries produisent une large gamme de polluants comme des métaux (plomb, cadmium, Zinc), des résidus pétroliers et des micropolluants organiques. Leurs rejets sous forme liquide peuvent contribuer localement à la contamination des eaux souterraines. Le cas d'une usine de peinture à Port-au-Prince a été évoqué dans les travaux de Fifi et Antoine (2005) où les effluents liquides produits sont évacués de façon régulière dans un cours sans aucun traitement préalable (Cf. *Figure 6b*). Au terme d'une campagne de caractérisation, Fifi et Antoine (2005) ont détecté la présence de métaux lourds tels que le plomb [1,9 – 4,5 mg/L] dans ces effluents. Pour leur part, Biney *et al.* (1994) ont indiqué que les pigments et les peintures sont l'une des sources émettrices de métaux lourds dans l'environnement. La problématique des rejets industriels a été également mise en évidence à Hattar (Pakistan) où les effluents liquides issus d'une usine textile sont rejetés à même le sol et près des systèmes d'approvisionnement en eau. L'étude effectuée par Manzoor *et al.* (2006) dans cette région du pays a montré que des métaux lourds tels que le Cr, Co, Cd, Ni, Pb et Zn sont accumulés dans le sol et des échantillons d'eau souterraine présentent des concentrations au-dessus de la norme admise pour l'eau de boisson.

A.3.2.1.4. Les fosses septiques et d'aisance

Dans la majorité des villes des P.E.D, la fosse septique ou d'aisance est le seul moyen que disposent les citoyens pour le traitement des eaux usées. Selon Foster *et al.* (1998), 90 % du volume d'eau utilisé par un ménage est évacué dans les fosses septiques ou d'aisance. Dans la plupart des cas, ces fosses sont construites suivant des méthodes non standardisées où les eaux plus ou moins traitées sont rejetées directement dans des puits d'infiltration encastrés dans une matrice constituée d'une zone non saturée et d'une zone saturée. Ces dispositifs contribuent largement à la recharge des nappes, du même coup, ils peuvent contribuer à la détérioration de leur qualité. Ils sont parfois localisés près des forages et ne permettent pas, dans la plupart des cas, la dégradation et la dilution complète des nutriments par le système avant leur évacuation dans les puits d'infiltration. C'est le cas à Sao Paulo (Brésil) où 60 % de forages sont contaminés par des germes pathogéniques (Hirata *et*

al., 2002). Les résultats de l'étude réalisée par Emmanuel *et al.*, (2009b), sur la contamination bactériologique et chimique des eaux souterraines à Port-au-Prince due aux rejets d'effluents hospitaliers dans une formation karstique via une fosse septique et un puits d'infiltration, ont prouvé la vulnérabilité de la nappe à la contamination aux bactéries et aux polluants chimiques. Les résultats de leur étude ont montré que la consommation des eaux souterraines représente un danger pour la santé de la population, puisque les concentrations métalliques mesurées dans certains forages étaient plus élevées que celles détectées dans la fosse septique. De même, à Bangkok (Thaïlande), la qualité des eaux souterraines est affectée non seulement par l'infiltration des effluents liquides provenant des fosses septiques (Kruawal *et al.*, 2005), mais aussi par l'infiltration des eaux d'irrigation, des pesticides, des eaux issues de la pisciculture côtière et des eaux industrielles (Molle, 2002).

A.3.2.1.5. Les fluides usagés

Dans les P.E.D, plus précisément en Haïti, le rejet d'huiles de vidange est effectué à même le sol ou dans le réseau d'assainissement. Aucune mesure législative n'est jamais prise et les acteurs ne sont pas informés des risques sanitaires et environnementaux qui peuvent en découler. Ainsi, les concentrations en cadmium, en cuivre, en plomb ou en zinc, détectées dans certains forages urbains des P.E.D, peuvent résulter également de l'infiltration de divers fluides usagés comme les carburants, les graisses de lubrification ou l'huile de moteur. Le Cf. *Tableau 14* présente quelques teneurs en métaux lourds contenus dans certains fluides utilisés dans l'automobile.

Tableau 14 : Teneurs en métaux lourds de divers fluides (Shaheen, 1975)

Type de fluide	Plomb (µg/g)	Zinc (µg/g)	Cuivre (µg/g)
Huile de moteur	9	1090	3
Graisse lubrification	0	164	0
Antigel	6	14	76
Fluide pour les freins	7	15	5
Fluide de transmission	8	244	0
Essence	501 000	7 500	3 000
gazole	9 100	9 100	6 000

Les carburants constituent une source importante de plomb, liée à l'ajout de dérivés alkylés du plomb (tétraéthyle et tétraméthyle de plomb) comme antidétonant (Alloway, 1995). Le zinc est très présent dans les huiles de moteur ou les lubrifiants (Falahi-Ardakani, 1984) et dans le fluide de transmission (Delmas-Gadras, 2000), où il est ajouté comme antioxydant. Quand le cadmium est associé au zinc (Pagotto, 1999), on peut mesurer des teneurs en cadmium dans l'huile comprises en 0,07 et 0,26 mg/l (Lagerwerff et Specht, 1970).

Toutefois, la gestion des points ou zones de recharge des aquifères urbains est plus ou moins maîtrisée dans les pays industrialisés. A l'inverse, dans les P.E.D, la situation financière et/ou la capacité technique et scientifique locale limitent la facilité de mise en place de dispositifs efficaces permettant d'assurer la pérennité de la ressource.

Par ailleurs, à côté de la contamination métallique et/ou bactériologique, certains pays sont confrontés à la contamination saline des ressources en eau souterraine. Dans les zones urbaines de ces pays, les conditions de pauvreté conduisent le plus souvent à des choix technologiques privilégiant l'exploitation des eaux souterraines au captage des eaux de surface (Emmanuel et

Lindskog, 2002). L'impact qui en découle peut être d'ordre hydrologique, dans la mesure où une importante exploitation de la ressource peut avoir des conséquences sur le fonctionnement hydraulique de la nappe (avec possibilité d'intrusion saline) (Foppen, 2002). A titre d'exemple, A Madras (Inde), l'eau salée pénètre à 10 Km à l'intérieur des terres, entraînant ainsi la contamination de plusieurs puits (PNUE, 2002). En Haïti, des concentrations en chlorures supérieures à la valeur seuil (250 mg/L) ont été mesurées dans certains forages côtiers (Emmanuel *et al.*, 2004; Emmanuel *et al.*, 2009c). Par exemple, au Nord-est d'Haïti (Ouanaminthe), des concentrations en chlorures [318,66 - 810,89 mg/L], ont été mesurées au niveau de certains forages (Emmanuel *et al.*, 2009c) et les habitants développent des problèmes d'hypertension probablement due à la consommation de cette eau. Hormis la pollution saline ou bactérienne, de nombreuses études ont mis en évidence la présence de métaux lourds dans certaines nappes urbaines des P.E.D (Cf. *Tableau 15*).

Tableau 15 : Gamme de concentrations métalliques mesurées dans certaines nappes urbaines dans les P.E.D.

Ville	pays	Pb (µg/l)	Cu (µg/l)	Cd (µg/l)	Zn (µg/l)	Références
Hyderabad	Inde	[20.4 - 82.3]	[6.2 - 13.0]	[0.1 - 0.4]	[19.9 - 171.7]	(Satyanarayanan <i>et al.</i> , 2007)
Madras	Inde	[1.7 - 25.4]	[6.3 - 170.2]	[0.01 - 4.8]	[19.6 - 6179.6]	(Ramesh <i>et al.</i> , 1995) ^a
Nord de l'Inde	Inde	[8.0 - 106.4]	[1.0 - 68.0]	[0.0 - 5.0]	[5.0 - 5500.0]	(Singh <i>et al.</i> , 2005) ^b
Ouest de Delhi	Inde	[22.0 - 41.0]	[7.0 - 9.0]	[1.1 - 1.8]	[3.0 - 38.0]	(Rattan <i>et al.</i> , 2005)
Nord-est de Jordanie	Jordanie	[0.0 - 42.0]	-	[0.0 - 6.0]	[0.0 - 34.0]	(Abu-Rukah et Al-Kofahi, 2001) ^c
Khozestan	Iran	-	[3.0 - 1200.0]	[0.0 - 150.0]	[65.0 - 510.0]	(Nouri <i>et al.</i> , 2006)
Tiaret	Algérie	[30.0 - 340.0]	[30.0 - 150.0]	-	[530.0 - 2016.0]	(Mokhtaria <i>et al.</i> , 2007) ^d
Mohammedia	Maroc	[5.4 - 23.3]	[1.3 - 29.2]	[0.1 - 2.1]	[156.3 - 256.3]	(Sherghini <i>et al.</i> , 2003)
Epworth	Zimbabwe	-	[10.0 - 610.3]	-	[30.0 - 4320.0]	(Zingoni <i>et al.</i> , 2005)
La vallée de Rift	Éthiopie	[0.023 - 46.0]	[0.26 - 27.0]	[0.0 - 6.41]	[1.1 - 5140.0]	(Reimann <i>et al.</i> , 2003)
Vihovići	Bosnie	[6.0 - 8.0]	[70.0 - 160.0]	[16.0 - 42.0]	[50.0 - 200.0]	(Calò et Parise, 2009)
Hattar	Pakistan	[1.0 - 2340.0]	-	[1.0 - 210.0]	[7.0 - 1340.0]	(Manzoor <i>et al.</i> , 2006) ^e
Ibb	Yémen	[142.0 - 283.0]	[107.0 - 9611.0]	[9.5 - 189.0]	[85 - 2550.0]	(Al Sabahi <i>et al.</i> , 2009) ^f
Sud-est de Nigéria	Nigeria	[0.61 - 14.3]	[0.23 - 53.7]	[0.06 - 1.07]	[8.60 - 1653]	(Asubiojo <i>et al.</i> , 1997)
Benin	Nigeria	[30.0 - 200.0]	-	[20.0 - 230.0]	[980.0 - 8500.0]	(Erah <i>et al.</i> , 2002)
Aswan et Kom Ombo	Égypte	[11.0 - 29.0]	[11.0 - 29.0]	-	[200.0 - 1400.0]	(Soltan, 1998) ^g
Port-au-Prince	Haïti	[10.0 - 40.0]	-	-	-	(Emmanuel <i>et al.</i> , 2009b)
Norme de l'OMS*		10	2000	3	3000	(OMS, 2004)

^a Concentrations mesurées en période hivernale
^b valeurs détectées dans l'aquifère alluvial de la plaine de Gangétique
^c Nappes situées sous la décharge d'El-Kader (au nord de la Jordanie)
^d Nappes situées sous la décharge de Tiaret
^e Concentrations liées au rejet d'effluents liquides issus de trois industries de textile
^f nappes situées sous la décharge de la ville Ibb (Yémen)
^g valeurs mesurées dans 10 puits sur distance de 50 km entre les villes d'Aswan et Kom Ombo
* Organisation Mondiale de la Santé

Comme l'illustre le *Tableau 15*, les concentrations maximales en Pb mesurées dans les eaux souterraines de différentes régions urbaines des P.E.D sont toutes supérieures aux valeurs seuil fixées par l'OMS (2004). De même, pour le cadmium, certaines études ont montré que les concentrations mesurées dans ces nappes sont également supérieures à la norme de l'OMS. Les plus fortes concentrations en métaux ont été détectées dans les nappes qui sont particulièrement proches de certaines installations industrielles et situées sous des décharges sauvages.

A.3.2.2. Risques sanitaires dus à la consommation d'eau souterraine contaminée par des métaux lourds

Les eaux souterraines restent la principale source d'approvisionnement en eau dans les P.E.D. Cette ressource est pourtant exposée à l'infiltration de nombreux polluants métalliques (Pb, Cu, Cd et Zn). Le risque peut être très élevé dans la plupart des villes des P.E.D où les habitants utilisent des puits ou des sources en contact avec des nappes peu profondes dépourvues de périmètre de protection. En effet, les métaux lourds sont généralement considérés comme une menace pour la santé humaine et les écosystèmes, en raison de leur toxicité (Qin *et al.*, 2006). Certains d'entre eux sont dangereux, même à de faible concentration, et leur toxicité augmente dans l'eau ou dans les sols (Bradl, 2004). A titre d'exemple, le cadmium peut s'accumuler dans le corps humain et provoque la destruction de l'érythrocyte, la nausée, la salivation, la diarrhée et des crampes musculaires, des problèmes rénaux, des lésions pulmonaires et la déformation squelettique (Mohan et Singh, 2002).

Les douleurs gastro-intestinales est l'un des problèmes sanitaires provoqués par le cuivre. A coté du vomissement, de la nausée et des douleurs abdominales sont également des symptômes dus à l'empoisonnement au cuivre (ATSDR, 2002; Bhattacharyya et Gupta, 2007). De faibles teneurs en Pb ont été identifiées comme étant une cause d'anémie, tandis que de fortes teneurs en Pb causent un sérieux dysfonctionnement des reins, du foie, et du système nerveux central et périphérique et de l'hypertension artérielle (ATSDR, 1999). En revanche, d'autres métaux, tels que le chrome, le zinc, le nickel et le cuivre, sont des oligo-éléments à faibles concentrations et stimulent la croissance des organismes vivants (Jondreville *et al.*, 2002). Chez l'homme les carences en oligo-éléments peuvent entraîner des désordres métaboliques avec des conséquences plus ou moins graves (lésions de la peau, perte de goût, problèmes cardio-vasculaires, anémie, anomalies congénitales...) (Pagotto, 1999). A l'inverse, absorbé en grande quantité, les oligo-éléments peuvent être toxiques. Leur toxicité est essentiellement due à leur bioaccumulation dans l'organisme, ainsi qu'à leur capacité à s'accumuler progressivement dans les chaînes trophiques.

A.3.3. Conclusion

L'infiltration des eaux pluviales urbaines (EPU) représente un risque majeur à la fois pour les sols et les eaux souterraines. La situation est encore plus alarmante dans les pays en développement (P.E.D) n'ayant pas de dispositifs adéquats pour la réduction de la charge polluante des EPU avant leur infiltration dans le milieu souterrain. Si bien que dans beaucoup de régions et/ou villes des P.E.D, des concentrations en métaux lourds ont été détectées dans des sols urbains et des nappes sous-jacentes. A titre d'exemple, à Ibb (Yémen), les nappes présentent des concentrations en Pb, en Cu et en Cd dépassant les valeurs seuil admises par l'OMS, représentant ainsi un risque sanitaire pour les consommateurs. Il a été souligné également que les plus fortes concentrations en métaux mesurées dans certaines nappes urbaines des P.E.D, sont particulièrement attribuables aux rejets d'eaux industrielles et à l'infiltration des lixiviats de décharges non contrôlées.

Quelle que soit la manière dont les métaux lourds sont introduits dans les EPU, leur transfert du sol vers les eaux souterraines est influencé par une variété de mécanismes physico-chimiques et biologiques très complexes. Ces mécanismes peuvent avoir pour effet leur immobilisation partielle ou totale dans les sols ou leur entraînement vers les eaux souterraines *via* d'infiltration des EPU. Pour comprendre et représenter le sol dans ce contexte, la connaissance des principaux mécanismes responsables de ce transfert est nécessaire (Cf. *Partie B*).

**PARTIE B : Mécanismes responsables du transfert des métaux
lourds contenus dans les EPU dans le sol : Approches
physico-chimique et hydrodynamique**

Partie B : Mécanismes responsables du transfert des métaux lourds contenus dans les EPU dans le sol – Approches physico-chimique et hydrodynamique

Le transfert des métaux lourds fait intervenir divers mécanismes dont il est parfois difficile d'identifier le mécanisme prépondérant influençant leur devenir dans le sol. Cette complexité fait le plus souvent appel à une diversité de disciplines permettant d'envisager à la fois leur transformation au cours leur transfert (chimie, physique, biologie), de prévoir leur comportement hydrodynamique de la phase liquide du sol (mécanique des fluides, hydrogéologie) et enfin d'élaborer des modèles permettant de simuler l'ensemble des phénomènes mis en jeu et de prédire leur comportement. Cette section présente une synthèse sur les principaux mécanismes hydrodynamiques et physico-chimiques responsables de leur transfert dans le sol. Tout d'abord, nous décrivons les principaux paramètres-clés caractéristiques du sol ayant une influence singulière sur le comportement des métaux au cours de leur transfert. Ensuite, les principaux mécanismes et approches mathématiques habituellement utilisés pour la compréhension du transfert des polluants dans un matériau naturel seront développés.

B.1. Paramètres intrinsèques au sol influençant le transfert des métaux lourds

Les paramètres caractéristiques du sol jouent un rôle important dans le transfert des métaux dans le sol. Bradl (2004) cité par Vidal *et al* (2009) a souligné que la capacité de sorption des sols est généralement influencée par de nombreux paramètres, entre autres le pH et les sites de sorption des différents constituants du sol, tels que les carbonates, les phosphates, la matière organique, les silicates et les (hydr)oxydes. Dans les sols minéraux, la présence des argiles les hydr(oxydes) de Fe et Mn contrôlent également la sorption des espèces métalliques, bien qu'une forte teneur en carbonates et en matière organique puisse jouer aussi un rôle important (Stumm, 1992; Sipos *et al.*, 2008).

B.1.1. Éléments constitutifs du sol

B.1.1.1. Les minéraux argileux

Les minéraux argileux (*Cf. Figure 9*) sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaédres $Al(OH)_6$ et de tétraédres SiO_4 reliées par les atomes d'oxygène (O) et d'hydroxyle (OH) mis en commun. Ils sont des silicates d'aluminium microcristallins dont le diamètre n'excède pas 2 μm selon la définition de l'Association Internationale de la science du sol.

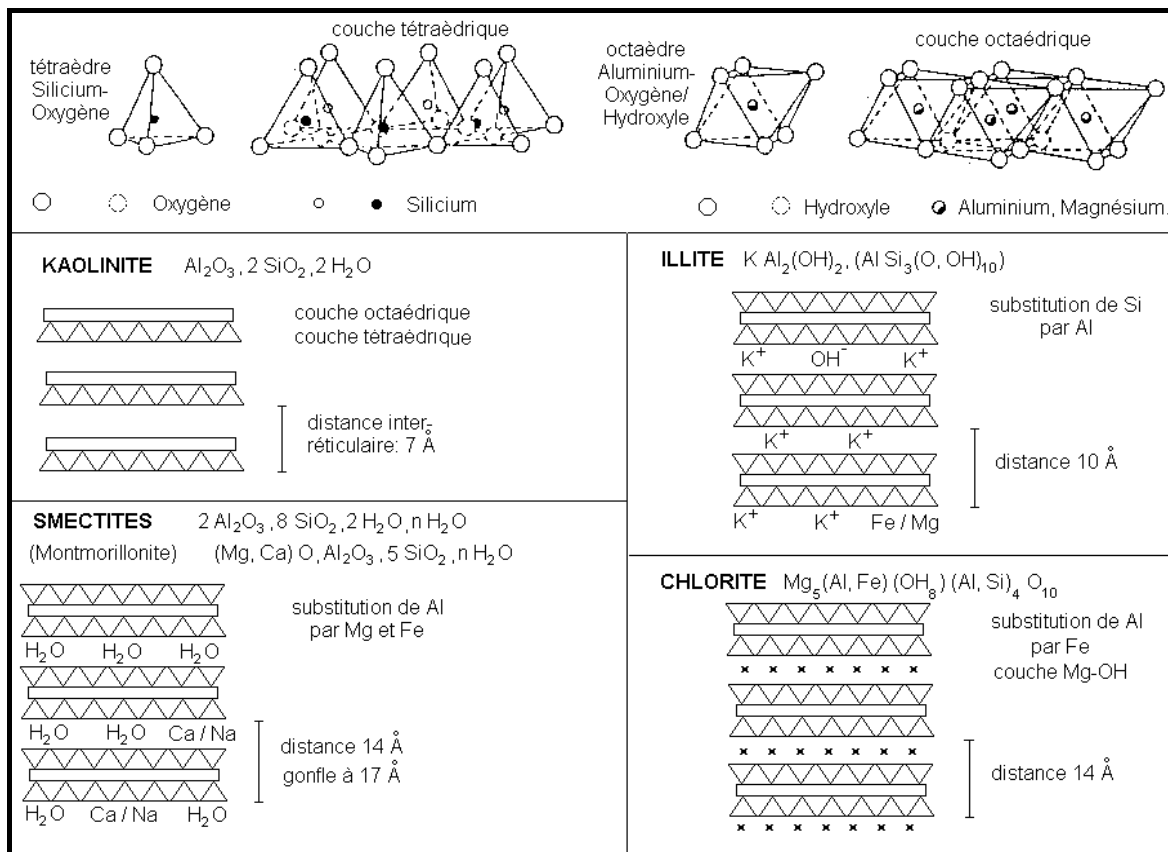


Figure 9 : Structure des minéraux argileux

Les argiles sont des adsorbants importants pour les métaux lourds avec une surface spécifique² importante (jusqu'à 800 m²/g), des charges négatives et des groupements de surface réactifs, leur conférant une capacité d'échange cationique (CEC) élevée, jusqu'à 1500 meq.kg⁻¹ (Musy et Soutter, 1991; Duchaufour, 1995; Heidmann *et al.*, 2005). Ils peuvent donc former avec les métaux des complexes de surface de sphère interne (liaisons covalentes et électrostatiques) et externe (liaisons électrostatiques) (Sigg *et al.*, 2000), en une ou deux étapes (Angove *et al.*, 1998). Le *Tableau 16* présente quelques valeurs de surface spécifique et de CEC pour certains minéraux argileux.

Tableau 16 : Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).

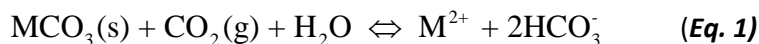
Minéral	Surface spécifique (m ² /g)	CEC (méq/kg)
Kaolinite	1-10	50-150
illite	20-175	100-400
smectites	80-800	800-1500
vermiculite	80-760	1000-1500
chlorite	100-175	100-400

B.1.1.2. Les carbonates

Les carbonates sont des minéraux caractérisés par l'ion CO₃²⁻. Les principaux minéraux carbonatés rencontrés dans les sols sont la calcite (CaCO₃), la magnésite (MgCO₃), la dolomite [(Ca, Mg)CO₃], le carbonate de sodium (Na₂CO₃·10H₂O) et la sidérite (FeCO₃). La présence des carbonates dans le sol

² La surface spécifique d'un milieu poreux est le rapport de la surface totale des grains soit à l'unité de volume de l'échantillon (surface volumique), soit à l'unité de masse (surface massique) du solide. Elle s'exprime respectivement en cm²/cm³ ou en cm²/g. C'est un des principaux facteurs des actions physicochimiques d'interface eau/grain, donc des phénomènes de sorption.

rend le sol alcalin, favorisant ainsi la sorption des ions métalliques. Ceux-ci peuvent être fixés par adsorption, par précipitation sous la forme d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de CaCO_3 (Perrono, 1999; Martin-Garin *et al.*, 2003; Larmet, 2007). Leurs équilibres de dissolution sont fortement contrôlés par le pH et la pression partielle du CO_2 dans le sol (Cf. Eq. 1). Une diminution du pH et une augmentation de la pression partielle de CO_2 favorisent ainsi une dissolution accrue des carbonates, ce qui permet donc le relargage des métaux lourds leur étant associés (Dubé, 2001).



Dans les sols carbonatés, les métaux peuvent subir des mécanismes d'adsorption et de précipitation de surface en s'associant aux grains de calcite. Par exemple, le cadmium peut précipiter sous forme d'otavite (CdCO_3) à forte concentration (Butcher *et al.*, 1996). Le plomb a tendance à précipiter rapidement à des concentrations relativement faibles, sous forme de cérusite (PbCO_3), d'hydrocérusite [$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$], d'oxydes ou d'hydroxydes de plomb [PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$] (Maskall et Thornton, 1998; Song *et al.*, 1999).

B.1.1.3. Les hydr(oxydes) de fer, d'aluminium et de manganèse

Les hydr(oxydes) de fer, d'aluminium et de manganèse sont présents sous forme amorphe ou cristalline dans les sols. Dans certaines conditions de pH, ils jouent un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques en raison de leur faible solubilité. Ils peuvent être soit des échangeurs d'anions, ou cations, soit des espèces neutres en fonction du pH (Stumm et Sulzberger, 1992; Herbillon, 1994; Chatain, 2004). Présentant une surface spécifique élevée de l'ordre de 100-800 m^2/g , contre 0,05 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le sable (Musy et Soutter, 1991), ils représentent une phase de rétention privilégiée pour beaucoup de métaux (Bourg, 1988; Musy et Soutter, 1991; Perrono, 1999). En revanche, leur CEC sont assez faible de l'ordre de 2 à 6 m^2/kg (Musy et Soutter, 1991). Les liaisons formées avec les métaux sont des complexations de surface, qui dépendent très fortement du pH (Angove *et al.*, 1998; Heidmann *et al.*, 2005). D'une manière générale, la sorption des ions métalliques est contrôlée par la chimisorption, la formation de complexes de surface, la co-précipitation (Plassard, 1999), l'adsorption spécifique avec les pesticides ou adsorption chimique avec les molécules organiques (Dechesne, 2002). Toutefois, les ions métalliques sont chimisorbés à la surface des hydroxydes et oxydes de fer et de manganèse (Cf. Figure 10).

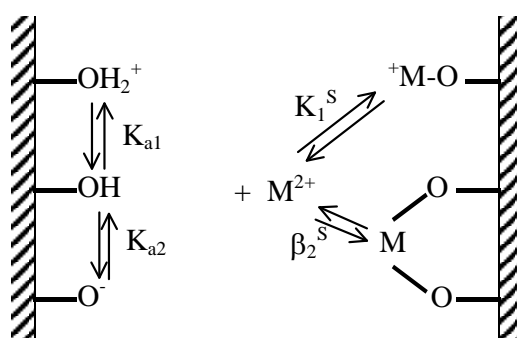


Figure 10 : Adsorption des cations métalliques sur les (hydr)oxydes de surface (Bourg, 1988)

B.1.1.4. La matière organique

La matière organique peut être un paramètre de contrôle de la disponibilité et de la mobilité des métaux lourds, en raison des sites d'adsorption qu'elle possède et parce qu'elle altère les propriétés chimiques générales du sol (Lair *et al.*, 2004; Larmet, 2007). Elle est considérée comme un facteur clé

dans les échanges ioniques et les cycles géochimiques des éléments métalliques. Dans les sols, 25% à 95% de la capacité d'échange cationique est attribuée à la matière organique (Sparks, 1995). La forte affinité des composants organiques du sol pour les métaux lourds est principalement due à la présence de nombreux groupements réactifs (carboxyles : $-\text{COOH}$, alcools ; $-\text{OH}$, carbonyles : $-\text{C}=\text{O}$, etc...) susceptibles de former des complexes avec les ions métalliques (Yong *et al.*, 1992). Les complexes ainsi formés peuvent être stables chimiquement, mais ne signifie pas qu'ils soient immobiles dans la phase solide. Leur mobilité peut être alors limitée, d'une part, par la taille des complexes formés, et d'autre part, par la possibilité qu'ils ont d'être eux aussi adsorbés sur la matrice solide. Dans ce cas, les métaux incorporés dans la matière organique du sol, présentent moins de risque pour les eaux souterraines à de court terme. Cependant, une forte variation des conditions environnementales peut provoquer leur remobilisation.

B.1.2. Propriétés physico-chimiques et biologiques

B.1.2.1. Le pH du sol

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

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

Par ailleurs, il existe un pH en dessous duquel les métaux sont brusquement relargués. Ce pH est différent selon le métal considéré : pH 4 pour le plomb, pH 5 pour le cuivre, pH 5,5 pour le zinc et pH 6 pour le cadmium (Duchaufour, 1995; Martinelli, 1999). L'augmentation du pH induit souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques. Elle favorise la déprotonation des particules du sol et donc l'augmentation de la

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

B.1.2.2. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la quantité d'ions susceptibles d'être retenus par échange sur un solide, en présence d'un excès d'ions échangeurs en solution. Elle est exprimée en équivalent par gramme de sol sec (éq/g), correspondant au nombre de moles potentiellement adsorbés sur la matrice solide. Sa teneur est fonction du milieu (cation saturant, pH, force ionique, présence d'autres ions...), ainsi que des conditions de réalisation influençant le rendement des réactions d'échange (Remy et Orsini, 1976). Dans les sols alcalins, les échanges que l'on rencontre le plus souvent, font intervenir Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} (Sposito, 1989). Cependant, les cations métalliques peuvent aussi s'échanger avec les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} (Delmas-Gadras, 2000; Février, 2001; Marcos, 2001). En effet, plus la valence d'un cation est élevée, plus le cation peut être facilement adsorbé. A titre d'exemple les ions Al^{3+} s'adsorbent plus spontanément que les ions Ca^{2+} , et ceux-ci s'adsorbent plus que K^+ . A valence équivalente, les cations les moins hydratés sont adsorbés préférentiellement.

B.1.2.3. Les conditions d'oxydo-réduction

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

B.1.2.4. La force ionique

La force ionique est un paramètre de contrôle important dans la mobilité des métaux (Bourg, 1988; Schulin *et al.*, 1995; Larmet, 2007). Elle est conditionnée par la teneur en sels dissous dans le sol : anions (nitrates, bicarbonates, chlorures, sulfates) et cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+). La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption du métal dans le sol, en favorisant la formation de complexes d'un part, et d'autre part la compétition entre eux pour les

sites d'adsorption. Cette compétition peut toutefois inhiber l'adsorption ultérieure d'autres métaux. Dans les sols, les ions Fe^{2+} , Mn^{2+} (Schulin *et al.*, 1995) et Mg^{2+} (Sastre *et al.*, 2006) sont des compétiteurs importants avec les métaux lourds, mais ce sont surtout les ions Ca^{2+} qui ont un rôle prédominant (Bourg, 1988). En particulier, l'adsorption est proportionnellement moins importante lorsque la concentration en métaux est élevée, qu'avec de faibles teneurs (Larmet, 2007). Cela peut s'expliquer par le fait que les sites d'adsorption spécifique des métaux sont saturés, et une partie de la sorption est assurée par des sites moins sélectifs, avec des liaisons plus faibles, accentuant ainsi la compétition entre les cations ainsi que les phénomènes d'échange cationique (Sigg *et al.*, 2000; Sastre *et al.*, 2006).

B.1.2.5. L'activité microbienne

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

B.1.3. Conclusion

La section précédente a présenté une synthèse sur les principales propriétés du sol contrôlant le transfert et le comportement des métaux lourds dans le milieu pédologique. A l'issue de cette partie bibliographique, nous pouvons conclure que, l'affinité des métaux pour les sols dépend généralement de ses constituants. Diverses d'études antérieures soutiennent cette conclusion où dans lesquelles les éléments traces métalliques présentent des affinités différentes pour les constituants du sol, comme il est synthétisé dans le *Tableau 17*.

Tableau 17 : Sélectivité de quelques éléments traces métalliques pour certains constituants du sol

Matériau	Ordre de sélectivité	Références
Acide fulviques (pH 5)	Cu > Pb > Zn	(Schnitzer et Skinner 1967)
Oxydes de manganèse	Pb > Zn > Cd	(Rao Gadde <i>et al.</i> , 1974)
Goethite	Cu > Pb > Zn > Cd	(Forbes <i>et al.</i> , 1976)
Oxyde d'aluminiums (amorphes)	Cu > Pb > Zn > Cd	(Kinniburgh <i>et al.</i> , 1976)
Acide humique (pH 4-6)	Cu > Pb > Cd > Zn	(Stevenson, 1976)
Argile : Kaolinite (pH 3,5-6)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd	(Farrah et Pickering, 1977)
Argile : Illite (pH 3,5-6)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg	(Farrah et Pickering, 1977)
Argile : Montmorillonite (pH 5,5-7,5)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn	(Farrah et Pickering, 1977)
Oxydes de fer (amorphes)	Pb > Cu > Zn > Cd	(Benjamin et Leckie, 1981)
Sol japonais d'origine volcanique	Pb > Cu > Zn > Cd > Ni	(Biddappa <i>et al.</i> , 1987)
Sols minéraux sans MO	Pb > Cu > Zn > Cd	(Elliott <i>et al.</i> , 1986)
Sols minéraux (20 à 40 g/kg) de MO	Pb > Cu > Cd > Zn	(Elliott <i>et al.</i> , 1986)
Argile : Kaolinite (pH 5,5-7,5)	Cd > Zn > Ni	(Puls et Bohn, 1988)
Argile : Montmorillonite (pH 5,5-7,5)	Cd = Zn > Ni	(Puls et Bohn, 1988)
Argile : Kaolinite modifié (pH 5)	Pb > Cu > Zn > Cd	(Adebowale <i>et al.</i> , 2005)
Sols siliceux	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd	(Saeki, 2006)
Sols calcaires iraniens	Cu > Cd > Zn > Ni > Mn	(Jalali et Moharrami, 2007)

En raison de leur composition chimique et de leur activité biologique, les sols peuvent retenir et transformer des quantités élevées de polluants (Atteia, 2005). Cette capacité à retenir des polluants est généralement contrôlée par les constituants du sol, favorisant ainsi des échanges entre la phase liquide et la phase solide. Toutefois, ces échanges sont gouvernés en partie par de nombreux mécanismes physico-chimiques, tels que l'adsorption, l'échange ionique, la complexation, la précipitation ou la co-précipitation.

B.2. Mécanismes physico-chimiques

B.2.1. Adsorption

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

B.2.1.1. Chimisorption ou adsorption chimique

La chimisorption est assimilable à une formation de complexe de sphère interne (Cf. Figure 11a) faisant intervenir des liaisons ioniques, covalentes ou une combinaison des deux, plus stables que la liaison électrostatique de sphère externe. Dans la chimisorption, l'énergie de liaison est beaucoup plus forte et le processus est beaucoup moins réversible et parfois même irréversible (Pitter, 1999; Hlavackova, 2005). Ce type d'adsorption dépend fortement du pH et est liée à l'hydrolyse des ions métalliques. Le mécanisme qui gouverne la chimisorption des ions métalliques est la complexation de la surface (Sigg *et al.*, 2000).

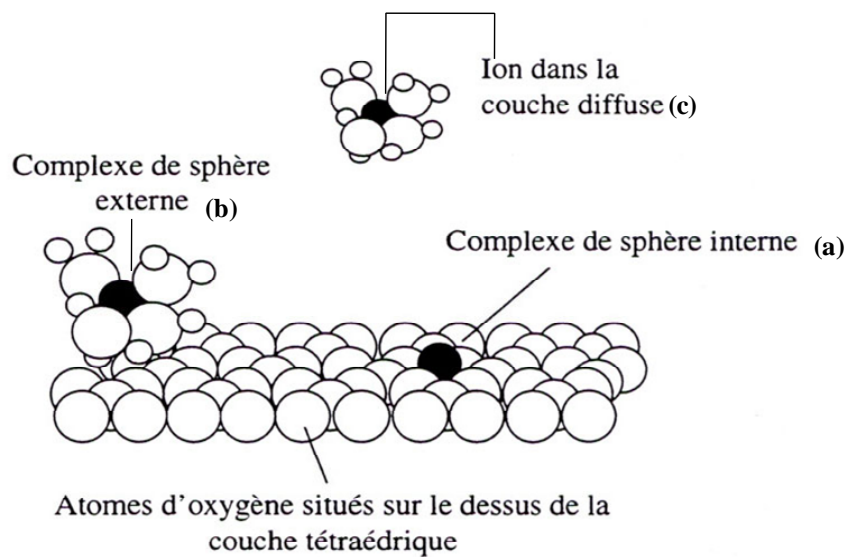


Figure 11 : Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral [Extrait dans Sposito (1989)].

B.2.1.2. Physisorption ou adsorption physique

La physisorption ou adsorption physique est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée jusqu'à maintenir l'électroneutralité. Les énergies mises en jeu dans la physisorption sont relativement faibles et il n'y a pas de formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté (Sposito, 1989). La fixation des molécules ou des ions sur une surface polarisée se fait essentiellement par des forces électrostatiques vers les charges négatives du sol. Ce sont alors les minéraux argileux et la matière organique, souvent réunis pour former le complexe argilo-humique, qui participent le plus à la charge négative du sol (Chaignon, 2001; Remon, 2006). La présence de ces

charges à la surface solide peut provenir soit de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un divalent), soit de réactions chimiques de surface dues aux variations de pH (Delmas-Gadras, 2000).

Dans la physisorption, les atomes métalliques ne sont pas directement en contact avec la surface des particules du sol. Ils sont présents au sein d'une sphère de molécules d'eau enrobant les particules du sol, appelée couche d'hydratation (Remon, 2006). En effet, la matrice solide immergée en milieu aqueux n'est pas électriquement neutre : les imperfections et l'assemblage des particules résultent en un champ électrique interagissant avec les anions et les cations présents dans l'eau. Ce type d'interactions est appelé « complexes de sphère interne, et correspondent à la formation de paire d'ion en solution (Sigg *et al.*, 2000). Dans le cas où l'association entre l'ion adsorbé et le sol est faible, les ions adsorbés servant à contrer la charge de surface du sol sont facilement échangés avec d'autres cations en solution par complexation de sphère externe (Cf. *Figure 11b*) (Evans, 1989). De même, la distribution des ions et des contre-ions résulte de la compétition entre l'attraction électrostatique (Coulomb) et le mouvement cinétique (brownien), qui induit une diffusion des ions depuis la surface pour atteindre la même concentration que dans la solution (Hillel, 1998). La couche diffuse (Cf. *Figure 11c*), plus mobile, est plus facilement échangeable : on a alors l'échange d'ions (Larmet, 2007). Les cations de la double-couche peuvent être remplacés ou échangés par d'autres ions présents dans la solution, attirés électrostatiquement par les surfaces chargées négativement (Heidmann *et al.*, 2005).

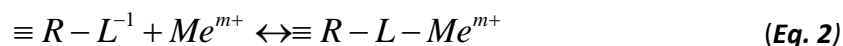
B.2.2. Échange ionique

L'échange ionique est la substitution d'une espèce sur un matériau par une autre espèce ionique issue d'une solution aqueuse en contact avec le matériau. Les argiles et la matière organique sont les éléments participant le plus à la charge négative du sol, et donc sont considérés comme les échangeurs d'ions le plus reconnus du fait de leur omniprésence dans les sols naturels. Pour une description détaillée de l'échange d'ions, on peut se reporter à la section *D.4.1* relative à la modélisation selon l'approche géochimique.

B.2.3. Complexation

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

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

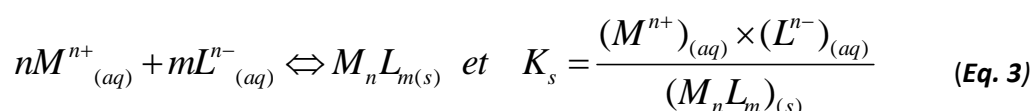


La liaison est appelée covalente coordonnante car seul les ligands fournissent les électrons de liaison et le composé est désigné sous le terme de composé coordonnant. La plupart des ligands inorganiques sont monodentés c'est-à-dire qu'ils ne peuvent former qu'une seule liaison de complexation. En revanche, si un ligand peut fournir plusieurs doublets d'électrons libres, il est dit multidenté, c'est le cas particulier des ligands organiques (Evans, 1989). Le nombre d'atomes ligands caractérise la nature nucléophile du ligand : la capacité de coordination multiple (ligand multidenté) est liée directement au nombre d'atomes ligands et induit une stabilité supérieure à celle des liaisons monodentées (Yong *et al.*, 1992; Blanchard, 2000; Chatain, 2004). Ainsi, la complexation par coordination avec les ligands multidentés est appelée **chélation**.

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

B.2.4. Précipitation et co-précipitation

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



Où M et L représentent des espèces dans la phase liquide n et m leurs stœchiométries respectives ; K_s le produit de solubilité de la réaction d'équilibre. Il est à noter que lorsque le pH est très élevé et que les produits de solubilité (K_s) sont atteints, alors les métaux lourds se précipitent sous forme de carbonates (ex. $PbCO_3$, $CdCO_3$) et d'hydroxydes [ex. $Pb(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ ou $Cu(OH)_2$] en conditions oxydantes et sous forme de sulfures (ex. PbS).

B.2.5. Modélisation des interactions physico-chimiques – Approche par isothermes d'adsorption

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

mécanistiques est souvent très distincte. Les modèles mécanistes contiennent les termes électrostatiques, tandis que les modèles empiriques ne les contiennent pas. En effet, des modèles empiriques simplistes peuvent être étendus en prenant en compte des mécanismes additionnels tels que la compétition sur les sites d'adsorption ou l'hétérogénéité de la phase solide (Bradl, 2004). L'équation mathématique des modèles empiriques est aussi simple que possible avec peu de paramètres variables et celle des modèles semi-empiriques est plus complexe en raison du nombre de paramètres à ajuster. En raison de sa simplicité, les modèles empiriques sont le plus utilisés dans les études d'adsorption métallique. Ils sont basés sur des hypothèses simplistes et peuvent être très utiles si on vise seulement la description empirique des résultats expérimentaux.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (\text{Eq. 4})$$

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

B.2.5.1. Modèles de cinétiques d'adsorption

Les études d'adsorption métallique dépendent en grande partie des cinétiques de réaction et le temps de contact entre les ions et le sol (Plassard *et al.*, 2000). Les modèles les plus couramment utilisés pour la modélisation des cinétiques sont le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre.

L'équation du pseudo-premier ordre (Banat *et al.*, 2004; Achak *et al.*, 2009; Goud *et al.*, 2005) est linéairement exprimée par :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. 5})$$

Où q_t est la quantité de métal adsorbé au temps t (min) et k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse du modèle pseudo-premier ordre. La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ vs t pour les différentes concentrations métalliques.

L'expression mathématique couramment utilisée, pour le modèle pseudo-second ordre, est celle développée par Ho et McKay (1998) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 7})$$

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

B.2.5.2. Isothermes d'adsorption

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

B.2.5.2.1. Isothermes d'adsorption en systèmes mono-élémentaires

De nombreux modèles sont développés pour l'étude d'adsorption en systèmes mono-élémentaires d'un soluté sur la phase solide (Cf. *Tableau 18*). On en distingue :

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

Tableau 18 : Quelques modèles d'isothermes d'adsorption en système mono-élémentaire

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

La liste des modèles répertoriés pour représenter les isothermes d'adsorption n'est pas exhaustive. Il est à remarquer que la plupart des modèles synthétisés au *Tableau 18* sont majoritairement basés sur le développement des modèles de Langmuir ou de Freundlich, mais la différence réside au niveau du choix des paramètres.

B.2.5.2.1.1. Langmuir simple (LS)

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

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

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

$$(sites\ libres)_{\acute{e}q.} + (M^{n+})_{\acute{e}q.} \leftrightarrow (complexes)_{\acute{e}q.} ; K_{\acute{e}q.} = \frac{[complexes]_{\acute{e}q.}}{[sites\ libres]_{\acute{e}q.} [M^{n+}]_{\acute{e}q.}} \quad (\text{Eq. 8})$$

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

$$(sites\ libres)_{\acute{e}q.} + (complexes)_{\acute{e}q.} \leftrightarrow S_{tot} \quad (\text{Eq. 9})$$

Alors :

$$[complexes]_{\acute{e}q.} = \frac{[S_{tot}] \times K_{\acute{e}q.} \times [M^{n+}]_{\acute{e}q.}}{1 + K_{\acute{e}q.} [M^{n+}]_{\acute{e}q.}} \quad (\text{Eq. 10})$$

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

$$q_e = \frac{q_{mL} C_e}{b_L + C_e} \text{ avec } b = \frac{1}{K_{\acute{e}q.}} \text{ et } S_{tot} = q_{mL} \quad (\text{Eq. 11})$$

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{mL}} + \frac{1}{b q_{mL}} \quad (\text{Eq. 12})$$

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

B.2.5.2.1.2. Freundlich simple (FS)

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

$$q_e = k_F C_e^n \quad (\text{Eq. 13})$$

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

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. 14})$$

B.2.5.2.2. Isothermes d'adsorption en systèmes multi-élémentaires

La plupart des études d'adsorption est souvent réalisée en utilisant des systèmes mono-élémentaires (Serrano *et al.*, 2005; Ponizovsky *et al.*, 2006). De telles études peuvent limiter les applications pratiques utilisées pour expliquer l'adsorption dans les sols contenant des cations compétitifs (Fontes *et al.*, 2000). Beaucoup d'études ont été réalisées dans ce domaine mais les efforts pour modéliser l'adsorption multimétallique sont rares et le traitement des données se fonde la plupart du temps sur la modélisation l'adsorption monométallique (Serrano *et al.*, 2005; Vidal *et al.*, 2009; Antoniadis *et al.*, 2007). Jusqu'ici, les équations de Langmuir et de Freundlich ont été principalement appliquées pour décrire l'adsorption métallique dans les sols (Vidal *et al.*, 2009). Bien que le modèle de Langmuir soit largement utilisé, sa linéarisation donne souvent des résultats médiocres, que certains auteurs ont attribué ce phénomène à l'existence de plusieurs sites d'adsorption. C'est ainsi que d'autres modèles, le plus souvent déduits des équations de Langmuir ou de Freundlich, sont également développés en vue de prendre en compte les mécanismes compétitifs. De tels modèles, on distingue ceux de Langmuir et Freundlich Étendu, le modèle de Jain et Snoeyink et le modèle IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) modifié. La liste est loin d'être exhaustive.

B.2.5.2.2.1. Langmuir Étendu (LE)

Le modèle de Langmuir Étendu (LE) permet d'étudier la compétition de N espèces sur une phase solide (Murali et Aylmore, 1983; Faur *et al.*, 2005). Son expression mathématique est donnée par :

$$q_{e,i} = q_{m,i}^0 \left[\frac{b_i^0 C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j^0 C_{e,j}} \right] \quad (\text{Eq. 15})$$

Où $q_{m,i}^0$, b_i^0 et b_j^0 sont les paramètres de Langmuir Étendu calculés à partir du modèle de Langmuir simple en système monocomposé (Cf. Eq. 12) ; $C_{e,i}$ et $C_{e,j}$ sont respectivement les concentrations à l'équilibre des métaux i et j en système multicomposé.

B.2.5.2.2.2. Freundlich Étendu (FE)

Le modèle de Freundlich étendu est également un modèle empirique (Sheindorf *et al.*, 1983; Tien, 1994) et s'exprime sous sa forme générale :

$$q_{e,i} = K_{F,i}^0 C_{e,i} \left(\sum_{j=1}^N a_{i,j} C_{e,j} \right)^{n_i^0 - 1} \quad (\text{Eq. 16})$$

Où $a_{i,j}$ est le coefficient de compétition de l'espèce i en mélange avec l'espèce j

$K_{F,i}^0$ et n_i^0 sont les coefficients de l'isotherme calculés à l'aide du modèle de Freundlich simple (Cf. Eq. 14) pour l'espèce i .

B.2.5.2.2.3. Modèle de Jain et Snoeyink(JS)

Ce modèle a été développé Jain et Snoeyink (JS) pour étudier la compétition entre deux espèces (Jain et Snoeyink, 1973). Il est une modification du modèle de Langmuir Étendu (Cf. Eq. 15) en y introduisant des paramètres supplémentaires. L'expression mathématique proposée par JS prend en considération la présence d'autres métaux en solution pouvant affecter l'affinité apparente du métal pour un site actif (Papageorgiou *et al.*, 2009). Les équations développées par JS sont les suivantes :

$$q_1 = \frac{(q_{m,1} - q_{m,2})b_1C_1}{1 + b_1C_1} + \frac{q_{m,2}b_1C_1}{1 + b_1C_1 + b_2C_2} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$q_2 = \frac{q_{m,2}b_2C_2}{1 + b_1C_1 + b_2C_2} \quad (\text{Eq. 18})$$

Où q_1 et q_2 sont la capacité d'adsorption des métaux 1 et 2 aux concentrations à l'équilibre C_1 et C_2 respectivement. Le premier terme de l'Eq. 17 est l'expression mathématique de Langmuir représentant le nombre de molécules du métal 1 adsorbées sans compétition sur le sol et ce terme est proportionnel à $(q_{m,1} - q_{m,2})$. Le second terme de cette équation représente le nombre de molécules du métal 1 adsorbées sur le sol et proportionnel à $q_{m,2}$ en compétition avec l'espèce 2. Le nombre de molécules du métal 2 adsorbées sur le sol, proportionnel à $q_{m,2}$ en compétition avec le métal 1, est calculé à partir de l'Eq. 18.

B.2.5.2.2.4. Modèle « IAST » modifié

Le modèle « IAST » a été développé par Myers et Prausnitz (1965) pour l'étude d'adsorption en phase gazeuse et modifié par Radke et Prausnitz (1972) pour les solutions aqueuses diluées. D'autres auteurs l'ont ensuite modifié pour étudier l'adsorption des micropolluants organiques à l'état de traces dans les eaux naturelles (Graham *et al.*, 2000; Qi *et al.*, 2007; Matsui *et al.*, 2003). Ce modèle est construit à partir des paramètres du modèle de Freundlich simple, sous la forme généralisée :

$$C_{0i} - q_{ei} \cdot m_s = \frac{q_{ei}}{\sum_{j=1}^N q_{ej}} \left(\frac{\sum_{j=1}^N q_{ej} \cdot \gamma_j}{\gamma_i \cdot K_{Fi}} \right) \cdot \gamma_i \quad (\text{Eq. 19})$$

$\gamma_i = \frac{1}{n_i}$ est issu de l'isotherme de Freundlich ($q_e = k_F C_e^{n_i}$)

γ_i, γ_j et K_{Fi} sont les paramètres de l'isotherme de Freundlich en système monocomposé pour chacun des composés entrant en compétition ; C_{0i}, q_{ei} et q_{ej} sont les concentrations de l'espèce ciblée au contact avec la quantité de sol sec, m_s . Ce modèle est partiellement utilisé dans la littérature en raison de la complexité de résolution de l'expression mathématique.

B.2.5.2.3. Limites de la modélisation selon l'approche « isothermes d'adsorption »

Les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich sont généralement appliquées pour décrire le comportement des polluants dans les sols (Vidal *et al.*, 2009). Le plus souvent, ces isothermes ont tendance à surestimer ou sous-estimer les mécanismes d'adsorption. Le désavantage majeur des isothermes d'adsorption réside dans la description macroscopique de la rétention et ne permettent de distinguer le mécanisme associée à cette rétention – des mécanismes différents peuvent représenter par la même isotherme (Reardon, 1981; Davis et Kent, 1990; Février, 2001). En

raison de la complexité des milieux naturels (le sol par exemple), les mécanismes de rétention des polluants dans le sol sont souvent méconnus, c'est pourquoi le terme « *sorption* » est préférablement utilisé (Apak, 2002) impliquant généralement le relargage des ions métalliques d'une phase liquide à une phase solide contigüe et se compose de trois processus importants : l'adsorption, la précipitation et l'échange ionique.

B.2.6. Conclusion

L'objectif de la section précédente a été de décrire les mécanismes physico-chimiques intervenant dans les interactions des métaux dissous avec le sol. Les principaux modèles, couramment utilisés dans la littérature, pour décrire ces mécanismes ont été présentés. Ces modèles sont habituellement basés sur l'approche dite « *isotherme d'adsorption* ». Cependant, la modélisation selon l'approche « *isothermes d'adsorption* » peut prévoir de manière satisfaisante les concentrations en métaux dans les solutions du sol, certes, mais elle présente des limites. Les isothermes ont tendance à surestimer ou sous-estimer la sorption des polluants sur la matrice solide. Par ailleurs, le transfert des métaux dans le sol est contrôlé non seulement par les mécanismes physico-chimiques mais aussi par les mécanismes hydrodynamiques. La section suivante recense les principaux mécanismes hydrodynamiques jouant un rôle important dans le transfert des métaux dans le milieu pédologique.

B.3. Mécanismes hydrodynamiques

L'étude des écoulements et du transfert des polluants dans les milieux poreux naturels sont particulièrement fonction des propriétés intrinsèques à ces milieux telles que la porosité, la conductivité hydraulique et la teneur en eau. Ces propriétés, caractéristiques du milieu poreux, apparaissent couramment dans les équations d'écoulement et du transport des solutés. Ainsi, cette section vise à présenter d'une part ; quelques propriétés hydrodynamiques du milieu poreux (le sol par exemple) et d'autre part, les principales lois ou équations régissant l'écoulement, le transport ou le transfert des métaux contenus dans les EPU à travers les sols.

B.3.1. Principales propriétés hydrodynamiques du sol

La zone non saturée des sols, considérée comme étant le siège de transfert des polluants, est un milieu poreux triphasique (Cf. Figure 12) composé de :

- ✓ Une *phase solide* formée d'un assemblage de particules solides (graviers, sables, limons et argiles) entre lesquels existent des vides appelés « pores ». C'est à travers ces vides que s'opèrent les processus d'écoulement.
- ✓ Une *phase gazeuse*, constituée essentiellement d'air et de vapeur d'eau, dont la composition est voisine de celle de l'atmosphère, mais dépend également de l'activité biologique. Cette phase, occupant une fraction des pores, se trouve soit sous la forme continue dans laquelle les polluants peuvent se déplacer ou se transformer soit sous la forme de bulles occluses piégées dans la matrice poreuse.
- ✓ Une *phase liquide* qui occupe une grande partie du vide laissé dans les pores. Cette phase est responsable de presque la totalité du transfert des espèces dissoutes ou solutés dans le sol.

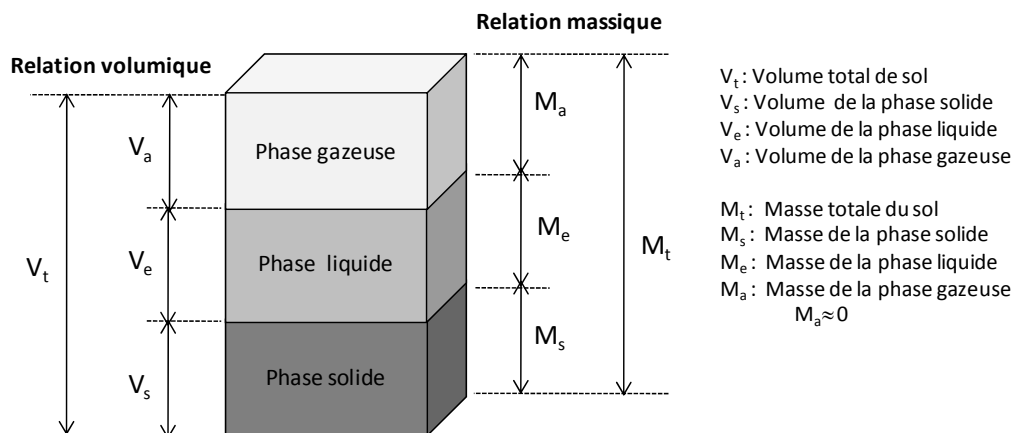


Figure 12 : Représentation schématique d'un volume de sol (Musy et Soutter, 1991)

Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une extrême complexité relative à la distribution irrégulière des pores aussi bien en forme qu'en taille. A l'échelle d'étude, leur matrice solide peut être représentée par un ensemble de Volumes Élémentaires Représentatifs (VER) englobant les trois phases du sol, comme il est illustré à la Figure 12. L'approche « VER » consiste à associer à un point mathématique les propriétés d'un volume suffisamment représentatif pour définir ou mesurer les propriétés moyennes du milieu (Bear, 1972). Dans cette approche, les variables physiques décrivant le milieu, discontinues à l'échelle microscopique, sont remplacées par des fonctions continues à l'échelle macroscopique (Besnard, 2003). Aussi, les dimensions de VER sont-elles suffisamment grandes pour définir l'ensemble des paramètres macroscopiques à l'état de l'eau dans le sol et à

l'écoulement, mais petites pour considérer que ces paramètres sont homogènes à l'état du VER (Lassabatère, 2002).

Dans la suite de ce travail, les propriétés physiques du sol ainsi que les processus liés à l'écoulement sont basées sur la notion de « VER ». Dans ce cas, nous considérons que les propriétés physiques du sol sont identiques en tout point considéré. En outre, les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux décrites dans les lignes suivantes sont essentiellement basées sur la représentation triphasique du sol, comme il est illustré à la Figure 12.

B.3.1.1. Masses volumiques

En se basant sur la représentation schématique du volume de sol (Cf. Figure 12), on peut quantifier ses masses volumiques selon les équations suivantes :

- Masse volumique moyenne des grains : ρ_g (g/cm³)

$$\rho_g = \frac{M_s}{V_s} \quad (\text{Eq. 20})$$

- Masse volumique apparente totale (ou humide) : ρ_t (g/cm³)

$$\rho_t = \frac{M_t}{V_t} \quad (\text{Eq. 21})$$

- Masse volumique apparente sèche : ρ_s (g/cm³)

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_t} \quad (\text{Eq. 22})$$

B.3.1.2. Porosité

La majorité des matériaux naturels, tels que le sol, contiennent un certain pourcentage de vides qui peuvent être occupés par l'eau ou d'autres fluides. L'ensemble de ces vides (ou pores) représente alors la porosité (η) du matériau. Celle-ci est définie comme le rapport du volume des vides (V_p) au volume total de sol (V_t). Quant au volume des pores, il est alors égal au volume non occupé par la phase solide, c'est-à-dire le volume total occupé par la phase gazeuse (V_a) et la phase liquide (V_e). La porosité est donc exprimée par :

$$\eta = \frac{V_a + V_e}{V_t} = \frac{V_p}{V_t} = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_g} \quad (\text{Eq. 23})$$

La porosité d'un matériau est un concept indépendant de la taille et des interconnexions entre les pores. Elle est généralement différente d'un matériau à l'autre (Cf. Tableau 19), et ne dépend pas uniquement du volume et la répartition des vides mais également de la discontinuité entre les vides. Selon le degré d'ouverture et la connexion des pores, ils convient de distinguer trois types de pores : les micropores³, les mésopores⁴ et les macropores⁵ (Février, 2001). Cette distinction se justifie par le comportement hydraulique différent de ces pores vis-à-vis de l'écoulement.

³ Pores de diamètres équivalents inférieurs à 0,01 mm

⁴ Pores des diamètres équivalents compris entre 0,01 et 1 mm

⁵ Pores de diamètres équivalents supérieurs à 1 mm

B.3.1.3. Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique (ou perméabilité intrinsèque), K , est la propriété d'un milieu poreux de se laisser traverser par l'eau. Elle intervient généralement dans la loi de Darcy (Cf. B.3.2.1) en reliant la vitesse d'écoulement à un gradient hydraulique. Lorsque les pores sont remplis d'eau, la conductivité hydraulique est alors maximale. Dans ce cas, on parle de « conductivité hydraulique à saturation, K_s ». Dans le cas d'un milieu non saturé où de nombreux pores sont remplis d'air, elle accroît avec la teneur en eau, $K = K(\theta)$.

La conductivité hydraulique est influencée par les propriétés du sol (Zekele et Si, 2005), telle que sa structure et sa masse volumique sèche (Miyazaki, 1996), la géométrie de l'espace poral (pouvant être modifié par la compaction et l'agrégation des sols) et la connectivité des pores, surtout en présence de macropores (Gujisaite, 2008). C'est le cas des sols urbains où leur caractère particulièrement hétérogène suscite de nombreuses difficultés dans la relation de $K(\theta)$. Dans de nombreux cas, les mesures de perméabilité en laboratoire conduisent à des valeurs bien inférieures à celles mesurées *in situ* qui se justifie en partie par la taille des échantillons ne prenant pas compte des hétérogénéités du terrain ainsi qu'à l'échantillon lui-même (Martinelli, 1999). Au dessous d'un certain seuil, la conductivité hydraulique est nulle et croît de façon exponentielle pour atteindre sa valeur maximale à saturation. Le *Tableau 19* fournit des ordres de grandeur de la conductivité à saturation en fonction du type de sol.

Tableau 19 : Porosité totale et conductivité hydraulique à saturation pour différentes formations géologiques [extrait dans Besnard (2003)]

Matériaux	Porosité totale (%)	K (m/s)
Gravier, galets	25 – 40	$3.10^{-2} - 10^{-6}$
Sable	≈ 40	$2.10^{-4} - 10^{-6}$
Argile	40 – 45	$5.10^{-9} - 10^{-11}$
Craie	30 – 45	$6.10^{-6} - 10^{-9}$
Calcaires lithographiques	5	-
Calcaires karstifiés	< 30	$2.10^{-2} - 10^{-4}$
Dolomies secondaires	30	$6.10^{-6} - 10^{-9}$
Grès	5 – 30	$6.10^{-6} - 3.10^{-10}$
Basalte	5 – 20	$4.10^{-7} - 2.10^{-11}$
Granite, gneiss	0,1 – 1	$2.10^{-10} - 3.10^{-12}$

B.3.1.4. Teneur en eau

Pour un volume de sol donné (Cf. *Figure 12*), on peut distinguer de types de teneur en eau : la teneur en eau massique (w), définie comme le rapport entre la masse d'eau et la masse de solide et la teneur en eau volumique (θ), définie comme le rapport entre le volume d'eau et le volume total. Elles s'expriment respectivement par les équations suivantes :

$$w = \frac{M_e}{M_s} \quad (\text{Eq. 24})$$

$$\theta = \frac{V_e}{V_t} \quad (\text{Eq. 25})$$

On peut également, à partir de la teneur en eau et de la porosité géométrique⁶ (ε), déterminer le degré de saturation (S) du volume de sol selon l'équation suivante :

$$S = \frac{V_e}{V_t - V_s} = \frac{\theta}{\varepsilon} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = \frac{V_e + V_g}{V_t} \quad (\text{Eq. 26})$$

De manière générale, la teneur en eau du sol influence la quasi-totalité des processus impliqués dans le transfert des polluants dans le sol.

B.3.2. Écoulement de l'eau dans le sol

L'écoulement dans un milieu poreux correspond à la description du mouvement de l'eau dans ce milieu. Cependant, tous les flux d'eau infiltrant dans le sol ne participent pas à l'écoulement. Il convient alors de distinguer : l'eau libre, qui peut se déplacer sous le seul effet de la gravité ou du gradient de pression et l'eau liée pouvant être retenue par capillarité et/ou absorption.

Diverses échelles sont habituellement utilisées pour l'évaluation du comportement hydrodynamique des milieux poreux. D'après Dagan (1989), les différentes échelles d'écoulement sont les suivantes :

- *L'échelle du laboratoire*, qui caractérise les dimensions des expérimentations de laboratoire. Elle est comprise entre 10^{-1} et 10^0 m.
- *L'échelle locale*, qui est en général l'ordre de profondeur des aquifères, c'est-à-dire comprise entre 10^1 m et 10^2 m, dans les directions verticales et horizontales. C'est l'échelle des essais de pompage et de traçage, celle de l'étude de l'écoulement et du transport à proximité des sources de contamination. A cette échelle, l'étude est souvent tridimensionnelle.
- *L'échelle régionale*, qui est de l'ordre de 10^4 à 10^5 m dans le plan horizontal et qui correspond aux aquifères dont l'étendue est beaucoup plus large que la profondeur. A cette échelle, les variables sont définies comme des moyennes sur la profondeur et l'écoulement.

A l'heure actuelle, l'échelle macroscopique est la mieux adaptée à la description quantitative des écoulements en milieux poreux, qui, est habituellement basée sur des équations fondamentales, telles que celle développée par Darcy en 1856. En fait, l'approche microscopique (l'échelle de laboratoire par exemple) permet toutefois de mieux comprendre les phénomènes, tels qu'ils se présentent à l'échelle globale (Musy et Soutter, 1991). Cette échelle a été largement utilisée dans le cadre de cette thèse.

B.3.2.1. Principe fondamental : la Loi de Darcy

Lors de l'écoulement dans le sol, il existe une perte d'énergie due aux forces de frottement entre l'eau et la surface des grains. Cette perte d'énergie par unité de longueur du chemin parcouru par les particules se nomme « *gradient hydraulique* ». Celui-ci est directement proportionnel à la vitesse de l'eau en écoulement laminaire et cette proportionnalité est régie par la **Loi de Darcy**. Cette dernière a été établie par Darcy sous un certain nombre d'hypothèses stipulant que : (i) la matrice solide est isotope, homogène, stable et saturée ; (ii) la phase liquide est homogène, isotherme et incompressible ; (iii) la phase aqueuse est considérée comme immobile et incompressible ; (iv) l'énergie cinétique est négligeable ; et (v) le régime d'écoulement est laminaire et permanent.

L'expérience de Darcy consistait à faire passer un flux d'eau (q) à travers une colonne de sable saturée en eau et mesurer à la sortie de la colonne ce flux. D'après les résultats de ses expériences,

⁶ La porosité géométrique (ε) d'un milieu poreux est le rapport des espaces vides sur le volume total.

Darcy a établi une proportionnalité entre le flux traversant la colonne et le gradient de charge totale (H) qui lui est appliqué, suivant la relation :

$$\vec{q} = -K_s \overline{\text{grad}}(H) \quad (\text{Eq. 27})$$

Où K_s (m/s) est la conductivité hydraulique à saturation dépendant à la fois des propriétés du milieu (regroupées sous la forme du paramètre de perméabilité intrinsèque, k) ainsi que de celles du fluide (sa viscosité μ et son poids volumique $\gamma = \rho \cdot g$) :

$$K_s = k \frac{\gamma}{\nu} = k \frac{\rho g}{\mu} \quad (\text{Eq. 28})$$

Avec

- ρ : masse volumique du fluide en kg/m^3
- g : accélération de la pesanteur en m/s^2
- k : perméabilité intrinsèque en m^2
- μ : viscosité dynamique en $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ou en $\text{kg/m}\cdot\text{s}$
- ν : viscosité cinématique en m^2/s

La présence du signe (-) dans l'Eq. 27 résulte du fait que la direction de l'écoulement, donc celle des flux, correspond à la direction du potentiel total décroissant. Notons que l'équation de Darcy n'est applicable que si la conductivité hydraulique du sol est identique quelle que soit la direction de l'écoulement, c'est-à-dire lorsque le milieu est isotrope.

Dans le cas où les hypothèses de Darcy sont vérifiées, à savoir la matrice solide est continue et que l'écoulement est homogène, il est possible de définir en tout point du milieu poreux et pour tout temps t , les vitesses d'écoulement : vitesse de Darcy et vitesse de pore.

- La **vitesse de Darcy** (ou densité de flux d'eau dans le sol), q (m/s), est une vitesse fictive définie comme le rapport du débit volumique d'eau, Q (m^3/s), sur la surface totale de la section, S (m^2), du milieu poreux considéré :

$$q = \frac{Q}{S} \quad (\text{Eq. 29})$$

- La **vitesse de pore** est le rapport de la vitesse de Darcy à la teneur volumique en eau, dans l'hypothèse où toute l'eau présente dans les pores participe aux processus d'écoulement :

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (\text{Eq. 30})$$

Dans le cas où une partie de l'eau est mobile, on remplace alors θ par θ_m (teneur volumique en eau mobile).

Toutefois, la théorie couramment développée sur l'écoulement de l'eau dans le sol ne fait que prendre en compte l'écoulement observé en milieu structurellement homogène. Dans ce cas, l'écoulement est généralement supposé unidirectionnel et vertical. Toutefois, les sols naturels présentent très souvent un caractère hétérogène élevé, et donc une variabilité spatiale de la conductivité hydraulique. En effet, une forte variabilité spatiale de la conductivité hydraulique peut entraîner la variation des vitesses d'écoulement et la création des chemins préférentiels. Ces phénomènes sont liés à la variabilité des caractéristiques hydrodynamiques du sol qui peuvent être d'ordre structural (présence de fissures, de macropores ou agrégats) ou textural (horizons de nature et d'origine différentes...).

B.3.2.2. Influence de l'hétérogénéité du sol sur l'écoulement

La variabilité des caractéristiques hydrodynamiques des sols, telles que la texture et la structure, se traduit par une distribution non uniforme des vitesses d'écoulement au sein du volume poral. Elle peut avoir des répercussions sur le transport du soluté, notamment sur les temps d'arrivée, les profondeurs d'infiltration ou sur la distribution des concentrations (Thomasson et Wierenga, 2003). Les conséquences de cette variabilité sur les processus de transport des solutés sont fonction de la teneur en eau, du débit auquel s'opère l'écoulement, et du mode d'irrigation considéré (Février, 2001). Pour faire face à ce dilemme, diverses approches ont été développées dont les plus connues sont la régionalisation de l'écoulement et la notion d'écoulement préférentiels dans les macropores. Ces deux concepts ont été bien documentés par Février (2001), et Dubé (2001) a également présenté une description encore plus détaillée des écoulements préférentiels dans les macropores et/ou les mésopores.

La régionalisation de l'écoulement se base sur la distribution de la taille des pores du milieu poreux (Szenknect, 2003) où l'on peut distinguer des régions où l'écoulement est plus ou moins lent (Ma et Selim, 1995), voire complètement nul (Van Genuchten et Wierenga, 1976). Quant aux écoulements préférentiels, ils constituent un cas extrême d'écoulement régionalisé. Dans ce type d'écoulement, la totalité des flux circule dans les macropores sans qu'il y ait échange ou distribution de solutés dans les autres régions du volume poral (Gupta *et al.*, 1999). L'identification des régions d'écoulement et des chemins préférentiels lors des écoulements dans les milieux naturels sont effectués soit à l'échelle de laboratoire ou l'échelle de terrain par la mise en œuvre d'expériences de traçage.

B.3.2.3. Caractérisation de l'écoulement – Expériences de traçage

Dans les études de transfert, l'écoulement est le plus souvent caractérisé par un traceur se comportant comme la molécule d'eau, c'est-à-dire, il est non réactif avec la matrice solide et non dégradable. Les traceurs les plus couramment utilisés sont surtout les traceurs anioniques et fluorescents. D'autres auteurs utilisent des traceurs radioactifs et isotopiques mais la complexité et le coût des mesures rendent ces procédés relativement rares. D'ailleurs, les traceurs isotopiques, tels que le deutérium ($^2\text{H}_2\text{O}$), le tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$) et l'oxygène 18 (H_2^{18}O) sont loin d'être les meilleurs car ils sont représentés par la molécule d'eau en elle-même (Paris Anguela, 2004).

Quant aux traceurs fluorescents, bien qu'ils aient un seuil de détection très faible et sont peu sensibles aux variations de température et de salinité, ils présentent également des désavantages par le fait qu'ils sont sensibles à la lumière et au pH. Du fait de la complexité dans le choix des traceurs, les traceurs anioniques apparaissent plus faciles à utiliser et plus avantageux. Les traceurs anioniques le plus couramment utilisés sont le bromure (Br^-) et le chlorure (Cl^-). Cependant, l'ion chlorure est parfois préférentiellement choisi à l'ion bromure en raison de sa disponibilité à faible coût. Il peut être facilement détecté à l'aide d'une simple mesure de conductivité de la solution à la sortie ou à l'intérieur du dispositif expérimental. Ces deux traceurs ont déjà fait l'objet de plusieurs études comparatives (Hebrard-Labit, 1998; Crosnier, 1999; Plassard *et al.*, 2000; Février, 2001; Marcos, 2001; Lassabatère, 2002; Paris Anguela, 2004; Larmet, 2007).

B.3.3. Modélisation des mécanismes hydrodynamiques

L'eau est considérée comme le principal vecteur de transport des solutés dans les milieux poreux. Au cours de son écoulement dans le sol, elle peut entraîner des éléments sous la forme dissoute (ex. des ions) ou particulaire (ex. des colloïdes et/ou des bactéries), ainsi que de l'énergie (c'est-à-dire de la chaleur). Les mécanismes de transport de ces éléments dans le sol, ont lieu principalement dans la phase liquide, par le réseau poreux partiellement rempli d'eau. En effet, lorsqu'un soluté (un métal dissous par exemple) pénètre dans le sol, il peut être transporté par l'eau suivant un mouvement convectif. Dans le cas où on ne s'intéresse qu'au transport de solutés non-réactifs ou réactifs (tel est le cadre de cette étude), deux phénomènes fondamentaux sont mis en jeu : la convection, due à l'écoulement massique de la solution du sol, la dispersion hydrodynamique, due à la diffusion moléculaire et à la dispersion cinématique.

B.3.3.1. Phénomènes fondamentaux

B.3.3.1.1. Convection

La convection est considérée comme l'entraînement des éléments en solution dans le sol lors du déplacement du fluide. Le soluté suit le mouvement général de l'eau sans perturbation, à la vitesse q définie par la loi de Darcy. En se basant sur cette loi et sur le principe de conservation de la masse, le flux de soluté transporté par convection est alors le produit de concentration en soluté [ou de la fraction volumique soluté (V_x)] et du flux d'eau, exprimé suivant la relation :

$$\overline{q}_c = V_x \cdot q = -V_x(\theta) \overline{\text{grad}}(H) \quad (\text{Eq. 31})$$

Où V_x est la fraction volumique de soluté (m^3)

B.3.3.1.2. Dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique est un phénomène résultant de l'étalement de la concentration du polluant dans le milieu. En se déplaçant, l'espèce chimique se dilue (effet du mélange) et s'étale pour occuper un volume plus grand avec une concentration corrélativement décroissante (effet de dilution). Cette propagation est régie, d'une part, par le déplacement des molécules sous l'effet de la diffusion moléculaire et, d'autre part, par la dispersion cinématique.

B.3.3.1.2.1. Diffusion moléculaire – Loi de Fick

La diffusion moléculaire est un phénomène indépendant de la vitesse du fluide et est dû uniquement à l'agitation des molécules (le fluide étant immobile), qui tend à rendre homogène la distribution spatiale du soluté jusqu'à une concentration uniforme par diffusion vers la zone moins concentrée. Cette migration suit une loi classique dite « *Loi de Fick* » où le coefficient de diffusion moléculaire (D_0) traduit la proportionnalité du flux massique (F_s) d'ions en solution au gradient de leur concentration (C). Cette relation représente alors la première loi de Fick et est exprimée par :

$$\overline{F}_s = -D_0 \cdot \overline{\text{grad}}C \quad (\text{Eq. 32})$$

Où F_s est le flux de matière transporté par unité de surface, $\text{Kg}/\text{m}^2\text{S}$

D_0 le coefficient de diffusion moléculaire, m^2/s

C est la concentration massique, Kg/m^3

Le signe (-) montre que la diffusion a lieu dans la direction opposée au gradient de la concentration. Notons également que le coefficient de diffusion moléculaire (D_0) dépend de la teneur en eau et de la tortuosité des lignes de flux.

Dans le cas d'un déplacement monodimensionnel, en tenant compte de la loi de conservation de la matière, on utilise la 2^{ème} loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_0 \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 33})$$

Dans le cas d'un milieu poreux, la diffusion en phase liquide interstitielle (dans les pores remplis d'eau) est modélisée par :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad D_e = \frac{\varepsilon \cdot D_0}{\tau} \quad (\text{Eq. 34})$$

Où D_e = coefficient de diffusion moléculaire effectif, m^2/s ; τ = tortuosité des pores.

B.3.3.1.2.2. Dispersion cinématique

La dispersion cinématique est due à l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans un milieu poreux. Cette hétérogénéité est soumise elle-même à trois phénomènes : (i) la non-uniformité de la distribution des vitesses dans un pore (donc la vitesse est plus rapide pour les molécules situées au centre du pore), (ii) la variabilité de la dimension des pores entraînant des différences dans les vitesses de propagation (la vitesse est plus rapide pour les molécules transportées par macropores) et, (iii) La variation des lignes par rapport à la direction principale de l'écoulement. Le flux de matière transporté par dispersion, F_D , est alors exprimé par :

$$\overline{F_D} = -\overline{D_{ij}} \cdot \theta \cdot \overline{\text{grad}C} \quad (\text{Eq. 35})$$

Où F_D est le flux dispersif, Kg/m^2S ; $\overline{D_{ij}}$ est le tenseur de dispersion, m^2/s (c'est un vecteur symétrique de 2^{ème} ordre, et ses directions principales sont celles du vecteur de la vitesse d'écoulement, les autres directions sont perpendiculaires à la première et entre elles). Pour une dispersion tridimensionnelle, ce tenseur prend la forme de :

$$D = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq. 36})$$

Plusieurs théories ont été élaborées pour décrire le transfert des solutés dans les milieux poreux. Les unes sont basées sur la description de la vitesse convective des molécules, d'autres décrivent leur comportement dispersif dans le volume poral. Toutefois, la base fondamentale de ces théories est d'exprimer la densité de flux total du soluté par la somme des flux convectifs et dispersifs. Ceux-ci sont généralement quantifiés à l'aide de l'équation dite « Équation Convection-Dispersion (CDE) ». De même, d'autres modèles, tels que le Modèle Mobile-Immobilisé (MIM), sont également développés pour tenir compte de la régionalisation des écoulements.

B.3.3.2. Modèles de transport

B.3.3.2.1. Équation Convection – Dispersion

Ce modèle est basé sur le principe de la conservation de la masse et correspond à un écoulement homogène au sein du volume poral, régulé uniquement par les phénomènes convectifs et dispersifs. Pour un écoulement d'eau permanent, unidirectionnel, l'équation de convection-dispersion s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{Eq. 37})$$

Avec C : concentration de soluté (mol/l) ou (g/l)
D : coefficient de dispersion (cm²/s)
v : vitesse de pore (cm/s)
z : espace (cm)
t : temps (s)

Le terme de gauche de l'équation représente la variation du stock de soluté, le terme de droite est la somme d'un terme dispersif (1^{er} terme) et d'un terme convectif (2^{ème} terme).

La résolution de l'équation convection-dispersion nécessite la connaissance préalable de la vitesse de Darcy (q), de la dispersion hydrodynamique et du facteur de retard. Dans le cas où toute l'eau du milieu poreux participe à l'écoulement, alors la vitesse de pore est exprimée selon l'Eq. 30.

Le modèle convection-dispersion est le plus utilisé dans l'étude du transport de solutés dans les sols. Cependant, il peut s'avérer insuffisant dans certains cas ; ce qui amène à définir d'autres modèles tels que le modèle à deux régions d'eau ou modèle mobile-immobile.

B.3.3.2.2. Modèle Mobile – Immobile

Le modèle MIM est un modèle de convection-dispersion à deux régions d'eau mobile et immobile et avec un échange de solutés selon une cinétique du premier ordre entre les deux zones. Si l'on suppose que les teneurs en eau mobile et immobile ont une répartition uniforme dans le milieu poreux, les équations du modèle MIM pour un écoulement permanent et unidirectionnel s'écrivent (Gaudet *et al.*, 1977; De Smedt et Wierenga, 1984; Bond et Wierenga, 1990; Maraqa *et al.*, 1997; Comegna *et al.*, 2001; Février, 2001; Kamra *et al.*, 2001; Szenknect, 2003):

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (\text{Eq. 38})$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (\text{Eq. 39})$$

Avec C_m : concentration dans la phase mobile (mol/l) ou (g/l)
C_{im} : concentration dans la phase immobile (mol/l) ou (g/l)
θ_m : teneur en eau volumique dans la région d'eau mobile (cm³/cm³)
θ_{im} : teneur en eau volumique dans la région d'eau immobile (cm³/cm³)
D_m : coefficient de dispersion (cm²/s)
V_m : vitesse de pore, v_m=q/θ_m
α : Coefficient cinétique d'échange (1/S)

Ici, la teneur en eau totale représente la somme des teneurs en volumique dans la région mobile et immobile : d'où $\theta = \theta_m + \theta_{im}$. Le modèle MIM nécessite ainsi la connaissance de trois paramètres : θ_m , D_m et α . Lorsque α est très petit ($\alpha \ll 0$), on aboutit au modèle CDE simple avec $\theta_m = \theta_{im}$; donc seule la région mobile qui intervient dans les processus d'écoulement. Quant au coefficient D_m , il est le même que celui du modèle CDE en supposant que dans le modèle MIM, la dispersion hydrodynamique n'affecte que la région mobile ($D_m = 0$). Dans ce cas on a : $D_m = \lambda \cdot v_m$ où λ représente la dispersivité du milieu poreux.

Chacun des phénomènes intervenant dans l'écoulement, est caractérisé par les paramètres des modèles CDE et MIM, possède des temps caractéristiques propres (Sardin *et al.*, 1991). En effet, que l'écoulement soit représenté par un modèle CDE ou MIM, on peut définir identiquement un temps de séjour, t_s , correspondant au temps nécessaire à une molécule de soluté pour parcourir une distance donnée dans un milieu poreux. Ce temps résulte de tous les facteurs intervenant dans l'écoulement : convection-dispersion et diffusion, exprimé par :

$$t_s = \frac{L \cdot \theta}{q} \quad (\text{min}) \quad (\text{Eq. 40})$$

Où L est la distance à parcourir par la molécule de soluté
 q est la vitesse de Darcy

On peut également définir le temps caractéristique d'échange (ou temps de transfert de masse) t_α , qui correspond au temps au bout duquel la concentration dans la phase mobile et celle de la phase immobile sont en équilibre. Il dépend uniquement de la teneur en eau immobile θ_{im} et du coefficient cinétique d'échange α :

$$t_\alpha = \frac{\theta_{im}}{\alpha} \quad (\text{min}) \quad (\text{Eq. 41})$$

De même, on peut également avoir un temps caractéristique du transport par convection, t_{conv} pour le modèle CDE et un temps caractéristique de la dispersion hydrodynamique, t_D pour le modèle MIM. Ce temps représente le temps nécessaire à une molécule pour parcourir une distance donnée dans le milieu poreux sous l'effet unique de la convection, exprimé respectivement pour les écoulements de type CDE et MIM par :

$$t_{min} = \frac{L}{v} \quad (\text{min}) \quad (\text{Eq. 42})$$

$$t_D = \frac{D \cdot \theta}{\theta_m \cdot v_m^2} \quad (\text{min}) \quad (\text{Eq. 43})$$

Où v et v_m sont respectivement les vitesses de pore correspondant aux modèles CDE et MIM. Toutefois, au même titre que le modèle CDE, le modèle MIM est parfois insuffisant pour décrire le transport des solutés dans le milieu poreux. Cette insuffisance est, dans la plupart des cas, complétée par des modèles couplés chimie-transport.

B.3.4. Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté les concepts théoriques d'écoulement et de transport de solutés dans un milieu poreux (le sol par exemple) variablement saturé en eau. A l'issue de cette

synthèse bibliographique, il apparaît que la maîtrise des écoulements en milieu poreux reste une étape essentielle dans la connaissance du comportement hydrodynamique des polluants. Les modèles, couramment utilisés (CDE ou MIM) dans les études de transport réactif ou non-réactif des solutés dans le sol, sont dans la plupart des cas insuffisants pour décrire tous les processus de transfert ou de transport. Pour compléter cette insuffisance, on opte le plus souvent pour une approche couplée dite « *géochimie-transport* » prenant en compte à la fois les différents mécanismes de transport et les réactions chimiques.

B.4. Compléments de modélisation pour l'étude du transfert des métaux dans le sol – Approche géochimique

La modélisation selon l'approche géochimique est basée sur la discrétisation du milieu étudié en cellules (ou réacteurs) où les réactions chimiques sont décrites et caractérisées par leur constante d'équilibre thermodynamique et les réactions à l'interface solide-liquide sont conceptualisées par des modèles de complexation de surface et d'échange d'ions (Szenknect, 2003). Les principaux paramètres à introduire dans ces modèles sont les activités des espèces intervenant dans les réactions, les constantes d'équilibre thermodynamique et les réactions à considérer.

A l'heure actuelle, le code PHREEQC est un des modèles le plus sophistiqués et utilisés pour décrire la spéciation d'un polluant sur un matériau naturel en phase aqueuse. Son fonctionnement et ses limites ont été bien documentés par Février (2001). Par ailleurs, nous avons proposé une description simpliste de son fonctionnement à la *Figure 13*.

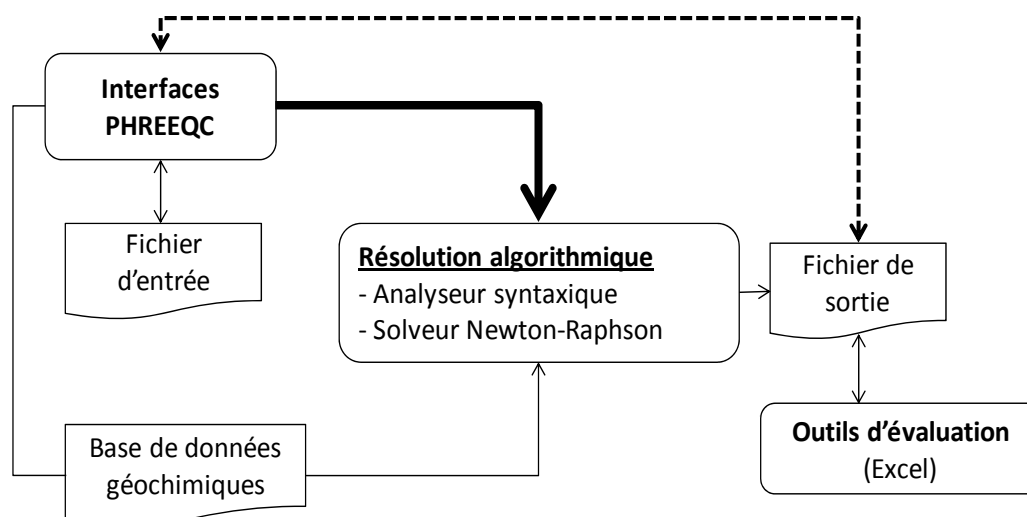


Figure 13 : Synoptique du fonctionnement de la modélisation géochimique au moyen du code PHREEQC.

La structure de PHREEQC et ses interfaces d'utilisation se divise en plusieurs composantes :

- 1) le *fichier d'entrée* décrivant le problème à résoudre.
- 2) les *bases de données géochimiques* par défaut.
- 3) L'*analyseur syntaxique* permettant d'extraire les informations spécifiques du fichier d'entrée et le relier avec la série d'équations intégrées à la base de données existant.
- 4) le *solveur* utilisé pour la résolution d'une série de fonctions non linéaires (Newton-Raphson). L'approche Newton-Raphson permet de trouver des approximations au zéro des fonctions dont chacune d'elles est différenciée à un inconnu principal pour constituer la « matrice jacobéenne ». L'ensemble d'équations linéaires formées à partir

de cette matrice peuvent être résolues itérativement en vue de trouver une solution approximative aux équations non linéaires.

5) le *fichier de sortie* contenant les résultats de la simulation

6) les *outils d'évaluation (Excel)* pour la présentation des résultats et le tracé.

Le code de calcul PHREEQC est le plus communément utilisé dans de nombreuses études pour représenter les réactions chimiques, tels que la spéciation chimique des ions, le transport réactif en conditions dynamiques ou les réactions chimiques en conditions statiques (Février, 2001; Szenknect, 2003; Citeau, 2004; Gharbi, 2008; Merdy *et al.*, 2009). Ces modèles conceptualisés suivant la base géochimique et thermodynamique de PHREEQC sont axés majoritairement sur l'échange ionique.

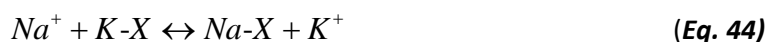
B.4.1. L'échange ionique

Le modèle d'échange d'ions est une approche macroscopique, décrite dans la littérature (Helferich, 1962; Bolt, 1967; Sposito, 1981) et reposant sur les hypothèses suivantes, cité par Gujisaite (2008) :

- Les sites de surface sont toujours occupés par des ions échangeables, remis en solution pendant les processus d'échange ;
- La charge de surface reste constante ;
- Le nombre de sites d'échanges disponibles pour l'adsorption est fixé.

L'échange ionique est le processus par lequel certains ions dans une matrice solide (le sol par ex.) sont remplacés de façon partielle ou totale par des ions de même nature (anioniques ou cationiques). Comme nous avons mentionné précédemment, les minéraux argileux et la matière organique sont les échangeurs d'ions habituellement rencontrés dans les sols naturels. De tels échangeurs sont constitués d'une matrice solide à la surface de laquelle les charges négatives existantes sont compensées par les cations mobiles (Szenknect, 2003). En général, plus la charge de l'ion est élevée, plus son affinité pour l'échange l'est (Banton et Bangoy, 1999). L'ordre d'affinité, généralement admise est $Li^+ > Na^+ > H^+ > K^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Al^{3+}$.

Les réactions d'échange sont réversibles et peuvent être quantifiées mathématiquement suivant la loi d'action de masse. Elles sont également caractérisées par une capacité d'échange et un coefficient de sélectivité. Par exemple, pour un échange d'ions entre des cations monovalents Na^+ et K^+ , l'équation réaction peut s'écrire de la façon suivante :



et la distribution des espèces est donnée par la loi d'action de masse :

$$K_{Na/K} = \frac{[Na-X][K^+]}{[K-X][Na^+]} \quad (Eq. 45)$$

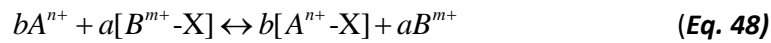
L'espèce X désigne un site d'échange à la surface du matériau échangeur de cations. La concentration initiale totale de la solution en ions Na^+ et K^+ est égale à $C_i = [Na^+] + [K^+]$. La concentration totale des espèces adsorbées sur la surface solide est égale à $CEC = [Na-X] + [K-X]$. Respectivement, le coefficient de distribution des ions Na^+ et K^+ est alors exprimé suivant la relation suivante :

$$K_{d/Na} = \frac{[Na-X]}{[Na^+]} \quad \text{et} \quad K_{d/K} = \frac{[K-X]}{[K^+]} \quad (Eq. 46)$$

Dans le cas des cations où $[Na-X] \ll [K-X]$, alors $C_i \approx [K^+]$ et $CEC = [K-X]$, d'où :

$$K_{Na/K} \approx \frac{K_d C_i}{CEC} \quad (\text{Eq. 47})$$

Il n'existe pas de théorie unifiée pour calculer l'activité des espèces adsorbées sur une phase solide, mais plusieurs conventions (Szenknect, 2003). Une des représentations classiques, proposée par Gaines et Thomas (1953), est de remplacer les activités des espèces adsorbées sur la surface par des fractions ioniques équivalentes correspondantes et les activités par des espèces en solution par leur convention. Celle-ci est dénommée « convention de Gaines-Thomas » de laquelle découle un coefficient dit « coefficient de Gaines-Thomas, K_{G-T} ». Dans le cas d'une réaction d'échange cationique impliquant deux espèces A et B, on peut écrire :



$$K_{A/B} = \frac{[A^{n+} - X]^b [B^{m+}]^a}{[B^{m+} - X]^a [A^{n+}]^b} \quad (\text{Eq. 49})$$

$$K_{G-T A/B} = \frac{[A^{n+} - X]^b [B^{m+}]^a}{[B^{m+} - X]^a [A^{n+}]^b} = \frac{\alpha_A^b [B^{m+}]^a}{\alpha_B^a [A^{n+}]^b} \quad (\text{Eq. 50})$$

Où $[A^{n+}]$ et $[B^{m+}]$ sont les concentrations initiales des espèces A et B respectivement et $[B^{m+} - X]$ et $[A^{n+} - X]$, leurs concentrations adsorbées sur la surface du solide ; a et b sont les coefficients d'activités de la réaction ; $K_{G-T A/B}$ est le coefficient de Gaines-Thomas de l'échange. Le *Tableau 20* présente une liste de coefficients d'échange d'ions estimés à partir de la convention de Gaines-Thomas.

Tableau 20 : Coefficients d'échange d'ions calculés par rapport à l'ion Na^+ suivant la convention Gaines-Thomas (Appello et Postma, 2005)

Équation :	$Na^+ + \frac{1}{i} \cdot I - X_i \leftrightarrow Na - X + \frac{1}{i} \cdot I^{i+}$				(Eq. 51)	
Avec	$K_{Na/I} = \frac{[Na - X][I^+]^{1/i}}{[I - X_i]^{1/i} [Na^+]}$				$= \frac{\beta_{Na} [I^+]^{1/i}}{\beta_i^{1/i} [Na^+]}$	(Eq. 52)
Ion I^+	$K_{Na/I}$	Ion I^{2+}	$K_{Na/I}$	Ion I^{3+}	$K_{Na/I}$	
Li^+	1,2 (0,95 – 1,2)	Mg^{2+}	0,50 (0,4 – 0,6)	Al^{3+}	0,7 (0,5 – 0,9)	
K^+	0,20 (0,15 – 0,25)	Ca^{2+}	0,4 (0,3 – 0,6)	Fe^{3+}	?	
NH_4^+	0,25 (0,2 – 0,3)	Sr^{2+}	0,35 (0,3 – 0,6)			
Rb^+	0,10	Ba^{2+}	0,35 (0,2 – 0,5)			
Cs^+	0,08	Mn^{2+}	0,55			
		Fe^{2+}	0,6			
		Co^{2+}	0,6			
		Ni^{2+}	0,5			
		Cu^{2+}	0,5			
		Zn^{2+}	0,4 (0,3 – 0,6)			
		Cd^{2+}	0,4 (0,3 – 0,6)			
		Pb^{2+}	0,3			

Dans les sols, les valeurs de coefficients d'échange d'ions fournies au *Tableau 20* peuvent être variées en fonction du type d'échangeurs qui sont présents dans la phase solide et également de la composition physico-chimique de la phase liquide (Appello et Postma, 2005). Ces coefficients sont

largement utilisés dans la base de données PHREEQC. Cependant, comme toute approche numérique, le modèle d'échange d'ions présente des limites. Bien qu'il permette de reproduire la variabilité de l'adsorption en fonction des différentes conditions géochimiques, mais il ne tient pas en compte les éventuels processus de complexation de sphère interne.

B.5. Synthèse générale sur les mécanismes de transfert des métaux lourds dans le sol

Le transfert des métaux lourds dans les sols est contrôlé par des mécanismes biologiques, physico-chimiques et hydrodynamiques. D'une part, les mécanismes physico-chimiques contrôlent les réactions entre les métaux lourds et le sol, donc leur répartition à la fois dans la phase solide et la phase aqueuse. Ces mécanismes se produisent lorsque les métaux lourds sont mis en contact avec les constituants du sol au cours de leur transport par la phase aqueuse. D'autre part, les mécanismes hydrodynamiques contrôlent l'écoulement de la phase aqueuse facilitant le transport des métaux dissous. D'après Dubé (2001), la sorption des métaux sur les différents constituants du sol se produit de manière compétitive. L'auteur précise également que les métaux s'associent aux constituants du sol selon leur affinité respective, tandis que ces constituants, eux-mêmes, cherchent à retenir les métaux lourds de manière sélective. La *Figure 14* synthétise la distribution géochimique des métaux dissous au cours de leur transfert dans le sol.

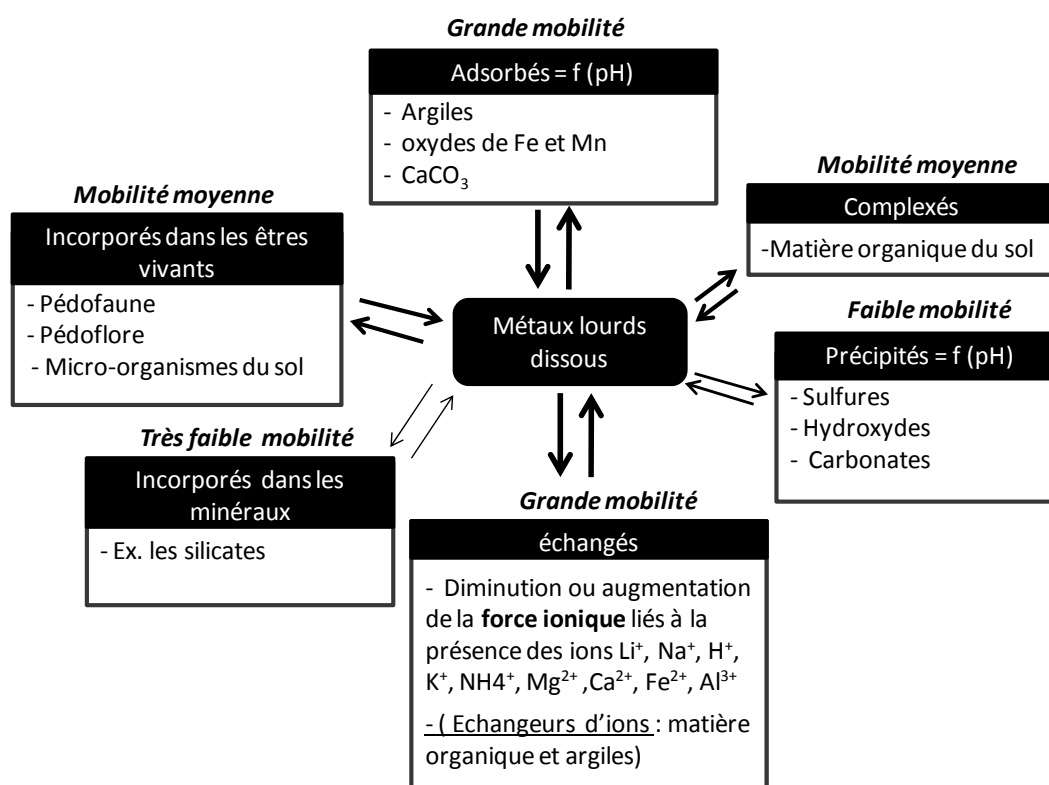


Figure 14 : Distribution géochimique des métaux dissous au cours de leur transfert dans le sol

Le processus de distribution géochimique des métaux lourds est davantage compliqué par le fait que les constituants du sol interagissent entre eux pour former, non pas des phases solides uniques et distinctes, mais plutôt des agglomérations de plusieurs phases (Förstner et Wittman, 1979). Les agglomérations ainsi formées ne sont pas le plus souvent restées soudées vu de la variation des conditions physico-chimiques du milieu, telle que la diminution du pH, entraînant généralement le relargage des métaux. Il est reconnu que l'ion [H⁺] peut entrer en compétition avec les métaux lourds pour les ligands disponibles, diminuant ainsi la rétention des métaux lourds par la phase solide du sol

(Dubé, 2001). Une diminution de pH peut donc augmenter le gradient de concentration des métaux lourds de la phase solide vers les eaux souterraines.

Des recherches sur l'écoulement des solutés en milieux poreux en présence d'interactions physico-chimiques restent très complexes. Cependant, le couplage chimie-écoulement peut-être très importante pour l'évaluation du comportement des ions métalliques au cours de leur transfert dans les milieux poreux naturels. Notre travail s'inscrit dans cette thématique où nous mettons en évidence ces mécanismes par le biais de deux dispositifs de laboratoire fonctionnant en absence de l'écoulement (les batchs) et en présence de l'écoulement (les colonnes). La méthodologie développée dans ce travail associe le choix du sol d'étude et des polluants métalliques prioritaires ainsi que les matériels et les outils de laboratoire (*Cf. Partie C*).

**PARTIE C : Outils d'évaluation du transfert des ions
métalliques à travers le sol modèle
sélectionné**

Partie C. Outils d'évaluation du transfert des ions métalliques à travers le sol modèle provenant de la plaine du Cul-de-sac

Cette partie présente les méthodologies expérimentales couramment utilisées pour l'étude du transfert des métaux dissous à travers des matériaux naturels de type sol. Pour limiter la complexité de notre intervention, nous avons privilégié une approche simplifiée relative à la description d'un scénario réel lié à la gestion des déchets solides à Port-au-Prince. Ce scénario nous a permis de justifier le choix des métaux lourds utilisés pour cette étude. La description du site d'étude ainsi que la méthodologie développée pour l'étude de la réactivité des métaux sélectionnés vis-à-vis du sol, seront également présentées dans cette partie.

C.1. Choix des métaux lourds prioritaires – Approche par scénario

Comme nous l'avons développé à la *section A.3.2.1*, les aquifères urbains des pays en développement (P.E.D) sont exposés à l'infiltration d'eaux pluviales urbaines chargées en divers polluants. Ceux-ci sont principalement liés à la diversité des activités urbaines créant un environnement malsain particulièrement dans les quartiers situés en périphérie des villes. Toutes les sources de recharge des aquifères urbains des P.E.D (*Cf. A.3.2.1 et Figure 7*) se révèlent d'une importance particulière. Dans le cadre de cette thèse, nous avons focalisé notre étude sur un scénario relatif à l'infiltration de lixiviats de décharge dans les formations alluvionnaires de la plaine du Cul-de-sac (*Cf. Figure 15*). Notons que la plupart des constituants des déchets urbains contiennent des métaux lourds ; entre autres les piles (Hg, Zn, Pb, Cd), les peintures (Cr, Cd, Pb), les plastiques (Cd, Ni), les papiers cartons (Pb) etc. (De Miquel, 2001; Aloueimine, 2006b). Dans les P.E.D, tels qu'en Haïti, les déchets solides sont souvent déposés dans le milieu naturel et attirent les moustiques et les rongeurs. En période pluvieuse, ils sont lessivés par les eaux de ruissellement et augmentent ainsi la charge polluante. Cette dernière est susceptible de remettre en question non seulement la qualité des eaux de surface, mais aussi celle des sols et/ou des nappes sous-jacentes *via* leur infiltration.

C.1.1. Description du scénario

La problématique de la gestion des déchets solides est l'un des défis environnementaux auquel sont confrontées les autorités municipales des P.E.D. L'organisation de la collecte de déchets dans les quartiers situés en périphérie des villes et leur élimination dans des conditions adéquates sont peu souvent assurées, augmentant ainsi les risques sanitaires auxquels sont soumises les populations (Aina, 2006). Notre scénario, décrivant cette problématique environnementale, a permis le passage de l'échelle d'observation (milieu pédologique de la plaine du Cul-de-sac) à l'échelle restrictive (échelle de laboratoire). Cette dernière permettra de prendre en compte les phénomènes non-maitrisables sur le site naturel et de comprendre au mieux les mécanismes de transfert des métaux prioritaires pour cette étude.

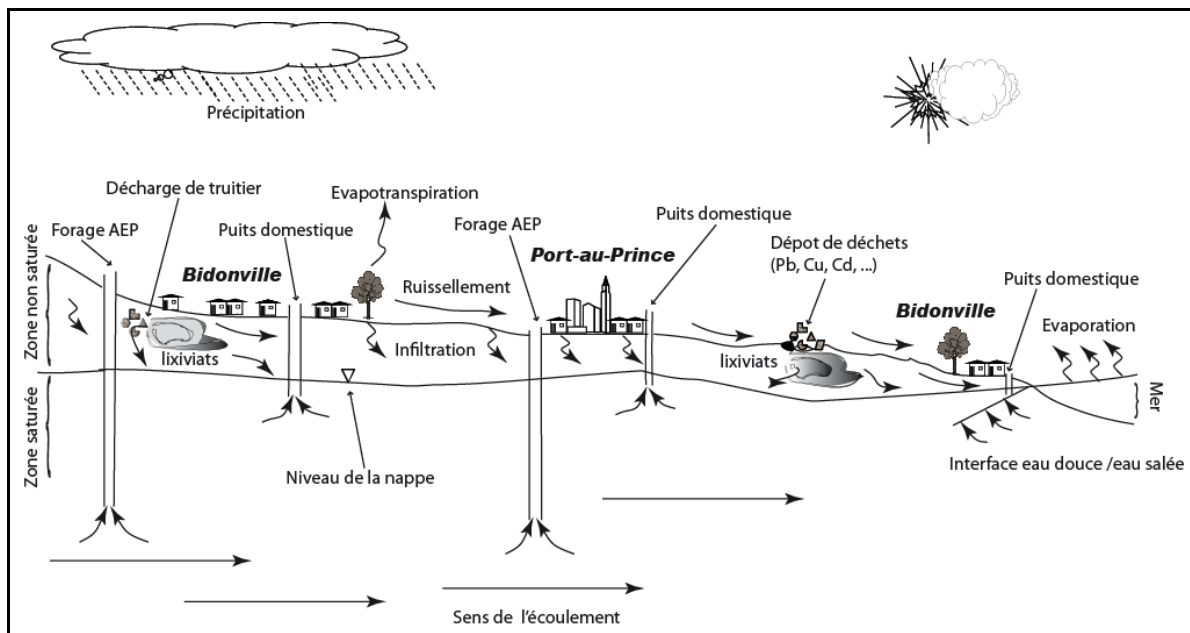


Figure 15 : Impact de l'infiltration des lixiviats provenant des déchets solides sur les ressources en eau souterraine de la PCS à Port-au-Prince.

Ce scénario résume la problématique environnementale de l'aquifère de la plaine du Cul-de-sac (Cf. Figure 15) :

- (i) D'abord, il met en évidence un certain nombre de forages et de puits n'excédant pas 30 m de profondeur exploités par la pollution locale *via* des puits domestiques et/ou des « *pompes à bras*⁷ » constituant ainsi les seuls dispositifs pérennes pour leur AEP. Il présente ensuite des forages (environ 14) d'une profondeur plus importante (entre 30 et 60 m) exploités par la CAMEP pour l'AEP de la CUPP.
- (ii) Il décrit par la suite l'enjeu environnemental de la décharge non contrôlée de Port-au-Prince (Truitier) et de ses environs servant le lieu d'entreposage de déchets solides et des dépotoirs qui alimentent la nappe phréatique par leurs lixiviats en polluants organiques et inorganiques tels que les métaux lourds (Pb, Cu, Cd, ...).
- (iii) Sur le plan qualitatif, les travaux réalisés par Gonfiatini et Simonot (1988) ont mis en évidence une contamination saline de la nappe. Les résultats des études effectuées par Emmanuel et *al* (2004) ont prouvé que non seulement la nappe est exposée à la contamination bactérienne, mais aussi à la contamination due aux métaux lourds tels que le plomb [40 – 90 µg/L].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons limité nos travaux uniquement à la problématique de la contamination métallique de la nappe tout en ayant soin de questionner les mécanismes régissant le transfert de ces métaux dans le milieu souterrain de la plaine du Cul-de-sac.

⁷ Ce sont des pompes, généralement de type INDIA MARK II, installées en périphérie de la communauté urbaine de Port-au-Prince (par exemple à Léogane, aux Croix des Bouquets, etc.). Elles sont également majoritaires dans les villes de province.

C.2. Le site d'étude : Aquifère de la plaine du cul-de-sac

C.2.1. Délimitation

La plaine du Cul-de-sac (*Cf. Figure 16*) est limitée : (i) au nord par la ligne de crêtes de la chaîne des Matheux et les montagnes du Trou d'Eau, (ii) au sud par la ligne de crêtes du Massif de la Selle, (iii) à l'ouest par la baie de Port-au-Prince, et (iv) à l'est par l'étang saumâtre, dont la bordure orientale sert de frontière avec la République Dominiquaise au-delà de laquelle la nappe continue dans les vallées d'Enriquillo et d'Azueï.

Ainsi délimitée, la plaine du Cul-de-sac (PCS) forme dans son ensemble une structure rectangulaire. Les superficies de son bassin versant sont estimées à : (i) 300 km² pour les versants Nord, (ii) 500 km² pour la plaine proprement dite (et la nappe), et (iii) 600 km² pour les versants Sud, dont 280 km² pour le bassin versant de la Rivière Grise et 170 km² pour celui de la Rivière Blanche.

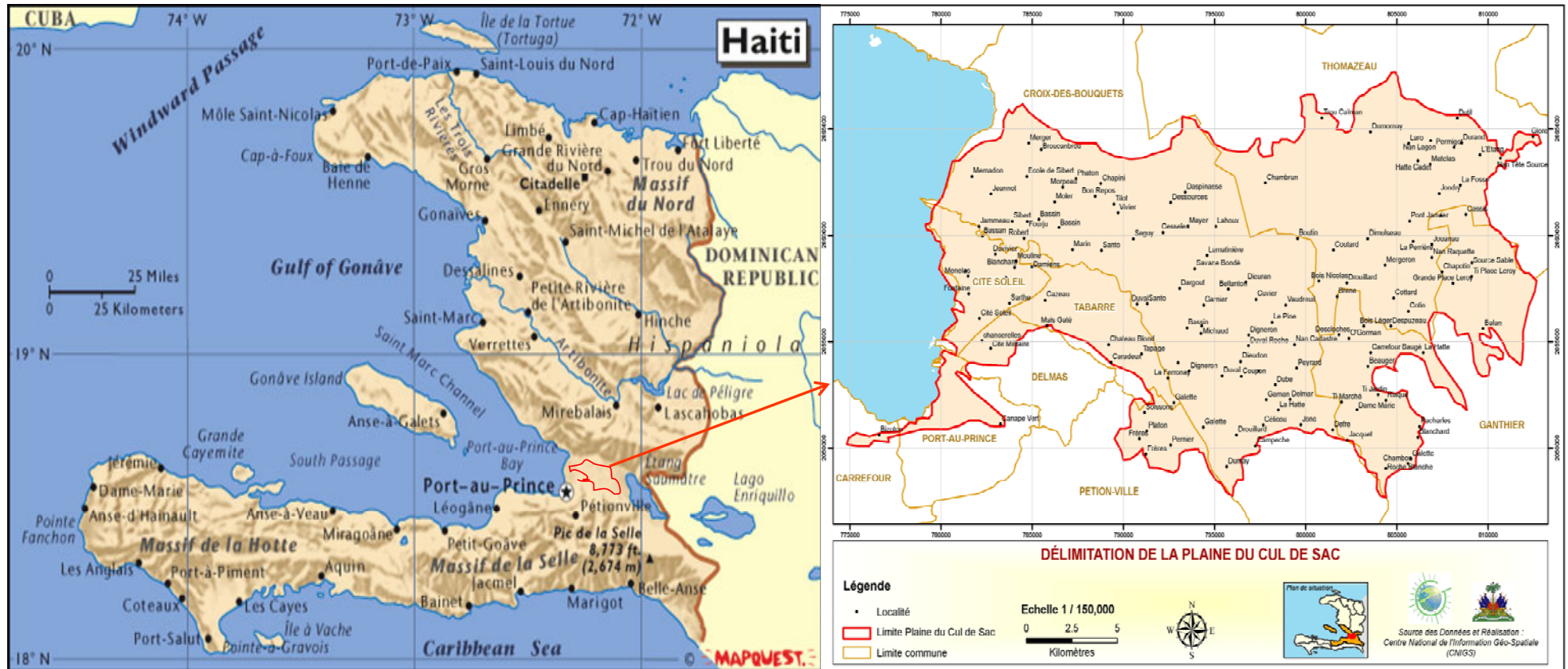


Figure 16 : Délimitation de l'aquifère de la plaine du Cul-de-sac.

C.2.2. Géologie

La plaine du Cul-de-sac (PCS) est constituée d'une épaisse couche d'alluvions hétérogènes qui reflète la géologie de la chaîne des Matheux, de la chaîne du Trou d'Eau (au nord) et du Massif de la Selle (au sud). Ces dépôts se reposent sur une couche conductrice dont le toit varie de 80 à 300 m par rapport au niveau de la mer (TRACTEBEL, 1998). Dus à l'érosion des massifs de montagne qui encadrent la PCS, ces alluvions contiennent des quantités assez appréciables de calcaire (CaCO_3) étant très abondant au niveau de la chaîne du Trou d'Eau et du Massif de la Selle (Holly, 1999). Pour leur part, Gonfiatini et Simonot (1988) ont noté que l'érosion des massifs, entraîne l'accumulation de dépôts alluviaux de forte épaisseur (jusqu'à 2000 m) composés de sables, de graviers et d'argiles. Dans certaines zones de la PCS, on peut rencontrer des couches d'alluvions de plus de 30 m de profondeur ou plus qui auraient été déposées lors du passage du cyclone Hazel en 1954 (Holly, 1999). Outre les alluvions provenant des massifs susmentionnés, la PCS est formée des dépôts d'origine marine riches en argile au niveau de la partie septentrionale.

C.2.3. Géomorphologie

En raison du faible relief de la plaine, l'influence des caractéristiques géologiques sur la morphologie est peu marquée (Cf. Figure 17). Cependant, au cours des périodes géologiques, allant de l'éocène au pléistocène, la partie est-ouest s'étendant de la baie de Neiba (en République Dominicaine) jusqu'à la baie de Port-au-Prince, a subi des mouvements successifs d'affaissement et d'élévation. D'après Desreumaux (1987), ces mouvements tangentiels ont conduit à des superpositions anormales des couches dues au déversement des plis ; ce qui aurait provoqué une répétition de la série Éocène et Oligo-miocène. Au-dessus de cette structure, dont les caractéristiques hydrogéologiques sont peu connues, sont formées des couches alluviales quaternaires sur une épaisseur très variable pouvant être comprise entre 100 à plus de 200 m dans certains secteurs et particulièrement à l'est de la Croix des Bouquets et vers l'Étang Saumâtre.

L'alternance des couches alluviales perméables et imperméables (ou semi-perméables) est très irrégulière verticalement et latéralement, mais les coupes géologiques des forages disponibles montrent que, d'une façon générale, leurs proportions sont à peu près égales ; c'est-à-dire qu'en moyenne, sur 100 m de forage, on rencontre 50 m de formations perméables. Cependant, malgré la grande variabilité des couches, on distingue trois à quatre niveaux d'aquifères :

- Une nappe phréatique généralement située dans les formations récentes, superficielles, et argilo-sableuses d'une trentaine de mètres d'épaisseur au maximum : l'eau provient des formations aquifères sous-jacentes sous pression, et peut affleurer à la surface sous forme de sources (assez rares), soit en nappe d'eau libre. Cette nappe est la plus fortement accessible par la population.
- un second niveau aquifère, sous pression sur la plus grande partie de la plaine, le plus exploité actuellement. Il est constitué de sables et graviers dont la profondeur situe entre 30 à 60 m ;
- un troisième, et parfois un quatrième niveau aquifère, sous pression, graveleux et situé entre 60 et 100 – 150 m de profondeur, et généralement capté par les grands forages d'exploitation. Aucune reconnaissance hydrogéologique n'a été poussée plus profond. On ignore quels sont les éventuels potentiels en eau souterraine au-delà de 200 m.

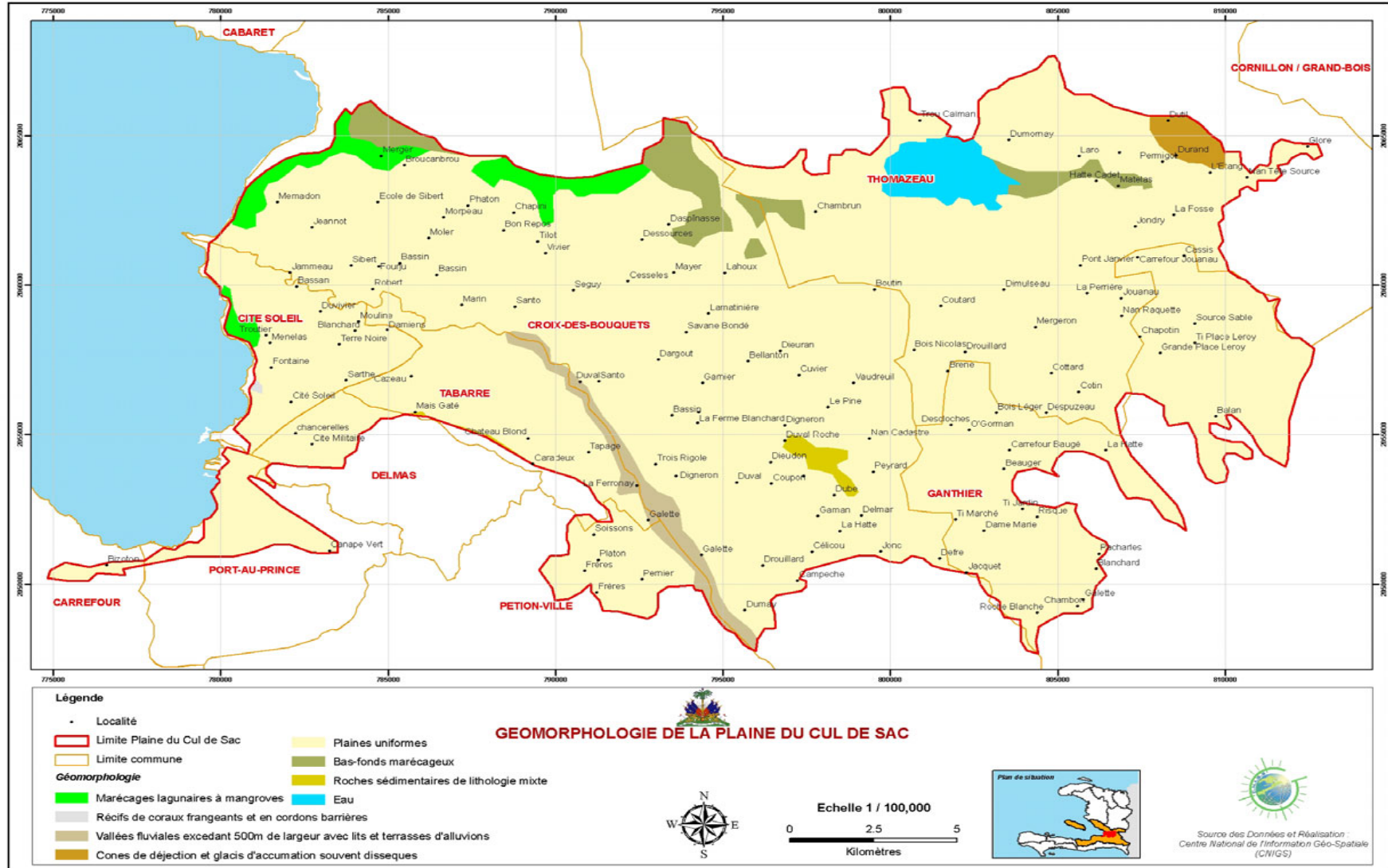


Figure 17 : Géomorphologie de la Plaine du Cul-de-sac

C.2.4. Hydrogéologie – Processus de recharge

La nappe de la PCS constitue un système d'aquifères en partie ouvert sur la mer. Son équilibre hydrogéologique est alors conditionné par la circulation de l'eau souterraine, depuis ses zones d'alimentation jusqu'à ses exutoires. Dominée par des bassins versants couvrant 1500 km², la nappe de la PCS reçoit environ 1200 mm à 2000 mm d'eau par an. Cependant, la pluviométrie annuelle est inégalement répartie sur cette région du pays. Dans la période dite « grande saison sèche » allant de décembre à avril, l'aquifère de la PCS reçoit environ 20 % de cette pluviométrie annuelle. La plus grande partie des pluies (soit 80 % de la pluviométrie annuelle) est enregistrée de fin avril à fin novembre. Les pluies diminuent considérablement de mi-juin à mi-août, période dite « petite saison sèche ». La *Figure 18* présente les caractéristiques hydrogéologiques de la PCS. Le mécanisme hydrogéologique du système d'aquifères de la PCS s'apparente de manière générale à un système des vases communicants. Divers processus entrent dans la recharge du système d'aquifères de la PCS incluant les infiltrations par précipitation (infiltration directe), les échanges entre la nappe et les rivières et l'apport du réseau karstique.

C.2.4.1. Infiltrations directes

Les infiltrations directes sont considérées comme étant faibles, car l'eau de pluie est majoritairement reprise par l'évapotranspiration. Dans le bilan hydrique présenté par le BRGM-GERSAR-LGL (1989), la quantité d'eau infiltrée par précipitation (11 Mm³/an) est très faible et correspond à une lame d'eau de 25 Mm³/an alors que l'eau utile est de 180 Mm³/an à Damien et 150 Mm³/an à Granthier. D'une part, ce déséquilibre hydrologique se justifie également par les variations des infiltrations par retour d'eaux d'irrigation en raison du mauvais état de nombreux canaux entraînant des pertes par infiltration (estimées à 35 % environ des eaux prélevées pour l'irrigation). Et d'autre part, l'absence du couvert végétal entraînant une diminution des infiltrations directes ; ce phénomène est très fréquent au niveau des bassins versants de la PCS ainsi que dans d'autres régions d'Haïti.

C.2.4.2. Echanges entre la nappe et les rivières

Les infiltrations le long des rivières sont principalement assurées par les cours d'eau de la rivière Grise et de la Rivière Blanche (PNUD, 1991). L'étude isotopique réalisée par Gonfiatini et Simonot (1988) pour l'identification des eaux de recharge de l'aquifère de la PCS, a montré que la Rivière Grise contribue plus fortement à cette recharge tandis que la Rivière Blanche ne recharge que le quart du sud-oriental de l'aquifère. Ces deux rivières provenant du Massif de la Selle, donnent naissance à des chenaux d'écoulement souterrain mettant en contact l'aquifère de la PCS et le Massif de la Selle. Sur la base du peu de données existantes, les débits infiltrés pour chacune des deux rivières peuvent varier de 100 à 1000 l/s dont les débits souterrains sont estimés à 14,5 Mm³/an et 0,2 Mm³/an respectivement pour la Rivière Grise et la Rivière Blanche (BRGM-GERSAR-LGL, 1989). Toutefois, en dehors des périodes de crue, il n'y a pas d'écoulement de la Rivière Grise vers la mer ou de la rivière Blanche vers l'étang saumâtre. Ce qui laisse des idées perplexes sur la qualité des eaux souterraines de la PCS eu égard à l'occupation des berges par la population où les lits des rivières servent de rejets d'eaux usées et de déchets solides.

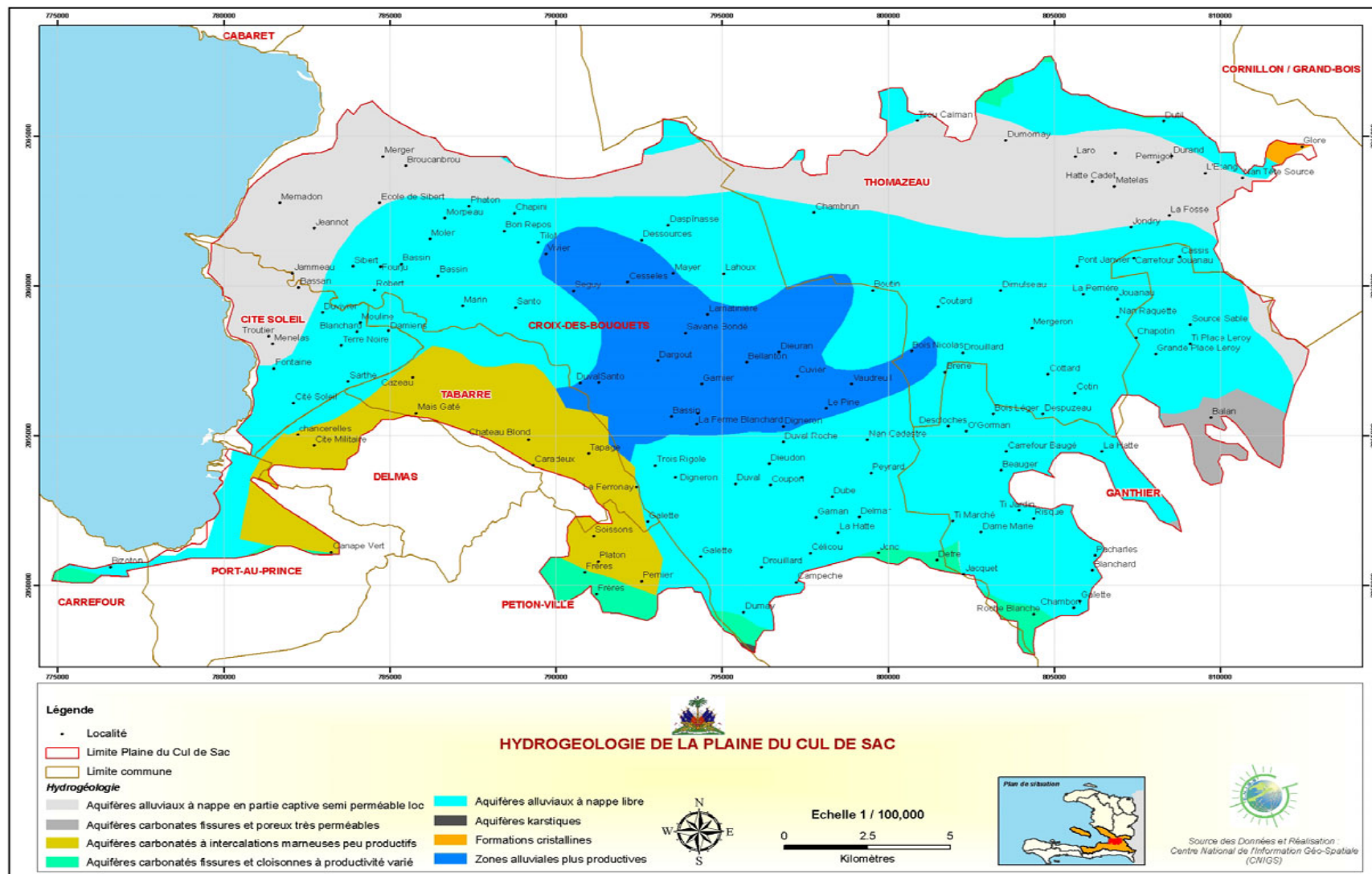


Figure 18 : Carte hydrogéologique de la PCS

C.2.4.3. Alimentations par le réseau karstique

Le bassin versant septentrional du Massif de la Selle, caractérisé par des calcaires intensément fracturés et karstifiés, présente un intérêt particulier pour le stockage et la circulation d'eau souterraine. Il en découle qu'il s'agit d'un aquifère majeur, véritable château d'eau potentiel pour Port-au-Prince. Outre la rivière Blanche, le quart sud-oriental du système aquifère de la PCS est également alimenté par le karst méridional (Gonfiatini et Simonot, 1988). Cependant, la recharge venant du karst nord est négligeable. Toutefois, la continuité hydraulique avec les massifs calcaires n'est pas partout, et qui peut être justifiée par la présence de sources jaillissantes en bordure des failles au nord et au sud-ouest de la plaine.

C.2.5. Occupation du sol

Au cours de l'époque de la colonie française, la quasi totalité des sols de la PCS a été dédiée à l'agriculture en particulier à la plantation de canne-à-sucre. Après la fermeture de la HASCO, entreprise étant responsable des champs de canne-à-sucre, une bonne partie des sols se retrouvent en friche ou avec des plantations abandonnées. Dès lors, on assiste à une occupation timide de la population le long des axes routiers (routes nationales N°1, N°3 et la route de Malpasse) ou sur les surfaces de culture qui se transforment en des localités telles que Sartre, Tabarre, Cazeau, Croix-des-Bouquets, Marin ou encore Bon Repos. Entre 1978 et 1994, les surfaces occupées par l'habitat sont passées de 1900 à 2500 hectares (IHSI, 1996). La *Figure 19* présente l'occupation actuelle des sols aux environs de la PCS.

Cette occupation anarchique de la PCS conduit à la formation de quartiers aux ruelles tortueuses, étroites et plus généralement à des constructions réalisées sans normes techniques et esthétiques. Dans ces quartiers, ne disposant peu de service sanitaire élémentaire (eau potable, ramassage des ordures ménagères, etc...), les déchets solides jonchent les rues ou à proximité des habitations. Cette situation est encore plus aggravée où certains ménages, n'ayant pas avoir recours à un système d'assainissement individuel, déversent leurs eaux usées dans les lits des rivières (Blanche ou Grise) ou creusent des fosses d'aisance dans le sous-sol. Ce qui peut occasionner, de manière locale, la contamination de la nappe sous-jacente et l'apparition des maladies infectieuses et diarrhéiques si fréquemment diagnostiquées.

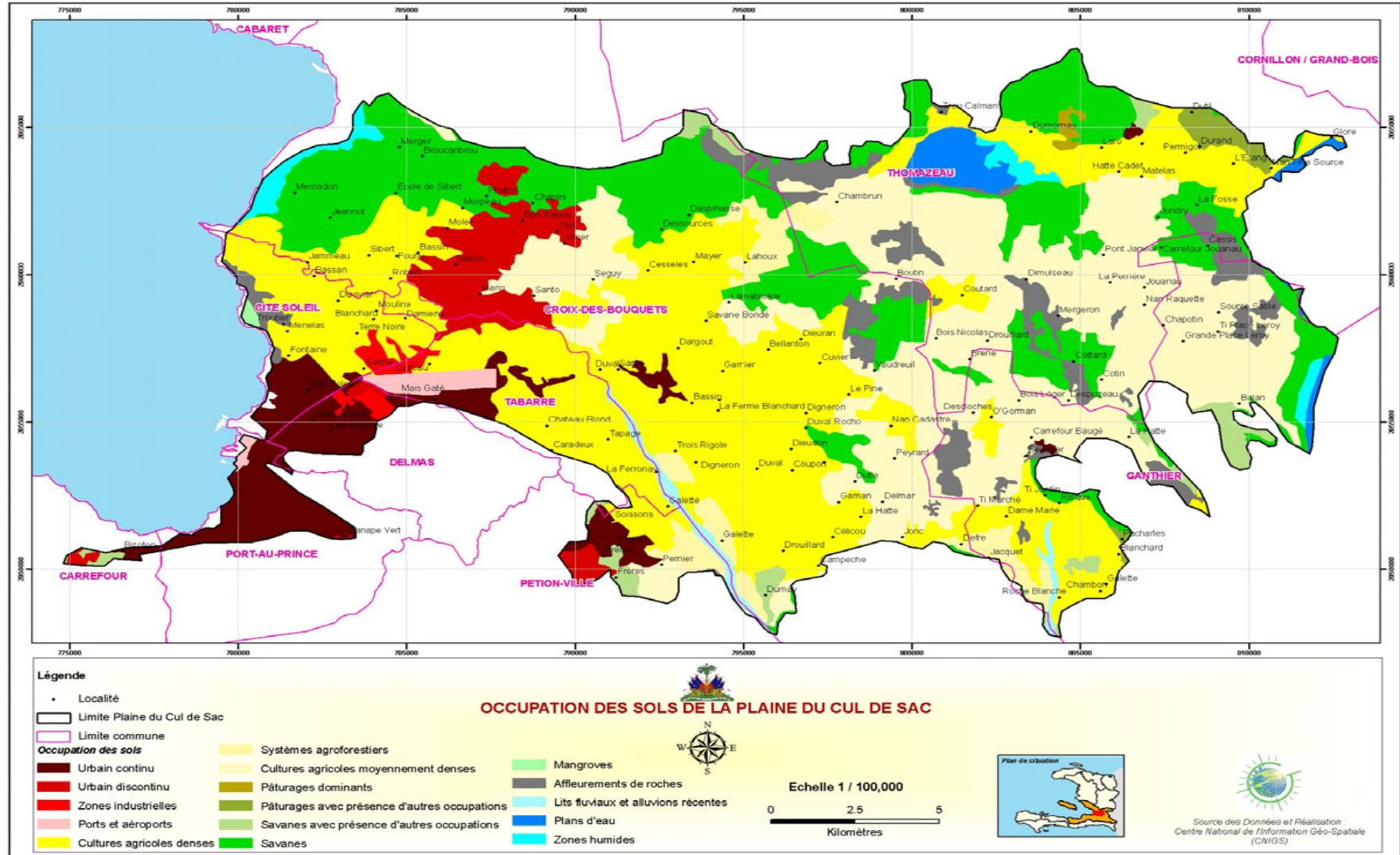


Figure 19 : Carte d'occupation des sols de la PCS

Les principaux postes d'occupation du bassin versant de la PCS sont représentés par les cultures agricoles denses (32,24 % de la superficie du bassin), les cultures agricoles moyennement denses (25,05 %), les savanes (18,33 %), l'urbain continu (5,66 %), l'affleurement de roches et sols nus (4,80 %); viennent ensuite les postes de moindre importance : urbain discontinu (3,80 %), systèmes agroforestiers denses (2,82 %, savane avec présence d'autres (1,70 %), plan d'eau (1,47 %), etc. Le *Tableau 21* présente la distribution spatiale des différents postes d'occupation des sols.

Tableau 21 : Distribution spatiale de l'occupation des sols de la PCS

Description	Superficie (en ha)	Superficie (%)
Affleurement de roches et sols nus	180,237	4,80
Cultures agricoles denses	1210,873	32,24
Cultures agricoles moyennement denses	941,067	25,05
Lits fluviaux et alluvions récentes	29,105	0,77
Mangroves	3,056	0,08
Pâturage avec présence d'autres	24,972	0,66
Pâturages dominants	6,998	0,19
Plan d'eau	55,242	1,47
Ports et aéroports	26,285	0,70
Savanes	688,423	18,33
Savanes avec présence d'autres	63,97	1,70
Systèmes agro-forestiers denses	105,749	2,82
Urbain continu	212,488	5,66
Urbain discontinu	142,869	3,80
Zones humides	41,032	1,09
Zones industrielles	23,674	0,63

Source : base de données de CNIGS, année 2009

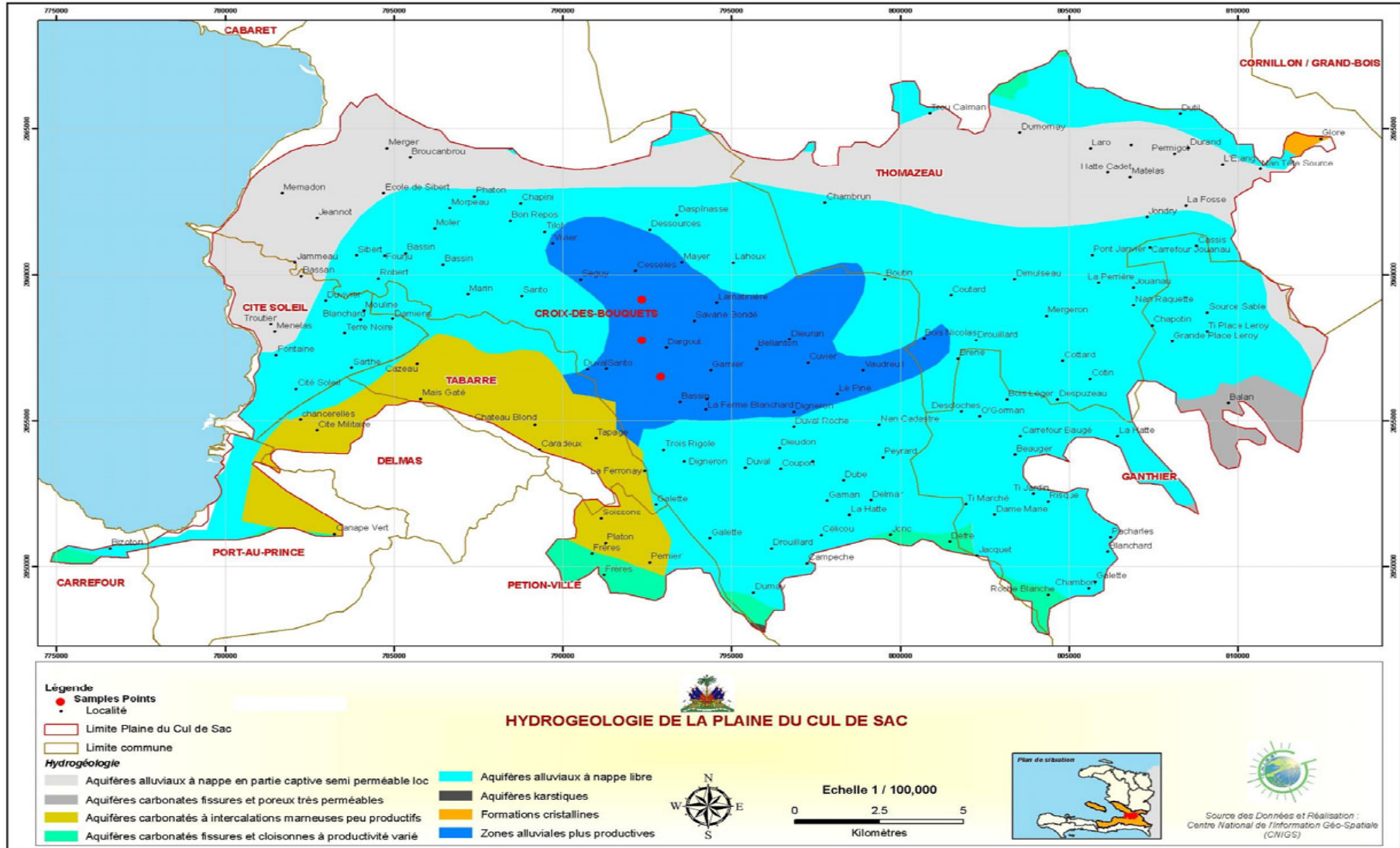


Figure 20 : Aquifère de la Plaine du Cul-de-sac (♦ points de prélèvements des échantillons de sol)

C.3. Prélèvements, préparation et caractérisation du sol modèle

C.3.1. Prélèvements et préparation

Le « sol modèle » provient des formations alluvionnaires de la plaine du Cul-de-sac représentatives de la structure géologique de Port-au-Prince (Cf. Figure 20). Le choix de ce sol est motivé par une influence quasi négligeable des activités humaines en amont du site d'étude. Les prélèvements ont été effectués manuellement et les gros éléments ont été enlevés sur place. Afin d'avoir une bonne homogénéité du site, trois (3) échantillons de sol d'environ 3 kg chacun ont été prélevés. Ces échantillons ont été ensuite acheminés au laboratoire dans des récipients en polyéthylène, puis séchés à l'air libre à la température saisonnière (33-35 °C). Après séchage, ils ont été homogénéisés pour constituer un sol unique.

C.3.2. Analyse granulométrique

Une analyse granulométrique a été réalisée afin de déterminer la distribution des particules du sol reconstitué suivant la norme AFNOR NF X 31-107. Seule la fraction inférieure ≤ 2 mm a été utilisée pour la réalisation des essais de laboratoire. Cette coupure granulométrique permet de conserver les sables fins, les limons et les argiles, fractions fines qui interviennent majoritairement dans les phénomènes de sorption et désorption des métaux. A cette taille granulométrique, les particules sont plus réactives, et l'influence des particules de grande taille sur la réactivité peut être négligeable (Plassard *et al.*, 2000). En outre, les sols grenus ont généralement une plus faible tendance pour l'adsorption des métaux que les sols fins. Ces derniers contiennent des particules ayant de grandes surfaces réactives et spécifiques tels que les argiles minérales, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse, les acides humiques, etc., et augmentent ainsi les propriétés d'adsorption du matériau (Bradl, 2004).

Par ailleurs, il était difficile de réaliser avec précision la distribution de taille de particules contenues dans la fraction inférieure ≤ 2 mm à l'aide des procédés classiques (le tamisage à sec par exemple). En vue d'éviter les pertes particulaires, nous avons opté pour une granulométrie par diffraction laser permettant d'obtenir une répartition des particules de taille inférieure. Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer (M2000). Cet appareil permet d'estimer la distribution granulométrique des particules du sol de l'ordre de $0,02 \mu\text{m}$ à 2 mm. L'essai consiste alors à disperser l'échantillon de sol dans le module Hydro G de l'appareil avec possibilité de les désagréger par l'application préalable d'ultrasons. Les résultats obtenus du granulomètre laser ont été ensuite simulés au moyen du logiciel GRADISTAT Version 7.0 permettant de déterminer les statistiques sur la taille des grains (Blott et Pye, 2001).

L'allure de courbe granulométrique du sol brut témoigne une discontinuité de la taille des particules, et donc une distribution bimodale de ces particules (Cf. Figure 21).

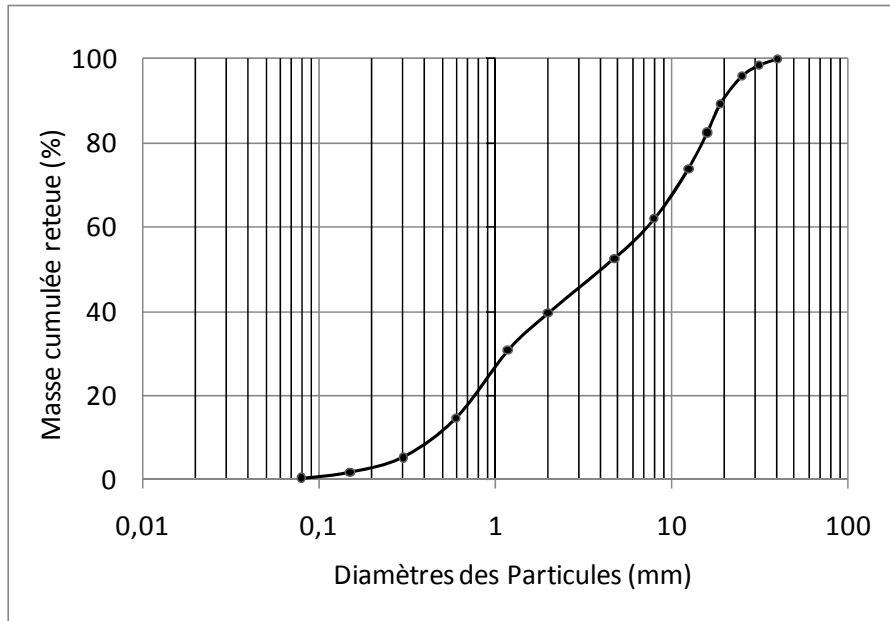


Figure 21 : Distribution granulométrique de l'échantillon de sol in situ.

Le bilan volumique des différentes particules de la fraction inférieure ≤ 2 mm a permis d'obtenir une courbe granulométrique de forme unimodale (Cf. Figure 22).

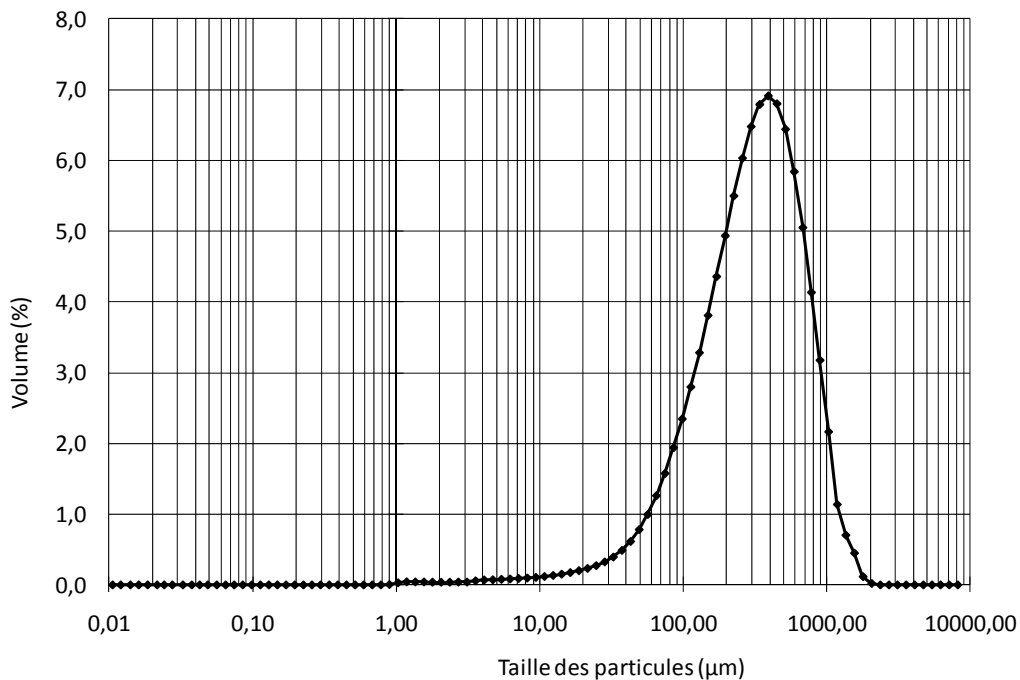


Figure 22 : Distribution granulométrique de la fraction ≤ 2 mm, en termes de pourcentage volumique.

Les statistiques sur les données obtenues au granulomètre laser et simulées au moyen du logiciel GRADISTAT Version 7.0 (Blott et Pye, 2001), soulignent le caractère sableux de l'échantillon de sol, comme synthétise le *Tableau 22*. Cette fraction de sol contient environ 93,8% de sable et le reste étant reparti entre les limons (4,8%) et les argiles (1,4%).

Tableau 22 : Répartition des classes granulométriques de la fraction ≤ 2 mm au moyen du logiciel GRADISTAT version 7.0 (Blott et Pye, 2001)

Particules		Diamètre des particules	Distribution granulométrique en %
Sables	grossiers	2 mm – 500 μ m	27,20
	moyens	500 μ m – 250 μ m	33,30
	fins	250 μ m – 63 μ m	33,30
Limons		63 μ m – 2 μ m	4,8
Argiles		< 2 μ m	1,4

C.3.3. Caractérisation physico-chimique

La détermination des propriétés physico-chimiques du sol, telles que le pH, la matière organique, l'argile, et le CaCO₃, a été réalisée à l'aide des méthodes analytiques standards (Page, 1982; Adhikari et Singh, 2003). Ces paramètres caractéristiques du sol ont, en particulier le pH du sol, une incidence importante sur la disponibilité des métaux (Larmet, 2007). Le *Tableau 23* synthétise les caractéristiques physico-chimiques mesurées sur la fraction tamisée à 2 mm ainsi que les principales normes et méthodes d'analyses utilisées.

Tableau 23 : Caractéristiques physico-chimiques du sol.

Paramètres	Concentrations	Normes et méthodes d'analyse
pH-eau	8,26	AFNOR X31-104
pH-KCl	7,46	AFNOR X31-104
Calcaire total (g/kg)	343,00	Calcimètre de Bernard AFNOR X31-105
Calcaire actif (g/kg)	100,00	Méthode de Drouineau-Galet AFNOR X31-106
Matière organique (g/kg)	57,85	Perte au feu à 550°C pendant 2 h*
Argiles (g/kg)	17,00	AFNOR X31-107
CEC (méq/kg)	135,00	Méthode Metson AFNOR X31-130
Surface spécifique (m ² /g)	9,48	Méthode B.E.T.
Ca (g/kg)	9,67	AFNOR X31-108
Mg (g/kg)	0,45	AFNOR X31-108
K (g/kg)	0,051	AFNOR X31-108
Cr (mg/kg)	17,40	NF ISO 11885
Cu (mg/Kg)	61,40	NF ISO 11885
Ni (mg/kg)	24,10	NF ISO 11885
Zn (mg/kg)	28,10	NF ISO 11885
Cd (mg/kg)	ND	NF ISO 11885
Pb (mg/kg)	ND	NF ISO 11885
Hg (mg/kg)	ND	NF ISO 11885
Se (mg/kg)	ND	NF ISO 11885

*Méthode développée par l'INRA
ND : non détecté

C.3.3.1. Le pH du sol

Dans l'étude de caractérisation physico-chimique des sols, deux types de pH sont déterminés pour évaluer l'acidité des sols : pH-eau et pH-KCl. Le pH-eau correspond à l'*acidité active ou réelle* résultant de l'équilibre entre la phase solide l'échantillon de sol et de la phase liquide de la solution. Le pH-KCl est un pH théorique qui permet de déterminer l'*acidité potentielle* du sol par un ajout de KCl. L'acidité réelle prend en compte uniquement les ions H_3O^+ libérés dans la solution par le sol, tandis que pour l'acidité potentielle, les ions H_3O^+ sont échangeables et retenus notamment par les complexes argilo-chimiques (Moore et Loeppert, 1987).

Dans le cadre de cette étude, les acidités réelle et potentielle du sol ont été déterminées suivant un rapport solide / liquide de 1:2,5 selon la norme AFNOR X 31-104. Ce rapport peut varier de 1:1 à 1:10 selon les auteurs et en fonction des méthodes analytiques utilisées (Tan, 1993). Le mode opératoire utilisé, consistait à la mise en contact de 10 g de sol sec avec 25 ml de solution (eau déionisée ou KCl) sous agitation pendant 60 min. Les suspensions ont été ensuite récupérées et laissées reposer à l'air libre pendant 2 h, puis leur pH a été mesuré.

Le sol présente un pH alcalin (8,26) qui semble coïncider avec la forte teneur en carbonates. Ces derniers jouent un rôle prépondérant dans le maintien du pH du sol. Des études similaires ont montré que les sols ayant de fortes teneurs en carbonates présentent des valeurs de pH très élevées (Wenming *et al.*, 2001; Moral *et al.*, 2002; Jalali et Khanlari, 2008; Sayyad *et al.*, 2010). Ainsi, le pH fait partie d'une des plus importantes caractéristiques physico-chimiques des sols, car la spéciation, et donc la mobilité et la disponibilité des éléments traces métalliques sont liées à la valeur du pH (Hlavackova, 2005).

C.3.3.2. Teneur en carbonates

La mesure de la teneur en carbonates contenue dans le sol a été réalisée selon la norme AFNOR X 31-105. L'essai consiste à attaquer les carbonates par une solution d'acide chlorhydrique 6.0 M. Le volume de CO_2 dégagé est mesuré à l'aide du calcimètre de Bernard et la teneur en carbonates est calculée en utilisant la loi universelle des gaz. Pour le calcaire actif, le sol est mis en contact avec un réactif spécifique tel que l'oxalate d'ammonium et l'excès d'oxalate a été ensuite dosé. Ce dosage a été effectué par titration à l'aide d'une solution de permanganate de potassium en milieu sulfurique.

La teneur en calcaire total dans le sol a été évaluée à 343 g/kg. Cette valeur est fortement liée aux caractéristiques hydrogéologiques du site d'étude étant constitué d'aquifères carbonatés fissurés ou cloisonnés (Cf. Figure 18). Cette teneur justifie également l'hypothèse émise par Holly (1999) selon laquelle les formations alluvionnaires de la plaine du Cul-de-sac contiennent des quantités assez importantes de calcaire ($CaCO_3$) dues à l'érosion de la chaîne du Trou d'Eau et du Massif de la Selle.

C.3.3.3. Matière organique

La teneur en matière organique(MO) est évaluée par calcination selon la méthode décrite par l'INRA. Cette méthode consiste à déterminer par perte au feu (perte de masse par combustion) la teneur en MO volatilisée dans l'échantillon de sol mis au four à 550°C pendant 2 heures. La teneur en MO (g/kg) correspond alors à la différence entre le poids de l'échantillon sec (m_s) et le poids de l'échantillon après combustion (m_F) :

$$MO = \left(\frac{m_S - m_F}{m_S} \right) \cdot 100 \quad (\text{Éq. 53})$$

Une teneur en matière organique (MO), de l'ordre de 5,78 % (57,8 g/kg), a été mesurée dans l'échantillon de sol. Cette teneur semble être attribuée au mélange de déchets organiques avec les alluvions au cours de leur entrainement par les eaux de ruissellement vers la plaine. Toutefois, la présence de la MO dans le sol peut ainsi jouer un rôle important dans la sorption des métaux lourds. Comme le plomb, bien que de façon légèrement moins marquée, le cuivre présente une très forte affinité pour la matière organique naturelle. A de faibles concentrations en cuivre, son devenir est principalement lié à l'adsorption sur la matière organique ou sur les argiles (Atteia, 2005).

C.3.3.4. Teneur en argiles

La teneur en argiles dans l'échantillon de sol sec a été mesurée au Centre Scientifique Agro-alimentaire Régional (CESAR) d'Auvergne suivant la norme AFNOR X31-107.

Le sol a une teneur en argiles équivalant à 17 g/kg (1,7%). Bien qu'ils soient faiblement détectés dans le sol, la présence des argiles peut avoir un effet non négligeable sur le comportement des métaux lourds dans le sol. Ils possèdent des structures très variées caractérisées par la présence de feuillets et l'existence des groupements OH entre ces feuillets (Meunier, 2003). Ces propriétés sont à l'origine d'une surface de contact très importante entre les minéraux argileux et confèrent aux argiles un rôle significatif dans le devenir des métaux dans le sol.

C.3.3.5. Capacité d'échange cationique et teneurs en cations échangeables

La capacité d'échange cationique (CEC) (Norme NF X 31-130) et les teneurs en cations échangeables (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+) (Norme NF X 31-108) ont été également mesurées au CESAR. Les mesures sont réalisées après suspension du sol dans une solution d'oxalate d'ammonium (1N tamponnée à pH = 7) en excès. Pour la mesure de la CEC, l'excès d'ammonium est éliminé par lavage à l'alcool éthylique, puis la CEC est ensuite déterminée par la quantité d'ions ammonium fixés par une solution de NaCl 1 M. Quant à la détermination des teneurs en cations échangeables, l'extraction (mise en solution partielle) est réalisée par agitation avec la solution d'ammonium. Après échange, les ions mis en solution sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique ou d'émission de flamme. Rappelons que la CEC (még/kg) correspond alors à la somme des cations échangeables pour 100 g de sol sec.

La capacité d'échange cationique est également une des caractéristiques importantes de la matrice solide. Elle correspond à la quantité de cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) saturants fixés par le sol dans un milieu tamponné. Sa teneur dans l'échantillon de sol a été estimée à 135 még/kg. Cette valeur indique que le milieu possède relativement un grand nombre de sites échangeables probablement lié à la présence de la matière organique, de l'argile et des cations (Ca^{2+} et Mg^{2+} par exemple). Les résultats ont montré que l'élément échangeable prédominant est le calcium. Sa teneur évaluée par rapport à la CEC du sol correspond à 255 %, contre 16% pour le magnésium et 1% pour le potassium. Le pourcentage élevé en calcium échangeable par rapport à la CEC peut être également imputable à la teneur en matière organique (5,78%) contenue dans l'échantillon de sol. Toutefois, les sols ayant une très faible matière organique ont tendance d'avoir une faible CEC, en revanche ceux ayant des concentrations élevées en argile et en matière organique possèdent une grande capacité à retenir les métaux.

Par ailleurs, le teneur en calcium échangeable par rapport à la CEC laisse supposer que les carbonates sont principalement présents dans le sol sous la forme de calcite avec peu d'impuretés de magnésium. De même, la faible teneur en potassium échangeable dans le sol peut être expliquée par l'excès de magnésium et de calcium créant une compétition entre les cations bivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et les cations monovalents (K^+) pour les sites du complexe argilo-humique.

C.3.3.6. Surface spécifique

La surface spécifique du sol a été déterminée suivant la méthode B.E.T. (*Brunauer – Emmett–Teller*). Le principe consiste à déterminer la quantité de gaz adsorbée à la surface du sol en faisant mélanger initialement deux gaz : un adsorbat (azote) et un porteur inerte (hélium), puis mesurer la variation de la conductivité thermique du mélange. L'échantillon de sol est préalablement séché en étuve à 110°C pendant 24 h, puis dégazé à 150°C pendant 3 h. La surface spécifique (g/m^2) correspond alors au rapport de la quantité de sol sec utilisée pour l'essai ramené à la surface de l'échantillon affichée par l'intégrateur de l'appareil. Cette analyse a été effectuée au Laboratoire d'Analyses et des Moyens Expérimentaux de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN - France).

Le sol présente également une très grande surface spécifique ($9,48 \text{ m}^2/\text{g}$) qui semble liée à la présence des limons et des argiles, jouant ainsi un rôle important dans les mécanismes d'adsorption des métaux. Les argiles sont à l'origine de très grande surface spécifique variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de mètres carrés par gramme (Hillel, 1998).

C.3.3.7. Teneurs en éléments traces métalliques

Les teneurs en éléments traces métalliques initialement présents dans le sol ont été également mesurées au CESAR. Le procédé consiste à attaquer les métaux par un acide fort (HNO_3 ou HCl) et les doser ensuite après la mise en solution suivant la norme AFNOR X31-151. Le dosage des métaux dans les solutions a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). La teneur en éléments traces métalliques dans le sol justifient la technique et le choix de prélèvement des échantillons. La teneur initiale en Pb, Cd, Hg et Se n'ont pas été détectés dans la fraction de sol utilisée pour cette étude. En revanche, des concentrations initiales en Cu, Ni, Cr et Zn ont été mesurées probablement associées aux valeurs généralement rencontrées dans les sols naturels. Ainsi, il est important de tenir compte, lors de l'interprétation des essais de percolation des solutés métalliques, du fond géochimique du matériau en cuivre.

La détermination de la teneur en éléments traces métalliques dans le sol d'étude a été une étape très importante afin d'évaluer le degré de sa contamination. Néanmoins, elle a été insuffisante pour déterminer les risques de leur transfert à travers le sol jusqu'aux nappes souterraines. Leur mobilité dans le sol est étroitement liée aux formes chimiques sous lesquelles ils sont présents en solution, c'est-à-dire leurs conditions de solubilité.

C.3.3.7.1. Conditions de solubilité théorique du plomb, du cuivre et cadmium

Pour chacun des métaux utilisés, des diagrammes de solubilité ont été réalisés au moyen du code PHREEQC afin de déterminer les formes sous lesquelles ils se trouvent avant leur mise en contact avec l'échantillon de sol. Ces diagrammes ont été mis en œuvre selon les données d'entrée suivantes : (i) le métal sous la forme de $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ de concentration équimolaire équivalant à 10^{-3} mol/L (« Me » étant respectivement Pb, Cu ou Cd) ; (ii) le NaNO_3 (7 mmol/L) utilisé comme électrolyte

pour l'équilibre de la force ionique à 0,01 mol/L; et (iii) l'absence de carbonates et des conditions de pression atmosphérique. Les diagrammes de solubilité, illustrés aux *Figures 23, 24 et 25*, respectivement pour le plomb, le cuivre et le cadmium, représentent la distribution des espèces en solution en fonction du pH. Ces courbes montrent que la précipitation des métaux sous la forme d'hydroxydes est dépendante du pH.

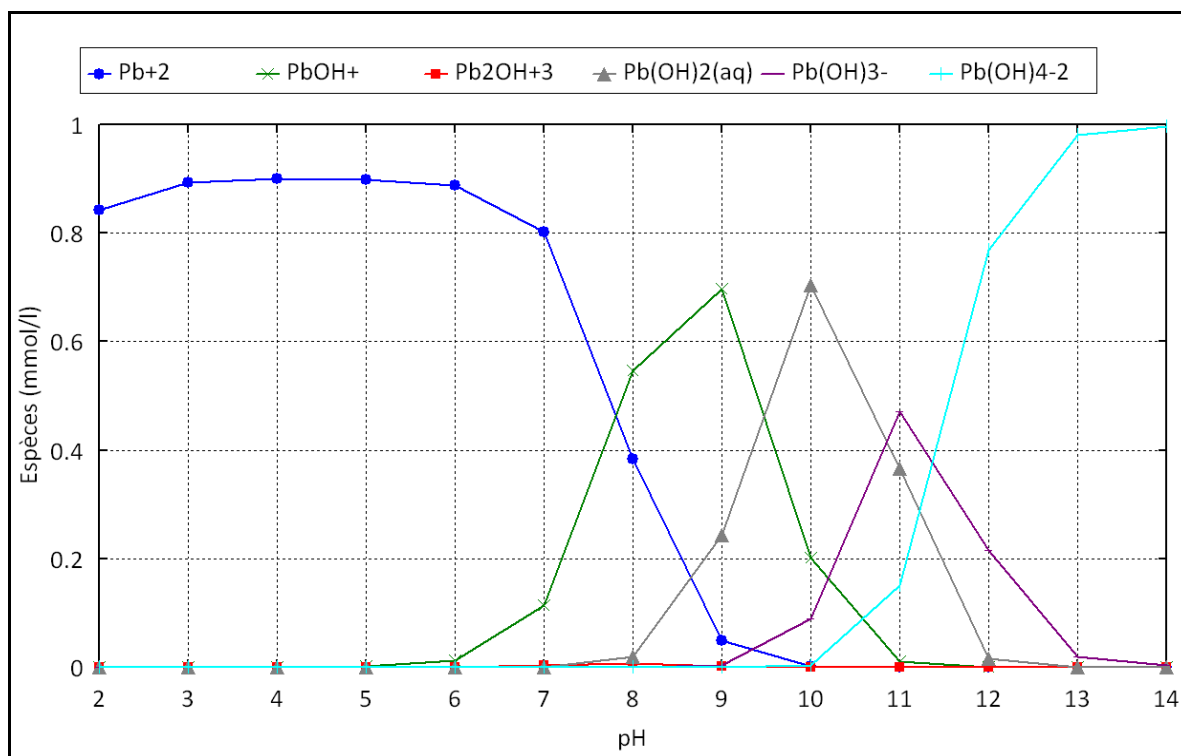


Figure 23 : Diagramme de spéciation du plomb, calculé au moyen du code PHREEQC

Le diagramme de solubilité du plomb (*Cf. Figure 23*) montre que la forme libre Pb^{2+} prédomine seule jusqu'à pH 6. Au-delà de cette valeur de pH, le plomb apparaît peu soluble, et la solubilité est fortement contrôlée par le $PbOH^+$ (entre les pH 6 et 9). A partir de pH 8, apparaît l'hydroxyde de plomb $[Pb(OH)_2(aq)]$ qui limite la solubilité et affecte la courbe de Pb^{2+} jusqu'à sa disparition complète à pH 10. Le code PHREEQC prévoit également une diminution du $Pb(OH)_4^{2-}$ jusqu'à pH 10 pendant que les espèces $PbOH^+$ et $Pb(OH)_2(aq)$ augmentent. Pour des pH très basiques ($pH > 11$), l'anion $Pb(OH)_4^{2-}$ devient majoritairement en solution. En revanche, la formation l'espèce Pb_2OH^{3+} paraît peu probable en solution, en raison de sa dissolution complète dans tout le système.

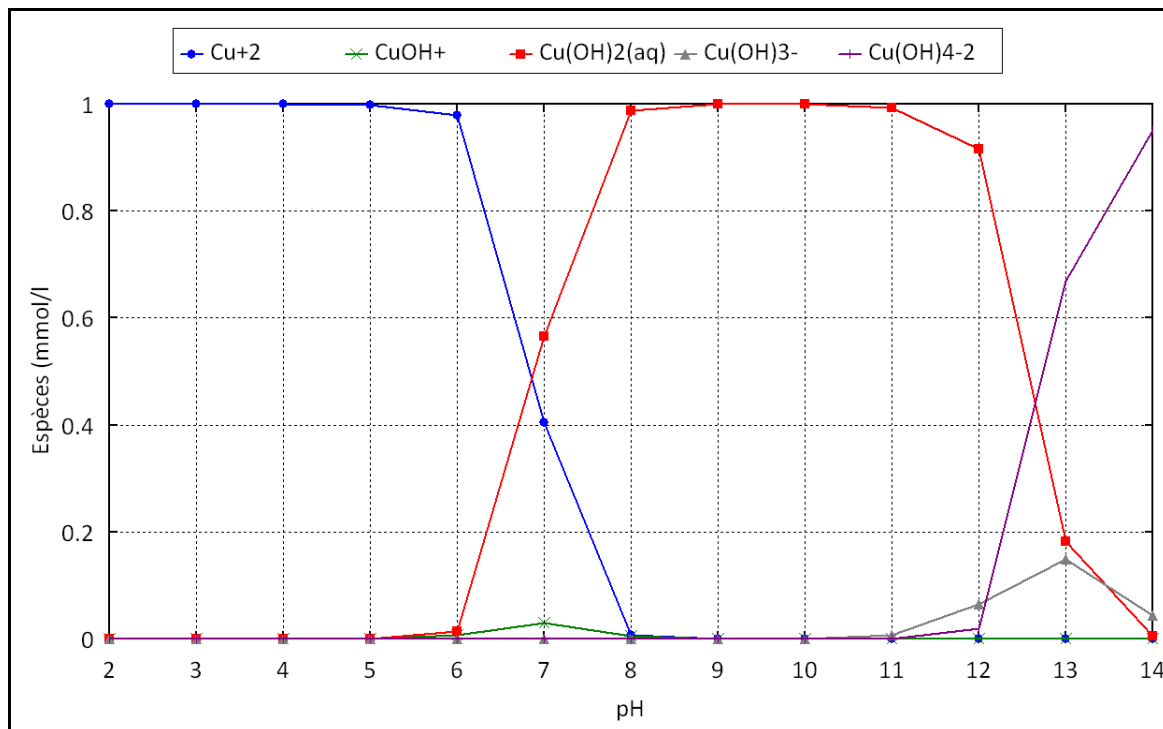


Figure 24 : Diagramme de spéciation du cuivre, calculé au moyen du code PHREEQC

Le diagramme de solubilité du cuivre (Cf. Figure 24) montre qu'il peut être majoritairement en solution à des valeurs de $\text{pH} < 5,5$. Dans l'intervalle de $\text{pH} [5,5 - 6]$, on observe une légère précipitation du cuivre avec l'apparition de $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$ en solution. Pour des valeurs de pH élevées ($\text{pH} > 6$), la solubilité du cuivre est fortement contrôlée par le $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$ jusqu'à son inhibition complète jusqu'au $\text{pH} 8$. Entre les $\text{pH} 11$ et 14 , ce sont les espèces CuOH^{3-} et Cu(OH)_4^{2-} qui gouvernent les conditions de solubilité du cuivre.

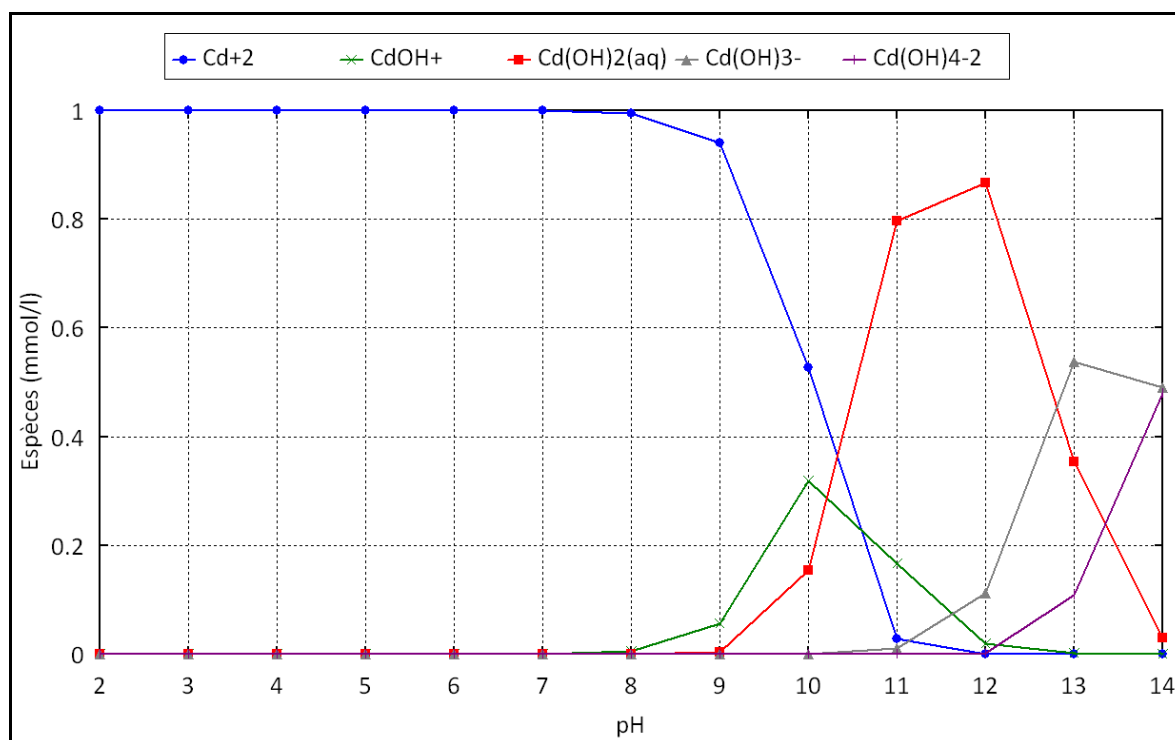


Figure 25 : Diagramme de spéciation du cadmium, calculé au moyen du code PHREEQC

Dans le cas du cadmium, les résultats montrent que les ions Cd^{2+} sont dominants jusqu'au pH 8. Pour des pH élevés ($\text{pH} > 8$), les espèces hydroxydes, tels que CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ contrôlent le système. En particulier, la formation de ces précipités domine fortement les concentrations en cadmium dans la phase aqueuse.

✓ ***Synthèse sur les conditions de solubilité du plomb, du cuivre et du cadmium dans la solution trimétallique***

Les résultats de la spéciation de la solution trimétallique, utilisée dans cette étude, ont montré qu'il existe un pH au dessus duquel la solubilité des métaux est sous le contrôle d'espèces hydroxydes. Dans nos conditions testées, la prédominance du plomb, du cuivre et du cadmium en solution est valable pour des valeurs de $\text{pH} < 6$, $\text{pH} < 5,5$ et $\text{pH} \leq 8$ respectivement. Ces résultats apportent des informations utiles en rapport avec le comportement des trois métaux en milieu basique. Par ailleurs, du fait des fortes concentrations en métaux utilisées et de la nature physico-chimique du sol d'étude (milieu basique, riche en carbonates), de nombreuses réactions de précipitation sont possibles au cours des équilibres « métal – sol ».

Par ailleurs, bien que les conditions de solubilité des métaux en présence des carbonates n'aient pas été mises en évidence dans ce travail, mais d'autres études (Février, 2001; Marcos, 2001) ont montré que leur solubilité est fortement contrôlée les carbonates, les hydroxycarbonates, les oxydes et/ou les hydroxydes. D'après les résultats des études réalisées par Maskall et Thornton (1998) et Song *et al* (1999), le plomb apparait essentiellement sous forme de cérusite (PbCO_3) et d'hydrocérusite [$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$] dans les milieux naturels, notamment en fonction du pH des milieux étudiés. De même, en faisant équilibrer une solution métallique similaire avec 0,1 mol/L de $\text{CaCO}_{3(s)}$, Février (2001) a constaté que la solubilité du plomb est essentiellement contrôlée par la cérusite jusqu'au pH 8, puis par l'hydrocérusite entre les pH 8 et 12. L'auteur a remarqué également que la solubilité du cadmium a été principalement contrôlée par l'otavite (CdCO_3) jusqu'au pH 10,5 et par l'hydroxyde de cadmium [$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})$] pour des valeurs de $\text{pH} > 10,5$. Quant au cuivre, l'adsorption spécifique du cuivre sur la surface de la calcite peut contrôler sa concentration en solution (Cavallaro et McBride, 1978). Dans les environnements oxydants, la forme libre Cu^{2+} est conditionnée par la solubilité des phases carbonatées ou (hydr)oxydes, notamment en fonction du pH.

D'une manière générale, le pH est un des facteurs dont l'action sur la mobilité des ions métalliques est la plus importante. Une augmentation de pH peut contribuer à la diminution du potentiel de surface, en minimisant les effets compétitifs entre les protons et les ions métalliques, ce qui laisse présager des conditions plus favorables à leur fixation dans le sol. A *contrario*, l'abaissement du pH peut fournir au sol des protons stimulant ainsi la compétition entre les métaux pour les sites de sorption. Dans ce travail, des équilibres « métal – sol » en fonction du pH ont été mis en évidence suivant trois (3) types d'essais, incluant :

- ✓ A pH (2– 8,26) ayant permis d'étudier l'influence du pH sur la sorption des métaux dans le sol. Cet essai a été mis en œuvre afin d'étudier le comportement des métaux suite aux rejets d'un effluent acide ou basique ;
- ✓ A $\text{pH} \approx 6$ afin non seulement de se rapprocher du pH des eaux pluviales urbaines mais également d'obtenir une solution stable en minimisant les effets de la précipitation des métaux sous la forme d'espèces minérales ou d'hydroxydes. Ce choix de pH s'apparente approximativement à certaines valeurs estimées dans la littérature pour les eaux pluviales

urbaines : 4,9 pour les eaux de pluie, les eaux de ruissellement 6,2 et 6,4 – 7,5 pour les eaux de ruissellement des toitures et des surfaces (Colandini, 1997). ;

- ✓ Au pH du le sol étudié (8,26) afin d'évaluer la capacité naturelle du sol à retenir ou relarguer les ions métalliques vers l'aquifère de la plaine du Cul-de-sac.

Rappelons que les essais à variation de pH (2– 8,26) et à pH \approx 6 n'ont été réalisés qu'en conditions statiques (en batch). Ceux réalisés au pH du sol (8,26) ont été mis en œuvre à la fois en batch et en en colonne. La réalisation des essais en colonne uniquement au pH du sol a été motivée du fait que ces dispositifs sont considérés comme une représentation schématique du site d'étude.

C.4. Étude du comportement des ions métalliques mis en contact avec le sol modèle – Essais en conditions statique et dynamique

C.4.1. Préambule

Les **études en conditions statiques** (en batch) ont fait l'objet de nombreuses études dans le domaine des sols pollués. Ils sont généralement utilisés pour étudier le comportement des polluants (inorganiques et organiques) dans les sols afin de déterminer les facteurs qui contrôlent les équilibres de leur fixation (Harter, 1983; Christensen, 1984; Elliott *et al.*, 1986; Agbenin et Olojo, 2004; Hlavackova, 2005; Markiewicz-Patkowska *et al.*, 2005). Selon les objectifs poursuivis, deux types de méthodes peuvent être envisagés dans les études en conditions statiques :

- La première méthode consiste à agiter complètement les particules solides dans la phase liquide. L'hypothèse émise est celle d'un système particulaire complètement dispersé où toutes les surfaces des particules de sol en suspension sont exposées au lixiviant et disponibles à l'interaction polluant-solution (Blanchard, 2000). Cette méthode est couramment utilisée dans les études d'interactions d'un contaminant avec un matériau naturel plus spécifiquement dans les études des sols. Elle a été également appliquée dans le cadre de notre étude.
- La seconde méthode est utilisée lorsque la matrice poreuse est plus ou moins consolidée, le liquide surnageant peut-être agité, renouvelé de manière séquentielle ou totalement immobile et le réacteur peut-être considéré comme ouvert, semi-ouvert ou fermé (Blanchard, 2000; Hlavackova, 2005). Dans ce cas, la diffusion moléculaire à travers le solide joue un rôle prépondérant dans l'entraînement des constituants vers la solution. Ce type d'expériences est habituellement utilisé pour les tests de lixiviation des déchets stabilisés ou solidifiés.

Les **essais en conditions dynamiques** (en colonne) quant à eux, permettent d'étudier le comportement des polluants dans le sol en présence d'écoulement en tenant compte le plus souvent de plusieurs variables à l'entrée du système tels que le pH, la concentration en polluants, la température, la force ionique, la masse solide, etc. (Sardin, 1997; Marcos, 2001; Hlavackova, 2005). Le principe des essais en colonne est basé sur une approche dynamique des systèmes consistant à émettre en entrée de la colonne un signal connu et d'analyser ensuite le signal obtenu à la sortie. De façon générale, l'approche dynamique permet d'identifier et d'évaluer les phénomènes impliqués dans le transport et la rétention des ions métalliques dans la colonne.

✓ **Avantages et inconvénients des deux essais**

Les **essais en batch** offrent de nombreux avantages en raison de leur simplicité, leur facilité de la mise en œuvre, leur rapidité et leur coût relativement faible mais l'hydrodynamique du système est très loin des conditions réelles du site. Ces essais permettent d'appréhender et de mieux comprendre les phénomènes de sorption ou de solubilisation des métaux au sein des échantillons (Delmas-Gadras, 2000). Les principaux inconvénients sont surtout les variables à définir telles que le ratio liquide/solide, les conditions d'agitation permettant d'assurer une homogénéisation correcte de la suspension et le temps de contact.

Quant aux **essais en colonne**, ils présentent eux aussi de nombreux avantages (Doner *et al.*, 1982; Sardin, 1997) : (i) l'échantillon de sol mis en place dans la colonne, forme un massif dont la structure s'apparente à celle du site. Le comportement hydrodynamique peut être pris en compte, (ii) les

vitesse d'écoulement imposées au système peuvent être du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans le système réel. En outre, leur variation permet d'étudier l'influence du temps de séjour sur la sorption ou le retard, (iii) il n'est généralement pas nécessaire de séparer les phases à la sortie de la colonne, et (iv) la réversibilité des processus peut être facilement étudiée dans le même réacteur et sans le perturber. En revanche, la difficulté réside dans la mise en œuvre en assurant des conditions reproductibles et sans création de chemins préférentiels d'écoulement du liquide (Hlavackova, 2005). Le coût et le temps peuvent être élevés comparativement aux essais en batch.

Dans les sections suivantes, nous allons décrire séparément la méthodologie développée pour la mise en œuvre de ces deux types d'essais utilisés dans le plan expérimental de cette thèse.

C.4.2. Essais en conditions statiques (en batch)

C.4.2.1. Solutions utilisées

Les métaux lourds sélectionnés pour ce travail sont sous la forme de $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ et $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Ils ont été utilisés sous la forme de nitrate de métal car les ions nitrates n'ont aucune affinité pour les métaux lourds (Plassard *et al.*, 2000; Jang *et al.*, 2007). La solution a été préparée en dissolvant une quantité (en g) de produits chimiques dans de l'eau déionisée pour atteindre une concentration égale à 0,001 M.

C.4.2.2. Mode opératoire

Les études d'adsorption en batch sont mises en œuvre afin de déterminer la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat tout en faisant varier la quantité d'adsorbat (Aziz *et al.*, 2001; Tran *et al.*, 2002; Markiewicz-Patkowska *et al.*, 2005). Les essais en batch, illustrés à la Figure 26, ont été réalisés en équilibrant 5 g de sol tamisé à 2 mm dans 50 ml de solution métallique. Le ratio solide/liquide appliqué (1:10) est conforme à celui utilisé dans de nombreuses études antérieures (Selim *et al.*, 1992; Taylor *et al.*, 1995; Buchter *et al.*, 1996; Février, 2001) et aux recommandations de l'EPA (Yong *et al.*, 1992) dans le domaine des sols. Toutefois, d'autres auteurs préfèrent pourtant utiliser des ratios plus faibles (Allen *et al.*, 1995). Afin de ne pas changer les propriétés du sol, la force ionique des solutions a été systématiquement ajustée par l'ajout d'une solution de nitrate de sodium ($NaNO_3$) de concentration 0,01 M. Cette force ionique a été initialement calculée et ajustée à chaque série d'essais afin de minimiser les erreurs relatives à la rétention et/ou le relargage des métaux au contact avec le sol. Ceci a été mis en évidence par certains auteurs où il a été constaté que l'augmentation de la force ionique peut diminuer la rétention des cations métalliques dans les sols (Zhu et Alva, 1993; Serrano-Belles et Leharne, 1997; Hlavackova, 2005).

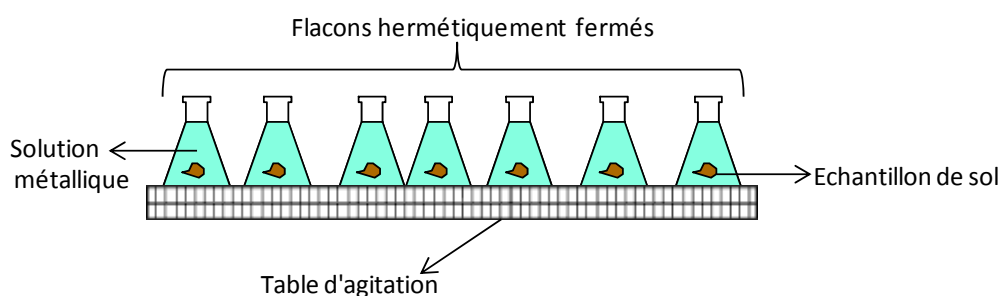


Figure 26 : Dispositif expérimental des essais en batch

C.4.2.3. Influence du pH

Des essais en batch ont été préalablement effectués sans et avec modification du pH de l'échantillon de sol, suivant la méthodologie décrite à la *Figure 27*. Pour ce faire, 5 g de sol sec tamisé à 2 mm ont été initialement mélangés à 40 ml de NaNO₃ (0,01 M) et les suspensions ont été ajustées aux pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 et pH du sol (8,26) à l'aide de HNO₃ et/ou NaOH à 0.1 M, puis agitées pendant 1 h. Après équilibre, le pH est mesuré et réajusté et le volume a été complété, si nécessaire, à la solution NaNO₃ pour avoir un volume total de 45 mL. Ensuite, 5 mL de solution métallique (Pb, Cu ou Cd) correspondant à une concentration équimolaire de 0,38 M, ont été ajoutés et les suspensions ont été agitées pendant 23 h. Notons que les essais effectués sans modification de pH sont réalisés suivant un temps de contact égal à 24 h suivant le même ratio 1/10. Après équilibre, les échantillons sont ensuite filtrés à 0,45 µm, acidifiés avec de l'acide nitrique pur (HNO₃ Normapur), mis dans des flacons de polyéthylène (50 ml) pour les analyses chimiques des métaux. De même, une spéciation théorique en phase aqueuse de chacun des métaux a été réalisée au moyen du code PHREEQC* ayant permis le choix des conditions expérimentales optimales pour cette étude.

**PHREEQC est un programme écrit en C par Parkhurst et Appelo (1999) et diffusé gratuitement par l'US geological survey (http://wwwbr.c.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/). Il possède une base de données géochimiques très enrichie permettant de simuler les réactions régissant le transfert des espèces chimiques dans les eaux naturelles et polluées. Le choix de PHREEQC dans ce travail, nous a permis non seulement pour pallier aux insuffisances de l'approche par « isotherme d'adsorption », mais aussi pour le couplage du transport et de la réactivité des ions métalliques en solution. Pour de plus amples détails sur PHREEQC, on peut également se référer à la section B.4 relative à son fonctionnement.*

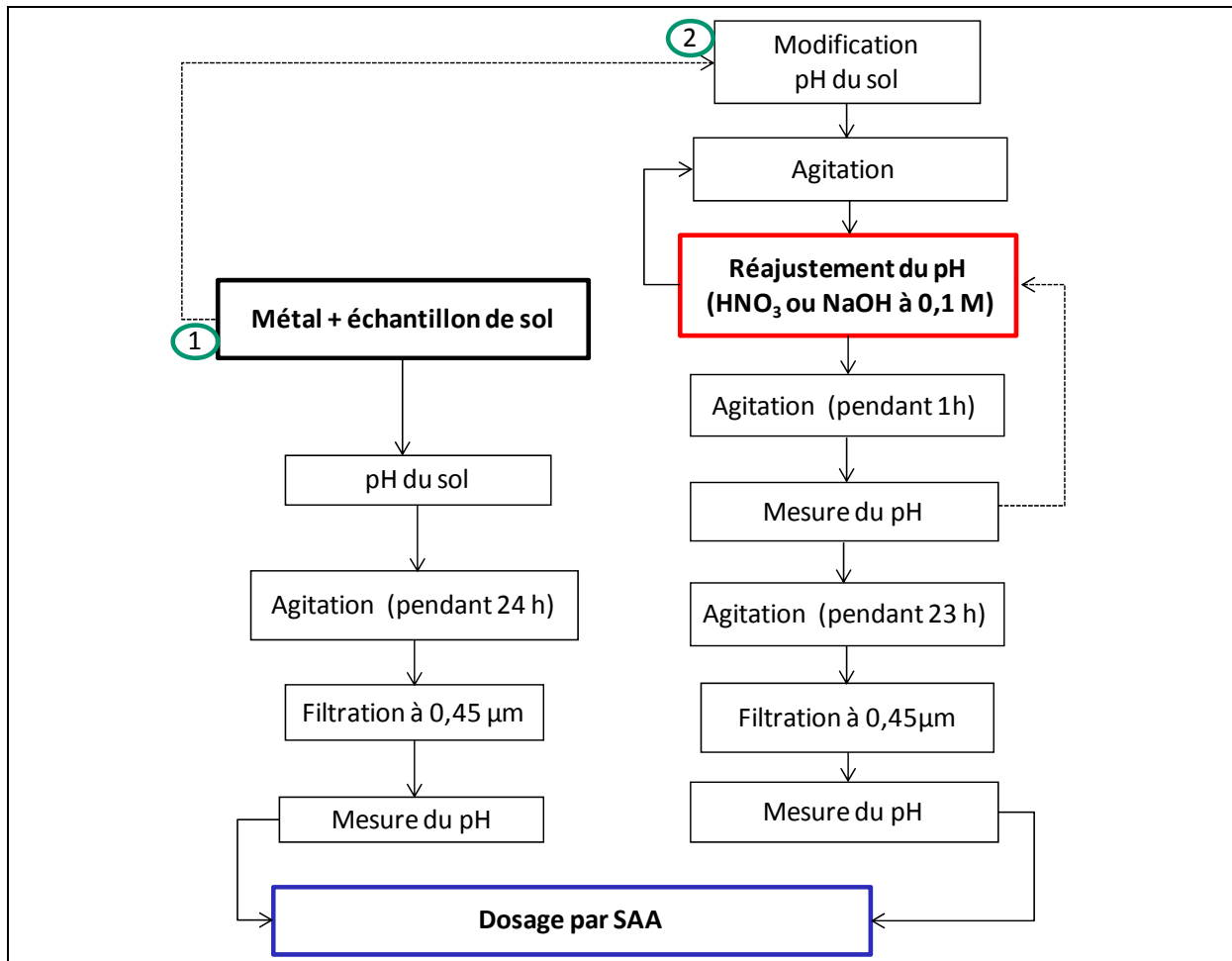


Figure 27 : Description méthodologique de la mise en œuvre des essais en conditions statiques : (1) au pH du sol ; (2) par modification de pH du sol.

C.4.2.4. Étude de cinétique d'adsorption

Les études d'adsorption métallique dépendent en grande partie des cinétiques de réaction et le temps de contact entre les ions et le sol (Plassard *et al.*, 2000). Pour cela, des études de cinétique ont été réalisées à la température de la salle d'essai et les échantillons ont été prélevés après des temps de contact de 1, 3, 8, 15, 30, 60, 120, 360, 720, 1440, 2880 et 4320 min. Les concentrations métalliques mises en équilibre avec le sol ont été 250, 80 et 123 mg/l respectivement pour le plomb, le cuivre et le cadmium. Des essais en système trimétallique ont été également effectués afin d'évaluer les interactions des métaux en terme de vitesses de réaction lorsqu'ils sont mélangés. Les suspensions ont été préparées et analysées dans les conditions décrites à la section C.4.2.2. Ces essais n'ont été réalisés qu'au pH \approx 6 afin d'avoir une solution stable et minimiser la précipitation des métaux sous la forme de carbonates ou d'hydroxydes, pouvant entraîner une incertitude dans l'interprétation des résultats. Le choix de ce pH a permis également de se rapprocher du pH moyen des eaux pluviales urbaines.

C.4.2.5. Étude d'isothermes en système monométallique

Des essais en système monométallique ont été mis en œuvre en faisant équilibrer une gamme de concentrations métalliques avec l'échantillon de sol pendant un temps d'agitation équivalent à 24 h. Ils ont été effectués à la fois au pH \approx 6 et au pH imposé par l'échantillon de sol (8,26). Une gamme de

concentrations métalliques* de 0 à 186 mg/l, de 0 à 57 mg/l et de 0 à 101 mg/l, respectivement pour le plomb, le cuivre et le cadmium a été introduite dans les batchs. La quantité de métal retenu dans le sol (q_e) est calculée à partir de l'Eq. 4.

**Il est à remarquer que ces fortes concentrations métalliques ne se rencontrent pas généralement dans les eaux pluviales urbaines. Elles ont été imposées dans cette recherche afin de travailler dans les conditions optimales tout en tenant compte de la diversité de sources émettrices de métaux à Port-au-Prince, telles que les eaux industrielles de peintures artisanales, le rejet d'huiles de moteur usagées et l'application de produits chimiques dans l'agriculture, etc. Ces derniers risquent au même titre que les eaux pluviales de contribuer à la contamination des eaux de surface et/ou des souterraines de Port-au-Prince.*

C.4.2.6. Étude d'isothermes en système multimétallique

Des expériences en système multimétallique ont été également effectuées par une combinaison de solutions bimétallique et trimétallique : ($Pb^{2+}-Cu^{2+}$), ($Pb^{2+}-Cd^{2+}$), ($Cu^{2+}-Cd^{2+}$) et ($Pb^{2+}-Cu^{2+}-Cd^{2+}$). Ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celles en système monométallique en termes de volume, de masse d'échantillon de sol, de gamme de concentrations, de pH et de temps d'agitation (Cf. C.4.2.5).

C.4.2.7. Modélisation des essais en batch

La modélisation des résultats expérimentaux de cinétiques a été réalisée au moyen des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, couramment utilisés dans la littérature (Cf. Eq. 5 et 7). Les résultats expérimentaux obtenus à partir des essais en système monométallique ont été modélisés au moyen des modèles classiques, tels les modèles de Langmuir simple (Cf. Eq. 12) et de Freundlich simple (Cf. Eq. 14.). Ceux obtenus à partir des essais en système bimétallique et trimétallique ont été modélisés respectivement au moyen du modèle de Jain et Snoeyink (Cf. Eq. 17 et 18) et du modèle de Langmuir Étendu (Cf. Eq. 15). Le code PHREEQC a également été utilisé pour la modélisation des équilibres « métal – sol » en batch à la fois au $pH \approx 6$ et au pH du sol (8,26). Cette modélisation a permis l'identification des phases minérales contribuant à la rétention des métaux dans le sol.

C.4.3. Essais en conditions dynamiques (en colonne)

Les colonnes de laboratoire sont un des outils couramment utilisé dans l'étude du transfert des solutés dans les milieux poreux (Gaudet *et al.*, 1977; Lassabatère, 2002). Elles sont assimilées à un réacteur ouvert, fonctionnant suivant une approche dite « *dynamique des systèmes* », dans lequel on fait percoler des solutions en entrée et récupérer l'éluat à la sortie. Dans le cadre de cette étude, des dispositifs expérimentaux ont été mis en place tant en Haïti qu'en France. Cependant, compte tenu des conditions expérimentales dans le contexte haïtien, la majorité des essais ont été effectués en France. Toutefois, nous présentons en l'annexe 1 les conditions opératoires des essais en colonne effectués en Haïti et quelques résultats qui y en ont découlé. Les essais réalisés au L.S.E ont été effectués en triplicat et ont permis d'obtenir des résultats exploitables et dont le mode opératoire de leur mise en œuvre est décrit dans les sections suivantes.

C.4.3.1. Description et remplissage des colonnes

Des colonnes de petites dimensions ont été utilisées afin de limiter la consommation d'énergie et d'eau. Elles ont été fabriquées en polycarbonate ayant comme diamètre 4,5 cm et de hauteur 20 cm (Cf. Figure 28). Le fond étant constitué d'un disque cylindrique fixe en polycarbonate et un orifice relié à un tube en verre de diamètre intérieur de 0,42 mm et extérieur de 8 cm. Les colonnes ont été montées en triplicat et la surface est estimée à 15,9 cm² chacune. Des billes de verre de 2 mm de diamètre sont placées en bas et en haut des colonnes pour assurer une bonne répartition de la solution à l'entrée et à la sortie. Un filtre de 0,45 µm et des grilles en PVC entourant les billes de verre permettent de limiter le lessivage des particules fines du sol. Des bouchons en caoutchouc, reliés aux tubes en verre, sont utilisés permettant la fermeture en fin de remplissage. La hauteur de sol dans chacune des colonnes est estimée à 16 cm.

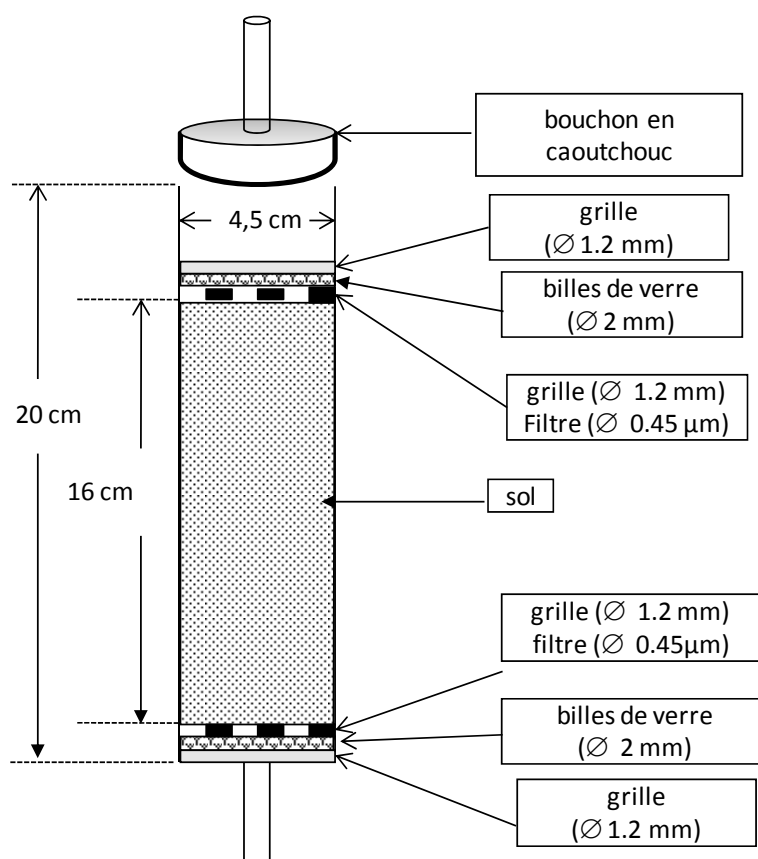


Figure 28 : Montage expérimental des essais en colonne

Le remplissage de la colonne se fait en couches minces successives. Une petite quantité de sol, mélangée manuellement à l'avance, est introduite et tassée et le processus est ensuite répété. Toutes les colonnes sont préparées de manière identique, car la reproductibilité des résultats dépend du mode opératoire de leur mise en place. La masse volumique sèche du sol représentant la masse de sol sec sur le volume total de la colonne est en moyenne $1,62 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$. A titre indicatif, la masse volumique est en général de l'ordre de $1,4$ à $1,7 \text{ g/cm}^3$ pour les sols sableux et de 1 à $1,5 \text{ g/cm}^3$ pour les sols argileux.

C.4.3.2. Solutions utilisées

Une **solution neutre** à base de NaNO_3 (0,01 M), celle utilisée pour les essais en batch, a été préparée pour : (i) humidifier le sol avant sa mise en place dans les colonnes ; (ii) saturer les colonnes ; et (iii)

pousser le créneau de solution. A titre indicatif, que les solutions "neutres" fréquemment utilisées pour les études en colonne sont des solutions salines, type CaCl₂, CaNO₃, etc. Toutefois, des études ont montré que l'ion Ca²⁺ peut développer des affinités avec certains métaux tels que le cadmium dans le domaine des sols (Cowan *et al.* 1991). Dans le cadre de notre étude, le nitrate de sodium a été choisi comme solution neutre car il existe une faible interférence des ions NO₃⁻ et Na⁺ avec le sol et les métaux. L'ion NO₃⁻ a une faible capacité complexante avec les métaux (Wang, 1997) et l'ion Na⁺ semble moins réactif avec d'autres cations vis-à-vis des mécanismes d'échange (Yong *et al.*, 1992). D Le chlorure de sodium (NaCl) à 0,01 M a été utilisé comme **traceur** afin d'étudier le comportement hydrodynamique du sol.

Une **solution trimétallique** (Pb+Cu+Cd) a été utilisée à concentration équimolaire (0,001 M) avec du NaNO₃ (0,01 M) comme électrolyte. La quantité de NaNO₃ a été basée sur le calcul préalable de la force ionique (*I*) du mélange (métaux+NaNO₃). La concentration en NaNO₃ à introduire correspondait à 7x10⁻³ M ayant été calculée selon l'expression mathématique :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (\text{Éq. 54})$$

Avec C_i : la concentration de l'espèce *i* en mol/l

Z_i : la charge ionique de l'espèce *i*

Une distribution théorique des espèces chimiques dans la solution trimétallique (Pb+Cu+Cd) à l'aide du code PHREEQC a été également effectuée. Les résultats obtenus avec PHREEQC ont permis de d'identifier les principales espèces présentes en solution (Cf. *Tableau 24*). Toutefois, contrairement aux essais en batch, tous les essais en colonne ont été réalisés au pH du sol afin de se rapprocher des conditions réelles du site d'étude.

Tableau 24 : Distribution des espèces chimiques dans la solution trimétallique utilisée pour les essais en colonne au moyen du code PHREEQC-version 2.16.

Forme chimique	[C ₀] (mmol/L)	Espèces chimiques	[Espèces chimiques] (mmol/l)	pH
Pb(NO ₃) ₂	1	Pb+2	0,9734	5,31
		PbNO ₃ +	0,0224	
		PbOH+	0,0032	
		PbHCO ₃ +	0,0006	
Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1	Cd+2	0,9999	5,65
		CdHCO ₃ +	0,0057	
		CdOH+	0,0000311	
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	1	Cu+2	0,9574	4,40
		CuOH+	0,0001994	

C.4.3.3. Saturation des colonnes

La saturation des colonnes a été effectuée par palier à l'aide d'une bouteille de Mariotte permettant de favoriser la redistribution du liquide par diffusion et par capillarité. Cette technique expérimentale

permet d'éliminer le maximum d'air à l'intérieur des colonnes. La solution neutre (NaNO_3) a été utilisée pour la saturation des colonnes afin d'assurer l'équilibre ionique du sol et empêcher la défloculation des particules colloïdes. Le temps de saturation a été de 24 h, temps maximal pour que toutes phases poreuses soient gorgées d'eau. La totalité du volume d'eau (V_0) a été mesurée par pesée des colonnes avant et après percolation. Ce volume (V_0) correspond au volume d'eau initialement présent dans le sol lors de son humectation, au volume d'eau apportée par la bouteille de Mariotte et au volume d'eau dans les billes de verres appelé couramment «*volume mort (V_m)*». Celui-ci a été également déterminé par pesée et correspond à $2,50 \text{ cm}^3 \pm 0,10 \text{ cm}^3$. Le *Tableau 25* résume les conditions opérations définies selon le mode de remplissage et saturation des colonnes.

Tableau 25: Conditions opératoires définies selon le mode de remplissage et saturation des colonnes

Paramètres	Col N°1	Col N°2	Col N°3	Moyenne
Hauteur de sol (cm)	16,00	16,00	16,00	16,00 \pm 0,00
Ms (g)	412,54	410,54	412,41	411,83 \pm 1,12
Masse volumique (g/cm^3)	1,62	1,61	1,62	1,62 \pm 0,004
Porosité (%)	38,82	39,12	39,12	39,02 \pm 0,17
Teneur en eau θ (%)	46,80	47,03	47,15	46,99 \pm 0,002
Volume des vides (cm^3)	98,79	99,55	98,84	99,06 \pm 0,42
Volume mort (cm^3)	2,60	2,50	2,40	2,50 \pm 0,10
V_0 total (cm^3)	121,66	122,16	122,39	122,07 \pm 0,57

C.4.3.4. Injections des solutions

Comme nous l'avons souligné précédemment, la méthode d'injection consiste à faire circuler en entrée des colonnes un signal et mesurer en sortie la réponse du signal injecté. L'injection peut se faire soit en «*échelon*» ou en «*créneau*» (Cf. *Figure 29*). Une injection par «*échelon*» consiste à remplacer, à l'entrée de la colonne, la solution de saturation par un soluté. L'évolution de la concentration du soluté en fonction du temps est représentée par une courbe dite «*courbe d'éluion*». La déformation du signal en sortie par rapport au signal d'entrée permet d'identifier les phénomènes impliqués dans le transport ou la rétention du soluté dans la colonne.

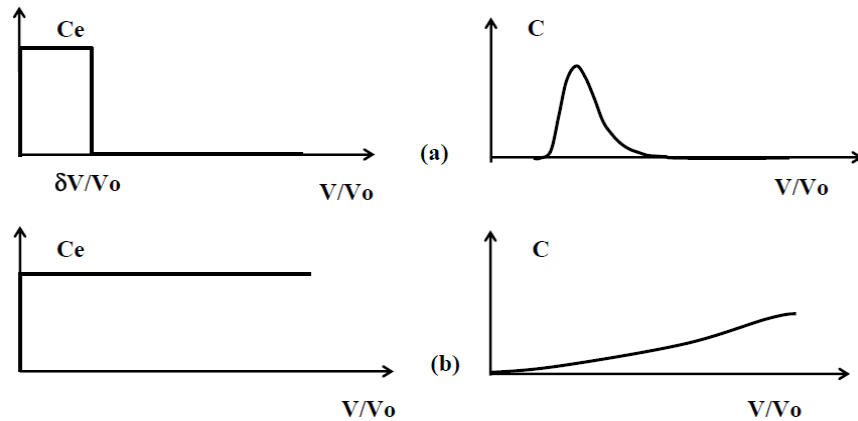


Figure 29 : Types d'injections (C_e) et d'élutions (C) : injection de type créneau (a), injection de type échelon (b) (Lassabatère, 2002).

L'injection des solutions dans les colonnes a été réalisée au moyen d'une pompe péristaltique (ISMATEC, IPC-8) qui a permis d'imposer un débit constant en entrée des colonnes (Cf. Figure 30). Un système de vanne à trois (3) voies, permettant de passer d'une solution à l'autre, est placé au bas de la colonne sans interruption de débit. Le processus d'injection se fait de bas en haut afin de faciliter la sortie de l'air et de maintenir la saturation des colonnes. La solution traçante a été injectée en créneau et celle de la solution trimétallique en échelon. A chaque début d'injection, un volume tampon de 250 cm^3 de solution neutre (NaNO_3), équivalant approximativement à $2,05 V_0$, est injecté afin de permettre la stabilisation de l'écoulement dans les colonnes. Cet écoulement a été suivi par la linéarité entre le volume élué V , le temps t et la constante du volume d'eau V_0 .

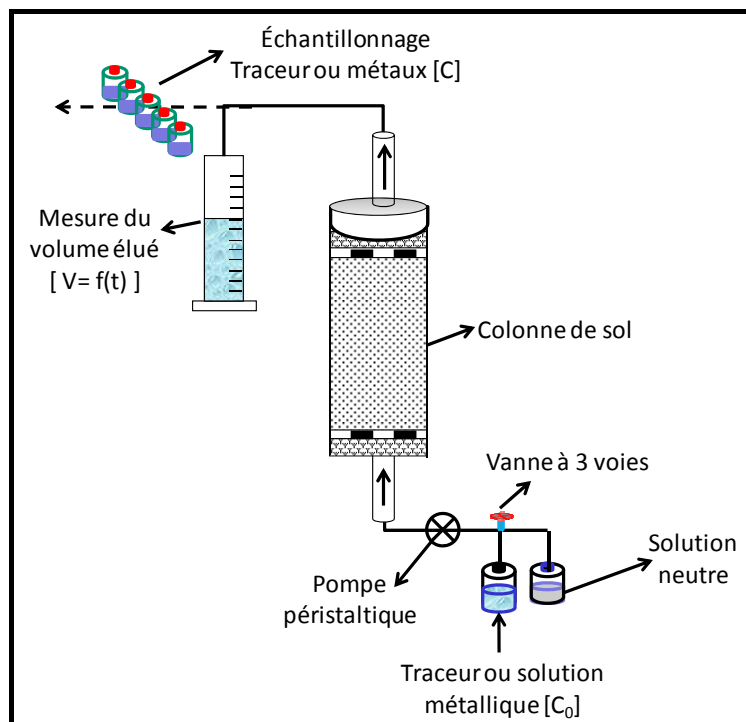


Figure 30 : Dispositif expérimental d'injection des solutions

C.4.3.4.1. Caractérisation de l'hydrodynamique du milieu par des essais de traçage

La caractérisation hydrodynamique d'un sol à l'aide d'un traceur constitue une première étape indispensable avant toute étude de transfert d'un composé (Crosnier, 1999). Le traçage consiste à

injecter une substance conservative connue ayant un minimum d'interactions avec le sol et de quantifier son flux à la sortie de la colonne. De ce fait, environ 150 cm³ de NaCl, équivalent à 1,23 V₀, ont été injectés dans les colonnes après avoir fait percoler un volume de 250 cm³ de NaNO₃ afin de maintenir de l'écoulement. Ensuite, environ 2000 cm³ (16,38 V₀) de solution neutre, sans interruption de débit, ont été injectés pour pousser le traceur. Les échantillons ont été prélevés instantanément après chaque volume de 50 cm³ (0,41 V₀) élués à l'aide d'une fiole jaugée de capacité 25 cm³ (soit 0,20 V₀). Le suivi des concentrations des chlorures a été effectué par deux méthodes analytiques, incluant: (i) les mesures de conductivité électrique des solutions en sortie des colonnes, et (ii) leurs analyses chimiques par chromatographie ionique au Dionex. La deuxième méthode a permis le calcul des paramètres d'analyse de la courbe d'éluion des chlorures (Cl⁻) dans les colonnes, comme il a été décrit à la section C.4.3.4.1.1.

C.4.3.4.1.1. Outils d'analyse de la courbe d'éluion des chlorures

Une fois l'injection du traceur effectuée, les paramètres caractéristiques de son transfert dans les colonnes peuvent être obtenus par l'analyse de sa courbe d'éluion. L'estimation de ces paramètres est souvent basée sur la méthode des moments incluant le moment d'ordre 0 et le moment d'ordre 1, permettant respectivement de définir deux paramètres globaux essentiels : le bilan de masse (BM) et le facteur de Retard (R) (Schweich et Sardin, 1986).

C.4.3.4.1.1.1. Moment d'ordre zéro – Bilan de masse

Le moment d'ordre zéro exprime la variation de la concentration relative en fonction du temps, c'est-à-dire $[Cl^-]/[Cl^-]_0 = f(t)$. Ce moment représente l'aire sous la courbe d'éluion et permet de calculer la masse de soluté récupérée en sortie de colonne :

$$\mu_0 = \int_0^{+\infty} \frac{[Cl^-]}{[Cl^-]_0}(t) \cdot dt \quad (\text{Éq. 55})$$

Le bilan de masse (BM) correspond alors au ratio entre la masse injectée en entrée et celle récupérée en sortie de la colonne (μ_0) et le temps d'injection de la solution traçante (δt), défini par :

$$BM = \frac{1}{[Cl^-]_0 \cdot \delta t \cdot Q} \cdot \int_0^{+\infty} [Cl^-](t) \cdot Q \cdot dt = \frac{\mu_0}{\delta t} \quad (\text{Éq. 56})$$

Avec Q : débit d'injection du soluté (cm³/min)

Notons que le BM, évalué grâce au moment d'ordre 0, permet de vérifier si le soluté est non réactif (BM = 1), c'est-à-dire tout le soluté injecté en entrée de la colonne est restitué en sortie. Un bilan de masse inférieur à 1 implique une rétention du soluté dans la colonne. De même, quand BM est supérieur à 100 % cela indique un relargage du soluté (Sardin *et al.*, 1991).

C.4.3.4.1.1.2. Moment d'ordre 1 – Facteur de retard

Le moment d'ordre 1 s'applique dans le cas où le bilan de masse de soluté étudié est égal à 1 (Leij et Dane, 1992; Das et Kluitenberg, 1996). Dans ce cas, on peut évaluer le retard qu'a subi le soluté au cours de son transfert par rapport au transfert d'une molécule d'eau (ou d'une espèce non réactive). Ce facteur de retard (R) correspond alors au ratio entre le temps de séjour moyen, $t_{s \text{ soluté}}$ correspondant au temps mis par le soluté pour traverser la colonne, et le temps de séjour d'une molécule d'eau (ou d'un traceur non réactif), $t_{s \text{ eau}}$:

$$R = \frac{t_{s \text{ soluté}}}{t_{s \text{ eau}}} = \frac{\left(\frac{\mu_1}{\mu_0} - \frac{\delta t}{2} \right)}{\frac{L \cdot \theta}{q}} \quad \text{avec} \quad \mu_1 = \int_0^{+\infty} \frac{[Cl^-]}{[Cl^-]_0}(t) \cdot t \cdot dt \quad (\text{Éq. 57})$$

Où L : longueur de la colonne de sol (cm)
 θ : Teneur en eau dans la colonne (%)
 q : vitesse de Darcy (cm/min)

Le facteur de retard doit être proche de 1 pour un soluté non réactif tandis que pour les solutés réactifs, les facteurs de retard sont fréquemment supérieurs à 1 (Lassabatère, 2002). De même, pour certains solutés anioniques, ce facteur peut être légèrement inférieur à 1 en raison d'un phénomène d'exclusion anionique causée par la charge négative des particules argileuses (Hebrard-Labit, 1998).

Dans le cas où $BM < 1$, on peut également définir un temps de séjour moyen (t_{50}) correspondant au temps au bout duquel 50 % de la quantité totale du soluté est récupérée en sortie de la colonne :

$$t_{50} = \frac{\mu_1}{\mu_0} - \frac{\delta t}{2} (1 - BM) \quad (\text{Éq. 58})$$

Tous les codes de calcul des outils d'analyse de la courbe d'élution des chlorures ont été développés sur l'interface Mathcad 2000 professionnel (Cf. Annexe 2)

C.4.3.4.2. Injection des métaux dans la colonne de sol

Après l'injection du traceur, la solution trimétallique initialement préparée, a été injectée dans les colonnes en échelon. Ce dernier été réalisé par des injections successives d'un volume de 250 cm³ (2,05 V₀) de solution neutre pour atteindre le régime permanent et de 680 cm³ (soit 5,57 V₀) de la solution trimétallique. Les échantillons ont été prélevés à chaque 50 cm³ élués et le volume unitaire des échantillons a été 20 cm³ (0,16 V₀). Les solutions ont été filtrés à 0,45 μm, acidifiés avec de l'acide nitrique pur (HNO₃ Normapur) et analysés par spectrophotométrie adsorption atomique à la flamme. De même, le code de calcul, utilisé pour l'analyse de la courbe d'élution des métaux à l'aide de Mathcad 2000 professionnel, est présenté à l'annexe 2.

C.4.3.4.2.2. Profils de rétention des métaux lourds dans de sol

En fin de percolation, les colonnes de sol sont découpées en huit (8) fractions de 2 cm afin d'évaluer les profils de rétention des métaux. L'humidité massique H (%) des échantillons a été mesurée par différence entre le poids de l'échantillon humide (m) et son poids après séchage à l'étuve à 35°C pendant 48 heures :

$$H = \left(\frac{m - m_s}{m} \right) \cdot 100 \quad (\text{Éq. 59})$$

Après séchage à l'étuve, chaque échantillon a été réhomogénéisé et conservé pour la détermination de la quantité de métaux retenue sur la fraction solide suivant la méthode de minéralisation. Celle-ci consiste à mettre en contact l'échantillon de sol préalablement séché avec l'eau régale (HNO₃ et HCl). Les surnageants sont ensuite mis au four à micro-ondes en fonction de plusieurs paliers de température et temps. Enfin, on mesure, sur les échantillons minéralisés, les teneurs totales en métaux lourds par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Tableau 26 : Récapitulatif des conditions opératoires des essais en batch et en colonne

Conditions opératoires des essais en batch			Équations utilisées pour la modélisation des résultats expérimentaux (en batch)			
Études	systèmes	Gammes de concentration	Quantité de métal retenu dans le sol	Modélisation des cinétiques	Modélisation - systèmes monométalliques	Modélisation - systèmes multimétalliques
Cinétiques : 72 h Temps : 1, 3, 8, 15, 30, 60, 120, 360, 720, 1440, 2880, 4320 min	Pb (seul)	[Pb ²⁺] = 250 mg/l	$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_f t$ Pseudo-premier ordre	$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$ Langmuir simple	$q_1 = \frac{(q_{m1} - q_{m2}) b_1 C_1 + q_{m2} b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2}$ $q_2 = \frac{q_{m2} b_2 C_2}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2}$ Jain et Snoeyink (bimétal)
	Cu (seul)	[Cu ²⁺] = 80 mg/l				
	Cd (seul)	[Cd ²⁺] = 123 mg/l				
	Pb+Cu+Cd (mélange)	[Pb ²⁺] = 250 mg/l [Cu ²⁺] = 80 mg/l [Cd ²⁺] = 123 mg/l				
Monométalliques Temps : 24 h	Pb (seul)	Pb ²⁺] = 0 – 186 mg/l				
	Cu (seul)	[Cu ²⁺] = 0 – 57 mg/l				
	Cd (seul)	[Cd ²⁺] = 0- 101 mg/l				
Bimétalliques Temps 24 h	Pb+Cu	Pb ²⁺] = 0 – 186 mg/l		$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$ Pseudo-second ordre	$q_e = k_f C_e^n$ Freundlich	$q_{e,i} = q_{m,i}^0 \left[\frac{b_i^0 C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j^0 C_{e,j}} \right]$ Langmuir Etendu (Trimétal)
	Pb+Cd	[Cu ²⁺] = 0 – 57 mg/l				
	Cu+Cd	[Cd ²⁺] = 0- 101 mg/l				
Trimétalliques Temps : 24 h	Pb+Cu+Cd	Pb ²⁺] = 0 – 186 mg/l [Cu ²⁺] = 0 – 57 mg/l [Cd ²⁺] = 0- 101 mg/l				
					Spéciation (Code PHREEQC 2.16)	Modélisation par échange d'ions (Code PHREEQC 2.16)

Conditions opératoires des essais en colonne				
Paramètres	Col N°1	Col N°2	Col N°3	Moyenne
Hauteur de sol (cm)	16,00	16,00	16,00	16,00 ± 0,00
Ms (g)	412,54	410,54	412,41	411,83 ± 1,12
Densité sèche (g/cm³)	1,62	1,61	1,62	1,62 ± 0,00
Porosité (%)	38,82	39,12	39,12	39,02 ± 0,17
Teneur en eau (%)	46,80	47,03	47,15	46,99 ± 0,002
Volume des vides (cm³)	98,79	99,55	98,84	99,06 ± 0,42
Volume mort (cm³)	2,60	2,50	2,40	2,50 ± 0,10
V ₀ total (cm³)	121,66	122,16	122,39	122,07 ± 0,57

Injection des solutions dans la colonne				
Solutions	Type d'injection	NaNO ₃ (cm³) début	Volume injecté (cm³)	NaNO ₃ (cm³) fin
Traceur (NaCl)	Créneau	250 (2,05 V ₀)	150 (1,23 V ₀)	2000 (16,38 V ₀)
Métaux (Pb+Cu+Cd)	échelon	250 (2,05V ₀)	680 (5,57 V ₀)	-

C.5. Conclusion

L'objectif de cette section a été de décrire la méthodologie appliquée dans cette thèse pour l'étude du transfert des métaux lourds dans les formations alluvionnaires de la PCS. Deux dispositifs expérimentaux ont été présentés : (i) les essais en batch qui ont pour but de travailler en milieu dispersés et en absence de l'écoulement ; et (ii) les essais en colonne qui ont permis, en plus des essais en batch, de se rapprocher des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du site naturel. La description, le mode opératoire et les solutions utilisées pour ces deux types de dispositifs ont été présentés. Le *Tableau 26* donne un récapitulatif des conditions opératoires pour les essais en batch et en colonne. Toutefois, rappelons que la gamme de concentration métallique utilisée dans cette étude ne représente pas majoritairement les concentrations mesurées dans les EPU. Cependant, cette gamme a été testée afin de prendre en compte de nombreux scénarios relatifs aux sources émettrices de métaux lourds à Port-au-Prince, telles que les rejets d'eaux industrielles, d'huiles de moteur usagées, les lixiviats d'ordures ménagères, etc. Les résultats obtenus en rapport avec cette section et les discussions autour de ces résultats seront développées aux *Parties D et E*.

PARTIE D : Etude des équilibres du plomb, du cuivre et du cadmium avec le sol en batch

Partie D : Etude des équilibres du plomb, du cuivre et du cadmium avec le sol en batch

L'étude des équilibres «métal – sol» par des expériences en batch permet de s'affranchir de la composante hydrodynamique, pour se concentrer sur les interactions physico-chimiques. Rappelons que cette méthode, couramment appliquée dans les études de sorption, a pour but d'évaluer la capacité du sol à retenir les ions métalliques dans des conditions spécifiquement contrôlées. Ainsi, cette partie aborde les principaux résultats relatifs aux équilibres « métal – sol » ayant été réalisés par une étude en conditions statiques à variation de pH (2– 8,26), au pH \approx 6 et pH du sol (8,26). Elle s'intéresse également aux résultats d'une modélisation géochimique obtenus à l'aide du code PHREEQC pour chacune des conditions expérimentales testées dans ce travail.

D.1. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude de sorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise à la fois le milieu pédologique et les eaux urbaines qui s'y infiltrent. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à la sorption, l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable. Pour mieux définir des conditions opératoires, telles que le choix de la gamme de concentrations métalliques, l'étude de l'effet du pH (2 – 8,26) sur la sorption individuelle des trois métaux a été effectuée par la mise en contact de l'échantillon de sol avec une concentration métallique équimolaire de 0,38 mmol/L. Les résultats obtenus sont reportés sur la *Figure 31* exprimant la quantité de métal fixée sur le sol (q_e) en fonction du pH.

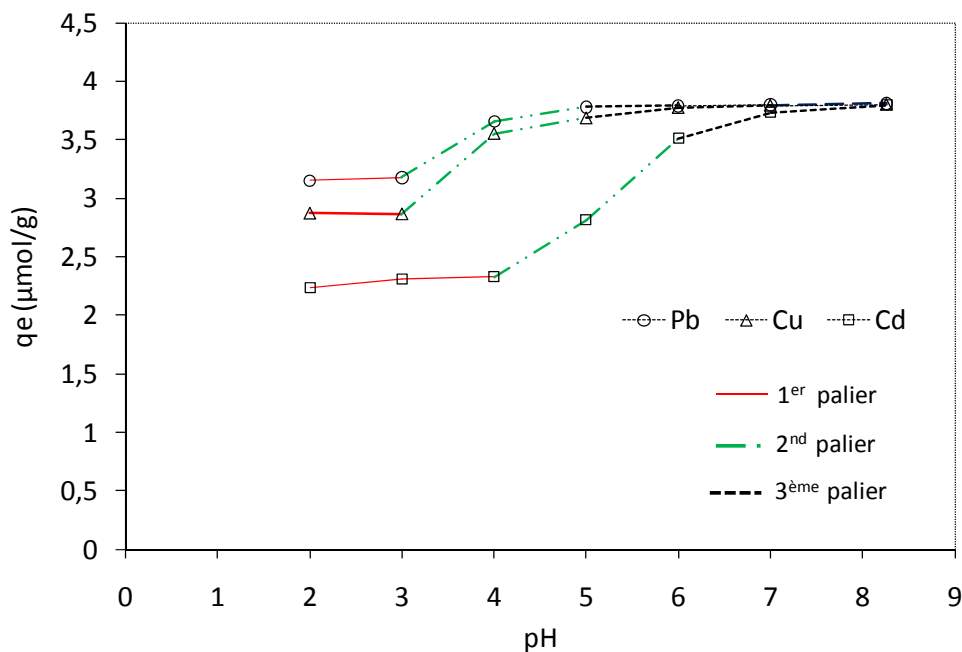


Figure 31 : Équilibres de sorption du Pb, du Cu et du Cd en fonction du pH (2 – 8,26)
 $[Pb^{2+}]_{initial} = [Cu^{2+}]_{initial} = [Cd^{2+}]_{initial} = 0,38 \text{ mmol/L}$

Les courbes illustrées à la *Figure 31* font ressortir l'importance du pH sur la rétention des ions métalliques dans le sol. Étant donné la compétition entre les ions H^+ et les ions métalliques, la proportion de métal fixé sur le sol croît rapidement en fonction de l'augmentation du pH. Toutefois, la quantité de métaux fixée est stationnaire entre pH 2 et 3 pour le plomb et le cuivre et entre pH 2 et 4 pour le cadmium. Au-delà de ces valeurs de pH, la rétention augmente brusquement jusqu'à une

valeur où l'on considère que la sorption est totale. D'une manière plus détaillée, cette rétention peut être interprétée suivant trois paliers distincts :

- ✓ Le premier palier, se situant entre les pH 2 et 4, est caractérisé par un plateau où l'on considère que les sites actifs sont moins sollicités pour favoriser une sorption importante des ions métalliques sur le sol. Au niveau de cette phase, on note une réactivité plus ou moins lente du cadmium témoignant son affinité pour le sol. Entre les pH 2 et 3, la stabilité de la sorption à la fois du plomb et du cuivre a été atteinte tandis que celle du cadmium est obtenue jusqu'au pH 4.
- ✓ Entre le pH 4 et 6, on remarque une augmentation de la sorption des métaux qui semble indiquer l'existence de sites d'échanges et de sorption favorisant ainsi une plus grande fixation des ions métalliques sur le sol.
- ✓ Le dernier palier, compris entre les pH 6 et 8,26, est caractérisé par un plateau où la quantité de métal fixée accroît jusqu'à une valeur pour laquelle pratiquement tous les métaux présents initialement en solution sont adsorbés ou précipités sous d'autres formes chimiques.

En conclusion, les résultats montrent que la rétention des métaux est fortement dépendante des conditions acido-basiques du milieu. Comme nous l'avons remarqué, à des valeurs de pH > 6, les métaux peuvent être sous d'autres formes chimiques. Des études similaires ont montré que le Cu (II) (Nuhoglu et Oguz, 2003) et le Pb(II) (Jain et Ram, 1997) peuvent être adsorbés jusqu'au pH(≈6) tandis que l'adsorption du Cd(II) pourrait être réalisée jusqu'au pH 10 (Mathialagan et Viraraghavan, 2002). Au-delà de ces valeurs de pH des composés complexes, tels que : $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$, et $Pb(OH)_4^{2-}$ (Taty-Costodes *et al.*, 2003) pour le plomb; $Cu(OH)^+$ et $Cu_2(OH)_2^{2+}$ (Bosso et Enzweiler, 2002) pour le cuivre et $Cd(OH)^+$ et $Cd(OH)_2$ (Lai *et al.*, 2002) pour le cadmium, sont dominants en solution.

D.2. Étude des équilibres « métal – sol » à pH≈ 6

L'étude des équilibres « métal – sol » au pH≈6 a été effectuée par la mise en contact d'une solution métallique avec une quantité de sol sec conformément au plan expérimental décrit à la *section C.4.2*. Afin de déterminer les conditions optimales, en particulier le temps de contact, permettant d'atteindre les équilibres entre les métaux et le sol, des cinétiques d'adsorption ont été préalablement réalisées à des concentrations métalliques équimolaires. Ainsi, cette section est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux et discussions autour de ces équilibres.

D.2.1. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} ont été étudiées séparément en systèmes monométalliques et trimétalliques. Les résultats expérimentaux sont représentés par des courbes reliant la quantité de métal retenu dans l'échantillon de sol (q_t) en fonction du temps de contact (t).

D.2.1.1. Cinétiques en systèmes monométalliques

La *Figure 32* présente l'évolution de la quantité de plomb, de cuivre et de cadmium retenue dans le sol en fonction du temps de contact. Les résultats expérimentaux montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre varie en fonction de l'ion métallique en solution. Il a été observé que la vitesse de réaction du plomb est beaucoup plus rapide que celles du cuivre et du cadmium. Ainsi, l'équilibre est atteint à environ 180 min (3h) à la fois pour le plomb et le cuivre tandis que la vitesse

de réaction du cadmium continue même au-delà de 180 min jusqu'à atteindre un plateau à environ 1440 min (24h).

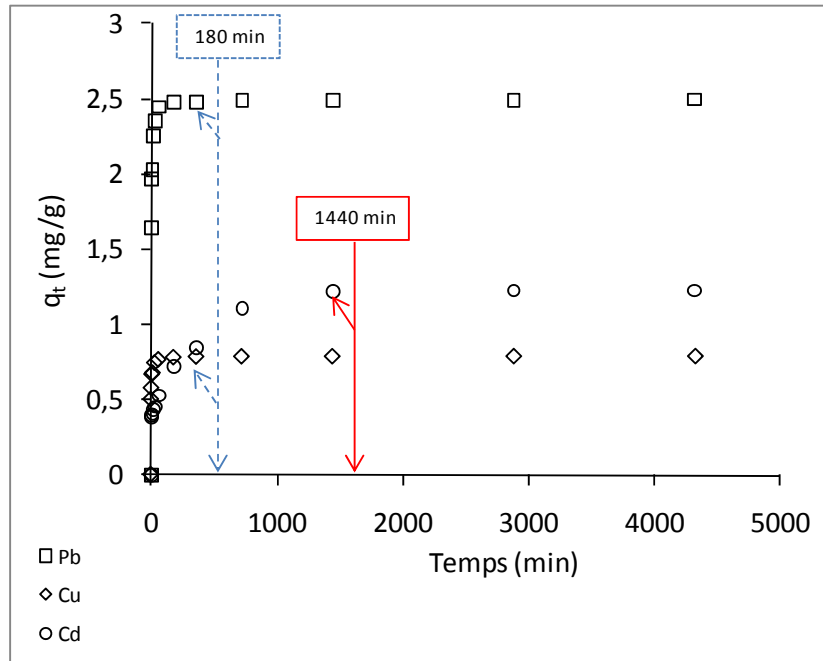


Figure 32 : courbes de cinétique d'adsorption du Pb, du Cu et du Cd en systèmes monométalliques au $pH \approx 6$.

D.2.1.2. Cinétiques en systèmes trimétalliques

La même tendance sur les courbes de cinétique en mélange monométallique a été observée en mélange trimétallique. Les résultats expérimentaux ont indiqué que les équilibres d'adsorption maximale du plomb sont atteints à environ 2880 min (48h) contre 4320 min (72h) pour la cuivre et même supérieurs à 4320 min (72 h) pour le cadmium. Ce qui relève d'une cinétique plutôt lente, comparée à celle obtenue en système monométallique, ayant lieu en deux phases (Cf. Figure 33) :

- ✓ une première phase plus ou moins lente observée durant les 12 premières heures (720 min) correspondant à une rétention rapide du métal dans la matrice solide. La quantité de métaux adsorbés durant cette première phase est relativement faible.
- ✓ une seconde phase plus lente, situant entre 12h (720 min) à 72h (4320 min), correspondant également à l'adsorption progressive du métal sur le sol mais probablement aussi à la formation de phases minérales ou d'hydroxydes métalliques, à la diffusion du métal à l'intérieur du solide et à une co-précipitation de surface.

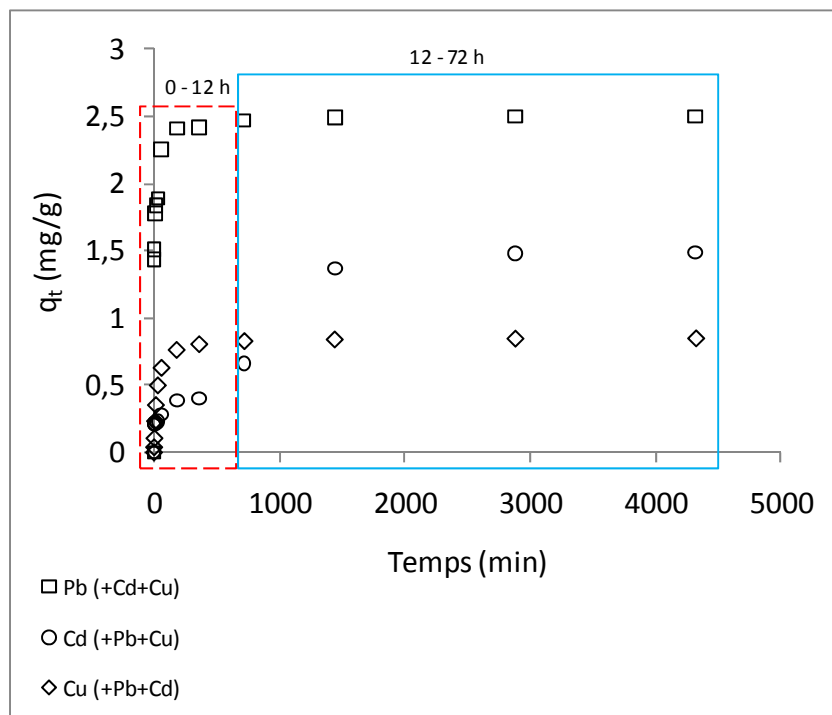


Figure 33 : Courbes de cinétiques d'adsorption du Pb, du Cu et du Cd en systèmes trimétalliques au $pH \approx 6$.

Les mécanismes de sorption responsables de cette réaction lente observée en système trimétallique sont toutefois méconnus (Glover *et al.*, 2002), bien qu'ils puissent être attribués à la diffusion, à la précipitation et/ou aux réactions d'adsorption sur des sites ayant une énergie d'activation plus élevée que les sites d'adsorption rapide (Strawn et Sparks, 2000).

D.2.2. Équilibres d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} au $pH \approx 6$

Des équilibres d'adsorption au $pH \approx 6$ ont été réalisés à la fois en systèmes monométalliques et multimétalliques (Cf. *Tableau 26*). Ces essais ont permis d'étudier le comportement des ions métalliques lorsqu'ils se trouvent seul ou à plusieurs dans le sol. La mise en contact des métaux dissous avec l'échantillon de sol permet d'obtenir une concentration après l'équilibre (C_e) et d'estimer la quantité de métaux retenue (q_e) dans la matrice solide. Les résultats obtenus de ces équilibres sont illustrés par des courbes reliant la quantité de métal retenue dans le sol en fonction de la concentration à l'équilibre.

D.2.2.1. Effet de l'espèce chimique en systèmes monométalliques

Les résultats de l'adsorption des ions métalliques sur le sol, obtenus à partir des équilibres en système monométallique, sont présentés à la *Figure 34*. Cette dernière montre que la quantité de métal retenu dans le sol augmente en fonction des concentrations à l'équilibre. L'allure des courbes indique une meilleure sorption du plomb par rapport au cuivre et cadmium.

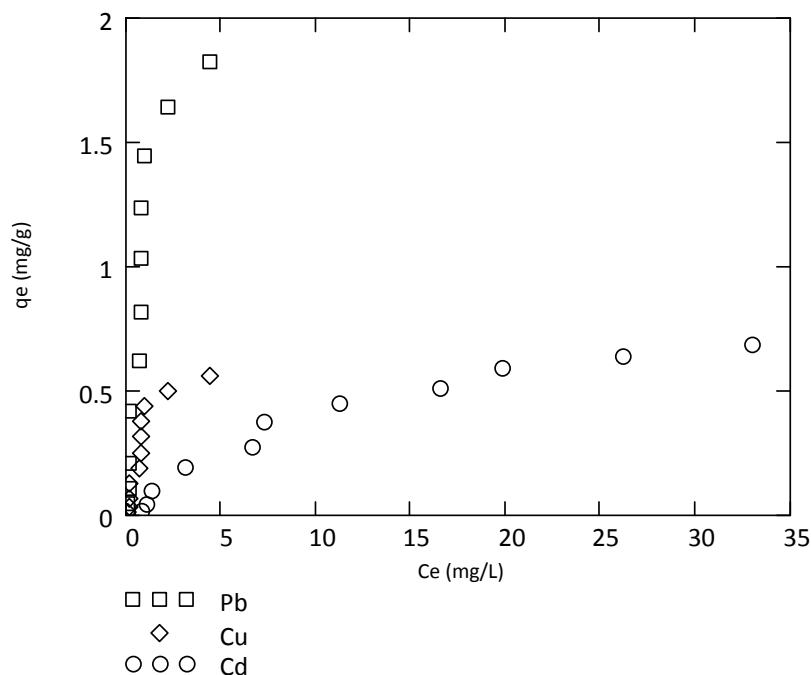


Figure 34 : Équilibres d'adsorption du Pb, du Cu et du Cd en systèmes monométalliques au pH ≈ 6.

Par ailleurs, l'impossibilité de balayer une gamme de concentration de cuivre à l'équilibre au pH ≈ 6, afin d'obtenir une courbe d'équilibre plus complète, est probablement assignable à d'autres mécanismes, tels que la précipitation du cuivre sous la forme d'hydroxydes. Comme nous l'avons montré dans l'étude des conditions de solubilité du cuivre (Cf. Figure 24) qu'à cette valeur de pH, les ions Cu^{2+} sont pratiquement moins dominants et que l'hydroxyde de cuivre $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ gouverne sa concentration en solution. Toutefois, dans les conditions opératoires de nos essais en système monométallique, environ 99% de plomb est retenu dans le sol contre 97% et 80% respectivement pour le cuivre et le cadmium, témoignant ainsi d'une forte capacité du sol à retenir ces métaux.

D.2.2.2. Effet du mélange bimétallique

D'une manière générale, les métaux ne sont pas toujours seuls dans l'environnement. Les études de caractérisation des eaux (pluviales, usées, industrielles, etc...) ont prouvé le plus souvent la présence d'espèces multimétalliques. De même, ils peuvent être présents dans le sol sous la forme d'un « cocktail de métaux » où s'effectue un grand nombre d'échanges compétitifs entre eux pour les actifs du sol. Afin d'évaluer le degré d'interférence entre les ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} avec le sol, des essais ont également été effectués en système binaire. Ces essais ont permis d'étudier l'effet du mélange binaire sur la capacité d'adsorption individuelle des métaux dans le sol.

Les résultats expérimentaux obtenus à partir des équilibres du plomb avec le sol en système bimétallique sont présentés à la Figure 35. Cette figure montre que, pour de faibles concentrations à l'équilibre, une rétention similaire du plomb (environ 0,21 mg/g) en systèmes monométalliques et bimétalliques. Ce résultat justifie la non-influence du mélange bimétallique sur l'adsorption des métaux, plus particulièrement le plomb, quand ils se trouvent à l'état de traces dans le sol. Ceci a été observé dans les études de Saha *et al* (2002) où il a été constaté qu'à de faibles concentrations de Cd, de Zn et de Pb mises en équilibre avec un échantillon de sol, les effets de la compétition étaient négligeables. Pour ces auteurs, les faibles concentrations métalliques mises en équilibre avec le sol sont principalement adsorbées sur les sites d'adsorption spécifique, tandis qu'à de fortes

concentrations, les sols perdent en partie leur capacité à lier les métaux aux sites d'adsorption, devenant alors moins spécifiques pour le métal. Ce qui entraîne, par la suite, une réduction de la sorption du métal dans la matrice solide. Ces remarques sont corrélées aux résultats expérimentaux obtenus dans le cas du plomb dans lesquels une réduction significative de son adsorption en mélange avec le cuivre et le cadmium a été observée pour de fortes concentrations à l'équilibre (Cf. Figure 35).

Les résultats expérimentaux montrent également que l'adsorption des ions Pb^{2+} dans le sol est beaucoup plus influencée quand il est mélangé avec les ions Cu^{2+} témoignant ainsi une compétition entre les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} pour les sites actifs du sol. Ces résultats abondent dans le même sens que de ceux obtenus par Rodríguez-Maroto *et al* (2003) sur des sols amendés où il a été constaté que le plomb était rapidement plus adsorbé que le cadmium dans tous les sols étudiés à la fois en systèmes monocomposé et binaire.

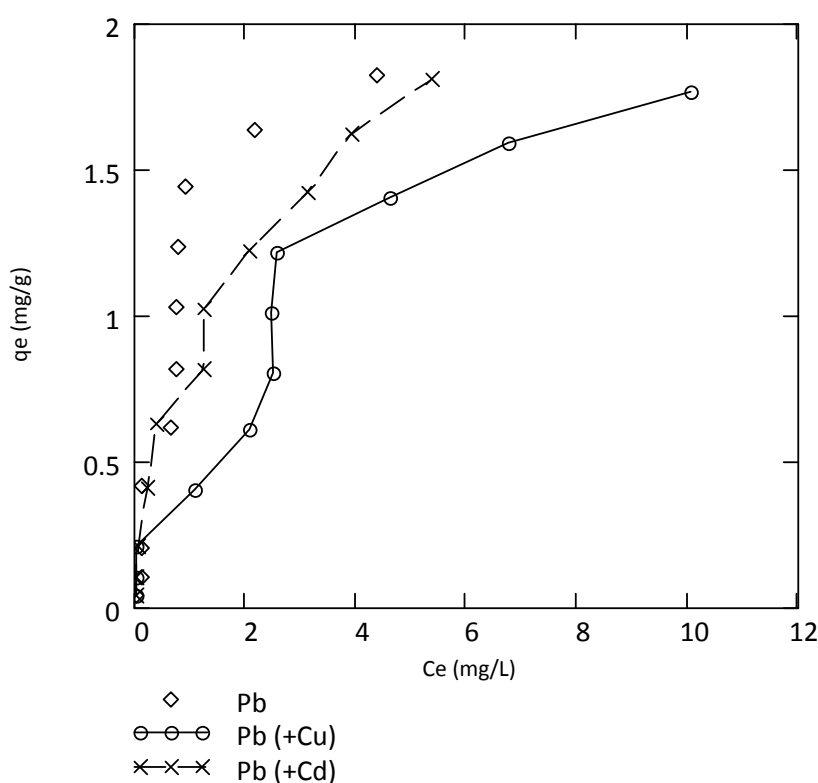


Figure 35 : Courbes d'équilibre d'adsorption du plomb en mélange binaire avec le cuivre et le cadmium au $pH \approx 6$.

Les équilibres d'adsorption du cuivre dans le sol ont indiqué que ce métal se comporte d'une façon particulière en mélange binaire avec d'autres ions métalliques (Cf. Figure 36). Les résultats expérimentaux montrent que les ions Cu^{2+} sont fixés similairement lorsqu'il est seul ou en mélange avec les ions Pb^{2+} dans le sol. Ceci prouve que lorsque le plomb et le cuivre optent pour les mêmes sites actifs du sol, la capacité d'adsorption du cuivre peut rester quasi inchangée. En revanche, la présence des ions Cu^{2+} en solution exerce une grande influence sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} dans le sol. La comparaison des équilibres d'adsorption du plomb (Cf. Figure 35) et du cuivre (Cf. Figure 36) sur le sol respectivement dans les systèmes Pb (+Cu) et Cu (+Pb) justifie ces observations. Il semble que la mobilité des ions Cu^{2+} ne serait pas influencée quand ces deux métaux sont uniquement présents dans le sol. Toutefois, les résultats expérimentaux indiquent un rabattement notable de l'adsorption du cuivre en présence du cadmium.

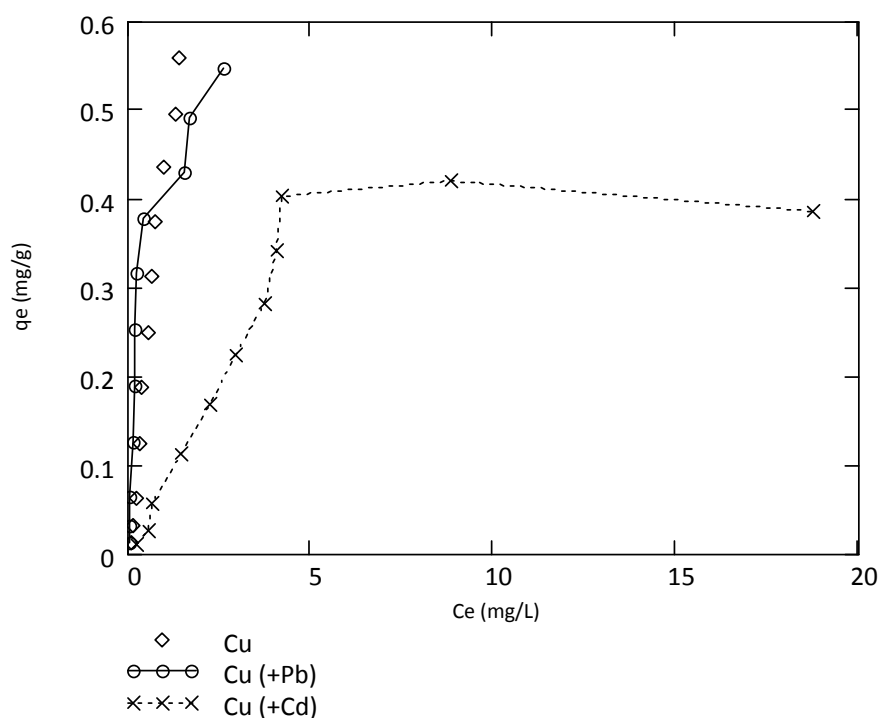


Figure 36 : Courbes d'équilibre d'adsorption du cuivre en mélange binaire avec le plomb et le cadmium au pH ≈ 6.

A la lumière des résultats reportés sur la *Figure 37*, les équilibres du cadmium avec le sol en présence du plomb et du cuivre sont fort variables. Outre la compétition entre les cations métalliques, ce comportement est probablement influencé par la présence de la calcite (CaCO_3) du sol. Certaines études similaires, dont celle de Février (2001), ont souligné que la présence de la calcite dans les milieux naturels favorise le plus souvent une précipitation du cadmium sous la forme d'otavite (CdCO_3), notamment en fonction du pH du sol. Toutefois, cela n'a pas empêché pour autant une inhibition de l'adsorption du cadmium dans le mélange. Pour de faibles concentrations en cadmium à l'équilibre (0–20 mg/L), on observe que les quantités adsorbées (0–0,2 mg/L) sont quasi identiques, témoignant ainsi que la sorption des ions Cd^{2+} dans le sol est probablement liée au mécanisme d'adsorption. A de fortes concentrations à l'équilibre, la diminution de son adsorption dans le sol est très significative, plus particulièrement importante dans le système Cd (+Pb) que dans Cd (+Cu). Ceci peut s'expliquer par le fait que les fortes concentrations en ions Pb^{2+} et Cu^{2+} , qui de par leurs propriétés chimiques ont une affinité pour les surfaces adsorbantes équivalente voire supérieure à celle de Cd^{2+} (McBride, 1980), entraînant ainsi une forte compétition avec les sites d'adsorption et, crée par la suite une inhibition des ions Cd^{2+} sur la matrice solide.

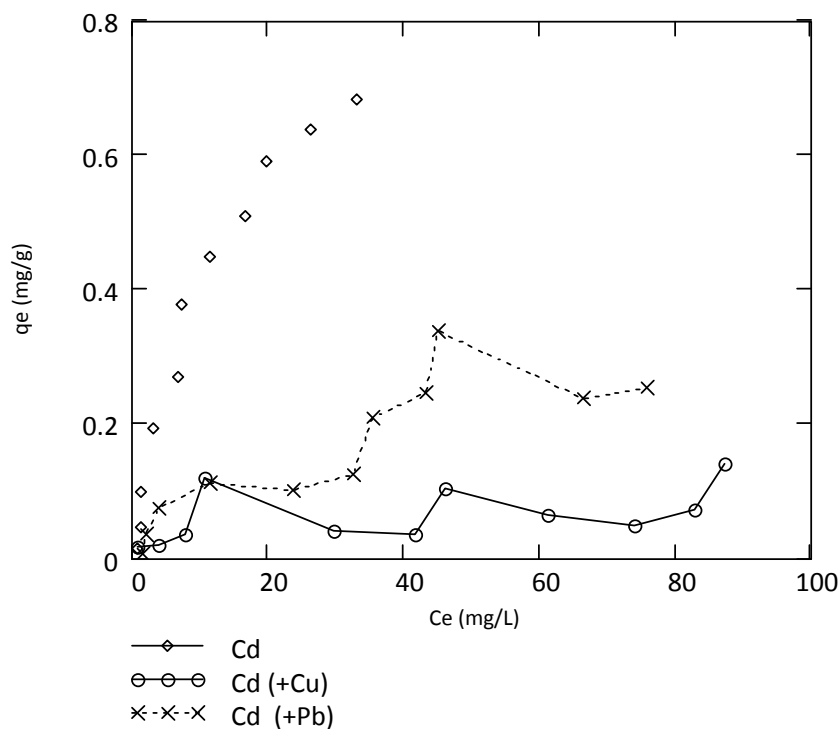


Figure 37 : Courbes d'équilibre d'adsorption du cadmium en mélange binaire avec le cuivre et le plomb au pH ≈ 6.

D.2.2.3. Effet du mélange trimétallique

Les équilibres « métal – sol » en système trimétallique visent également à étudier l'effet de la compétition sur l'adsorption individuelle des métaux dans le sol. Cette démarche consiste à comparer les équilibres d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} en système monométallique, binaire et ternaire. En effet, les équilibres d'adsorption en systèmes monométalliques, binaires et ternaires obtenus pour chaque métal se sont regroupés sur une même figure de manière à faire ressortir les effets du mélange sur la sorption des ions métalliques dans le sol. Ces équilibres sont présentés aux Figures 36, 37 et 38 respectivement pour le plomb, le cuivre et le cadmium.

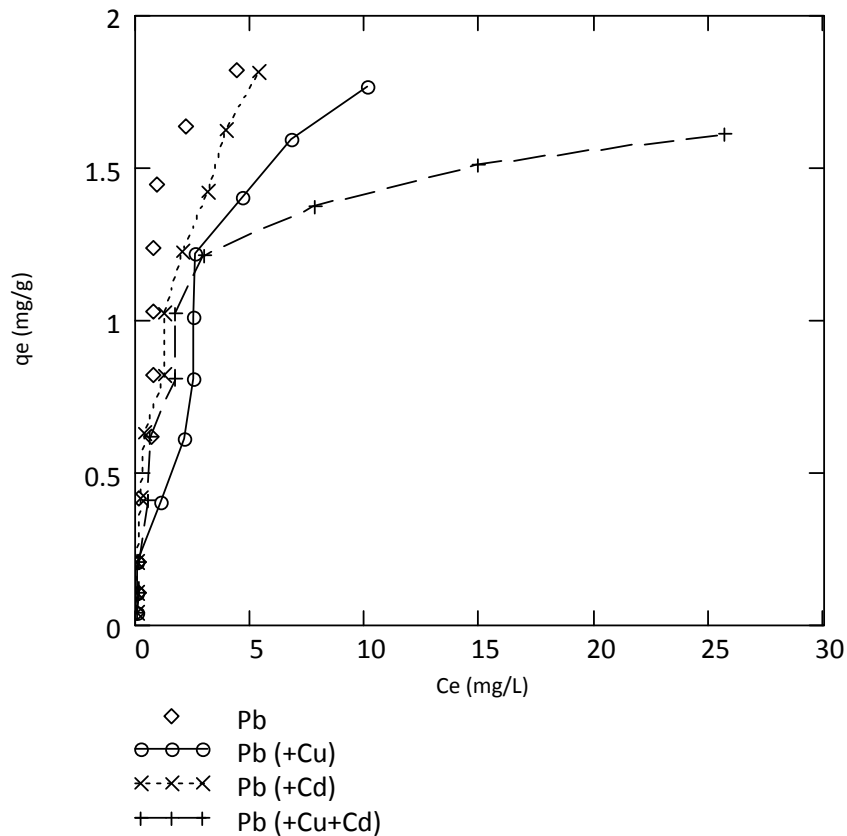


Figure 38 : Courbes d'équilibre du plomb avec le sol en mélange trimétallique au pH \approx 6.

Les courbes d'équilibres du plomb montrent également un gradient d'inhibition de sa rétention dans le sol (Cf. Figure 38). Pour de faibles concentrations en plomb, les équilibres montrent la quantité fixée sur le sol sont quasi proches en présence du cadmium. Ce résultat suppose que lorsque ces deux métaux se trouvent dans le sol, plus précisément à l'état de traces, l'effet de la compétition sur leur sorption est négligeable. En revanche, pour des concentrations élevées en plomb, les quantités fixées sur le sol en système ternaire diminuent en comparaison à celles obtenues en systèmes monométalliques et bimétalliques. Ces résultats prouvent que l'adsorption individuelle des métaux dans le sol est fonction de la quantité d'ions en solution.

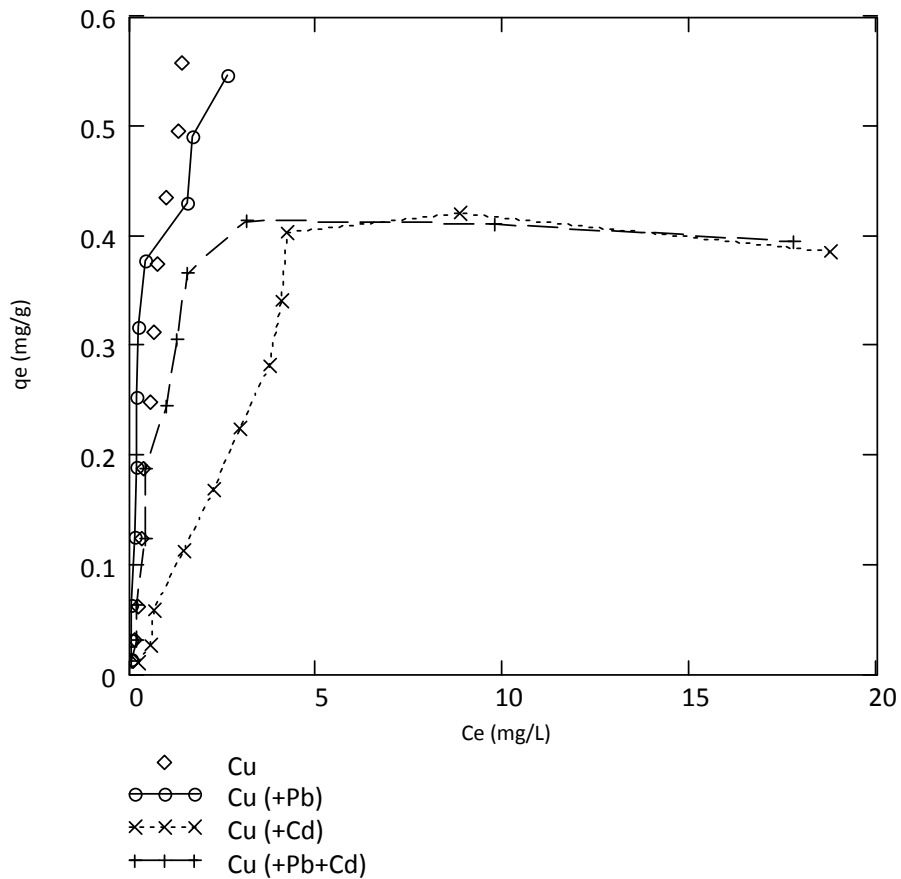


Figure 39 : Courbes d'équilibre du cuivre avec le sol en mélange trimétallique au pH ≈ 6 .

Les courbes équilibres du cuivre avec le sol en système ternaire révèlent également une diminution de sa capacité d'adsorption. Les résultats montrent que les quantités d'ions Cu^{2+} fixées sur l'échantillon de sol est plus élevées dans le système Cu (+Cd) que celles obtenues en système Cu (+Cd+Pb). Il est possible que les interactions physico-chimiques du cuivre dans le sol soient très limitées en présence du cadmium. En revanche, la présence du plomb à la fois en systèmes bimétalliques et trimétalliques favorise une rétention beaucoup plus importante du cuivre dans la matrice solide.

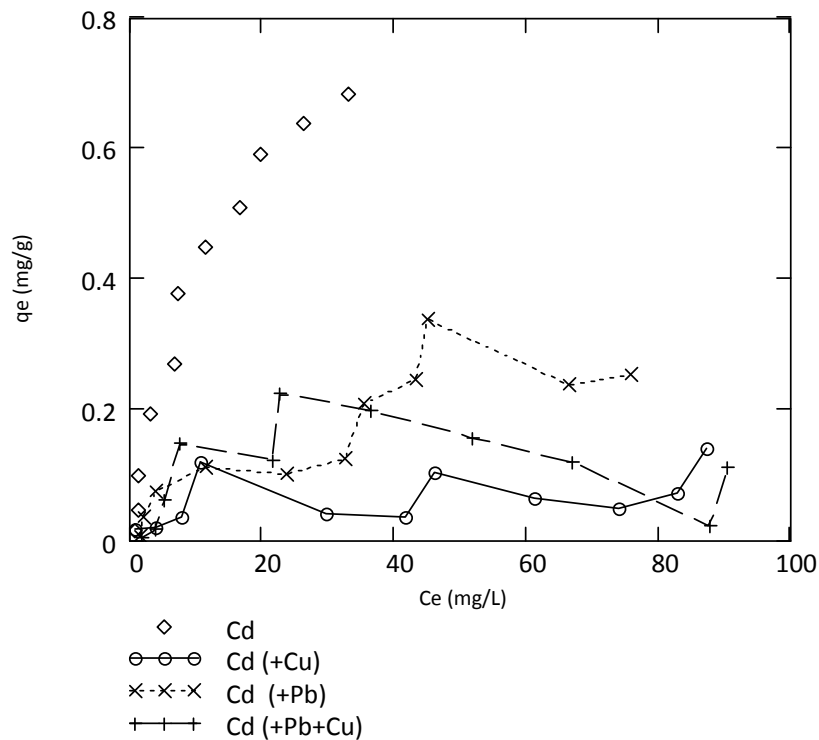


Figure 40 : Courbes d'équilibres du cadmium avec le sol en mélange trimétallique au pH ≈ 6.

Les résultats expérimentaux obtenus pour le cadmium en système trimétallique sont toutefois non concluants. Outre l'adsorption, la variation des quantités de cadmium retenues (q_e) dans le sol en fonction des concentrations restant à l'équilibre (C_e) suppose l'existence d'autres mécanismes contrôlant sa solubilité. Les résultats des études de Weng et al (2001) ont prouvé également que la l'adsorption du cadmium sur une série de sols est fort variable entre la plage de pH comprise entre 4,4 et 7,4. De même, outre les interactions du cadmium avec la calcite du sol, les cations majeurs en solution peuvent être également un des facteurs gênant les équilibres d'adsorption des ions Cd^{2+} dans le sol. Leur présence dans le sol offre des conditions favorables à d'autres mécanismes de fixation, tels que l'échange ionique.

D.2.3. Conclusion des résultats sur les équilibres « métal – sol » au pH ≈ 6

D'une manière générale, les équilibres d'adsorption à pH ≈ 6 en batch sont une première approche ayant permis d'étudier les interactions chimiques entre les métaux dissous avec le sol au cours de leur transfert *via* l'infiltration des eaux pluviales urbaines. Les équilibres, réalisés en système monométallique, ont montré que le sol possède une grande affinité pour les métaux. Dans tous les systèmes étudiés, on note une adsorption importante du plomb dans le système en comparaison avec les autres métaux. Les résultats des cinétiques ont révélés une vitesse de réaction des métaux beaucoup plus lente en système trimétallique qu'en système monométallique. Ce comportement est imputable à des effets compétitifs pour les sites actifs du sol traduisant non seulement une adsorption progressive du métal sur la matrice solide mais aussi une formation de phases minérales ou d'hydroxydes métalliques, une diffusion du métal à l'intérieur du solide et une co-précipitation de surface.

Les résultats expérimentaux ont montré également que la sorption des métaux dans le sol est fortement influencée non seulement par le pH du milieu mais aussi par le mélange multimétallique.

Les résultats expérimentaux obtenus à partir des mélanges bimétallique et trimétallique ont indiqué des comportements physico-chimiques particuliers des trois métaux dans le sol. Ces résultats ont montré l'existence d'un gradient d'inhibition de la rétention du plomb et mais partiellement observée dans le cas du cuivre. Bien que la sorption du cadmium soit fortement influencée dans ces systèmes, mais l'allure des courbes expérimentales témoignent la présence d'autres mécanismes participant à sa fixation sur la matrice solide. Toutefois, il apparaît que la sorption du plomb dans le sol n'a pratiquement pas influencé celle du cuivre à la fois en systèmes bimétalliques et trimétalliques. Toutefois, l'adsorption du cuivre dans ces systèmes a été fortement contrôlée en présence des ions Cd^{2+} en solution.

Par ailleurs, l'acidité du milieu ($\text{pH} \approx 6$) et la présence des carbonates du sol peuvent également contrôler davantage la fixation des métaux sur le sol. L'acidité des solutions métalliques peut entraîner une dissolution des grains de calcite ($\text{CaCO}_3 (s) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$) contenus dans le sol, causant ainsi une augmentation d'ions Ca^{2+} en solution et des interactions des métaux avec l'ion HCO_3^- . Cet excès de protons (H^+), apporté à la solution d'équilibre, peut limiter les mécanismes de précipitation des métaux sur la forme de carbonates certes, mais il peut en partie dynamiser la compétition des cations échangeables du sol avec les métaux. Ce caractère compétiteur peut ainsi contribuer à une diminution de la sorption des métaux dans le sol lorsqu'ils sont en présence d'autres polluants (Mesquita *et al.*, 2000). Cette observation semble coïncider aux résultats d'adsorption obtenus en systèmes bimétalliques et trimétalliques plus particulièrement dans le cas du cadmium, vu la forte teneur en CaCO_3 (343 g/kg) du sol.

D.2.4. Modélisation des équilibres « métal – sol » au $\text{pH} \approx 6$ par isotherme d'adsorption

De nombreux modèles d'adsorption ont été développés à la section B.2.5.1 de ce travail ayant comme vocation de représenter au mieux les résultats expérimentaux obtenus à partir des équilibres d'adsorption. En raison de leur simplicité et du fait qu'ils sont largement utilisés dans les études d'adsorption d'un polluant sur un matériau naturel, notre choix s'était porté sur les modèles suivants :

- ✓ Le modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, ayant été utilisés pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption ;
- ✓ Les modèles de Langmuir simple (LS) et Freundlich simple (FS), qui ont été appliqués pour la modélisation des équilibres d'adsorption en système monométallique ;
- ✓ Le modèle Jain et Snoeyink (JS), une extension du modèle de Langmuir Étendu (LE), a été utilisé pour l'étude de la compétition entre deux espèces métalliques ;
- ✓ Le modèle de Langmuir Étendu (LE) utilisé pour représenter les résultats expérimentaux en système trimétallique. Ce modèle est majoritairement utilisé dans les études d'adsorption compétitive.

Quant aux modèles de JS et de LE, leur choix est motivé par le fait qu'ils aient été déduits à partir du modèle de Langmuir simple et sont particulièrement utilisés pour l'évaluation des effets compétitifs en système multicomposé. De plus, ces modèles sont non seulement une extension du modèle de Langmuir simple mais également leurs paramètres sont calculés à partir de ceux obtenus en système monométallique. Les résultats de la modélisation des équilibres « métal – sol » à $\text{pH} \approx 6$ par isotherme d'adsorption, reliant la quantité de métal fixée sur le sol à sa concentration en restant à l'équilibre, sont présentés aux sections suivantes.

D.2.4.1. Modélisation des cinétiques

Comme il a été indiqué dans les paragraphes précédents, les résultats expérimentaux obtenus à partir des cinétiques d'adsorption ont été modélisés à l'aide des équations de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Ces équations ont permis le calcul à la fois des constantes de vitesse (k), de la quantité maximale de métal fixée (Q_e) sur le sol à l'instant t et des coefficients de corrélation (R^2) pour chaque espèce métallique. Le *Tableau 27* résume les paramètres des modèles de cinétique pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre obtenus en systèmes monométalliques et trimétalliques.

Tableau 27 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation obtenus à l'aide des modèles de cinétique pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Métaux	Pseudo-premier ordre		Pseudo- second ordre		
	K_1 (min^{-1})	R_1^2	Q_e (mg.g^{-1})	K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}$)	R_2^2
Pb	0,00139	0,66	2,50	0,25	1,00
Cu	0,00147	0,68	0,79	0,77	1,00
Cd	0,00010	0,83	1,24	0,01	0,99
Pb (+Cu+Cd)	0,00047	0,48	2,61	0,075	1,00
Cu (+Pb+Cu)	0,0012	0,71	0,86	0,055	0,99
Cd (+Pb+Cd)	0,00073	0,91	1,58	0,002	0,94

Les résultats synthétisés au *Tableau 27* montrent que les valeurs des constantes de vitesse sont plus élevées en système monométallique qu'en système trimétallique. Ce résultat renforce l'hypothèse formulée précédemment selon laquelle le mélange multimétallique exerce une influence sur la vitesse de réaction des métaux dans le sol. Toutefois, les faibles coefficients de corrélation (R^2) obtenus avec le modèle pseudo-premier ordre indiquent une mauvaise description des cinétiques d'adsorption des ions métalliques sur le sol. En revanche, les cinétiques d'adsorption des différents métaux, à la fois en systèmes monométalliques et trimétalliques, sont correctement décrites par le modèle cinétique pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation variant de 0,94 à 1 (Cf. *Tableau 27 et Figure 41*). La bonne adéquation ($R_2^2 = 1,00$) des résultats expérimentaux pour les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} indique l'applicabilité du modèle pseudo-second ordre pour décrire leur adsorption dans le sol. Les études antérieures ont montré qu'une approche pseudo-second-ordre peut parfois fournir une meilleure description des cinétiques d'adsorption (Cheung *et al.*, 1997; Keskinan *et al.*, 2004).

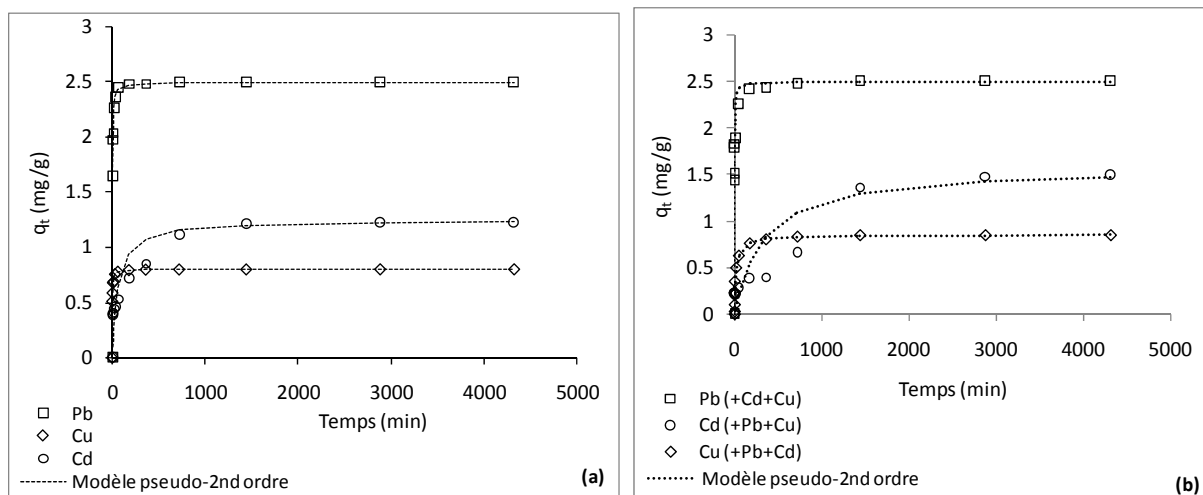


Figure 41 : Courbes de cinétique du plomb, du cuivre et du cadmium dans le sol à l'aide modèle pseudo-second ordre : (a) système monométallique ; (b) système trimétallique.

Il est surprenant de constater une augmentation significative de la capacité d'adsorption maximale (Q_e) des métaux en système trimétallique (Cf. *Tableau 27 et Figure 41*). Or, selon nos hypothèses, le mélange multicomposé entraîne systématique une réduction de la sorption des ions métalliques dans le sol probablement dû à des effets compétitifs dans la matrice solide. Cette augmentation pourrait indiquer que la compétition entre les ions force une sorption beaucoup plus importante des métaux sur les sites actifs du sol. D'après Ho et Mc Kay (2000), cette adsorption est de type chimisorption avec la formation de liaison covalente entre les fonctions de surface du matériau et les différents ions métalliques.

D.2.4.2. Modélisation des équilibres d'adsorption

Cette section concerne la modélisation des résultats expérimentaux obtenus à partir des équilibres « métal – sol » en systèmes monométalliques, bimétalliques et trimétalliques. Rappelons que ces essais ont été réalisés par la mise en contact d'une gamme de concentrations métalliques (Pb, Cu ou Cd) avec l'échantillon de sol suivant un ratio 1/10 (5 g de sol sec dans 50 mL de solution). Comme nous avons souligné, les modèles de Langmuir simple et de Freundlich simple, de Jain et Snoeyink et de Langmuir étendu ont été respectivement utilisés pour la description des résultats expérimentaux. Ces modèles ont permis d'estimer la quantité de métal (q_{max}) fixée sur le sol en fonction de la concentration d'ions restant à l'équilibre (C_e). Les paramètres d'entrée associés à ces différents modèles ont été calculés et discutés à travers de cette section.

D.2.4.2.1. Isothermes d'adsorption en systèmes monométalliques

Les isothermes d'adsorption du plomb, du cuivre et du cadmium dans le sol au pH $\approx 6,0$, obtenus à l'aide des modèles de Langmuir simple et de Freundlich simple, sont reportées respectivement sur les *Figures 42 et 43*. Ces courbes représentent le comportement individuel des ions métalliques au contact de l'échantillon de sol en milieu discontinu (en batch).

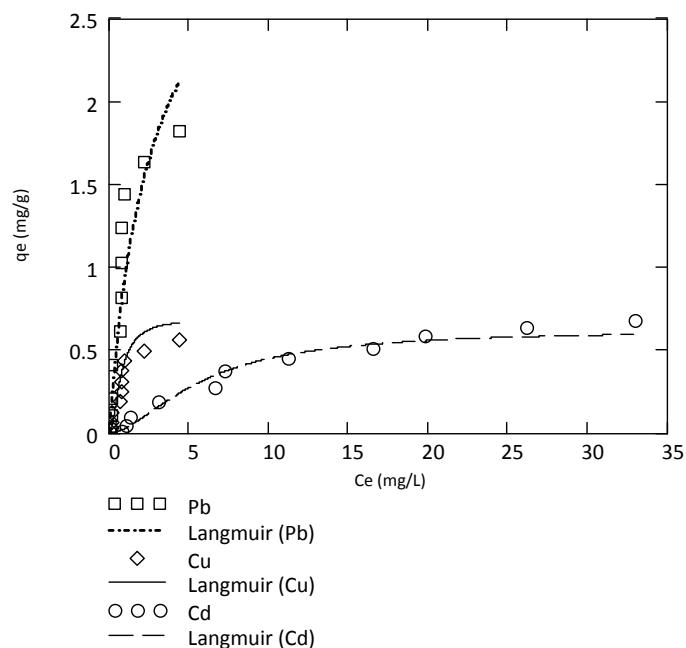


Figure 42 : Isothermes d'adsorption du plomb, du cuivre et du cadmium sur le sol obtenues en systèmes monométalliques à l'aide du modèle de Langmuir simple au pH ≈ 6.

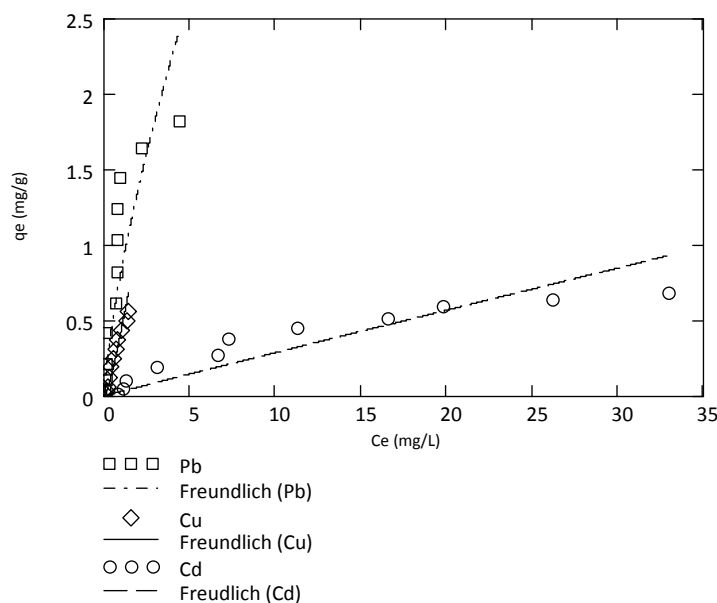


Figure 43 : Isothermes d'adsorption du plomb, du cuivre et du cadmium sur le sol obtenues en systèmes monométalliques à l'aide du modèle de Freundlich simple au pH ≈ 6.

Les isothermes d'adsorption des ions métalliques, illustrées aux Figures 42 et 43, témoignent une bonne description des résultats expérimentaux à la fois avec le modèle de Langmuir simple et de Freundlich simple. En faisant référence aux hypothèses émises concernant le modèle de Langmuir simple (Cf. B.2.5.2.1.1), Ces isothermes indiquent que l'adsorption des métaux dans le sol est de type chimisorption et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur les sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées. Quant au modèle de Freundlich, certaines études ont conclu qu'il fournit le plus souvent une bonne description des résultats expérimentaux obtenus à partir de l'adsorption des métaux sur les surfaces solides hétérogènes (Stumm et Morgan, 1981; Arias *et al.*, 2006). Les valeurs des paramètres $q_{max}L$,

b_L , R_L^2 (obtenus à l'aide du modèle de Langmuir simple) ; K_F , n et R_F^2 (obtenus au biais du modèle de Freundlich) sont synthétisés au *Tableau 28*.

Tableau 28 : Paramètres obtenus par les modèles de Langmuir simple et de Freundlich simple.

Métal	Systèmes	Langmuir simple			Freundlich simple		
		$q_{max}L$	b_L	R_L^2	n	K_F	R_F^2
Pb	Pb ²⁺	3,638	0,37	0,91	0,71	0,85	0,91
Cu	Cu ²⁺	0,694	1,81	0,91	1,28	0,45	0,92
Cd	Cd ²⁺	0,625	0,05	0,90	0,99	0,03	0,89

La capacité d'adsorption maximale (q_{max}), calculée au moyen du modèle de Langmuir, peut être très utile pour la comparaison de la capacité potentielle du sol à retenir les métaux. Les valeurs de q_{max} indiquent que le sol présente une grande affinité pour les trois métaux. Il est possible de classer cette affinité dans l'ordre : Pb²⁺(3,64 mg/g)>Cu²⁺(0,694 mg/g)>Cd²⁺(0,625 mg/g). Cet ordre d'affinité peut être attribué aux propriétés chimiques des ions métalliques, telles que le rayon ionique hydraté (RIH) ou l'électronégativité. Des cations métalliques ayant la même valence, des densités de charge très élevées et un grand rayon ionique hydraté, attirent moins la molécule d'eau. Selon Yong *et al* (1992), les métaux ayant un plus grand rayon ionique hydraté exercent de plus faibles forces d'attraction de Coulomb. Ce qui pourrait expliquer la forte affinité des ions Pb²⁺ (RIH = 1,20 Å) pour le sol en comparaison avec les ions Cu²⁺ (RIH = 0,96 Å) et Cd²⁺ (RIH = 0,97 Å). Ce résultat prouve qu'à valence égale, les cations volumineux ont tendance à s'adsorber préférentiellement sur la matrice solide. Cette adsorption peut être également réalisée en sphère externe, en comparaison aux conclusions faites par Marcos (2001) dans ses travaux de recherche. Toutefois, on a observé que la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) du cuivre est proche de celle du cadmium par le fait ces deux métaux présentent probablement des RIH très sensiblement égaux.

De même, les paramètres de Freundlich (n par exemple) peuvent également indiquer si la nature de l'adsorption est favorable ou non favorable. Les valeurs de n inférieures à l'unité indiquent un mécanisme d'adsorption favorable et la formation des relations relativement fortes entre l'adsorbant (Nageraïk *et al.*, 2002). A l'exception du cuivre, les valeurs de n pour les autres métaux sont toutes inférieures à l'unité, témoignant ainsi une rétention favorable des ions métalliques dans le sol. A l'exception des ions Cu²⁺, les faibles valeurs n ($n < 1$) obtenues pour les ions Pb²⁺ et Cd²⁺ indiquent que l'intensité d'adsorption est partiellement possible à fortes concentrations métalliques et que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes. Shu *et al* (1997) ont attribué ce phénomène à l'existence de plusieurs types d'interaction et pensent que l'adsorption est de type chimique. Dans le cas des ions Cu²⁺ ($n > 1$), on peut supposer que l'intensité d'adsorption est non favorable à fortes concentrations mais à de plus faibles teneurs de cuivre en solution. Cela fait intervenir des liaisons d'adsorption fragiles et plutôt de type physique, selon ce qu'a rapporté Bouras (2003). D'autres études effectuées sur certains sites (Arias *et al.*, 2006; Tellan et Owalude, 2007) ont abouti à des conclusions similaires.

Par ailleurs, la forte affinité des ions Pb²⁺, Cu²⁺ et Cd²⁺ pour le sol peut être également liée à la sollicitation d'un plus grand nombre de sites réactifs [principalement la teneur en matière organique (57,85 g/kg)] ayant une influence sur leur comportement chimique dans le sol. En effet, lorsque ces métaux sont présents dans le sol, ces sites ne seraient pas occupés par d'autres cations. De même, vu la valeur de pH (≈ 6) d'essai, la faible capacité d'adsorption du cadmium à se fixer sur le sol

pourrait être due à la répulsion électrostatique entre celui-ci et les sites de sorption du sol porteurs de charges positives.

D.2.4.2.2. Isothermes d'adsorption en systèmes bimétalliques

Comme récapitulatif, les essais en mélange multimétallique sont mis en évidence en vue d'évaluer l'effet de la compétition sur la sorption des ions métalliques sur le sol. Le *Tableau 29* résume les principaux paramètres obtenus des isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur le sol en système binaire par le modèle de JS. Dans ce tableau on retrouve :

- ✓ les paramètres de Langmuir simple, q_{maxL} , b_L et R_L^2 définis respectivement comme étant la quantité de métal fixé sur le sol, la constante d'équilibre et le coefficient de corrélation. Ces paramètres ont été présentés initialement pour les essais monométalliques (*Cf. Tableau 28*).
- ✓ les paramètres de Freundlich simple, n , K_F et R_F^2 qui sont respectivement la constante empirique défini par Freundlich, le coefficient de distribution et le coefficient de corrélation de Freundlich. Ces paramètres ont également présentés au *Tableau 28* ;
- ✓ les paramètres de Jain et Snoeyink, q_{maxJS} , b_{JS} et R_{JS}^2 respectivement la quantité de métal adsorbée en système binaire, la constante d'équilibre de JS et le coefficient de corrélation.

Tous les paramètres calculés sont regroupés au *Tableau 29* en vue d'une étude comparative de la sorption des métaux dans les deux systèmes. De manière générale, cette comparaison prouve que le mélange bimétallique n'a pas empêché l'adsorption des trois métaux individuellement sur la matrice solide. *A contrario*, il a entraîné une diminution de leur capacité d'adsorption maximale (q_{max}) en comparaison avec les q_{max} obtenus en système monométallique.

Tableau 29 : Paramètres issus des isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} en systèmes monométalliques et bimétalliques (q_{maxL} ; $q_{maxJS} = mg/g$ et $b_L, b_{JS}, K_F = L/mg$).

Métal	Systèmes	Langmuir simple			Freundlich simple		
		q_{maxL}	b_L	R_L^2	n	K_F	R_F^2
Pb	Pb^{2+}	3,638	0,37	0,91	0,71	0,85	0,91
Cu	Cu^{2+}	0,694	1,81	0,91	1,28	0,45	0,92
Cd	Cd^{2+}	0,625	0,05	0,90	0,99	0,03	0,89
		Paramètres de Jain et Snoeyink					
	Bimétalliques	q_{maxJS}	b_{JS}	R_{JS}^2			
Pb	$(Pb^{2+} - Cd^{2+})$	3,089	0,36	0,99			
	$(Pb^{2+} - Cu^{2+})$	2,947	1,40	0,97			
Cu	$(Cu^{2+} - Cd^{2+})$	0,592	2,07	0,98			
	$(Cu^{2+} - Pb^{2+})$	0,453	1,63	0,94			
Cd	$(Cd^{2+} - Pb^{2+})$	0,460	0,09	0,87			
	$(Cd^{2+} - Cu^{2+})$	0,098	0,44	0,75			

Les isothermes d'adsorption sont également regroupées sur une même figure de manière à évaluer la capacité du modèle JS à décrire les résultats expérimentaux. Les *Figures 44, 45 et 46* présentent respectivement les isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} dans le sol en système

bimétallique. Il est à remarquer que tous les systèmes bimétalliques étudiés n'ont pas permis d'obtenir des résultats exploitables le modèle de JS. Dans la plupart des cas, le modèle sous-estime ou surestime les résultats expérimentaux. Cela indique que la rétention des métaux en mélange bimétallique n'est pas seulement liée aux mécanismes d'adsorption, mais elle est aussi contrôlée par d'autres mécanismes.

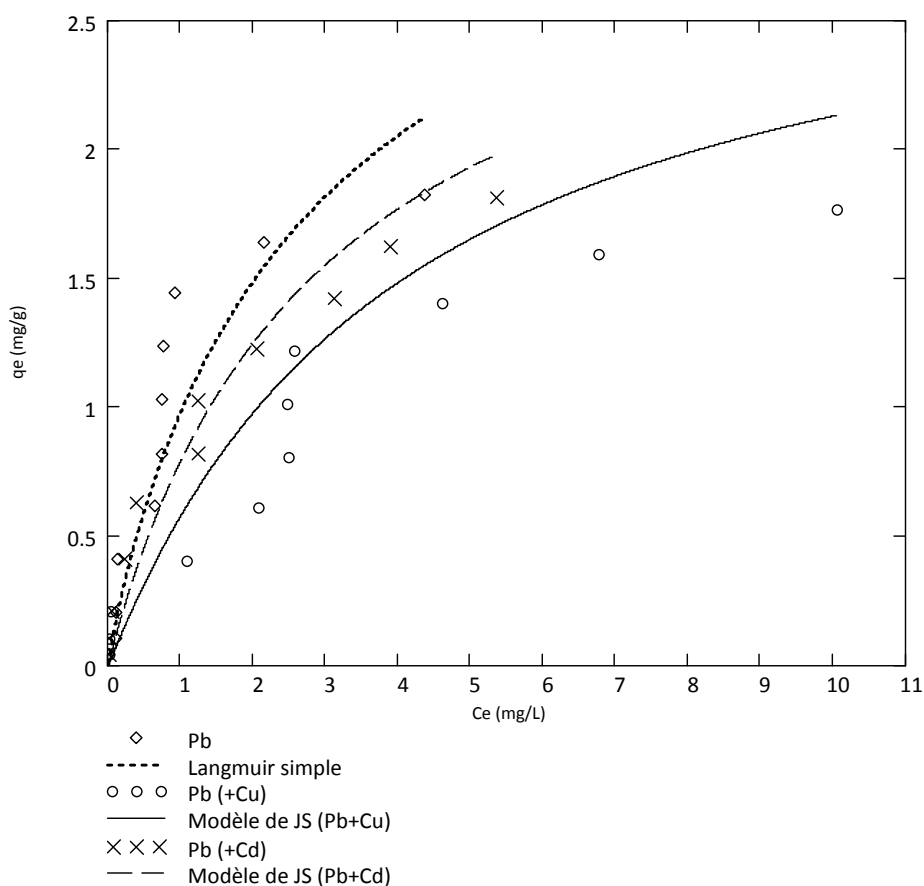


Figure 44 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le sol en système bimétallique au pH ≈ 6.

Les isothermes d'adsorption du plomb (Cf. Figure 44) montrent que le modèle de JS surestime en partie les résultats expérimentaux, tel que dans le système Pb (+Cu). En revanche dans le système Pb (+Cd), les courbes indiquent une bonne description des résultats expérimentaux par le modèle avec un coefficient de corrélation (R^2_{js}) équivalant à 0,99. En effet, les capacités d'adsorption (q_{max}) obtenues témoignent d'une plus forte affinité du sol vis-à-vis du plomb quand celui-ci est en mélange binaire avec le cadmium. L'effet de la compétition sur l'adsorption du plomb en système Pb (+Cd) n'est pas trop important en comparant les q_{max} obtenus en système monométallique avec ceux issus de ce système. Ainsi, la capacité d'adsorption maximale du plomb (q_{max}) est passée de 3,638 mg/g en système monométallique à 3,068 mg/g en système Pb (+Cd) (Cf. Tableau 29). Serrano *et al* (2005) ont également mis en évidence l'effet de la compétition sur l'adsorption du plomb et du cadmium sur quatre sols acides dont leur pH varie de 5,0 à 6,1. Leur conclusion abonde dans le même sens où ils ont constaté que le plomb était non seulement favorablement adsorbé sur ces sols à la fois en système monocomposé et binaire, mais également l'adsorption du plomb n'a pas été trop influencée en mélange binaire. En revanche, dans le système Pb (+Cu), la présence des ions Cu^{2+} en solution influence de manière significative la sorption des ions Pb^{2+} dans le sol. Dans ce système, sa capacité d'adsorption maximale est estimée à 2,947 mg/g contre 3,638 mg/g en système monométallique (Cf. Tableau 29).

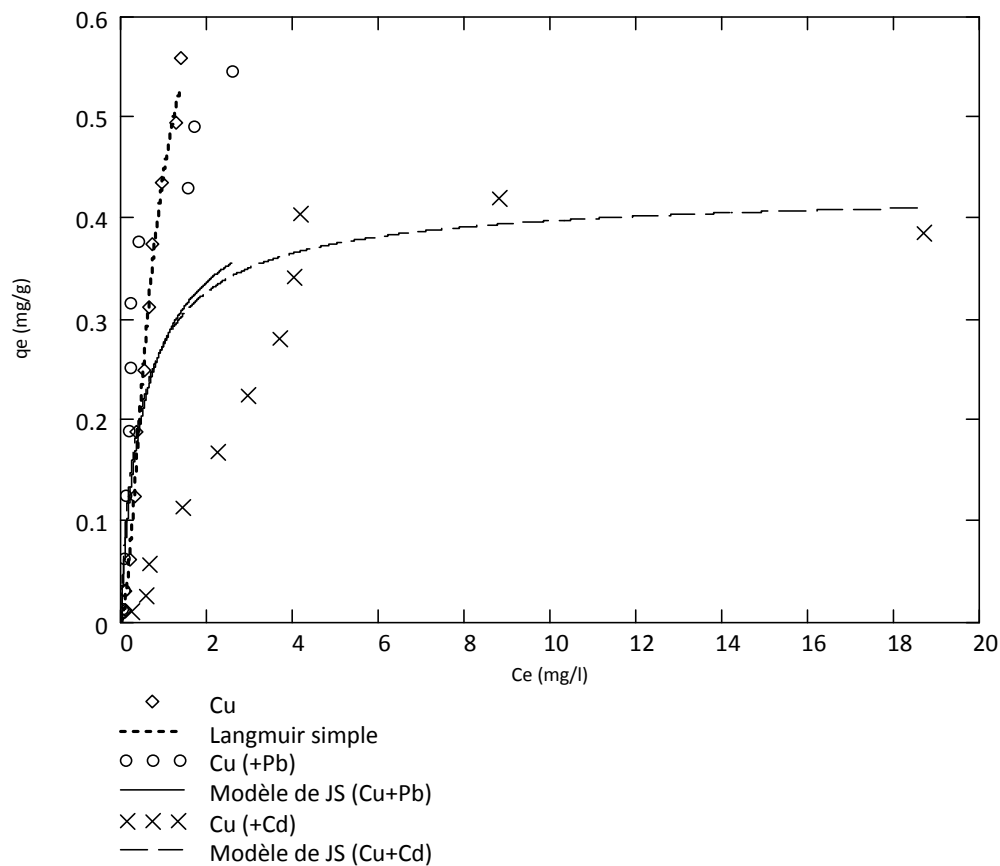


Figure 45 : Isothermes d'adsorption du cuivre sur le sol en système bimétallique au pH ≈ 6.

Les isothermes d'adsorption du cuivre en système binaire ont montré également une description partielle des résultats expérimentaux avec le modèle de JS. Dans le système Cu (+Cd), ce modèle sous-estime en partie les résultats expérimentaux (Cf. Figure 45). Sur cette figure, il paraît que le modèle Jain et Snoeyink décrit mieux les résultats expérimentaux pour de fortes concentrations métalliques à l'équilibre. Toutefois, comparée aux résultats obtenus en système monométallique, la capacité d'adsorption maximale du cuivre dans le sol est plus influencée dans le système Cu (+Pb) que dans le système Cu (+Cd). Elle est évaluée à 0,694 mg/g en système monométallique contre 0,592 mg/g dans le système Cu (+Cd) et de 0,453 mg/g dans le système Cu (+Pb). Sur la base de ces résultats, il semble que lorsque le plomb et le cuivre optent pour les mêmes sites de sorption, leur capacité d'adsorption est réduite dans le sol d'une manière réciproque. Ceci a été observé dans le système Pb (+Cu) où les ions Cu^{2+} ont un effet significatif sur la fixation du plomb dans le sol probablement dû aux effets de la compétition.

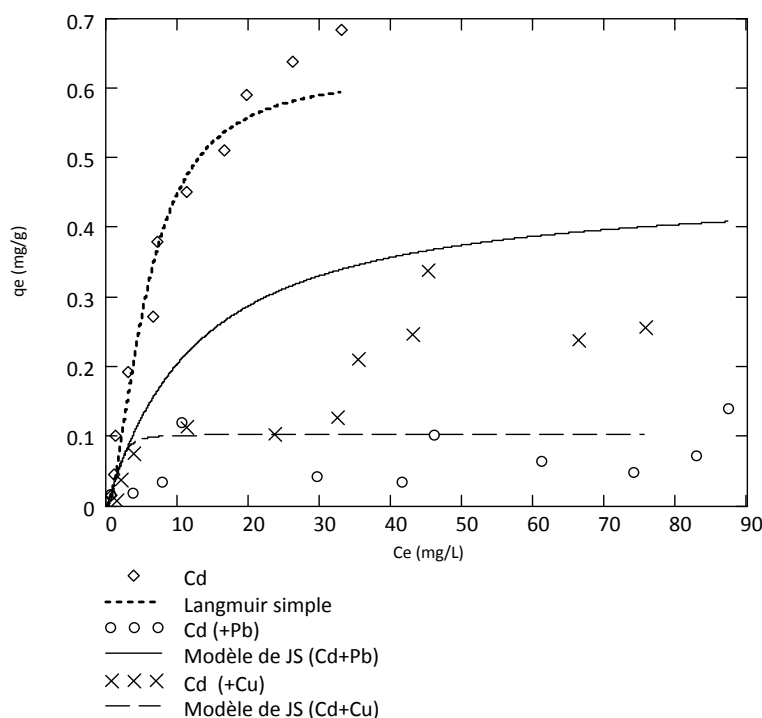


Figure 46 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur le sol en système bimétallique au pH ≈ 6.

Comme l'indique la Figure 46, les isothermes d'adsorption du cadmium sur le sol en présence du plomb et du cuivre ont indiqué que le modèle de JS entraîne une surestimation systématique des résultats expérimentaux. Ce phénomène est toutefois plus observé dans le cas du système Cd (+Cu) où la présence des ions Cu^{2+} gênent un peu plus sa sorption en comparaison avec le système Cd (+Pb). Sa capacité d'adsorption maximale (q_{max}) est alors estimée à 0,625 mg/g en système monométallique contre 0,460 mg/g dans le système Cd (+Pb) et 0,098 mg/g dans le système Cd (+Cu).

D.2.4.2.2.1 Conclusion sur la modélisation à l'aide du modèle Jain et Snoeyink

Le modèle de JS a été utilisé dans ce travail pour la représentation des résultats expérimentaux obtenus en système binaire au pH≈6. D'une manière particulière, ce modèle a sous-estimé ou surestimé certains des résultats expérimentaux. Cela indique que les phénomènes décrits par ce modèle prouvent l'existence d'autres mécanismes contrôlant la disparition des ions métalliques en solution. Toutefois, les résultats modélisés ont montré que le mélange de plomb et de cuivre en solution, influence leur capacité d'adsorption mutuellement. En revanche, il n'a y pas trop d'effet significatif de la compétition lorsqu'ils se trouvent en mélange binaire avec le cadmium. A l'inverse, l'adsorption du cadmium dans le sol est gênée à la fois par la présence du plomb et du cuivre.

D.2.4.2.3. Isothermes d'adsorption en systèmes trimétalliques

Les isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} en systèmes trimétalliques sont également représentés sur la même figure afin de faire ressortir l'adéquation des modèles utilisés dans ce travail pour la description des résultats expérimentaux. Ainsi, les Figures 47, 48 et 49 comparent les différentes isothermes d'adsorption obtenues pour le plomb, le cuivre et le cadmium respectivement en mélanges monométallique, bimétallique et trimétallique au pH≈6. Rappelons que, les équilibres d'adsorption de chacun des métaux en système ternaire ont été modélisés au moyen de l'équation de Langmuir étendu (LE).

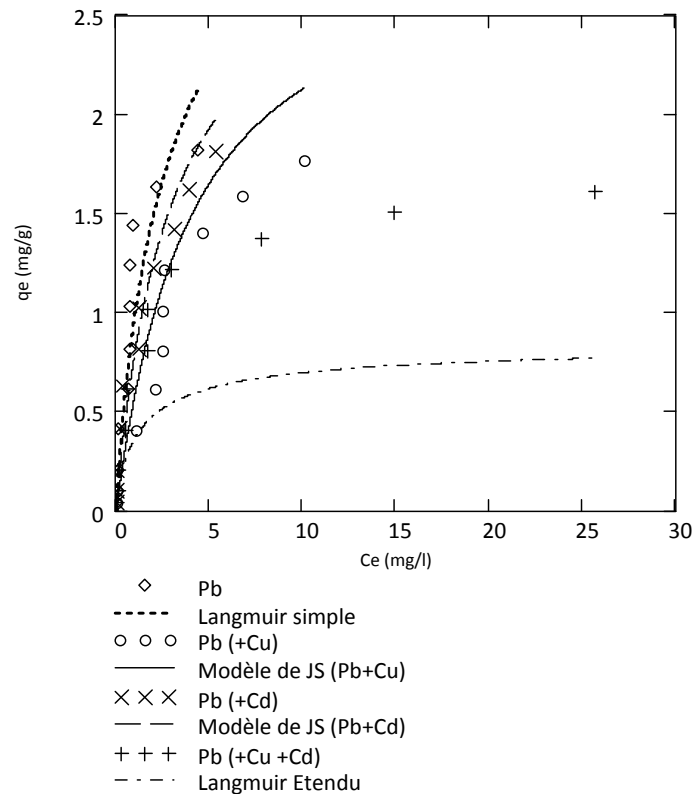


Figure 47 : Isothermes d'adsorption du plomb sur le sol en système trimétallique au pH ≈ 6.

La reproductivité de la surestimation des résultats expérimentaux a été également observée par le modèle de Langmuir Etendu en système trimétallique. Cette surestimation est très significative dans le cas de la description des résultats expérimentaux obtenus à partir des équilibres du plomb avec la matrice solide (Cf. Figure 47). Ce phénomène est plus ou moins négligeable avec le modèle de Jain et Snoeyink qu'avec le modèle de Langmuir Etendu. Dans nos conditions expérimentales, on en déduit que plus la quantité d'ions métalliques (M^{2+}) en solution avec les ions Pb^{2+} est élevée, moins les modèles d'adsorption compétitive décrivent les résultats expérimentaux. En outre, l'allure de la courbe indique également que les phénomènes observés ne sont pas seulement de l'adsorption mais d'autres mécanismes ont été participés aux réactions.

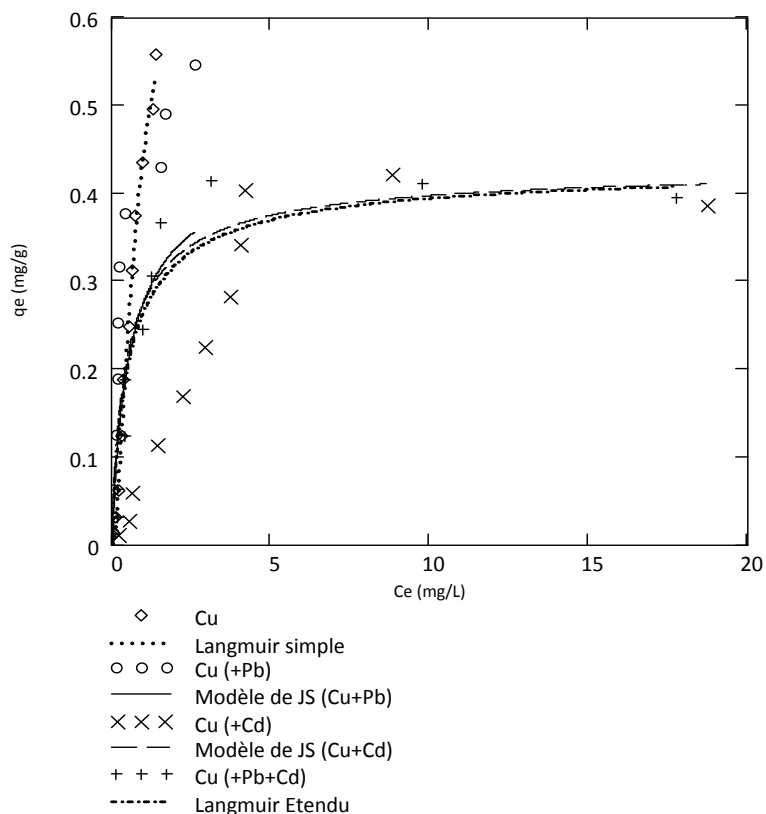


Figure 48 : Isothermes d'adsorption du cuivre sur le sol en système trimétallique au pH ≈ 6.

Par ailleurs, le modèle de Langmuir Etendu montre une meilleure représentation des résultats expérimentaux du cuivre, bien qu'on ait observé une nette inhibition de la sorption des ions Cu^{2+} dans le sol en système binaire en comparaison avec les résultats obtenus en système ternaire (Cf. Figure 48). Quant au cadmium, les isothermes d'adsorption en système ternaire ont montré une sous-estimation systématique des résultats expérimentaux par le modèle de LE, confirmant ainsi que le phénomène observé est plus important que le seul effet du mélange (Cf. Figure 49).

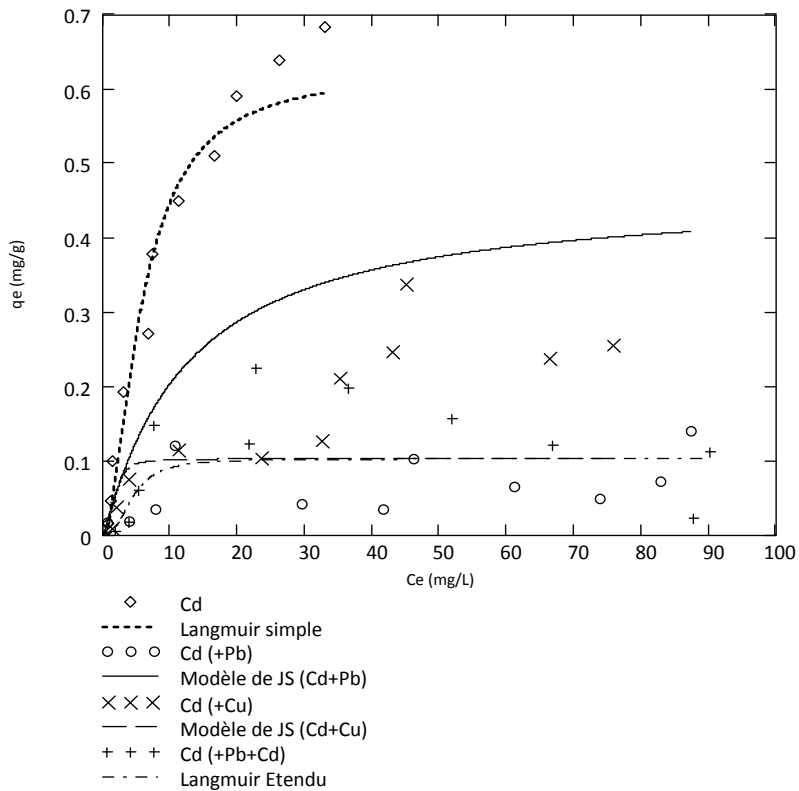


Figure 49 : Isothermes d'adsorption du cuivre sur le sol en système trimétallique au pH ≈ 6.

Le *Tableau 30* présente tous les paramètres obtenus des différents modèles utilisés dans cette étude pour décrire l'adsorption des métaux sélectionnés dans le sol au pH ≈ 6 en batch. En comparaison avec le *Tableau 29*, les paramètres annexés au *Tableau 30* proviennent des modèles de Langmuir Étendu. Ces paramètres définissent la quantité maximale de métal retenue dans le sol en système trimétallique ($q_{\max LE}$), la constante d'équilibre (b_{LE}) et le coefficient de corrélation (R_{LE}^2) du modèle de Langmuir Étendu.

Tableau 30 : Paramètres des isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur le sol en systèmes monométalliques, bimétalliques et trimétalliques (q_{maxL} ; q_{maxLE} ; $q_{maxJS} = mg/g$ et b_L , b_{LE} , b_{JS} , $K_F = L/mg$).

Métaux	Systèmes	Langmuir simple			Freundlich simple		
		q_{maxL}	b_L	R_L^2	n	K_F	R_F^2
Pb	Pb^{2+}	3,638	0,37	0,91	0,71	0,85	0,91
Cu	Cu^{2+}	0,694	1,81	0,91	1,28	0,45	0,92
Cd	Cd^{2+}	0,625	0,05	0,90	0,99	0,03	0,89
		Paramètres de Jain et Snoeyink					
	Bimétalliques	q_{maxJS}	b_{JS}	R_{JS}^2			
Pb	$(Pb^{2+} - Cd^{2+})$	3,089	0,36	0,99			
	$(Pb^{2+} - Cu^{2+})$	2,947	1,40	0,97			
	$(Cu^{2+} - Cd^{2+})$	0,592	2,07	0,98			
Cu	$(Cu^{2+} - Pb^{2+})$	0,453	1,63	0,94			
	$(Cd^{2+} - Pb^{2+})$	0,460	0,09	0,87			
	$(Cd^{2+} - Cu^{2+})$	0,098	0,44	0,75			
		Paramètres de Langmuir Étendu					
	Trimétalliques	q_{maxLE}	b_{LE}	R_{LE}^2			
Pb	$(Pb^{2+} - Cu^{2+} - Cd^{2+})$	0,850	1,56	0,95			
Cu	$(Cu^{2+} - Pb^{2+} - Cd^{2+})$	0,431	1,79	0,98			
Cd	$(Cd^{2+} - Pb^{2+} - Cu^{2+})$	0,102	0,85	0,91			

Les résultats comparatifs, résumés au *Tableau 30*, justifient l'effet du mélange sur la capacité de d'adsorption maximale (q_{max}) des ions métalliques dans le sol. Toutefois, l'influence de la compétition sur l'adsorption des métaux dans le sol est nettement observée en mélange trimétallique. On peut donc déduire que l'inhibition de l'adsorption des métaux dans le sol augmente à mesure que le nombre d'espèces métalliques en solution augmente. Des conclusions similaires ont été mises en évidence dans certaines études d'adsorption compétitive en système trimétallique sur des matériaux naturels, tels que la tourbe (Qin *et al.*, 2006), des matériaux naturels carbonatés (Hanzlik *et al.*, 2004), la bagasse de canne-à-sucre (Joseph, 2009). La liste est loin d'être exhaustive. Par ailleurs, les études adsorption dans le domaine des sols n'ont pas permis d'obtenir une conclusion comparative du fait que la plupart d'entre elles ne se limitent qu'à des études en système binaire. On peut citer, entre autres :

- ✓ les études d'adsorption compétitive entre les ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+} sur dix sols calcaires mise en évidence par Jalali et Moharrami, (2007) ;
- ✓ l'adsorption compétitive d'ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sur des sols acides effectuées par Arias *et al* (2006);
- ✓ celles réalisées par Usman (2008) sur des sols calcaires égyptiens ;
- ✓ les études d'adsorption binaire d'Antoniadis *et al.*, (2007) sur des sols amendés ;
- ✓ les études de Vidal *et al* (2009) sur un sol minéral ;

- ✓ les études menées par Serrano *et al* (2005) sur des sols acides en Espagne.

La liste des études d'adsorption compétitive sur des sols en système bimétallique est également non exhaustive. Toutefois, ces études ne permettent que comparer la capacité d'adsorption des métaux prises deux à deux. Elles indiquent des affinités différentes des métaux pour le sol étudié du fait que l'adsorption varie en fonction des caractéristiques du matériau utilisé. Dans le domaine des sols, ce travail apporte probablement des informations complémentaires relatives l'évaluation de la capacité d'adsorption en mélange multimétallique en conditions statiques.

D.2.4.3. Evaluation de la capacité d'adsorption maximale (q_{\max}) lors des interactions physico-chimiques des métaux avec le sol d'étude en batch au $\text{pH} \approx 6$

Les isothermes d'adsorption en systèmes monométalliques, bimétalliques et trimétalliques ont montré les effets de l'espèce métallique et du mélange sur le comportement chimique des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} dans le sol. Les valeurs de la capacité d'adsorption maximale (q_{\max}) obtenues pour chacun des métaux dans les différents systèmes ont indiqué que plus la quantité d'ions métalliques augmente en solution, plus leur q_{\max} est réduite.

L'étude d'adsorption multimétallique reste très complexe du fait que la fixation des ions métalliques sur un matériau dépend à la fois des caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat. Fiol *et al* (2006) et Mohan *et al* (2006), ont mis l'accent sur les complications relatives à l'adsorption des ions métalliques en système multicomposé. Pour ces auteurs, elles sont liées aux interactions entre adsorbats et adsorbants, à l'hétérogénéité des adsorbants et au fait que les ions métalliques présentent des affinités différentes vis-à-vis des adsorbants. Les études de Serrano *et al* (2005) ont appuyés cette conclusion où ils ont remarqué que la coexistence entre le plomb et le cadmium sur des sols acides réduit leur tendance s'adsorber correctement sur ces sols, ainsi la capacité d'adsorption du cadmium est nettement influencée par la présence des ions Pb^{2+} en solution. Le même constat a été présenté dans les études de Morera *et al* (2001) ayant utilisé les isothermes pour décrire l'adsorption compétitive du Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans quatre (4) sols de propriétés physicochimiques différentes. Toutefois, Mohan et Singh (2002), ont examiné les effets réciproques des ions métalliques sur leur adsorption en système multicomposé en calculant un ratio « r » entre leur capacité d'adsorption en système multicomposé, q_i^{mix} , et système monocomposé, q_i^0 , exprimé selon l'Eq. 60.

$$r = \frac{q_i^{\text{mix}}}{q_i^0} \quad (\text{Eq. 60})$$

Où q_i^0 et q_i^{mix} sont respectivement la quantité de métal adsorbée en systèmes monocomposés et multicomposés et « r » est le ratio entre leur capacité d'adsorption. Si $r > 1$, le métal « i » a augmenté la capacité d'adsorption d'autres cations. Si $r < 1$, le métal « i » est en compétition avec d'autres métaux pour les sites d'adsorption. Dans les tous les systèmes étudiés, les valeurs de « r » sont inférieures à l'unité, traduisant une compétition entre les ions métalliques pour les sites actifs du sol (Cf. Tableau 33). Ces valeurs sont toutefois faibles en système trimétallique en comparaison à celles obtenues dans le système bimétallique. Ceci justifie notre hypothèse selon laquelle l'inhibition de la capacité d'adsorption des métaux dans le sol est fonction de la quantité d'ions présents en solution.

Tableau 31 : Évaluation de la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} en systèmes mono, bi et trimétalliques (q_{maxL} ; q_{maxLE} ; $q_{maxJS} = mg/g$ et b_L , b_{LE} , b_{JS} , $K_F = L/mg$).

Métaux	Systèmes	Langmuir simple			Freundlich simple		
		q_{maxL}	b_L	R_L^2	n	K_F	R_F^2
Pb	Cd^{2+}	3,638	0,37	0,91	0,71	0,85	0,91
Cu	Cu^{2+}	0,694	1,81	0,91	1,28	0,45	0,92
Cd	Cd^{2+}	0,625	0,05	0,90	0,99	0,03	0,89
	Bimétalliques	Paramètres de Jain et Snoeyink					
		q_{maxJS}	b_{JS}	R_{JS}^2	$\Delta q_{JS} (\%)$	r_{JS}	
Pb	$(Pb^{2+} - Cd^{2+})$	3,089	0,36	0,99	15,10	0,85	
	$(Pb^{2+} - Cu^{2+})$	2,947	1,40	0,97	18,99	0,80	
Cu	$(Cu^{2+} - Cd^{2+})$	0,592	2,07	0,98	14,70	0,85	
	$(Cu^{2+} - Pb^{2+})$	0,452	1,63	0,94	34,87	0,65	
Cd	$(Cd^{2+} - Pb^{2+})$	0,460	0,09	0,87	26,40	0,74	
	$(Cd^{2+} - Cu^{2+})$	0,098	0,44	0,75	84,32	0,16	
	Trimétalliques	Paramètres de Langmuir Étendu					
		q_{maxLE}	b_{LE}	R_{LE}^2	$\Delta q_{LE} (\%)$	r_{LE}	
Pb	$(Pb^{2+} - Cu^{2+} - Cd^{2+})$	0,850	1,56	0,95	76,64	0,23	
Cu	$(Cu^{2+} - Pb^{2+} - Cd^{2+})$	0,431	1,79	0,98	37,89	0,62	
Cd	$(Cd^{2+} - Pb^{2+} - Cu^{2+})$	0,102	0,85	0,91	83,68	0,16	

La réduction de la capacité d'adsorption maximale (Δq) des ions métalliques peut être également estimée selon l'expression mathématique décrite ci-dessous (Cf. Eq. 61). Cette expression définit le rapport de la différence entre l'adsorption non-compétitive et l'adsorption compétitive à l'équilibre :

$$\Delta q(\%) = \frac{(q_i^0 - q_i^{mix})}{q_i^0} \times 100 \quad (\text{Eq. 61})$$

Les résultats de la réduction de la capacité d'adsorption maximale (Δq), l'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} dans le sol ont subi des effets compétitifs différents (Cf. Tableau 31). Pour le plomb, sa capacité d'adsorption a été réduite à 15,10 % contre 18,99 % et 76,64 % en systèmes $(Pb^{2+}-Cd^{2+})$, $(Pb^{2+}-Cu^{2+})$ et $(Pb^{2+}-Cu^{2+}-Cd^{2+})$ respectivement. Similairement, la capacité d'adsorption du cuivre, comparée à sa capacité d'adsorption en système monométallique, est diminuée de 14,70% ($Cu^{2+}-Cd^{2+}$), de 34,87% ($Cu^{2+}-Pb^{2+}$) et de 37,89% en système trimétallique. Finalement, pour le cadmium, sa capacité d'adsorption a été réduite de 26,40 % en système $(Cd^{2+}-Pb^{2+})$ et de 84,32 % en système $(Cd^{2+}-Cu^{2+})$ et de 83,68 % en système $(Cd^{2+}-Pb^{2+}-Cu^{2+})$. Toutefois, la réduction de la capacité d'adsorption du cadmium en systèmes $(Cd^{2+}-Cu^{2+})$ et $(Cd^{2+}-Pb^{2+}-Cu^{2+})$ est très proche. Dans ce cas, il est supposé que la présence des ions Cu^{2+} en solution gêne la sorption des ions Cd^{2+} plus que les ions Pb^{2+} . La réduction de la capacité d'adsorption maximale (Δq) en système trimétallique permet de classer l'influence de la compétition sur l'adsorption individuelle des métaux dans le sol dans l'ordre $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$. Cela signifie, quand les trois métaux optent pour les mêmes sites d'adsorption, les ions Cd^{2+} pourraient être déplacés à la fois par les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} .

En résumé, la réduction de la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) des trois métaux dans le sol, ont indiqué que l'adsorption individuelle d'un métal sur un matériau diminue en fonction de la quantité d'ions métalliques ajoutés en solution. Ce phénomène pourrait être un facteur néfaste pour la qualité des sols et/ou les eaux souterraines du fait du relargage des ions métalliques en solution.

D.2.4.3.1. Description schématique de l'effet du mélange multicomposé sur l'adsorption individuelle d'un métal sur un matériau naturel de type sol.

Cette représentation schématique est basée sur l'hypothèse formulée précédemment, selon laquelle la réduction de la capacité d'adsorption des métaux dans le sol augmente à mesure que le nombre d'espèces en solution augmente. Elle met en évidence les effets du mélange multicomposé sur l'adsorption d'un métal « M ». Elle décrit donc la quantité de métal « M » fixée sur la matrice solide, $[M^{2+}]_{fixé}$, en fonction sa concentration à l'équilibre, $[M^{2+}]$ à la fois en systèmes monocomposés et multicomposés, telle qu'il est illustré à la Figure 50.

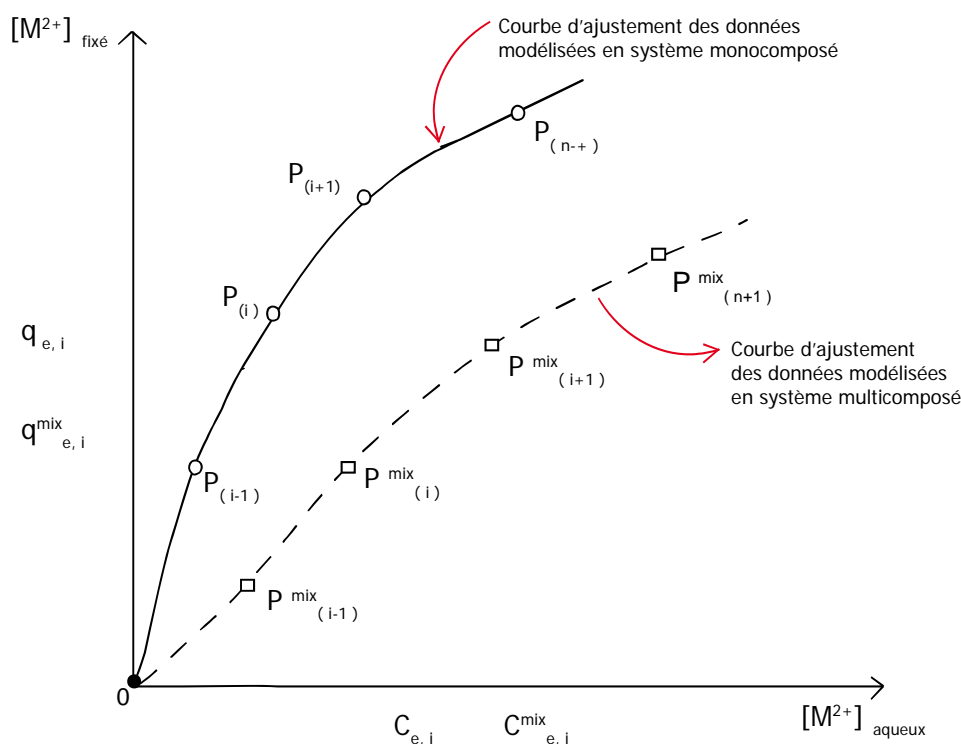


Figure 50 : Représentation schématique de la sorption d'un métal « M » sur un matériau naturel de type sol en mélange monocomposé et multicomposé.

Les résultats de ce travail et ceux des études antérieures sur des matériaux différents (Mohan et Singh, 2002 ; Serrano *et al.*, 2005; Arias *et al.*, 2006; Antoniadis *et al.*, 2007; Jalali et Moharrami, 2007; Usman, 2008; Zhi-rong *et al.*, 2008 ; Joseph, 2009; Vidal *et al.*, 2009), etc., ont montré que pour quelque soit le métal « M » considéré, sa capacité d'adsorption maximale (q_{max}) diminue systématiquement en mélange multicomposé (Cf. Figure 50). Cependant, l'affinité du métal à se fixer sur la surface du matériau peut être influencée non seulement par les propriétés chimiques du métal, mais aussi par les propriétés physiques, chimiques et minéralogiques du matériau, comme l'ont rapporté Fiol *et al* (2006) et Mohan *et al* (2006). On peut toutefois généraliser les quantités de métal « M » fixées sur le matériau à la fois en systèmes monocomposés et multicomposés respectivement, sous la forme :

$$q_{e,i} = \sum_i \frac{(C_{o,i} - C_{e,i}) \times V}{m} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{Éq. 62})$$

$$q_{e,i}^{mix} = \sum_i \frac{(C_{o,i}^{mix} - C_{e,i}^{mix}) \times V}{m} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{Éq. 63})$$

Avec $n = \text{lignes}(C_{e,i})$

Les points P et P^{mix} sont exprimés en fonction des quantités de métal « M » fixées sur le matériau ramenée à leur concentration restant en solution ($C_{e,i}$, $C_{e,i}^{mix}$) respectivement en systèmes monocomposés et multicomposés. Ils sont représentés sous la forme :

$$\begin{cases} P_{(i-1)} = (C_{e,i}, q_{e,i}) \\ P_{(i-1)}^{mix} = (C_{e,i}^{mix}, q_{e,i}^{mix}) \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{Éq. 64})$$

De même, la réduction de la capacité d'adsorption maximale (Δq) du métal « M » peut être exprimée suivant l'expression mathématique :

$$\Delta q_i = \frac{(q_{e,i} - q_{e,i}^{mix})}{q_{e,i}} \times 100 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{Éq. 65})$$

- Avec
- $q_{e,i}$ Quantité de métal « M » fixée sur le matériau en système monocomposé
 - $q_{e,i}^{mix}$ Quantité de métal « M » fixée sur le matériau en mélange avec d'autres espèces
 - $C_{o,i}$ Concentration initiale du métal « M » mise en équilibre en système monocomposé
 - $C_{o,i}^{mix}$ Concentration initiale du métal « M » ajoutée à l'équilibre avec d'autres espèces
 - $C_{e,i}$ Concentration après équilibre du métal « M » en système monocomposé
 - $C_{e,i}^{mix}$ Concentration après équilibre du métal « M » en système multicomposé
 - Δq_i Pourcentage de réduction de la capacité d'adsorption du métal « M » en système multicomposé
 - V Volume de solution utilisé
 - M Masse de l'échantillon

Il est possible également de calculer les paramètres des modèles d'adsorption (Langmuir simple, Freundlich simple, modèle de Jain et Snoeyink, Langmuir Étendu, etc...) en utilisant la méthode des moindres carrés. Cette méthode est couramment utilisée dans Microsoft Excel à l'aide de la fonction « solveur » permettant de minimiser la somme des carrés des différences entre les résultats expérimentaux et calculés. Les expressions mathématiques proposées ici pour l'estimation de ces paramètres sont basées sur les calculs effectués sur l'interface de Mathcad 2000 professionnel. Ce logiciel fonctionne de la même façon que Microsoft Excel mais avec des options plus avancées. Il a été largement utilisé dans le cadre de cette thèse en complémentarité avec Microsoft Excel.

Pour $q_{\text{exp}_i} = q_{e,i}$ et $C_{\text{exp}_i} = C_{e,i}$, on définit une fonction d'ajustement F selon l'expression suivante :

$$F(\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n, q_{\max}) = \sum_i \left(q_{\text{exp}_i} - F(C_{\text{exp}_i}, \alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n, q_{\max}) \right)^2 \quad i = 1, 2 \dots k \quad (\text{Éq. 66})$$

Avec $k = \text{lignes}(C_{\text{exp}_i})$ et $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n, q_{\max}$ sont les paramètres à calculer.

On définit par la suite des valeurs présumées des paramètres, soit par exemple :

$$\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n, q_{\max} = 1 ; \alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n, q_{\max} > 0 ; F(\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n, q_{\max}) = 0$$

Dans Mathcad, on utilise une fonction nommée « *Minerr* » qui renvoie les valeurs des paramètres à calculer en s'approchant le plus de la solution des équations et inégalités du bloc de solution. On a donc :

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \\ q_{\max} \end{pmatrix} = \text{Minerr}(\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n, q_{\max}) \quad (\text{Éq. 67})$$

Soit

$$x = 1, 2, \dots \max(C_{\text{exp}_i})$$

Le tracé de $F(\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n, q_{\max})$ en fonction de $x = 1, 2, \dots \max(C_{\text{exp}_i})$ représente la courbe d'ajustement des données modélisées (Cf. Figure 50) décrivant les résultats expérimentaux (q_{exp_i}). Cette forme généralisée est également applicable aux cas des résultats expérimentaux obtenus en mélange bimétallique et trimétallique tout en ayant soin de remplacer $q_{\text{exp}_i}, q_{e,i}, C_{\text{exp}_i}, C_{e,i}, q_{\max}$ respectivement par $q_{\text{exp}_i}^{\text{mix}}, q_{e,i}^{\text{mix}}, C_{\text{exp}_i}^{\text{mix}}, C_{e,i}^{\text{mix}}, q_{\max}^{\text{mix}}$. L'estimation des paramètres devient de plus en plus compliquée en fonction du modèle utilisé, tel est le cas du modèle de Jain et Snoeyink.

D.2.4.4. Conclusion sur la modélisation des équilibres « métal – sol » au pH ≈ 6

Dans ce travail, la modélisation des équilibres d'adsorption au pH ≈ 6 au moyen d'« isothermes » a permis d'évaluer l'affinité du sol d'étude pour les métaux lourds en milieu discontinu. L'utilisation des équations de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour la modélisation des cinétiques en systèmes monocomposés et ternaires a montré : (i) d'une part, une vitesse de réaction plus rapide du plomb sur le sol comparativement aux autres métaux ; (ii) et d'autre part, une vitesse de réaction plutôt lente des trois métaux dans le sol en mélange trimétallique. Ceci peut probablement indiquer une plus grande sollicitation des sites actifs du sol, favorisant ainsi une sorption beaucoup plus importante dans ce système.

Dans la modélisation des équilibres en système monométallique, l'estimation de la capacité d'adsorption au moyen de Langmuir simple a permis de classer l'affinité des métaux pour le sol dans l'ordre : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Cet ordre d'affinité indique une sorption plus importante du plomb dans le sol en comparaison avec les autres métaux. Dans la plupart des cas, les isothermes d'adsorption compétitive, modélisées à l'aide des équations de Jain et Snoeyink (pour le système bimétallique) et de Langmuir Étendu (pour le système trimétallique), ont indiqué une surestimation des résultats

expérimentaux par ces modèles. Cela a été particulièrement observé dans le cas du plomb, confirmant ainsi que les phénomènes décrits sont plus importants que le seul du mélange. De cet état de fait, le recours à d'autres modèles, tels que les modèles géochimiques, s'avère important pour l'identification des phases responsables de la disparition des ions métalliques en solution.

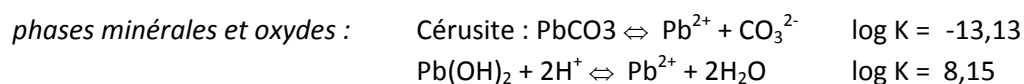
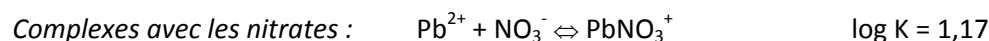
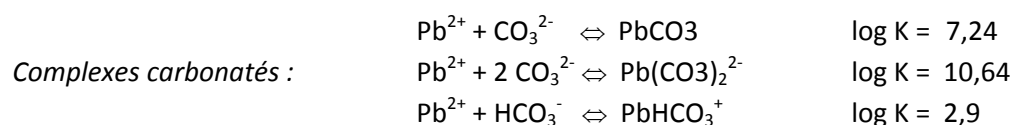
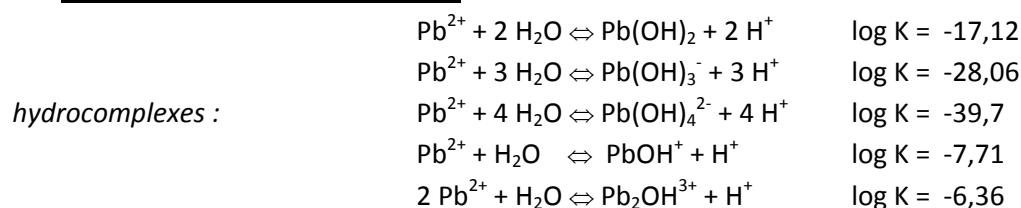
D.2.5. Modélisation géochimique des équilibres « métal – sol » en batch au pH 6

L'étude du comportement géochimique des métaux dans le sol est nécessaire pour déterminer les risques de leur migration vers les nappes (mobilité). Afin de mieux appréhender les mécanismes favorisant leur transfert à travers le sol d'étude, l'approche géochimique a été également utilisée pour la modélisation des équilibres « métal – sol » en batch au pH 6. L'échange ionique a été également prise en compte dans ce modèle par le fait que la présence des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , etc.) est susceptible de gêner également la fixation des ions métalliques dans le sol. La base de données géochimique de PHREEQC 2.16 (Parkhurst et Appelo, 1999) a été utilisée pour alimenter le modèle.

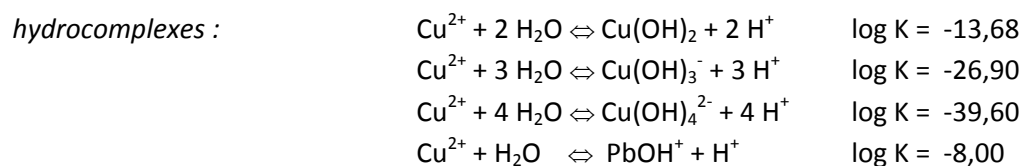
D.2.5.1. Paramètres d'entrée du modèle

Le code PHREEQC contient une base de données très enrichie qui implique le choix des réactions de formation des complexes, de précipitation, d'espèces en solution et d'échange ionique. Les paramètres géochimiques introduits dans les fichiers d'entrée de notre modèle proviennent, soit de la base de données du logiciel, soit de l'ajustement des paramètres obtenus à partir des caractéristiques physico-chimiques du sol d'étude et des conditions expérimentales lors de la mise en œuvre des batchs. Les espèces solubles considérées dans le modèle sont les suivantes :

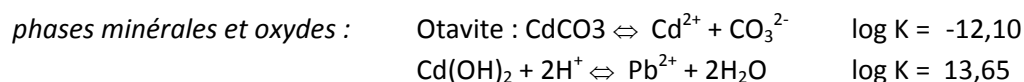
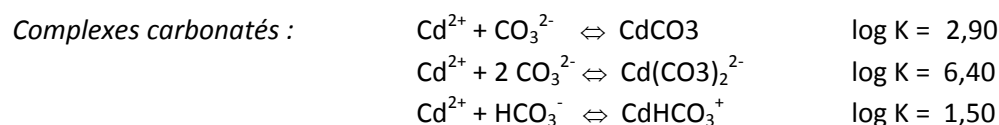
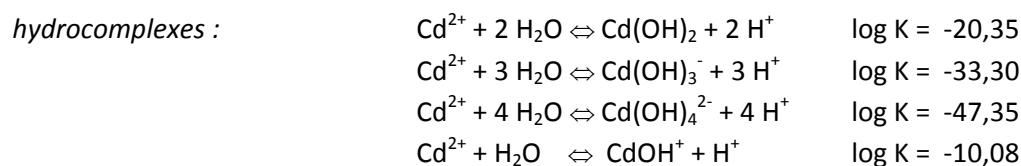
- **Les complexes solubles du plomb**



- **Les complexes solubles du cuivre**



- **Les complexes solubles du cadmium**



Les conditions de mise en œuvre des batchs, telles que les concentrations métalliques équimolaires, le ratio solide/liquide, la force ionique, le pH d'essai, le nombre de sites d'échanges, etc.... ont été également prises en considération dans le modèle. Les solutions métalliques qui y ont été introduites sont celles utilisées au cours des essais expérimentaux en système trimétallique (Pb+Cu+Cd). Elles ont été alors définies dans PHREEQC comme suit :

Solution_spread # mot-clé utilisé pour un block de solutions

Pe 14

temp 25 # température en °C

pH 6 # pH de l'essai

units mmol/kgw # unités pour les concentrations équimolaires

Flacons	Pb	Cu	Cd	Na	N(5)
1	0,02	0,02	0,02	1	9,9
2	0,05	0,05	0,05	1	9,8
3	0,10	0,10	0,10	1	9,7
4	0,20	0,20	0,20	1	9,4
5	0,30	0,30	0,30	1	9,1
6	0,40	0,40	0,40	1	8,8
7	0,50	0,50	0,50	1	8,5
8	0,60	0,60	0,60	1	8,2
9	0,70	0,70	0,70	1	7,9
10	0,80	0,80	0,80	1	7,6
11	0,90	0,90	0,90	1	7,3

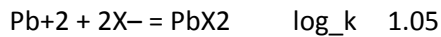
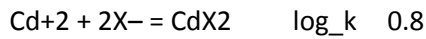
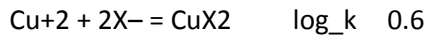
D'une manière générale, la modélisation de l'échange ionique fait intervenir un échangeur X dont la concentration est fixée par rapport à la teneur en CEC du sol (soit 135 méq/kg de sol sec). Dans PHREEQC, toutes les réactions d'échanges ioniques sont définies par rapport à l'ion Na⁺, étant considéré comme le cation de référence. De plus, les coefficients sélectivité apparents de tous les cations présents en solution (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, etc..) sont également définis par rapport Na⁺ suivant la convention Gaines-Thomas (Appello et Postma, 2005). Les réactions d'échanges sont alors définies, sous la forme :



Où **X** est l'échangeur

A est l'ion se fixant sur l'échangeur. Dans le cadre de notre étude, **A** peut être Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} et/ou Pb^{2+} .

Par exemple, pour les trois métaux utilisés, les réactions d'échange sont définies dans la base de données de PHREEQC de la façon suivante :



Le nombre de sites d'échanges ont été ajustés en fonction de la CEC du sol et du ratio solide/liquide. Ainsi, pour la teneur en CEC du sol équivalant à 135 méq/kg et un ratio L/S égal à 1/10, la quantité de sites échangeables présents dans les batchs a été évaluée suivant le calcul :

$$X_{batch} = \frac{CEC \times \text{masse de sol sec}}{\text{volume de solution}}$$

Dans notre code PHREEQC, l'échange avec les solutions trimétalliques s'écrit comme suit :

EXCHANGE 1

X^{-} 13.5 e-3 # 100 g/L de sol sec avec CEC = 135 méq/kg, ou 13.5 mmol X-

- equilibrate 1

Afin de faire ressortir l'influence des carbonates la mobilité des métaux, les solutions des batchs ont été équilibrées avec la teneur en calcite (343 g/kg) mesurée dans l'échantillon de sol. Cette teneur correspond à 34,3 % de la masse du sol tamisé à 2 mm. Dans les essais en batch, pour une masse de sol de 5 g de sol sec et un volume de solution de 50 mL utilisés, le nombre de moles de calcite est estimé par :

$$X_{batch} = \frac{\% \text{ Calcite} \times \text{masse de sol sec}}{M_{\text{Calcite}} \times \text{volume de solution}}$$

Où M_{Calcite} est la masse molaire de CaCO_3 ($M_{\text{Calcite}} = 100 \text{ g/mol}$)

Un exemple de fichier d'entrée utilisé pour la modélisation des équilibres « métal – sol » au pH≈6 en batch au moyen du code géochimique PHREEQC est présenté à l'Annexe 3.

En résumé, la modélisation des équilibres « métal –sol » au pH 6 est mise en œuvre selon les spécificités suivantes:

- ✓ La gamme de concentrations métalliques utilisées dans le fichier d'entrée du modèle est la même que celle appliquée dans nos conditions expérimentales ;
- ✓ Toutes les espèces minérales décrites précédemment ont la possibilité de précipiter ;
- ✓ L'ajustement des sites échangeables ont été fait par rapport à la teneur en CEC contenue dans le sol ;
- ✓ Le taux de calcite dans les batchs est égal à 34,3% de la masse du sol utilisé (5g) ;
- ✓ Le système est fermé à l'atmosphère.

D.2.5.2. Résultats de la modélisation – comparaison aux résultats expérimentaux

La modélisation des équilibres « métal – sol » au pH≈6 ne font intervenir qu'un nombre restreint de paramètres, tels que le pH, la CEC et la calcite. L'interprétation des résultats est spécifiquement basée aux paramètres d'entrée du modèle et aux hypothèses émises autour de ces paramètres. Ainsi ces hypothèses ont été considérées pour la modélisation de la composition théorique des solutions trimétalliques des batchs à l'équilibre. Les résultats théoriques obtenus pour chaque type de flacons sont synthétisés au *Tableau 32*. Ils ont fait l'objet de comparaison avec les résultats expérimentaux afin de faire ressortir le comportement individuel des métaux dans les deux systèmes.

Tableau 32 : Comparaison des valeurs expérimentales des métaux avec les concentrations théoriques obtenues à l'aide de PHREEQC au pH 6 pour les baths en système ternaire.

Flacons	Valeurs expérimentales (mmol/L)				Valeurs modélisées (mmol/L)			
	[Pb] _{exp}	[Cu] _{exp.}	[Cd] _{exp}	pH	[Pb] _{mod.}	[Cu] _{mod.}	[Cd] _{mod.}	pH
1	0,000	0,001	0,015	6,14	0,032	0,014	0,264	7,88
2	0,001	0,002	0,046	6,20	0,038	0,020	0,314	7,81
3	0,001	0,003	0,034	6,36	0,045	0,029	0,367	7,74
4	0,003	0,006	0,067	6,41	0,057	0,046	0,458	7,65
5	0,003	0,007	0,191	6,48	0,069	0,067	0,543	7,58
6	0,008	0,015	0,201	6,46	0,081	0,091	0,628	7,52
7	0,008	0,02	0,351	6,44	0,092	0,119	0,712	7,47
8	0,014	0,024	0,461	6,47	0,104	0,149	0,795	7,43
9	0,038	0,049	0,594	6,46	0,116	0,182	0,879	7,39
10	0,072	0,153	0,779	6,47	0,128	0,218	0,962	7,36
11	0,124	0,279	0,802	6,61	0,141	0,256	1,046	7,33
<i>Formes minérales sous lesquelles les métaux ont été précipités</i>					cérusite	hydroxyde	otavite	

D'après les résultats reportés au *Tableau 32*, les concentrations théoriques en plomb et en cuivre à l'équilibre sont toutefois supérieures aux valeurs expérimentales. Ce phénomène est beaucoup plus marqué dans le cas en cadmium où le modèle surestime les concentrations théoriques par rapport à celles obtenues expérimentalement. Cet écart peut être expliqué par le fait que : (i) toutes les propriétés du sol (la surface spécifique par exemple), autres que la calcite, n'ont pas été prises en compte dans le modèle ; (ii) la présence d'autres espèces solubles pouvant complexer avec les métaux ou les cations échangeables du sol (les ligands organiques par exemple) ; et (iii) les solutions en batch ne sont pas à l'équilibre. Ces facteurs peuvent contribuer à la réduction des concentrations métalliques en solution au cours des équilibres expérimentaux. De même, la précipitation des métaux sous la forme d'espèces minérales semble jouer un rôle important dans l'augmentation de la concentration des métaux, comme nous l'avons constaté dans le fichier de sortie du modèle.

D.2.5.2.1. Evaluation des équilibres « précipitation – dissolution » des phases minérales formées aux cours des réactions géochimiques

Dans les modèles géochimiques, l'état d'équilibre d'une solution par rapport à un minéral quelconque est analysé à partir d'un indice appelé « *Indice de Saturation (IS)* ». Ce paramètre permet de savoir si la solution est sursaturée ou sous-saturée par rapport au minéral. Dans le cas où $IS = 1$, on dit que la solution est en équilibre avec le minéral. Dans le cas où $IS < 1$, la solution est sous-saturée dans le cas contraire, elle dite sursaturée. La *Figure 51* montrent que les solutions

trimétalliques ont été sursaturées en cérusite ($PbCO_3$) et en hydroxyde de cuivre $[Cu(OH)_2]$ et en otavite ($CdCO_3$) au cours des équilibres « métal – sol » en conditions statiques. Cette sursaturation est toutefois très importante dans le cas de la cérusite et l’otavite, ce qui semble justifier la surestimation des concentrations en Cd par le modèle en comparaison avec les valeurs expérimentales (Cf. *Tableau 32*). Le modèle prévoit également une dissolution de l’hydroxyde de cadmium $[Cd(OH)_2]$ en solution. Toutefois, l’indice de saturation de la calcite (initialement fixé à zéro en entrée du modèle) reste inchangé traduit qu’elle n’a pas été précipitée au cours des réactions chimiques.

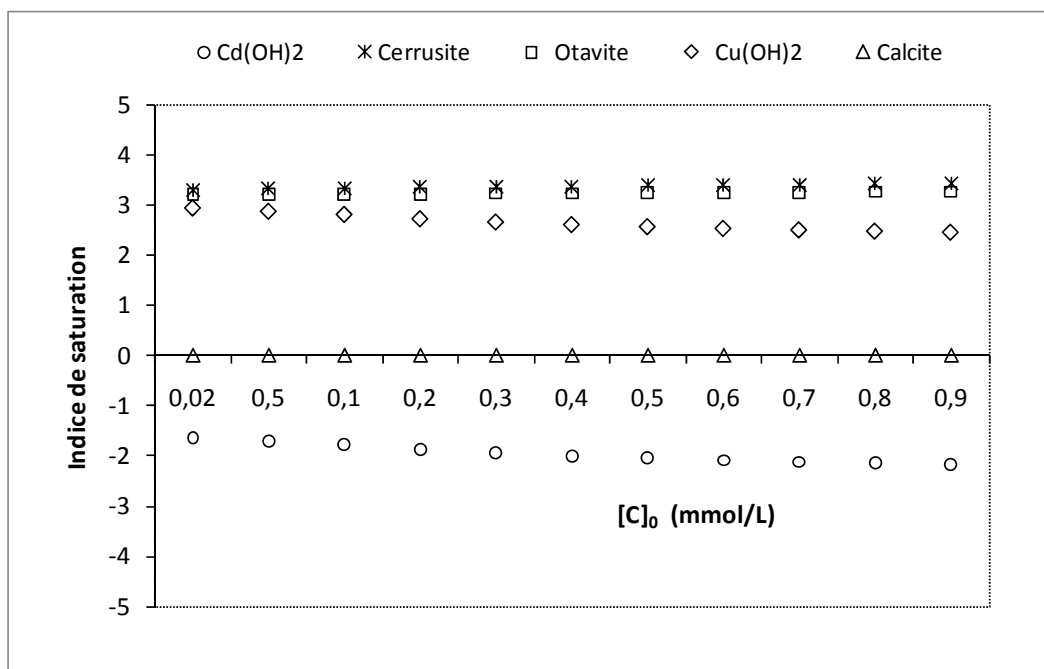


Figure 51 : Indices de saturation des phases formées au cours des équilibres géochimiques « métal – sol » à pH 6

Selon les résultats théoriques, environ 15% de plomb en moyenne ont été précipité sous la forme de cérusite contre 32% de cuivre sous la forme d’hydroxyde de cuivre et 25% sous la forme d’otavite en système trimétallique. Ce résultat justifie le comportement des métaux en système multimétallique, plus particulièrement le cadmium (Cf. *Figure 46 et Figure 49*), où les modèles de Jain et Snoeyink et de Langmuir Etendu ont été insuffisants pour représenter correctement les résultats expérimentaux.

D.2.5.2.2. Comportement des métaux vis-à-vis de l’échange d’ions

Outre l’adsorption et la précipitation, les résultats de la modélisation géochimique montrent que le comportement des métaux dans le système est également influencé par le mécanisme d’échange ionique. Les *Figures 51, 52 et 53* respectivement les quantités de plomb, de cuivre et de cadmium échangées avec la matrice solide au cours des équilibres théoriques.

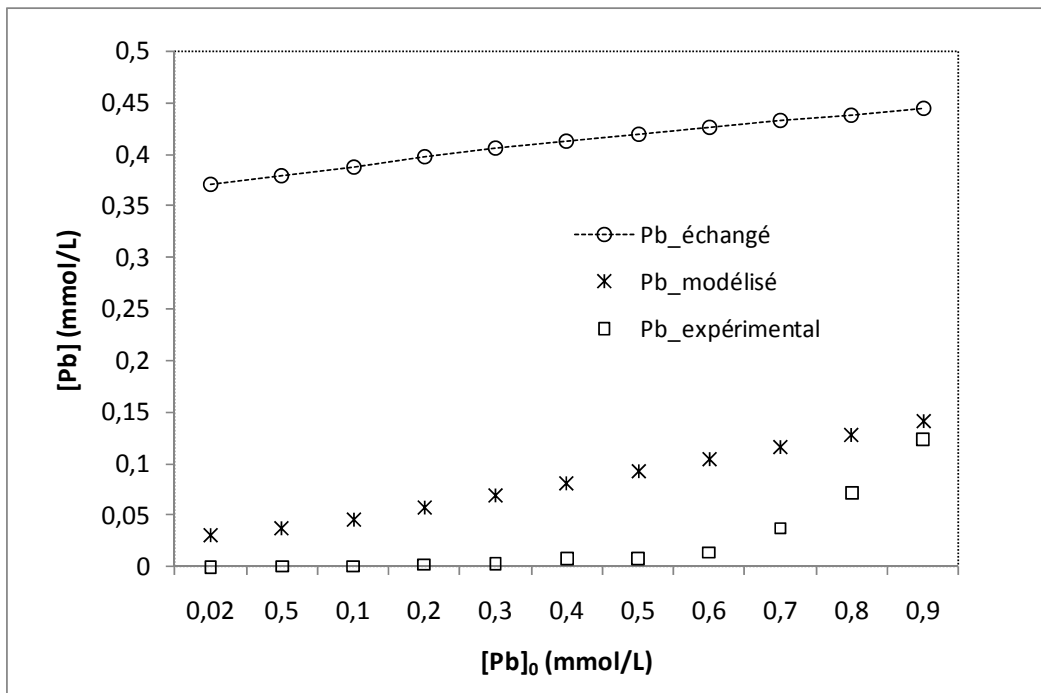


Figure 52 : Evaluation quantitative de plomb échangé avec la phase solide au cours des équilibres théoriques au pH 6 à l'aide PHREEQC.

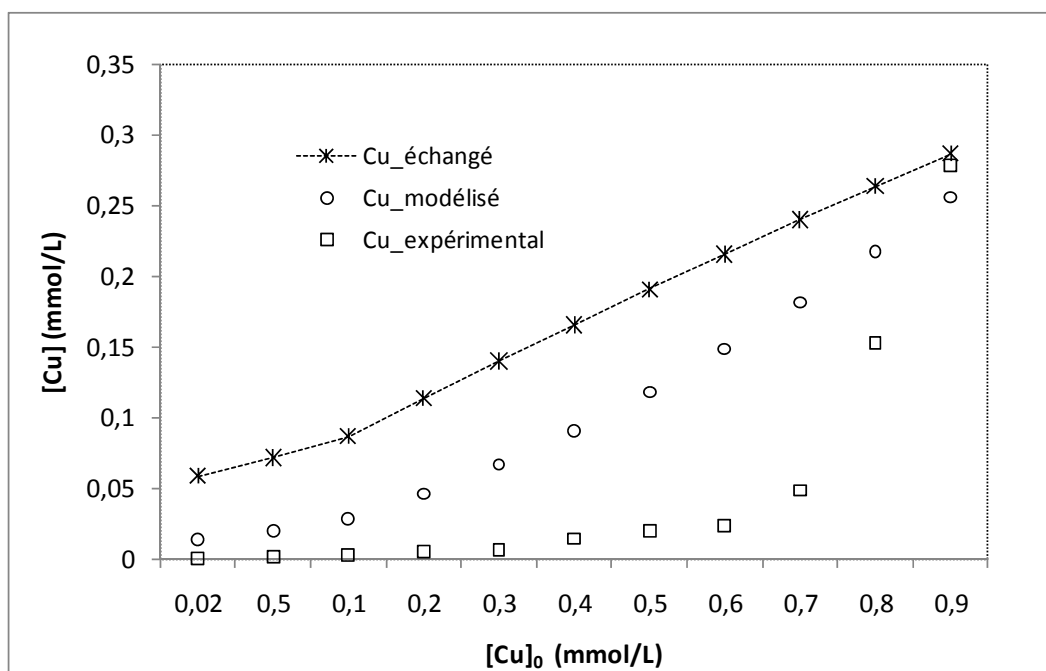


Figure 53 : Evaluation quantitative de cuivre échangé avec la phase solide au cours des équilibres théoriques au pH 6 à l'aide PHREEQC.

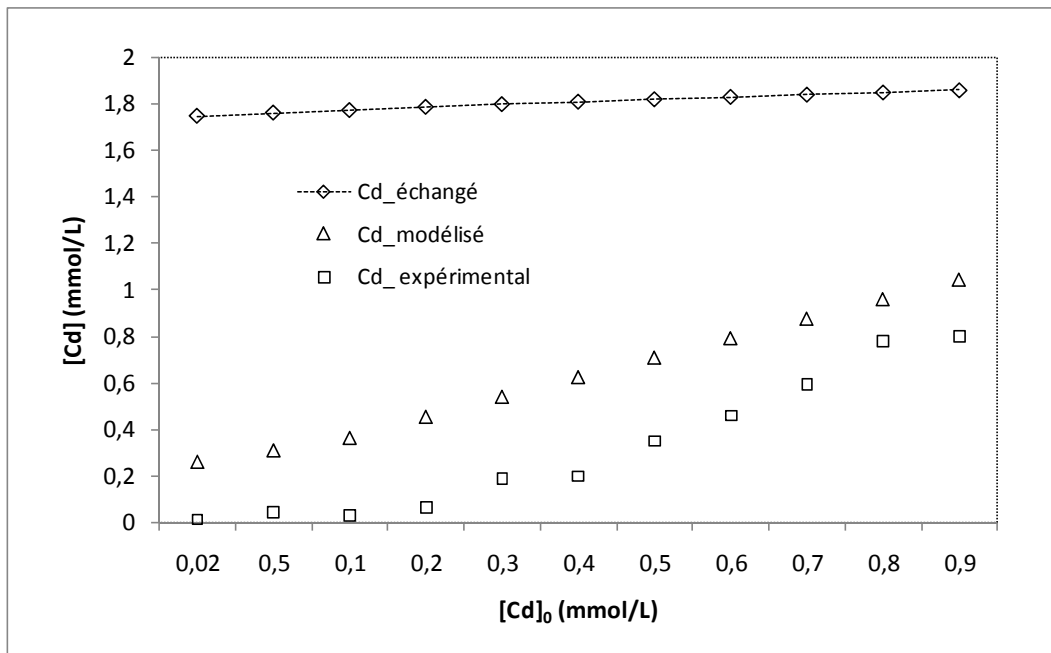


Figure 54 : Evaluation quantitative de cadmium échangé avec la phase solide au cours des équilibres théoriques au pH 6 à l'aide PHREEQC.

Les résultats reportés sur les figures précédentes montrent que le cadmium est plus influencé par l'échange ionique en comparaison avec les autres métaux. La plupart des métaux (Cd^{2+} par exemple) ont tendance à interagir avec les cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , etc..) initialement présents dans le sol. Les résultats des études effectuées par Cowan *et al* (1991) ont abouti à une conclusion similaire où les ions Cd^{2+} ont préférentiellement tendance à s'échanger avec les ions Ca^{2+} dans le domaine des sols.

D'une manière générale, la présence de l'otavite (CdCO_3), de la cérusite (PbCO_3) et d'hydroxyde de cuivre [$\text{Cu}(\text{OH})_2$] dans les solutions de mélange, juxtaposée avec les échanges cationiques, est majoritairement à la base de la forte rétention des métaux observée expérimentalement.

D.2.5.3. Conclusion

L'approche géochimique, appliquée pour la modélisation des équilibres « métal-sol » à pH 6, a permis d'identifier les phases responsables qui contrôlent les concentrations métalliques aux cours des essais expérimentaux en batch. Le modèle prévoit une précipitation du plomb sous la forme de cérusite (15% en moyenne), d'hydroxyde dans le cas du cuivre (32% en moyenne) et d'otavite dans le cas du cadmium (25% en moyenne). En outre, l'évolution des indices de saturation des phases formées au cours des équilibres justifient la sursaturation des solutions trimétalliques par la cérusite, l'hydroxyde de cuivre et d'otavite ($IS > 1$). De même, les résultats du modèle ont montré que la sorption des métaux dans la matrice solide semble être aussi attribué à l'échange ionique. Ces résultats prouvent les difficultés de représenter une partie des résultats expérimentaux en batch au moyen des modèles de Jain et Snoeyink et de Langmuir Étendu, respectivement en systèmes bimétalliques et trimétalliques.

D.3. Résultats expérimentaux des équilibres d'adsorption « métal – sol » en batch au pH du sol (8,26)

Les équilibres de sorption ont été mis en œuvre au pH du sol afin de faire ressortir les interactions physico-chimiques des ions métalliques dans le milieu naturel. Toutefois, contrairement aux essais effectués au $\text{pH} \approx 6$, les cinétiques n'ont été mises en évidence à cette valeur de pH. En revanche, des équilibres de sorption, en système monocomposé, binaire et ternaire, ont été réalisées par la mise en contact l'échantillon de sol avec une gamme de concentrations métalliques. Il est à noter que tous les résultats expérimentaux obtenus à partir de ces systèmes n'ont pas permis de les représenter au moyen des modèles précédemment utilisés pour décrire les équilibres d'adsorption au $\text{pH} \approx 6$. Notre raisonnement laisse sous-entendre qu'environ trois (3) principaux facteurs peuvent être à la base de ces difficultés, incluant :

- ✓ **Le pH du sol (8,26).** A cette valeur de pH, les mécanismes de précipitation peuvent être dominants éventuellement liés à la présence des carbonates dans l'échantillon sol. En outre, les conditions de solubilité des métaux en fonction du pH (Cf. section C.1.2.7.1), prouvent qu'à cette valeur de pH, la prédominance d'espèces hydroxydes, telles que CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ pour le cadmium; CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ pour le cuivre et PbOH^+ , $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ pour le plomb.
- ✓ **La forte gamme de concentrations métalliques.** D'après ce qu'a rapporté Larmet (2007), l'adsorption est moins importante lorsque la concentration en métaux est élevée. Sigg et al (2000) ont attribué ce phénomène à une saturation des sites d'adsorption spécifique par les métaux, dont une partie de l'adsorption est assurée par les sites moins sélectifs avec des liaisons plus faibles, ce qui accentue la compétition entre les ions métalliques ainsi que les phénomènes d'échange ionique. En revanche, l'adsorption sur les matériaux naturels est plus importante à de faibles teneurs métalliques.
- ✓ **Les modèles de Langmuir, de Freundlich et leurs dérivés** n'ont été initialement développés que pour représenter les résultats expérimentaux des études d'adsorption. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le terme « sorption » est ici préférablement utilisé dans le domaine des sols. Ce terme prend alors en compte les mécanismes d'adsorption, de précipitation et/ou de l'échange ionique.

Afin de mieux appréhender les interactions entre les métaux et le sol à ce pH, nous avons utilisé en option l'approche géochimique basant particulièrement sur la modélisation de l'échange ionique. En effet, les résultats des équilibres de sorption « métal – sol » au pH 8,26 obtenus en batch et ceux issus de la modélisation à l'aide du code géochimique PHREEQC sont présentés dans les sections suivantes.

D.3.1. Résultats des équilibres monométalliques

Les Figures 55a, 55b et 55c décrivent respectivement les équilibres de sorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur le sol au pH 8,26. Selon la représentation traditionnelle de ces équilibres, la quantité de métal fixé sur le sol (q_e) est tracée en fonction de la concentration en métal restant en solution (C_e). Toutefois, les résultats expérimentaux ont permis de distinguer deux phases de rétention des métaux dans le sol, comme l'illustre la Figure 55. La première, située en-dessous de la ligne pointillée, où l'on considère que le mécanisme dominant est l'adsorption. Ce résultat rejoint l'hypothèse émise par Larmet (2007) selon laquelle les métaux peuvent être adsorbés sur les sols à de faibles teneurs. D'après la classification des isothermes proposée par Giles *et al* (1974) cité par Limousin *et al* (2007), l'adsorption des métaux à cette phase peut être décrite comme suit :

- ✓ Elle est de type « *H* » dans le cas du plomb où les interactions entre les ions Pb^{2+} et la matrice solide sont fortes. En outre, la pente raide de la droite témoigne une grande affinité du plomb pour le sol ;
- ✓ Pour le cuivre, son adsorption plus ou moins est de type « *L* » traduisant une saturation progressive du sol par les ions Cu^{2+} . Ceci peut également indiquer une diminution des sites actifs au fur et à mesure que l'adsorption progresse;
- ✓ Quant au cadmium, son adsorption est de type « *C* » décrivant une affinité constante des ions Cd^{2+} pour le sol. La droite linéaire indique que le nombre de sites actifs est constant au cours de l'adsorption. Cela prouve que d'autres sites sont créés tout au long des interactions entre les ions Cd^{2+} et le sol.

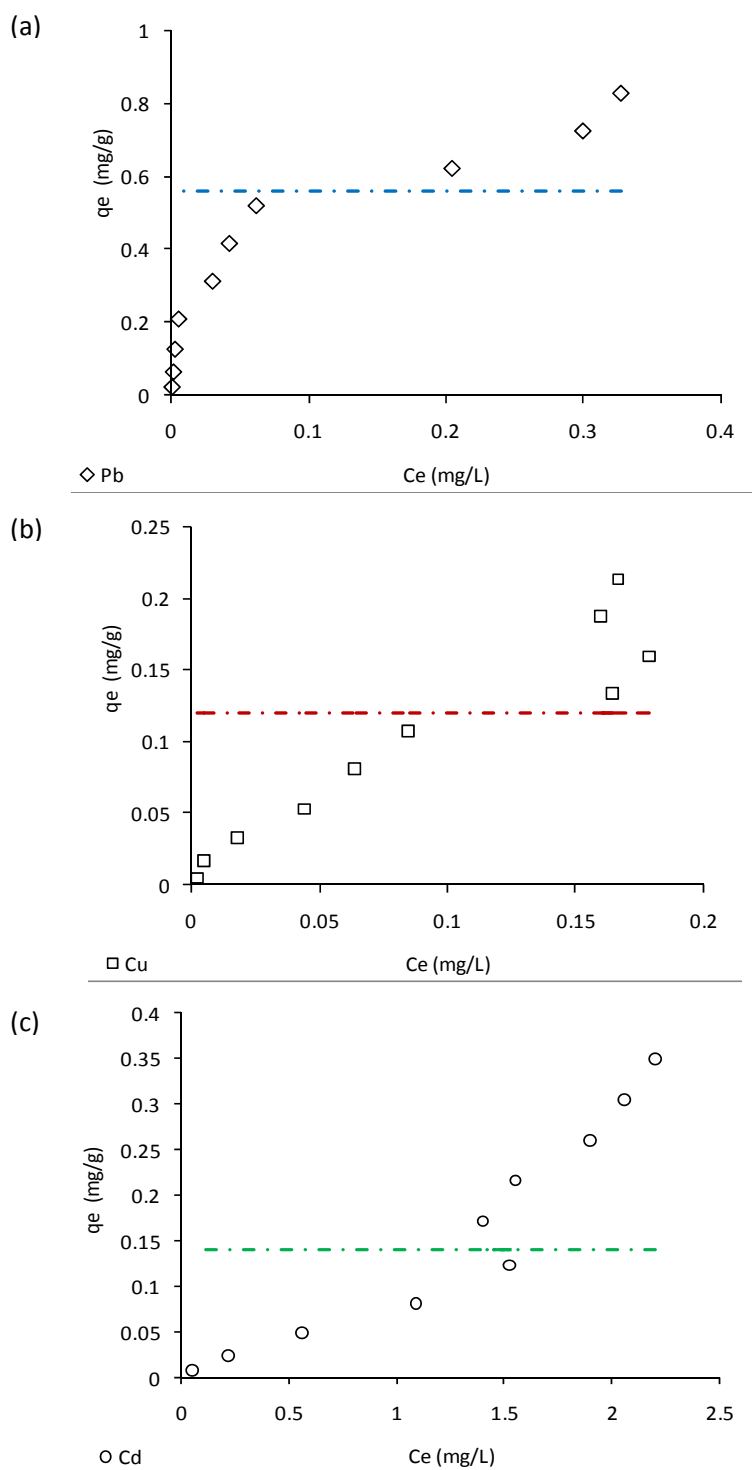


Figure 55 : Résultats expérimentaux des équilibres de sorption « métal – sol » au pH du sol (8,26) en système monométallique : (a) le plomb ; (b) le cuivre ; (d) le cadmium ; (----) limite entre l'adsorption des ions sur le sol et autres mécanismes.

Dans la seconde phase, située en-dessus de la ligne pointillée, on suppose que d'autres mécanismes (l'échange ionique ou la précipitation par exemple) ont contrôlé la disparition des ions métalliques en solution. Ce phénomène a été bien documenté par Sigg et *al.* (2000). Par contre, nous observons également une sorption de type « C » dans le cas du cadmium indiquant que le rapport entre la quantité d'ions Cd^{2+} fixée sur le sol (q_e) et la concentration restant en solution (q_e) est constant quelle que soit la concentration de cadmium ajoutée à l'équilibre (C_0).

Outre les observations faites aux paragraphes précédents, Il est supposé également que les propriétés physico-chimiques du sol (matière organique, argiles, CEC ou CaCO_3) ont eu une très grande influence sur la sorption de métaux au pH 8,26. A titre d'exemple, plusieurs travaux, dont celui de Wagner (1993), ont souligné le rôle d'écran (antipollution) des argiles dans le sol. Wagner (1993) a mis en évidence la migration du cadmium, du zinc et du plomb dans les sous-sols en dessous des différents sites de décharge (Luxembourg, Landfill, Freiburg). Les résultats de ses études ont montré que ces métaux ont été totalement retenus à une profondeur de quelques centimètres (36 cm) en dessous de la limite argiles-déchets pour les sites ayant 40 à 50% d'argile, et qu'elle atteint quelques décimètres (plus de 50 cm) dans les sites ayant 20% d'argile. De même, Brigatti *et al.* (2000), ont étudié l'interaction entre les métaux et les minéraux argileux en faisant percoler de solutions monométalliques et multimétalliques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , et Cu^{2+}) sur de la sépiolite⁸ enrichie en Mg^{2+} . Les résultats de cette étude ont indiqué une forte rétention de ces ions métalliques sur la sépiolite.

La présence du CaCO_3 dans le sol d'étude peut contrôler majoritairement l'adsorption des métaux tout en favorisant leur précipitation sous d'autres phases minérales, tels que la cérusite (PbCO_3) dans le cas du plomb. Ces phases minérales contrôlent la solubilité du plomb en solution, comme il a été souligné dans les études antérieures (Février, 2001; Marcos, 2001). Street *et al.* (1978) ont souligné que dans des sols non calcaires, la solubilité du plomb est contrôlée par les hydroxydes et les phosphates de plomb tels que $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, ou $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, notamment en fonction du pH. Pour leur part, Elkhatib *et al.* (1991) ont indiqué que dans les sols calcaires, la formation de l'orthophosphate de Pb, de l'hydroxypyromorphite de Pb, et du phosphate tetraplombite est aussi possible que la formation de PbCO_3 avec l'augmentation du pH. Outre les fortes concentrations, ceci pourrait être également considéré comme l'un des facteurs stimulant le comportement du plomb dans la seconde phase (en-dessus de la ligne pointillée) observée sur la Figure 55a.

De même, la solubilité du cadmium dans les sols diminue généralement quand le pH augmente (Street *et al.*, 1978). Cependant, la précipitation de CdCO_3 apparaît dans les sols sableux ayant une faible teneur en CEC, une faible teneur en MO et un pH alcalin et ce mécanisme contrôle la solubilité du Cd à fortes concentrations (McBride, 1980). Par ailleurs, des études sur le comportement du cadmium en présence du CaCO_3 ont montré que la chimisorption des ions Cd^{2+} sur le CaCO_3 était initialement très rapide, tandis que leur précipitation était élevée à de fortes concentrations en Cd (Garcia-Miragaya et Page, 1976).

La distribution du cuivre entre les différents constituants du sol peut être également influencée par la présence de la matière organique ou des argiles. D'après Wu *et al.* (1999), les équilibres d'adsorption du cuivre indiquent souvent une adsorption préférentielle sur la matière organique associée à la fraction argileuse du sol. De même, Maftoun *et al.* (2002) ont montré que la capacité d'adsorption du Cu sur 20 sols calcaires du sud-est d'Iran était positivement corrélée avec l'argile, la CEC et le CaCO_3 . Ils ont conclu, entre autres, que les sites d'adsorption du cuivre dans les sols calcaires étaient, l'argile, le CaCO_3 et la matière organique.

In fine, compte tenu de la surface spécifique élevée du sol ($9,48 \text{ m}^2/\text{s}$), il peut être supposé que celle-ci peut entraîner de nouveaux sites actifs à la surface du sol, qui par la suite, auraient contribué à l'augmentation des capacités de sorption des ions métalliques.

⁸ La sépiolite est un minéral du groupe des argiles à structure fibreuse très communément utilisée comme litière animale ou absorbant industriel. Chaque fibre est formée d'une multitude de tunnels (ou canalicules) régulièrement espacés d'environ 1 nm 2.

D.3.2. Résultats des équilibres bimétalliques

Les résultats expérimentaux en système binaire confirment également l'hypothèse émise précédemment, à savoir l'adsorption individuelle des ions métalliques diminue à mesure que le nombre d'ions en solution augmente. Toutefois, les équilibres au pH du sol montrent une meilleure distribution des ions métalliques sur la matrice solide en comparaison avec ceux obtenus au pH≈6. Vu la valeur du pH du sol (8,26), cela pourrait être attribué à la diminution de la compétition entre les ions métalliques et les protons H^+ créant ainsi des conditions favorables à la sorption des métaux dans le sol. Brierley (1990) et Inthorn *et al* (1996), cité par Joseph (2009), ont expliqué ce phénomène par le fait que les protons éliminés sont remplacés par d'autres espèces chimiques pouvant être déplacés plus facilement par les ions métalliques, ce qui favorise alors leur sorption. Les Figures 56, 57 et 58 présentent respectivement la sorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur le sol au pH 8,26.

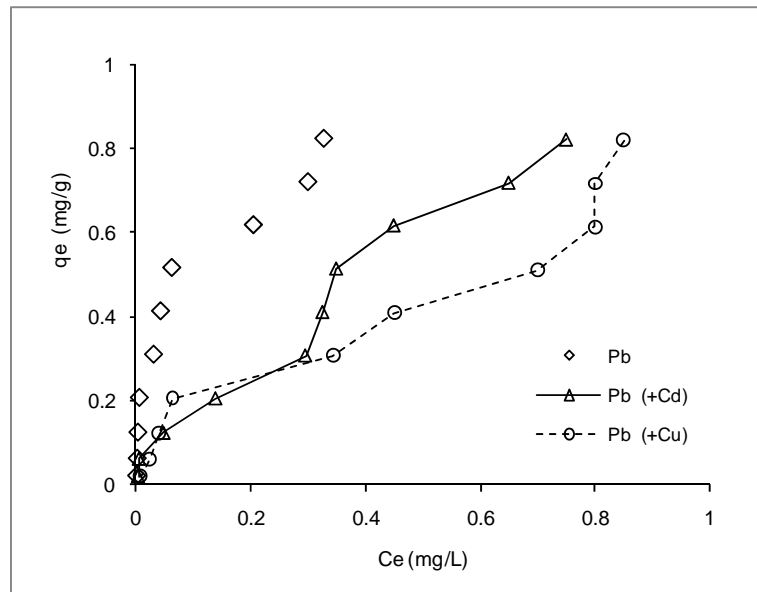


Figure 56 : Sorption des ions Pb^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système bimétallique

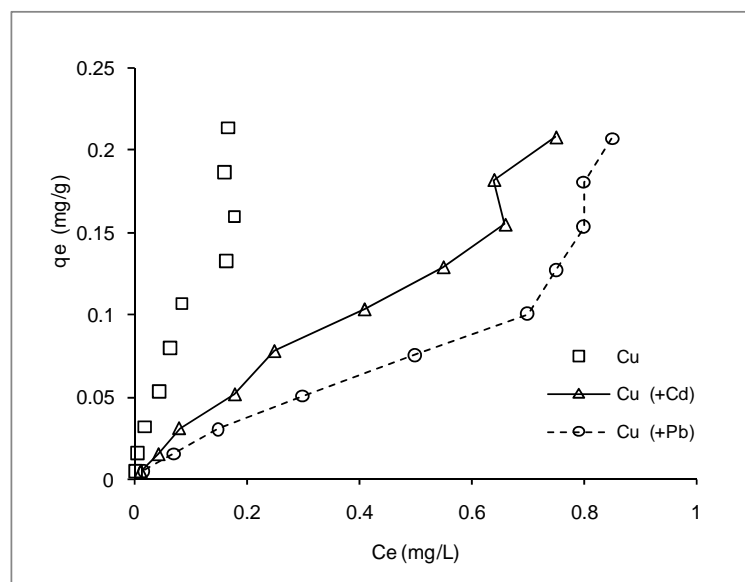


Figure 57 : Sorption des ions Cu^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système bimétallique

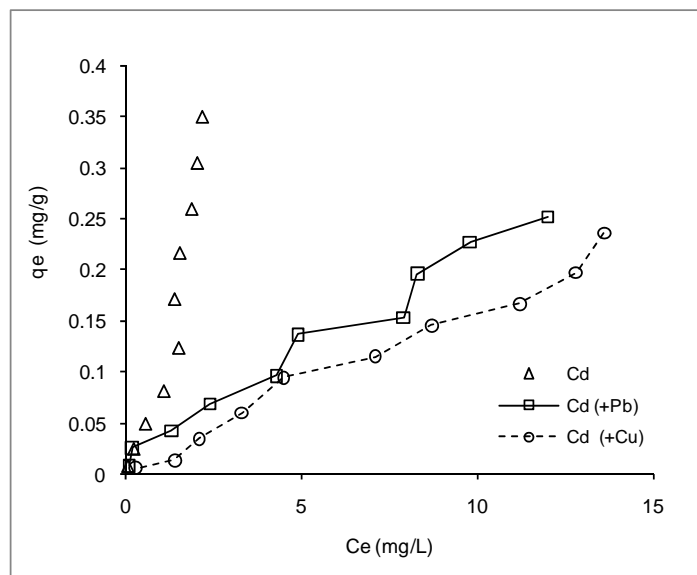


Figure 58 : Sorption des ions Cd^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système bimétallique

En système binaire, les équilibres de sorption des trois métaux au pH du sol (8,26) ont indiqué la même tendance observée en système monométallique où les ions métalliques semblent fixés par le mécanisme d'adsorption pour les faibles concentrations et par d'autres mécanismes (la précipitation par exemple) pour de fortes concentrations. Les équilibres du plomb et du cuivre en système binaire ont indiqué que leur sorption a été plus influencée lorsqu'ils sont en solution avec le cadmium (Cf. Figures 56 et 57). Par contre, comme le montre la Figure 58, l'inhibition de la sorption des ions Cd^{2+} sur le sol est plus importante en mélange Cd (+Cu) qu'en mélange Cd (+Pb). Dans ce cas, il peut s'avérer que dans les conditions naturelles, les ions Cd^{2+} sont plus facilement déplacés par les ions Cu^{2+} que les ions Pb^{2+} . Cependant, le comportement de ces métaux peut être modifié en fonction du nombre des sites actifs présents dans le sol. On peut y observer une sorption plus rapide sur des sites sélectifs ou plus lente caractérisée par une migration diffusive dans la microporosité du sol.

D.3.3. Résultats des équilibres trimétalliques

Les équilibres de sorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur le sol au pH 8,26 en système ternaire sont reportés aux Figures 59, 60 et 61 respectivement. Ces figures témoignent à nouveau les effets de la compétition sur la sorption individuelle des ions métalliques dans le sol. Elles montrent également que la sorption des métaux semble être peu gênée par la présence de protons en solution, en comparaison avec les résultats obtenus à partir des équilibres « métal – sol » au pH ≈ 6.

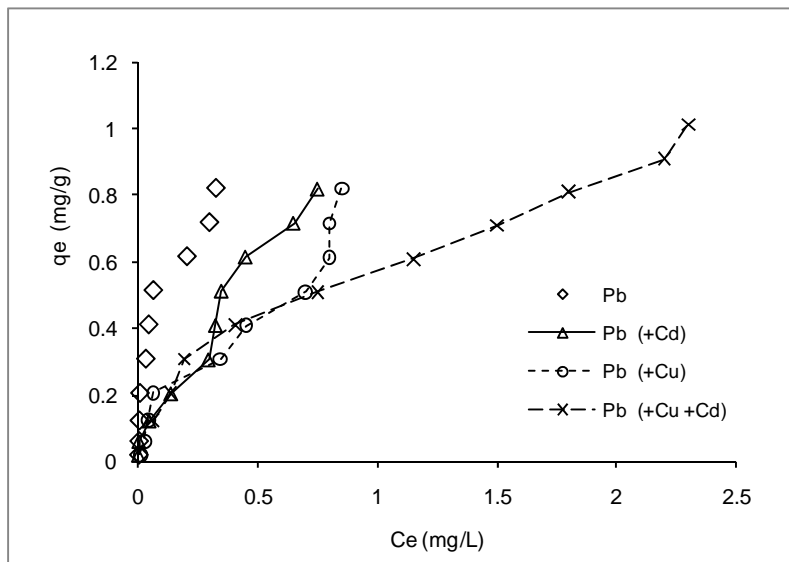


Figure 59 : Sorption des ions Pb^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système trimétallique

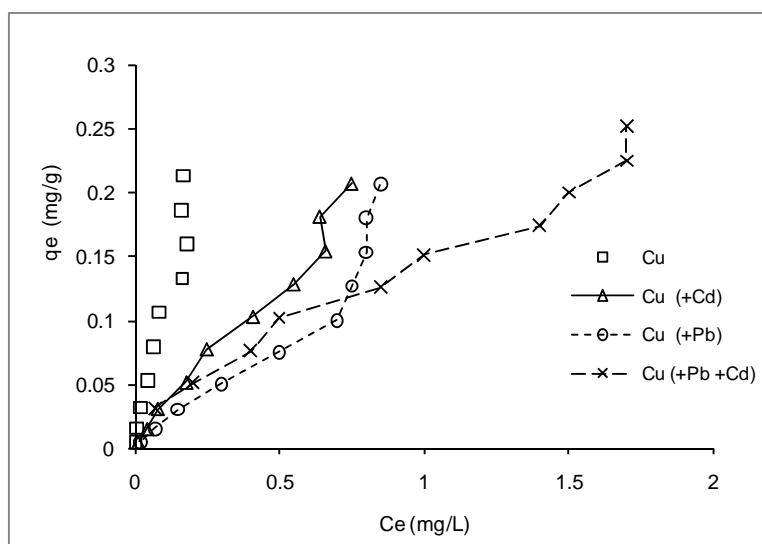


Figure 60 : Sorption des ions Cu^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système trimétallique

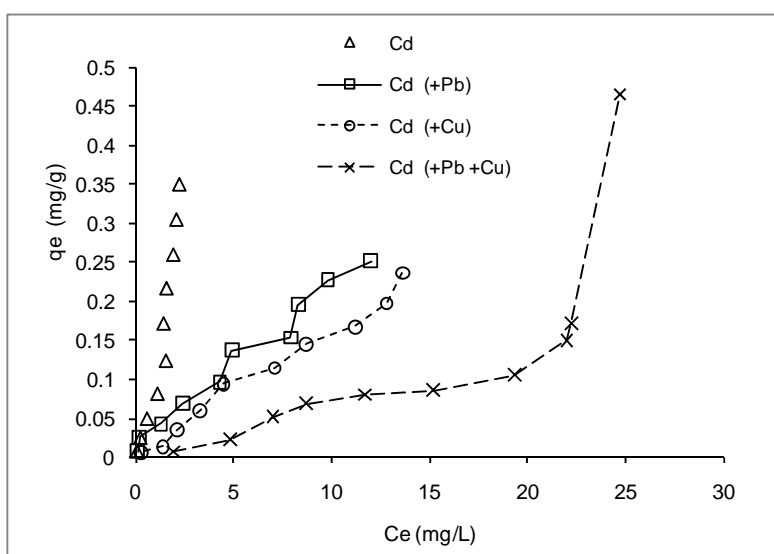


Figure 61 : Sorption des ions Cd^{2+} sur le sol au pH du sol (8,26) en système trimétallique

A la lumière des résultats obtenus à partir des équilibres « métal – sol » en système ternaire au pH du sol, nous pouvons déduire que les propriétés physico-chimiques du sol (le pH ou les carbonates par exemple) offrent des conditions favorables à la sorption des ions métalliques dans le sol. Outre la compétition, les équilibres de la calcite du sol avec les métaux peuvent également à la base de la diminution de leurs concentrations en solution. Comme le prouvent les résultats théoriques au pH 6 obtenues avec PHREEQC, la formation de la cérusite, de l'otavite ou de l'hydroxyde de cuivre est possible vu les conditions de pH d'essai. Ces phases contrôlent fortement la solubilité de ces trois métaux en solution. L'identification des phases responsables de la disparition des ions métalliques dans la phase aqueuse est abordée également à la *section D.3.4* relative à la modélisation géochimique. Toutefois, un abaissement de pH du sol, tel que peut le provoquer une pluie acide ou un déversement accidentel d'un produit acide, peut influencer le comportement physico-chimique des métaux dans le sol. Cette diminution de pH peut, par la suite, entraîner une solubilisation des métaux contenus dans les solides par dissolution des carbonates, par réactions d'échange d'ions (les protons remplaçant les métaux sur leurs sites de fixation) et aussi par modification de l'état de surface des hydr(oxydes).

D.3.4. Synthèse des résultats expérimentaux des équilibres « métal – sol » en bath au pH du sol (8,26)

Les résultats obtenus à partir des équilibres « métal – sol » au pH du sol ont confirmé également la forte capacité du sol à retenir les ions métalliques. Toutefois, l'affinité des ions métalliques pour le sol semble être influencée par les propriétés physico-chimiques du matériau, telles que la matière organique, la CEC, la CaCO_3 , la surface spécifique, etc. Les résultats expérimentaux en système monométallique ont indiqué que différents mécanismes distincts ont participé à la fixation des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur le sol. Cette fixation est assurée d'une part, par le mécanisme d'«*adsorption*» pour de faibles concentrations métalliques à l'équilibre, et d'autre part, par d'autres mécanismes tels que la précipitation ou l'échange ionique. Les résultats obtenus en système multimétallique ont justifié l'hypothèse émise dans tous les systèmes multimétalliques étudiés où l'inhibition de l'adsorption des métaux dans le sol augmente à mesure que le nombre d'ions en solution augmente.

D.3.5. Modélisation géochimique des équilibres « métal – sol » en batch au pH 8,26

La modélisation des équilibres « métal – sol » en batch au pH du sol est axée sur le même principe décrit à la section D.2.5. Les paramètres d'entrée et les hypothèses sont identiques mais il convient de remplacer le pH d'équilibre par le pH du sol (8,26). Au même titre que les batchs au pH 6, la composition théorique des solutions trimétalliques a été modélisée à l'aide de PHREEQC à cette valeur de pH. Les résultats obtenus de la modélisation montrent que les concentrations théoriques restent supérieures aux valeurs expérimentales, telles que le cas du plomb et du cadmium (Cf. les Figures 62 et Figure 63). Ce comportement a été évoqué dans la section 2.2.5.2 selon laquelle les paramètres non pris en compte dans le modèle peuvent probablement expliquer l'écart entre les concentrations simulées et expérimentales. Quant au cuivre (Cf. les Figures 64), les valeurs expérimentales et celles obtenues théoriquement sont proches pour de faibles concentrations à l'équilibre (0,02 – 0,40 mmol/L).

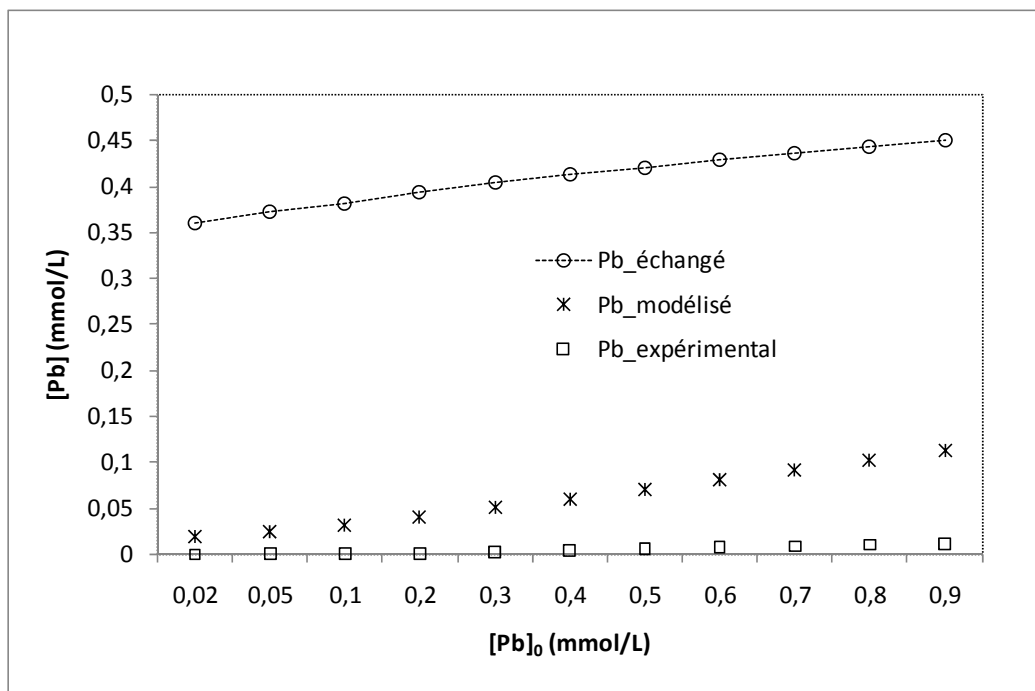


Figure 62 : Comparaison des concentrations expérimentales en plomb avec les concentrations théoriques obtenues au moyen de PHREEQC au pH du sol.

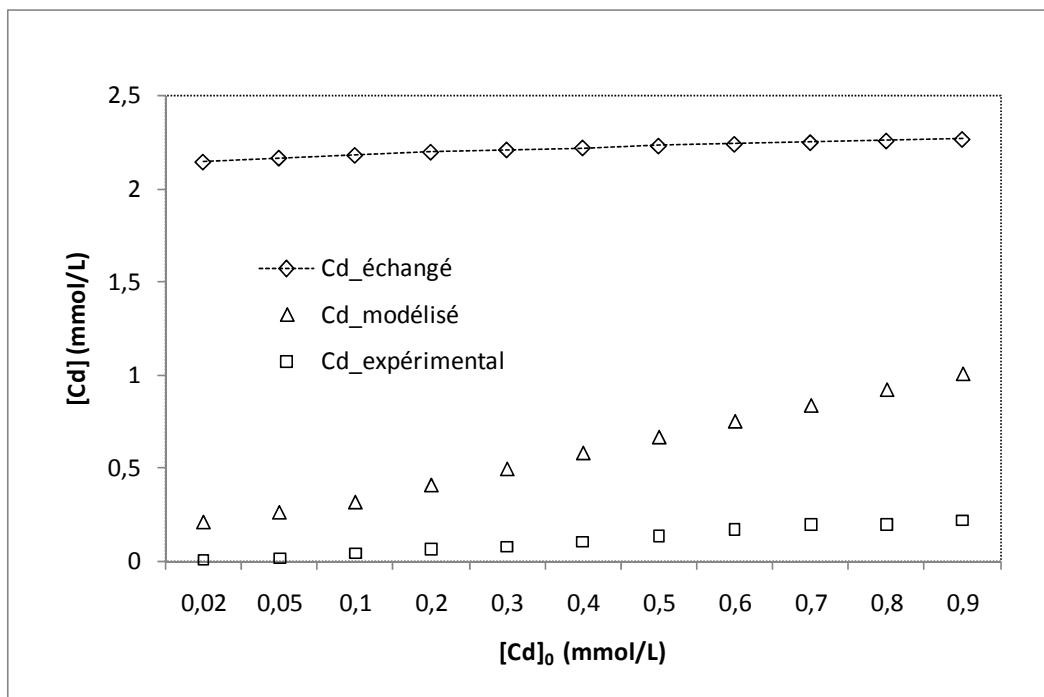


Figure 63 : Comparaison des concentrations expérimentales en cadmium avec les concentrations théoriques obtenues au moyen de PHREEQC au pH du sol.

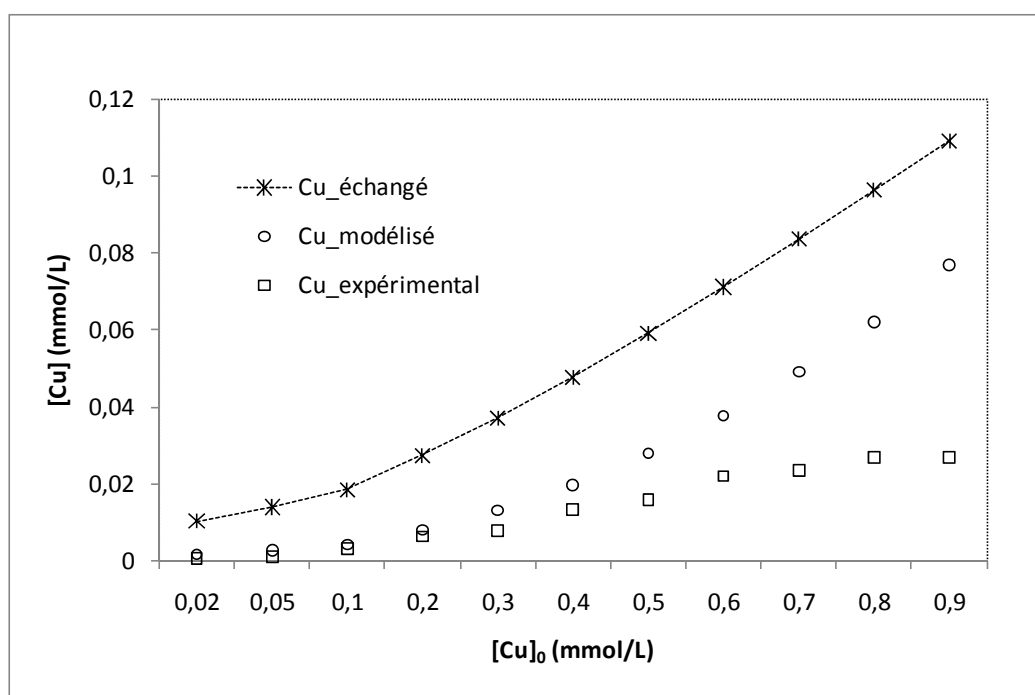


Figure 64 : Comparaison des concentrations expérimentales en cuivre avec les concentrations théoriques obtenues au moyen de PHREEQC au pH du sol.

D.3.5.1. Influence de l'échange ionique sur le comportement des métaux au cours des équilibres géochimiques au pH du sol

Les équilibres des solutions trimétalliques avec les sites échangeables du sol montrent que le plomb, le cadmium et le cuivre ont affiché des comportements géochimiques différents au cours des réactions (Cf. Figure 62, 63 et 64). Comme nous l'avons observé aux résultats théoriques obtenus au pH 6, le comportement du plomb, du cadmium et du cuivre dans le sol reste également piloté par le

mécanisme d'échange ionique, hormis les autres mécanismes (précipitation, adsorption et/ou complexation etc.). Les résultats indiquent que ce mécanisme a été plus fortement sollicité dans les équilibres « métal – sol » au pH du sol qu'au pH 6, plus particulièrement dans le cas du cadmium. Ces résultats justifient l'une des hypothèses émises sur la représentation des résultats expérimentaux obtenus au pH du sol au moyen d'« isothermes », du fait que celles-ci n'ont été mises en évidence que pour décrire les données d'adsorption. De même, la présence de la calcite dans le sol régule non seulement le pH du sol mais également favorise la précipitation des métaux sous la forme de carbonates ou d'hydr(oxydes) métalliques, comme il a été observé dans certains travaux antérieurs (Février, 2001 ; Marcos, 2001) et celui-ci.

D.3.5.2. Phases minérales contrôlant la solubilité des métaux au cours des équilibres

Au même titre que les résultats théoriques au pH 6, ceux au pH 8,26 montrent une saturation importante des solutions métalliques par des carbonates et des hydroxydes métalliques. Ces résultats ont permis également d'identifier les phases prépondérantes responsables de la disparition de trois métaux au cours des équilibres expérimentaux en système ternaire par une analyse de leur indice de saturation (IS). Ce dernier prouve que la solution reste toujours saturée en otavite, en cérusite et en hydroxyde de cuivre (Cf. Figure 65).

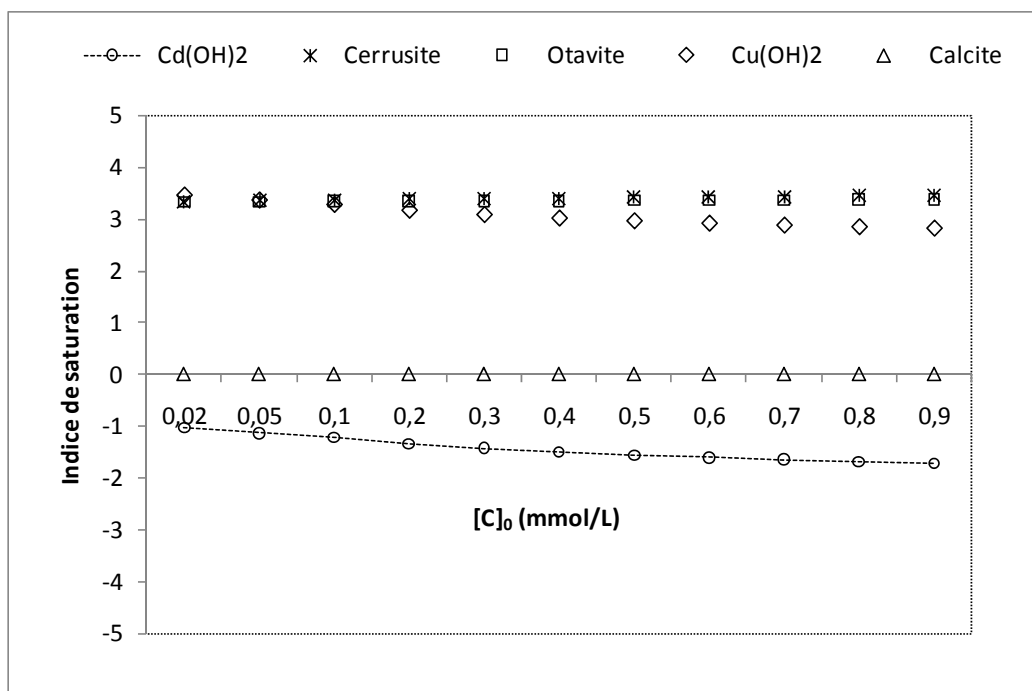


Figure 65 : Evolution de l'indice de saturation des phases prépondérantes formées au cours des équilibres « métal – sol » au pH du sol.

Par ailleurs, l'hydroxyde de cadmium reste toujours sous la forme dissoute dans tout le système ($IS < 1$). Quant à l'otavite, son comportement a fait déjà l'objet d'études comparatives dans les milieux naturels (Madrid et Diaz-Barrientos, 1992; Holm *et al.*, 1996; Février, 2001). La sursaturation des solutions trimétalliques par l'otavite peut être expliquée par trois facteurs principaux :

- ✓ Soit le produit de solubilité de l'otavite utilisé n'est pas valable pour ces conditions expérimentales, hypothèse considérée comme assez réaliste, car la sous-estimation du produit de solubilité de l'otavite serait trop importante (Février, 2001).

- ✓ Soit il existe, dans le milieu, des substances (matière organique dissoute par exemple) qui inhibent la précipitation de l'otavite (Holm *et al.*, 1996).
- ✓ Soit il se forme un composé, plus soluble que l'otavite, non pris en compte dans les hypothèses utilisées pour le diagramme de solubilité théoriques (Madrid et Diaz-Barrientos, 1992).

D.3.6. Conclusion

La modélisation géochimique des équilibres « métal – sol » au pH du sol ont permis d'identifier les phases minérales qui ont participé au contrôle de la solubilité des métaux au cours des équilibres expérimentaux en batch. Les résultats obtenus avec PHREEQC ont montré que les solutions trimétalliques ont été sursaturées par l'otavite (CdCO_3), la cérusite (PbCO_3) et l'hydroxyde de cuivre. Les métaux, plus particulièrement le cadmium, restent toujours influencé par le mécanisme d'échange ionique en comparaison avec les résultats théoriques obtenus au pH 6. Ces résultats confirment les hypothèses selon lesquelles la modélisation des équilibres « métal –sol » au moyen d'isothermes d'adsorption n'a pas pu être mise en évidence au pH du sol du fait que les réactions ont favorisé des mécanismes diverses, tels que l'adsorption, précipitation et/ou échange ionique.

PARTIE E : Etude des équilibres du plomb, du cuivre et du cadmium avec le sol en colonne au pH du sol

Partie E : Etude des équilibres du plomb, du cuivre et du cadmium avec le sol en colonne au pH du sol

Les résultats des essais en batch nous a montré la nécessité d'approfondir nos connaissances sur le transfert des métaux en utilisant d'autres dispositifs expérimentaux tels que les essais en colonne. Toutefois, la comparaison entre les deux dispositifs expérimentaux n'est pas *a priori* évidente. Ceci s'explique par le fait qu'ils n'ont pas été évolués dans des conditions expérimentales identiques, telles que le ratio solide/liquide, l'écoulement ou le temps de contact. A titre indicatif, les batchs ont été mise en œuvre suivant un ratio 1/10, c'est-à-dire 5 g de sol sec dans 50 ml de solution, tandis qu'environ 680 ml de solution trimétallique ont été passés à travers 411 g de sol sec en moyenne dans les colonnes. De même, Février (2001) explique également cette différence par le fait que se crée dans les colonnes un gradient de concentration en métaux favorisant leur rétention instantanée et leur migration à fur et à mesure dans le dispositif.

D'une manière générale, la colonne reste le dispositif le plus favorable aux mécanismes de sorption du fait que la quantité de sol qui y est introduite est plus importante qu'en batch. De même, la colonne permet de mieux appréhender les mécanismes de transfert des métaux sélectionnés dans le milieu naturel. Rappelons que l'objectif principal des essais en colonne est d'étudier la migration des ions métalliques par l'apport d'un débit d'eau constant tout en prenant en compte les caractéristiques hydrodynamiques et physico-chimiques de la matrice poreuse. L'introduction d'un écoulement permanent dans le système apporte une dimension nouvelle dans la compréhension des mécanismes de transfert à travers le milieu modèle étudié.

Dans ce travail, l'accent a été principalement mis sur l'approche physico-chimique afin d'être plus proche des conditions réelles qu'au cours des expériences en batch. Ainsi, cette section aborde les principaux résultats obtenus à partir des essais de sorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} dans le sol en conditions dynamiques au pH du sol (8,26). Dans un premier temps, nous présentons des résultats relatifs au suivi de l'écoulement dans le système. Par la suite, nous présenterons les résultats sur le comportement du traceur utilisé pour l'étude du fonctionnement hydrodynamique du sol d'étude. Enfin, les résultats de la sorption du plomb, du cuivre et du cadmium seront ensuite présentés. Cette section présentée également les résultats d'une approche couplée chimie-transport des équilibres « métal – sol » en colonne ayant été principalement axée sur l'échange ionique au moyen de PHREEQC.

E.1. Suivi de l'écoulement dans les colonnes de sol

Toutes les colonnes ont été mises en route suivant le protocole expérimental décrit à la *section B.4.3*. Après qu'elles aient été saturées en eau, elles ont été soumises à des injections simultanées d'une solution traçante et d'une solution trimétallique. Le volume écoulé (V) en fonction du temps (t) a été suivi expérimentalement pour ces deux types d'injections (*Cf. Figure 66*). Ce suivi a permis d'étudier la stationnarité de l'écoulement c'est-à-dire si pour une condition hydrodynamique donnée, l'élution a été plus rapide ou plus lente à travers la colonne de sol. Connaissant ainsi le débit sortant, il a permis également d'estimer la vitesse darcienne traversant le dispositif expérimental.

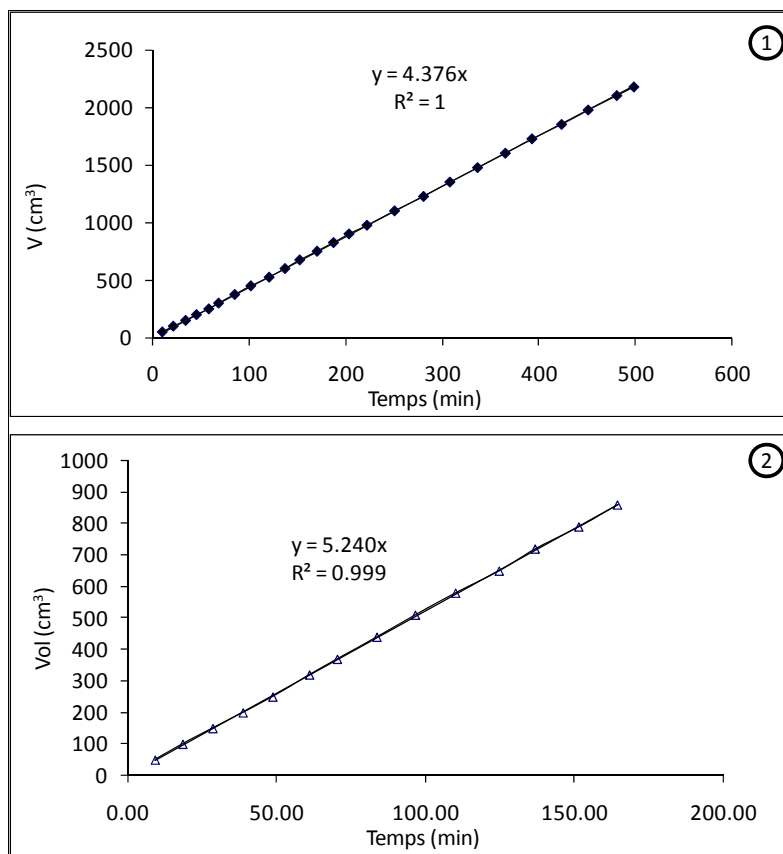


Figure 66 : Suivi de l'écoulement dans les colonnes de sol – Exemple Col N°1 : (1) injection du traceur ; (2) injection des métaux.

Au vu des résultats reportés sur la Figure 66, la linéarité entre le volume écoulé (V) en fonction du temps implique un débit constant en sortie des colonnes. Ce débit correspond à environ $4,375 \text{ cm}^3/\text{min}$ et $5,237 \text{ cm}^3/\text{min}$ respectivement lors de l'injection des solutions traçante et trimétallique. A l'exception de l'injection trimétallique, les valeurs des coefficients de régression linéaire ($R^2 = 1$) pour l'injection du traceur traduisent une stationnarité de l'écoulement dans des colonnes. Le cas des métaux peut être imputable à des erreurs d'acquisition de volume ou de temps sachant que le suivi ait été effectué manuellement au moyen d'un chronomètre et d'une éprouvette graduée.

E.2. Éluion des espèces ioniques dans les colonnes

Ces résultats concernent les concentrations en chlorures et en ions métalliques $[C]$ mesurées en sortie des colonnes ramenées à leur concentration initiale $[C_0]$ introduite à l'entrée, en fonction du rapport de V/V_0 , sous la forme d'une courbe dite « courbe d'éluion ».

E.2.1. Éluion des chlorures

Comme nous avons souligné précédemment, le traçage consiste à faire passer une substance conservative à travers la colonne de sol. Les mesures de la concentration en chlorures en sortie du dispositif expérimental permettent d'obtenir la courbe d'éluion. Des mesures de conductivité électrique et de chromatographie ionique sur les échantillons collectés en sortie des colonnes ont été effectuées. Ces deux méthodes de mesure ont permis d'effectuer une étude comparative entre la conductivité électrique des solutions avec la courbe d'éluion des chlorures obtenue à l'aide des analyses chimiques.

Les résultats ont montré que la conductivité électrique et la mesure par chromatographie ionique des chlorures apportent, d'une manière particulière, la même information (Cf. Figure 67). Bien que Paris Anguela (2004) dans une recherche similaire, ait montré que la courbe de la conductivité électrique des solutions en sortie des colonnes et celle obtenue à partir des analyses chimiques par chromatographie de l'ion Cl^- ont été superposées. En revanche, notre travail a révélé des informations complémentaires relatives au comportement des chlorures dans la matrice solide. Une similitude entre la courbe de conductivité électrique et celle des chlorures a été toutefois observée dans la partie ascendante de ces courbes. Il peut être supposé ici que les chlorures, injectés à un instant donné, se retrouvent seuls en sortie des colonnes. Le décalage de la courbe de conductivité électrique par rapport à celle des chlorures dans la partie descendante témoigne l'existence d'éléments plus conducteurs dans les solutions. Néanmoins, l'apport des ions Na^+ et la présence initiale d'autres ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc....) dans le sol peuvent probablement être à la base de l'augmentation de la conductivité électrique à cette phase.

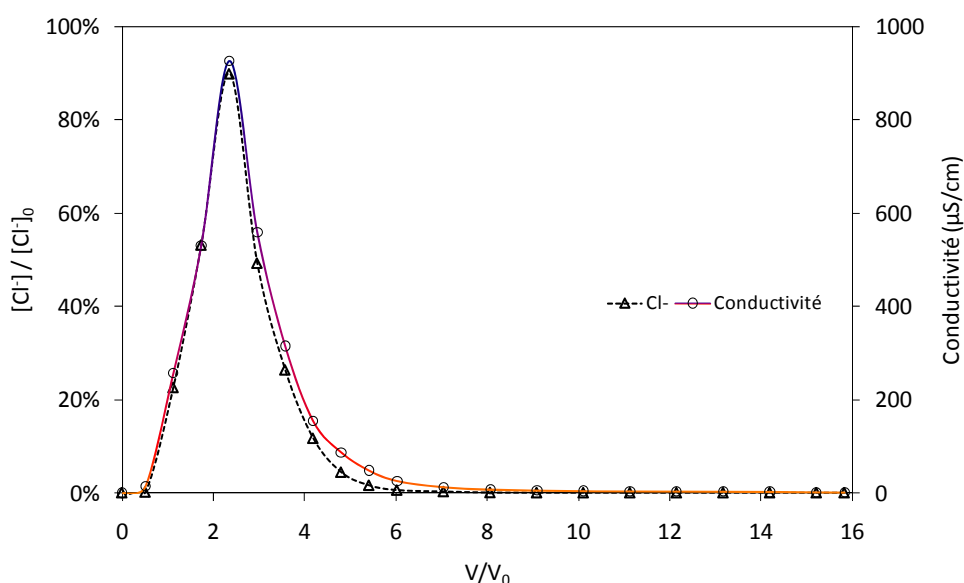


Figure 67 : Courbe d'élution moyenne du traceur dans les colonnes.

L'allure de la courbe d'élution renseigne sur les interactions du traceur au cours de son transfert dans la matrice poreuse :

- Un pic de restitution symétrique est le signe d'un milieu homogène,
- La présence de plusieurs pics de restitution est le signe d'un court-circuit dans la colonne ou d'un écoulement régionalisé (dû à la présence de macrospores par exemple).
- Une courbe de percée qui présente un front d'arrivée raide et une trainée peut traduire des zones d'eau stagnante.

Dans notre cas, la courbe d'élution des chlorures témoigne d'une asymétrie caractérisée par une montée rapide jusqu'à atteindre une concentration relative maximale, une descente abrupte et enfin une trainée. Cette asymétrie accompagnée d'une trainée importante est révélatrice d'un écoulement hétérogène (Van Genuchten et Wierenga, 1976; Gaudet *et al.*, 1977; Février, 2001; Lassabatère, 2002), probablement caractérisé par des zones stagnantes à l'intérieur des colonnes. D'après ce que a rapporté Hlavackova (2005), ces zones stagnantes sont des endroits où le traceur pénètre et ressort lentement; c'est-à-dire qu'une partie du milieu n'est pas balayée par le fluide, mais échange lentement avec le traceur par diffusion moléculaire avec la zone active du sol. Par ailleurs, la dynamique de montée et de descente de la concentration des chlorures dans les colonnes est

similaire. Le point d'inflexion de la partie ascendante des courbes, se situant à environ $2 V_0$, indique que le système nécessite plus de 2 volumes de pores pour que les chlorures soient totalement lessivés du sol.

E.2.1.1. Étude de la non-réactivité des chlorures

L'augmentation des ions Na^+ [apportés par le traceur (NaCl) et la solution neutre (NaNO_3)] dans la phase liquide peut créer des échanges au niveau des surfaces électronégatives du sol avec éventuellement une libération d'autres cations et d'ions H^+ . Vu la présence des cations majeures en solution, la conductivité électrique maximale mesurée en sortie des colonnes ($926 \mu\text{S}/\text{cm}$) devrait être légèrement supérieure à celle de la solution mère injectée ($1089 \mu\text{S}/\text{cm}$). Après le passage du traceur, la conductivité maximale de la solution sortante devrait être augmentée suite à l'échange ionique entre les diverses espèces dissoutes. L'effet de l'échange ionique sur le transfert du traceur dans le sol semble malgré tout limité plus particulièrement à la partie ascendante des courbes de conductivité et de chlorures.

A la lumière des résultats du bilan de masse (**BM**) et du facteur de retard (**R**), calculés respectivement au moyen des moments d'ordre 0 et d'ordre 1, l'ion chlorure peut être considéré comme un bon traceur de l'écoulement, comme le montre le *Tableau 34*.

Tableau 33 : Paramètres d'écoulement et d'injection du traceur

Paramètres	Col N°1	Col N°2	Col N°3	Moyenne	Écart-type
q_T (cm/min)	0,275	0,275	0,275	0,275	0,000
δt_T (min)	45,704	45,725	45,714	45,714	0,011
T_{sm} (min)	46,843	47,135	47,569	47,262	0,419
V_{exp} (cm/min)	0,360	0,357	0,354	0,356	0,032
T_{sc} (min)	28,838	28,838	28,838	28,84	0,000
BM (-)	0,975	0,988	0,986	0,983	0,007
R (-)	0,832	0,842	0,857	0,846	0,013
<ul style="list-style-type: none"> • q_T = vitesse darcienne d'injection du traceur • δt_T = temps du créneau d'injection du traceur • T_{sm} = temps de séjour moyen • V_{exp} = vitesse effective expérimentale • T_{sc} = temps de séjour convectif • BM = Bilan de masse • R = Facteur de retard 					

Bien que le transfert des chlorures puisse être partiellement influencé, mais cela n'a pas empêché pour autant une restitution significative en sortie des colonnes. En effet, pour les trois colonnes, le BM est proche de 1, résultat attendu pour un traceur convectif. Ce résultat est en accord avec le guide de l'OECD (2002) affirmant que le BM peut-être compris entre 70 et 110 %. Le léger déficit sur le BM peut s'expliquer : (i) d'une part, par le fait que la durée de l'expérience est le plus souvent trop courte pour atteindre une concentration nulle des chlorures en sortie des colonnes ; (ii) et d'autre part, les erreurs sur la mesure des concentrations en chlorures.

L'infériorité des facteurs de retard (**R**) à 1 justifie les interactions instantanées que le traceur a subies au cours de son transfert dans les colonnes. Les deux phénomènes évoqués pour justifier des facteurs de retard inférieurs à 1 sont l'exclusion anionique causée par la charge négative des particules (Hebrard-Labit, 1998) ou la présence de volumes exclus de l'écoulement (Février, 2001;

Lassabatère, 2002). Le second phénomène aurait pu être vérifié par la notion d'« *écoulement régionalisé* ». Cette approche n'a malheureusement abordé dans le cadre de ce travail. En revanche, l'exclusion anionique est supposée évidente dans notre cas en raison de la teneur en argiles (17 g/kg de sol sec) mesurée dans l'échantillon de sol.

La présence des argiles dans le sol peut contribuer à l'augmentation des charges négatives en créant des interactions électrostatiques entre les minéraux du sol et les solutés dans la phase liquide. En outre, le pH d'essai (8,26) peut être également un des facteurs contribuant à l'augmentation des charges négatives. D'après Chabroulet (2007), la surface des argiles possède des sites amphotères favorisant l'apparition de charges localement positives en milieu acide et négatives en milieu alcalin. De telles charges provoquent une répartition des espèces anioniques en solution à proximité de la surface des minéraux argileux, limitant par conséquent leur accès à la totalité de la porosité du sol. Dans ce fait, les espèces anioniques (l'ion chlorure dans notre cas) s'écoulent dans un volume poral restreint et ont tendance à avancer en moyenne plus rapidement que les molécules, d'où le phénomène d'exclusion anionique. Dans les conditions physico-chimiques naturelles, ce phénomène a fait déjà objet de nombreuses études (Wieranga et Van Genuchten, 1989; Miller *et al.*, 1999; Pallud, 2000; Février, 2001).

E.2.2. Élution des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+}

L'élution des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} est illustrée par la courbe reliant les concentrations relatives $[M^{2+}] / [M^{2+}]_0$ en fonction du rapport entre le volume récupéré en sortie des colonnes et le volume poreux du système (nombre des volumes poreux V/V_0 passés). L'allure des courbes d'élution des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} justifie leurs interactions dans le sol au cours de leur transfert dans les colonnes (Cf. *Figure 68*). A l'exception de l'élution du cadmium dans la colonne N°3, les courbes obtenues d'élution étant quasi similaires, témoignant une reproductivité satisfaisante des essais.

Par ailleurs, l'allure des courbes d'élution permet d'observer une trainée dans les 4 premiers volumes de pore injectés environ. Cette trainée est vraisemblablement attribuée à une forte sorption des métaux dans le sol. Il semble qu'à cette phase de réactions de réaction, la quasi-totalité des sites disponibles pour la sorption ont été sollicités. Toutefois, cette trainée est moins significative dans le cas du cuivre, témoignant une faible rétention dans le temps de ce métal dans la matrice solide. Après cette phase, une montée abrupte des concentrations métalliques en sortie des colonnes a été observée. Cette montée a été enregistrée à environ $2,5 V_0$ pour le cuivre et $4,5 V_0$ à fois pour le plomb et le cadmium, comme l'illustre la *Figure 68*. Ces observations rejoignent les conclusions faites par Sigg *et al.* (2000) où une saturation des sites d'adsorption spécifique par les métaux, dont une partie de l'adsorption est assurée par les sites moins sélectifs avec des liaisons plus faibles. Ce qui accentue, par la suite, l'élution des ions métalliques en sortie des colonnes.

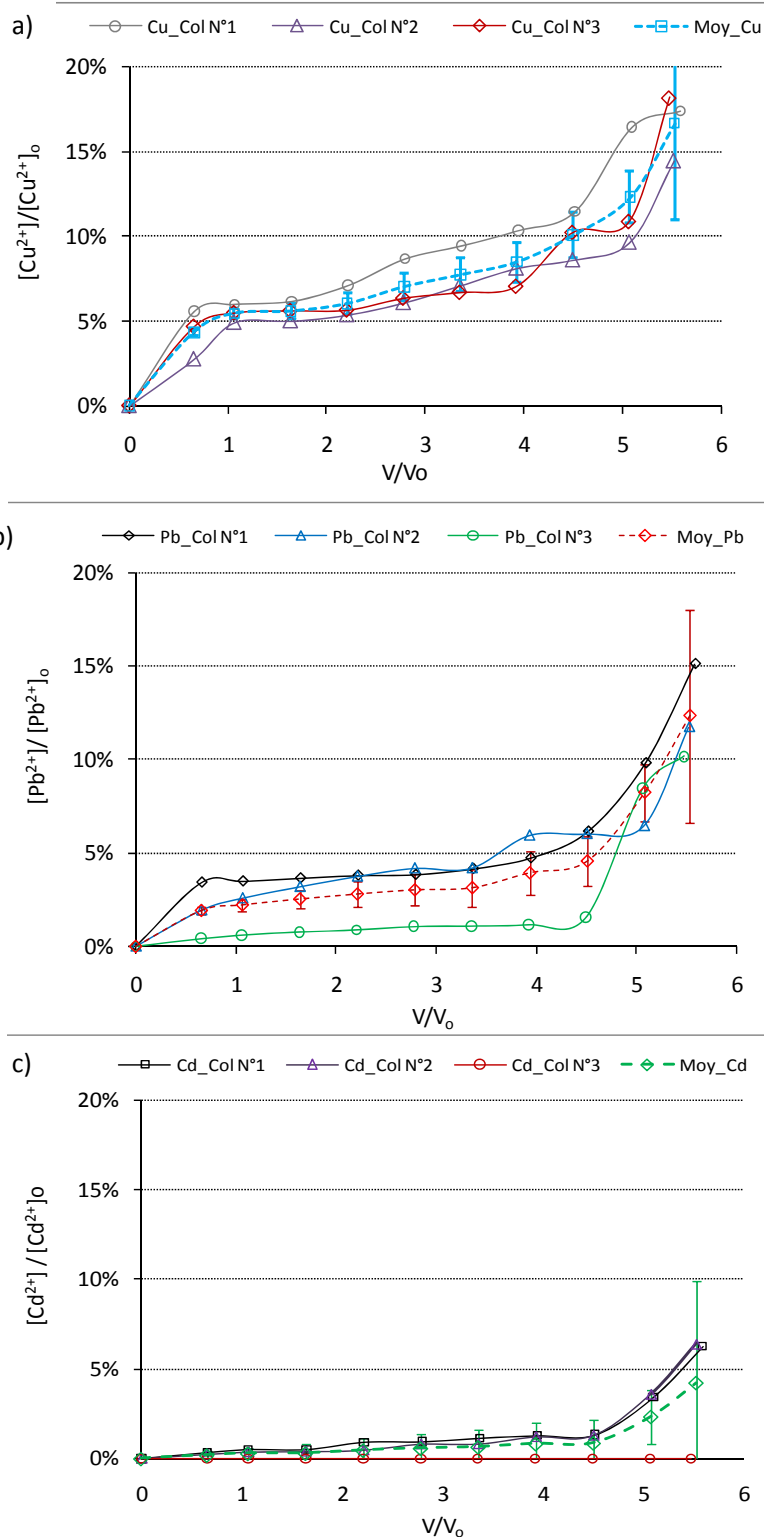


Figure 68 : Elution des métaux en sortie des colonnes : (a) le cuivre ; (b) le plomb ; (c) le cadmium

L'éluion moyenne des métaux en sortie des colonnes (Cf. Figure 69) montre que l'évolution des concentrations en ions Cu^{2+} en sortie des colonnes se distingue de celles des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} . Les courbes montrent qu'à $5,5 V_0$, environ 16,68 % de Cu contre 12,33 % pour le Pb et 4,20 % pour le Cd est retrouvé à la sortie des colonnes. La forte disparition des ions métalliques dans les solutions en sortie des colonnes semble expliquée par le caractère réactif du sol d'étude. A titre informatif, la précipitation des métaux sous la forme de carbonates, d'hydroxycarbonates, d'(hydr)oxydes, est

possible vu de la forte teneur en calcite (34,3%) contenue dans le sol. Les minéraux ainsi formés peuvent occasionner la disparition des ions métalliques en solution, et donc leur forte sorption sur la matrice solide. Il semble que les faibles concentrations métalliques mesurées en sortie des colonnes sont imputables particulièrement à des mécanismes de précipitation des métaux en phase aqueuse.

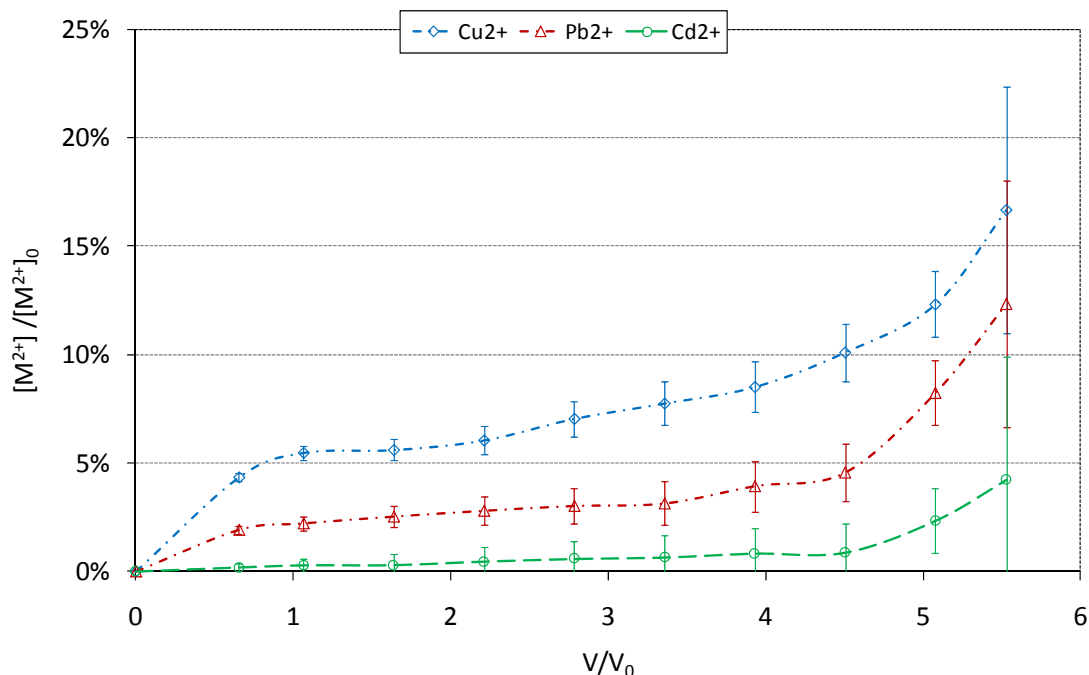


Figure 69 : Courbe d'élution du Cu, Pb et Cd dans les colonnes au pH du sol (8,26).

De même, la matière organique du sol (57,85 g/kg de sol sec) peut être également un des indicateurs de la mobilité des métaux dans les colonnes. Bien que le cuivre soit réputé pour son affinité avec la matière organique (donc peu mobile), mais sa mobilité semble être influencée par la présence de la fraction organique colloïdale du sol. Dans ce cas, le cuivre peut être présent en solution sans pour autant être sous la forme ionique, d'où le phénomène de complexation de surface. Le transport de telles espèces est proche de celui des espèces dissoutes, bien que dépendant aussi d'une possibilité de rétention du complexe sur la phase solide (Atteia, 2005). De même, à de faibles concentrations, le plomb peut être essentiellement fixé sur la matière organique ou sur les argiles. Dans la majorité des cas, son affinité pour la matière organique conduit à sa rétention ou son retard et entraîne un transport préférentiel du polluant sous la forme complexée ou colloïdale.

La vérification du bilan de masse (**BM**) entre les quantités de métaux injectés, élués et mesurées dans les colonnes, confirme les interactions des métaux avec la matrice poreuse au cours de leur transfert dans la colonne. L'observation quantitative des **BM** prouve que le cadmium (**BM** = 0,10 %) est beaucoup plus réactif vis-à-vis du sol, suivi du plomb (**BM** = 4,05 %) et du cuivre (**BM** = 10,02%).

E.2.2.1. Profils de rétention des ions Pb²⁺, Cu²⁺ et Cd²⁺ dans les colonnes de sol

Les profils de rétention permettent de caractériser la localisation des métaux au sein des colonnes (Lassabatère, 2002). Ils représentent le pourcentage de masse (ou du nombre de moles) introduite qui se retrouve retenue localement au sein des tranches de sol. Comme l'illustrent les Figures 70, 71 et 72, ces profils traduisent des comportements géochimiques particuliers du plomb, du cuivre et du cadmium au cours de leur transfert dans les colonnes triplicat. Ces comportements indiquent que les trois métaux sont retenus dans le sol suivant des mécanismes différents.

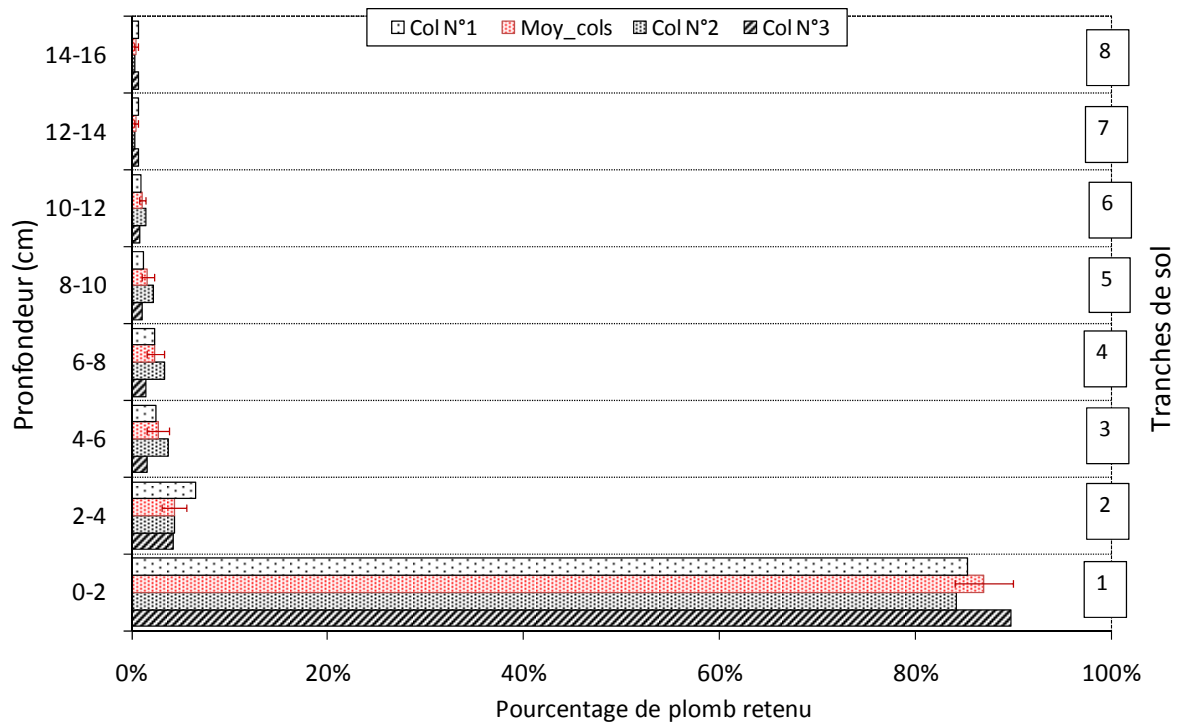


Figure 70 : Profils de rétention du plomb dans les colonnes

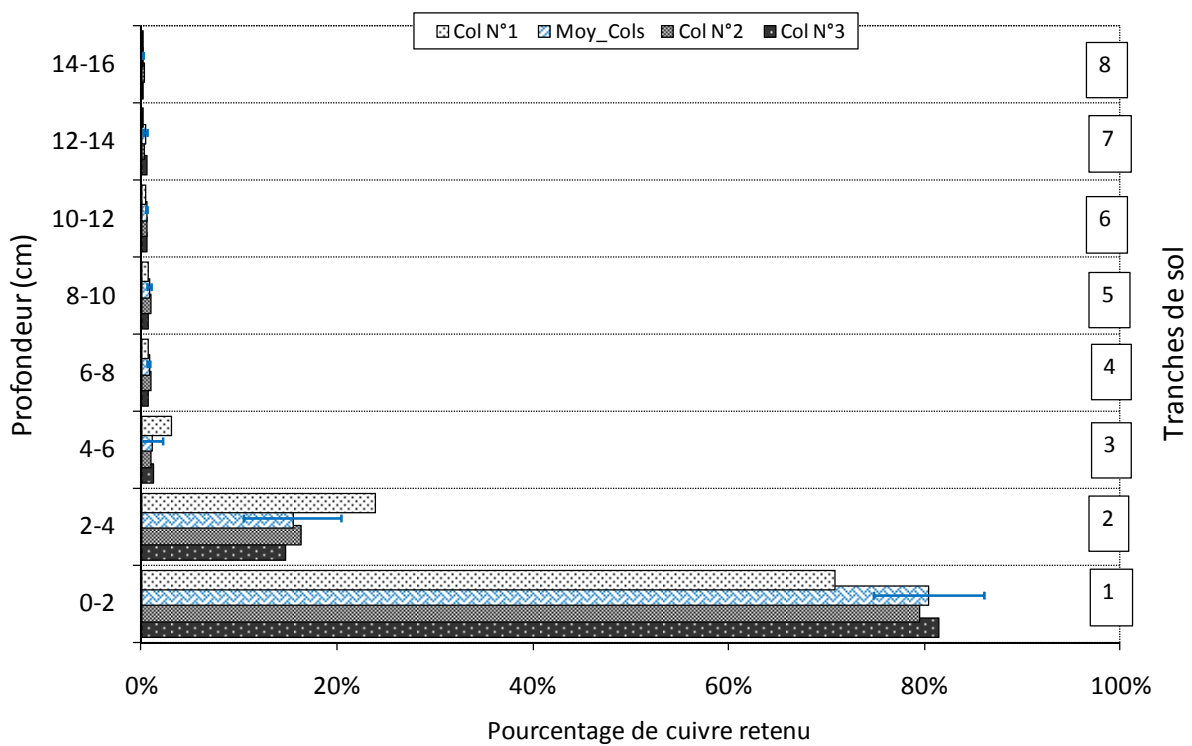


Figure 71 : Profils de rétention du cuivre dans les colonnes

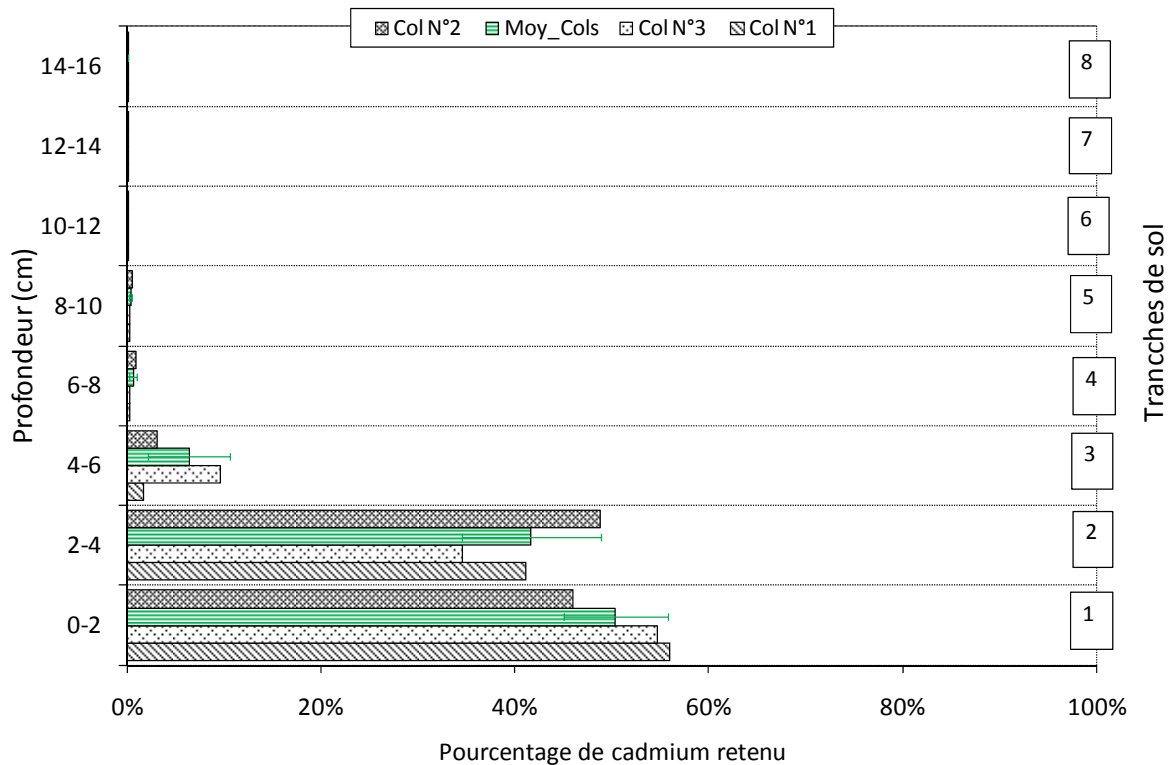


Figure 72 : Profils de rétention du cadmium dans les colonnes.

Les profils de rétention du plomb, reportés sur la *Figure 70*, montrent que sa rétention est maximale dès la première tranche de sol (0 – 2 cm) jusqu'à sa diminution sur toute la longueur des colonnes. Similairement, les teneurs maximales en cuivre et en cadmium sont observées dans les trois premières tranches (0 – 6 cm) (*Cf. Figure 71 et Figure 72*). Au-delà de cette profondeur on constate une diminution progressive de leur teneur dans les autres tranches. Cependant, le cadmium est en moyenne plus retenu dans la matrice solide que les autres métaux, comme l'indiquent les résultats illustrés à la *Figure 73*. Cette dernière montre une diminution de la rétention du cadmium dans les profondeurs comprises entre 6 et 16 cm. Cette rétention semble être attribuable à la grande affinité des ions Cd^{2+} pour les sites de sorption et les éléments constitutifs du sol plus particulièrement les carbonates. Bien qu'on ait observé dans les résultats d'adsorption compétitive en batch que la présence des ions Pb^{2+} et Cu^{2+} en solution gêne la sorption des ions Cd^{2+} , mais les résultats en colonne prouvent l'inverse. Il semble que la compétition entre les trois métaux en mode dynamique limite la rétention du cuivre et du plomb en présence du cadmium.

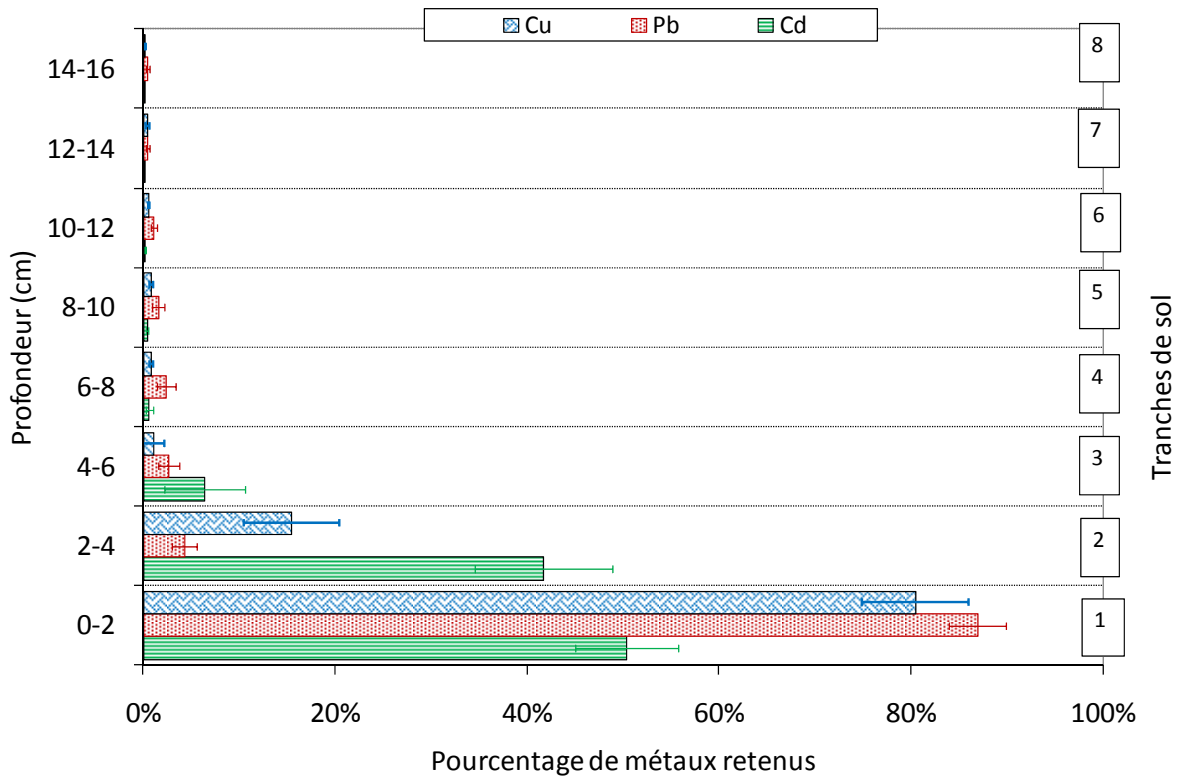


Figure 73 : Profils de rétention moyenne du plomb, du cuivre et du cadmium dans les colonnes.

Les résultats ont montré également qu'environ 98 % de cadmium en moyenne est retenu dans les colonnes contre 86 % pour le plomb et 81 % pour le cuivre. La rétention globale (R_g), correspondant au pourcentage de masse de métaux introduits et retenus par les particules solides ou présents dans l'eau interstitielle, représente environ 99, 94 et 92 % respectivement pour le cadmium, le plomb et le cuivre (Cf. Tableau 37). Ces résultats justifient la forte capacité du sol à retenir des métaux sélectionnées pour l'étude dans l'ordre : $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$.

Tableau 34 : Paramètres liés à la rétention des métaux dans le sol

Paramètres	Cu	Pb	Cd
R_m (%)	74	78	81
R (%)	$81 \pm 0,18$	$86 \pm 0,19$	$90 \pm 0,19$
R_M (%)	88	94	98
R_g (%)	92	96	99
BM (%)	10,02	4,05	0,10

- R_m = Rétention minimale
- R = Rétention moyenne
- R_M = rétention maximale
- R_g = rétention globale
- BM = Bilan de masse

Bien que les analyses minéralogiques n'aient pas été mises en évidence dans le cadre de travail pour valider la présence des phases minérales telles que la calcite, mais la teneur $CaCO_3$ (34,3%) mesurée dans le sol est un des indicateurs responsables de la forte rétention des métaux dans le sol. D'après Lassabatère (2002), les métaux lourds peuvent subir des mécanismes d'adsorption et de précipitation dans les milieux carbonatés. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le

comportement des métaux retenus dans les sols peut être modifié en fonction du caractère acido-basique du milieu. C'est probablement le cas d'un déversement d'effluents très acides ou l'infiltration d'eaux de ruissellement fortement acidifiées dans le milieu souterrain. Cela peut entraîner une dissolution des carbonates, et donc un relargage ou une remobilisation des métaux dans le milieu.

E.2.2.2. Synthèse des résultats sur la rétention des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} dans les colonnes de sol.

Cette section a présenté les résultats obtenus de la rétention du plomb, du cuivre et cadmium dans l'échantillon de sol provenant de la plaine du Cul-de-sac. Le comportement hydrodynamique du sol dans les colonnes a été évalué au moyen des essais de traçage. Les valeurs du bilan de masse et du facteur de retard qualifient de l'ion chlorure un traceur idéal pour l'écoulement. Toutefois, l'infériorité des facteurs de retard à 1 suppose que les chlorures ont subi un phénomène d'exclusion anionique probablement dû à la fraction argileuse (17 g/kg) contenue dans l'échantillon de sol. De même, l'évaluation du bilan de masse des métaux en sortie des colonnes justifient les interactions qu'ils ont subies au cours de leur transfert dans les colonnes. Ce bilan équivaut à 0,10 % pour le cadmium, 4,05 % pour le plomb et 10,02% pour le cuivre. Ces valeurs prouvent que le cadmium est considéré plus réactif avec le sol en comparaison avec les autres métaux. Les profils de rétention ont justifié cette grande réactivité dans lesquels environ 99 % de cadmium est retenu dans le sol contre 94% pour le plomb et 92 % pour le cuivre. Ces pourcentages de rétention permettent de classer l'affinité des métaux pour le sol en mode dynamique dans l'ordre $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$. Toutefois, cette forte rétention peut être attribuée à la diversité de sites réactifs du sol, dont la matière organique ou les carbonates. Il est également supposé qu'une précipitation des métaux avec les carbonates a eu lieu au cours des essais en colonne, ce qui favorise leur forte rétention dans la matrice poreuse.

Les hypothèses suscitées ont été mises en évidence dans la modélisation des équilibres « métal – sol » en colonne au pH du sol (8,26) tout en ayant soin d'équilibrer la solution trimétallique avec la teneur en calcite de l'échantillon de sol. Cette approche a permis d'identifier les phases minérales influençant la solubilité du plomb, du cuivre et du cadmium au cours des essais expérimentaux en colonne.

E.3. Modélisation géochimique des équilibres « métal – sol en colonne au pH du sol

La modélisation des équilibres « métal – sol » en colonne a été également mise en évidence suivant une approche couplée chimie-transport-1D au moyen de PHREEQC. Ce modélisation prend en compte les paramètres hydrodynamiques et géochimiques décrivant respectivement les mécanismes physiques lors de l'écoulement et chimiques lors des interactions « métal – sol ». Ces paramètres ont été également ajustés en fonction des propriétés physico-chimiques du sol (la CEC ou la teneur en carbonates) et les caractéristiques hydrauliques (la teneur en eau par exemple) des colonnes lors des essais expérimentaux.

E.3.1. Estimation des paramètres du modèle

Les espèces solubles considérées présentées à la *section E.2.5.1* ont été également introduites dans les paramètres d'entrée du modèle. L'ajustement des paramètres chimiques et hydrodynamiques a été effectué comme suit :

- ✓ La **quantité de sites échangeables** présents dans la colonne a été estimée à partir de la CEC (még/kg), de la masse volumique apparente sèche (Kg/L) et de la teneur en eau (%) du sol, selon la relation :

$$X^- = \frac{CEC \times \rho_s}{\theta}$$

Il est à souligner que la composition de l'échangeur est directement introduite dans PHREEQC en moles/L et est mise en équilibre avec la solution analytique.

- ✓ La **masse totale en CaCO₃** (teneur correspond à 34,3% dans l'échantillon de sol) dans chaque cellule est estimée à :

$$m = \frac{34,3\% \times \rho_s}{M_{\text{Calcite}} \times \theta} \quad (\text{Avec } M_{\text{calcite}} : \text{masse molaire de la calcite, } 100\text{g/mol})$$

- ✓ La **dispersivité du milieu** a été évaluée en fonction du rapport de coefficient de dispersion hydrodynamique ($D_m = 0,26 \pm 0,22 \text{ cm}^2/\text{min}$) et de la vitesse des pores ($v = 0,701 \pm 0,003 \text{ cm/min}$) obtenus expérimentalement.
- ✓ Une valeur de **coefficient de diffusion** a été imposée pour représenter la diffusion des espèces dissoutes à travers la colonne. Pour une eau à 25°C, les valeurs typiques de coefficient de diffusion des composés ioniques sont de l'ordre de 10^{-9} à $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ (Banton et Bangoy, 1999). La plus faible valeur, $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, a été introduite dans le modèle du fait que dans les milieux poreux, les valeurs de ce coefficient sont les plus faibles que dans l'eau seule, en raison de la géométrie des pores qui limite la diffusion (Banton et Bangoy, 1999).

E.3.2. Fonctionnement du modèle

Le code géochimique PHREEQC repose sur une discrétisation de l'espace à modéliser en cellules convectives (Février, 2001; Szenknect, 2003). Pour cela, la colonne de sol a été discrétisée en une série de 10 cellules convectives de 2 cm de long en tenant comme hypothèse que toute l'eau traversant la matrice poreuse participe à l'écoulement. Une **SOLUTION 0**, correspondant à la **cellule 0**, dont la composition est celle du mélange équimolaire (Pb+Cd+Cd) à 10^{-3} mol/L utilisée lors des essais expérimentaux. Dans le code PHREEQC, cette solution a été injectée en créneau dans les cellules dans les conditions identiques aux essais expérimentaux. Afin de pousser la solution

trimétallique et équilibrer la force ionique à 10^{-2} M, le nitrate de sodium (NaNO_3) a été également introduit dans les 10 cellules convectives (**SOLUTION 1-10**). Les mécanismes de déplacement des ions métalliques en solution s'effectuent alors en remplaçant la solution d'une cellule par celle provenant de la précédente. De même, toutes les solutions d'alimentation ont été mises en équilibre avec la pression partielle de CO_2 atmosphérique en tenant comme hypothèses les colonnes fonctionnent dans un système ouvert à l'atmosphère.

Le mot-clé « **EQUILIBRIUM_PHASES 1-10** » est utilisé afin d'autoriser la précipitation dans toutes les cellules et identifier les phases sous lesquelles les métaux ont été précipités. Soulignons que l'approche couplée chimie – transport -1D avec PHREEQC tient également compte de la résolution numérique de l'équation de convection-dispersion mono-dimensionnelle, avec possibilité d'intégrer l'écoulement régionalisé et le couplage avec des réactions chimiques réversibles et irréversibles impliquant les espèces transportées. Dans ce cas, le mot-clé **TRANSPORT** est utilisé pour décrire le transport des espèces dissous à travers la matrice poreuse. L'*annexe 4* présente un exemple-type de fichier d'entrée utilisé pour la simulation des essais en colonne à l'aide du code PHREEQC.

E.3.3. Résultats et discussions

Les résultats reportés sur la *Figure 74* permettent d'effectuer une comparaison de l'élution de métaux dans les conditions expérimentales et simulées en sortie des colonnes. Les résultats simulés obtenus avec PHREEQC témoignent une dynamique de sortie quasi identique par rapport à celle obtenue au cours des essais expérimentaux. En revanche, à l'exception du cadmium, les phases de traînée observées lors du transfert des métaux dans les colonnes expérimentales (*Cf. Figure 74a*), n'ont été observées au cours de la modélisation des équilibres « métal – sol » avec PHREEQC (*Cf. Figure 74b*). Vu les hypothèses restrictives et les paramètres sélectifs du modèle, il est évident que d'autres phénomènes ont été participés à la modification du comportement des métaux au cours de leur transfert dans la colonne.

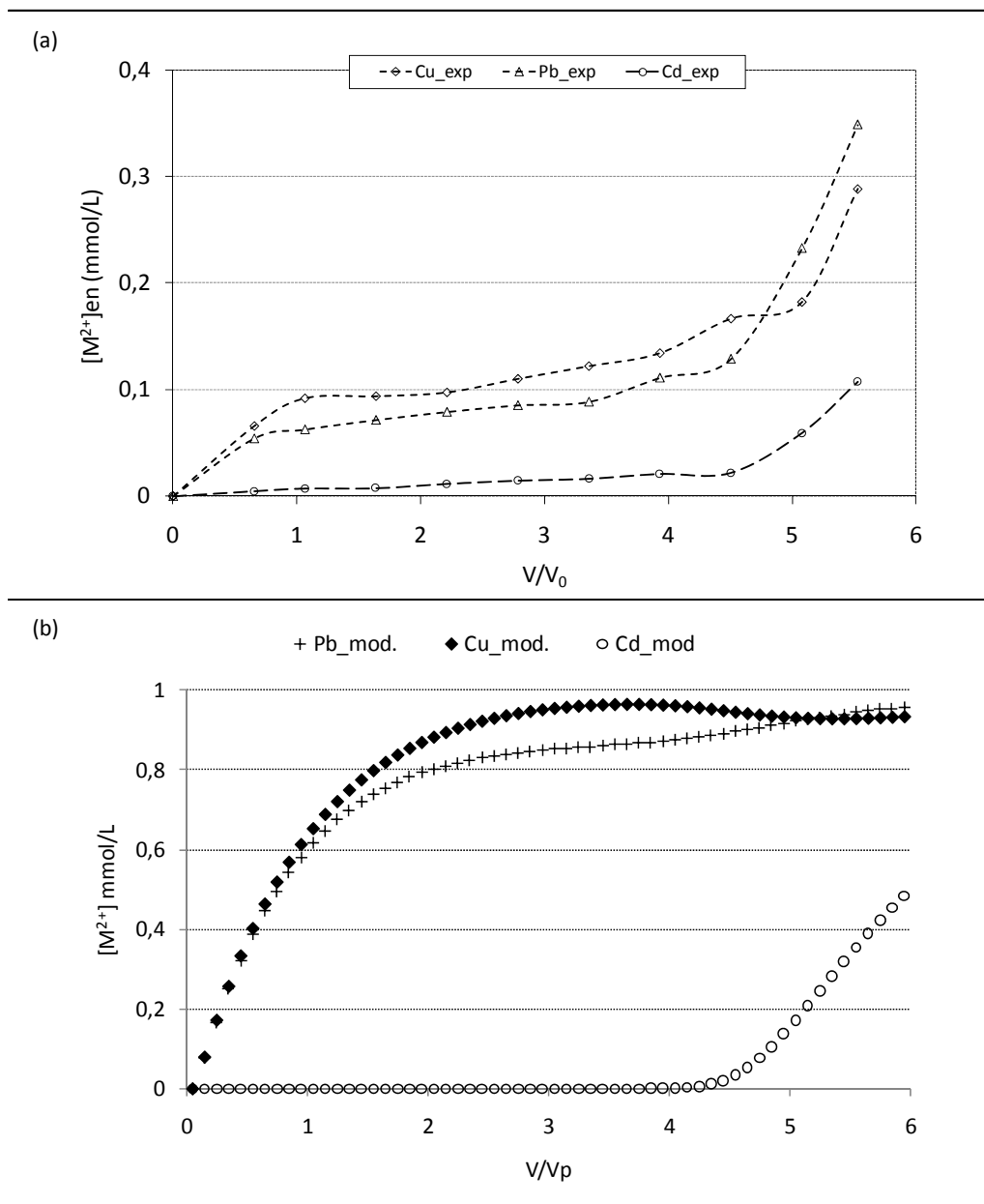


Figure 74 : Comparaison de l'élué des métaux en sortie des colonnes expérimentales avec celle obtenue au moyen du code de calcul PHREEQC : (a) résultats expérimentaux ; (b) résultats simulés avec PHREEQC.

Les hypothèses de cette modélisation permettent une représentation correcte de l'évolution des concentrations du cadmium dans les conditions simulées. Pour ces mêmes conditions, elles impliquent une surestimation à la fois des concentrations du cuivre et du plomb en comparaison avec les valeurs expérimentales. Les résultats de sortie du modèle montrent une précipitation du plomb sous la forme de cérusite ($PbCO_3$) et de cuivre sous la forme d'hydroxyde de cuivre $[Cu(OH)_2]$, comme l'illustrent respectivement les Figures 75 et 76. On s'attendait à ce résultat pour le cuivre du fait que lors de l'évaluation des conditions de sa solubilité (Cf. Figure 29), sa disparition dans la phase aqueuse a été contrôlée par le $Cu(OH)_2$ pour de valeurs de $pH > 6$. Toutefois, le modèle prévoit une sous-saturation de la solution par l'otavite ($CdCO_3$). En revanche, les conclusions des études antérieures, dont celles de Buchter et al (1996) ou de Février (2001), ont montré que l'injection du cadmium à de fortes concentrations dans les milieux naturels carbonatés provoque le plus souvent une sursaturation de la solution par l'otavite quelque soit la vitesse d'écoulement considérée. Pour

sa part, Février (2001) a conclu, au travers de ses résultats de recherche, que la solubilité du cadmium est principalement contrôlée par le CdCO_3 entre les valeurs de pH comprises entre 4,75 et 10,5. Il se peut que d'autres processus chimiques, autres que la dissolution de la calcite contenue dans le sol, aient régulé la disparition des ions Cd^{2+} en solution. Les Figures 75, 76 et 77 présentent l'évolution des concentrations des phases minérales précipitées ou dissoutes sous lesquelles se trouvent le plomb, le cuivre et le cadmium respectivement au cours des réactions chimiques.

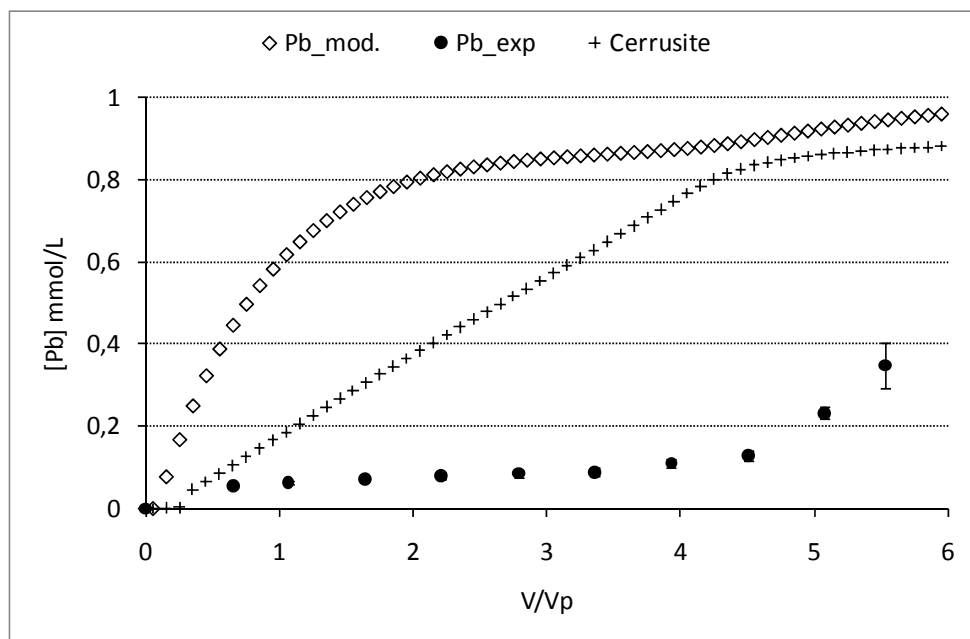


Figure 75 : Évolution des concentrations en cérusite (PbCO_3) obtenues au cours des équilibres « métal – sol » en colonne simulés au moyen du code PHREEQC.

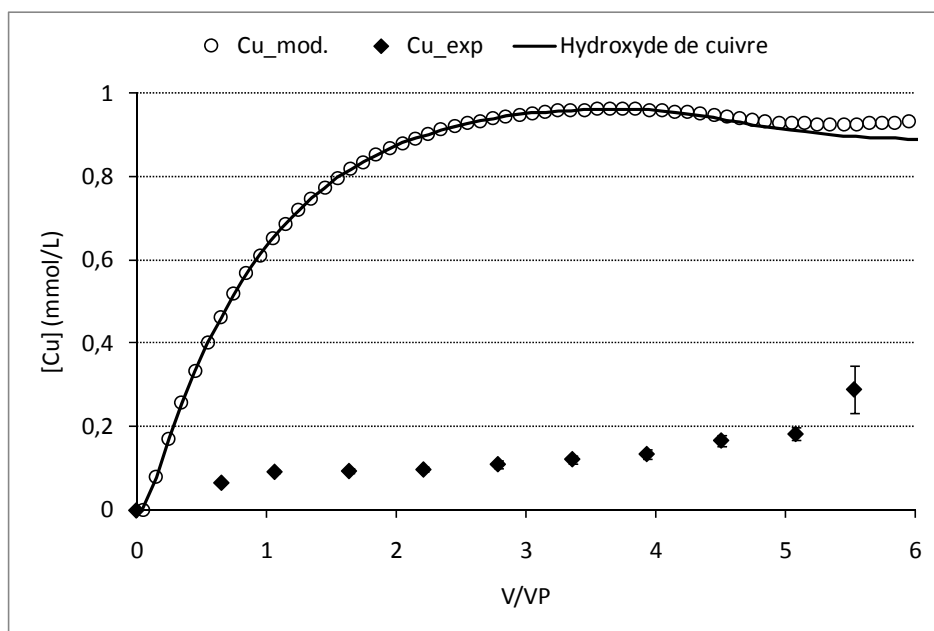


Figure 76 : Évolution des concentrations en hydroxyde de cuivre $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ obtenues au cours des équilibres « métal – sol » en colonne simulés au moyen du code PHREEQC.

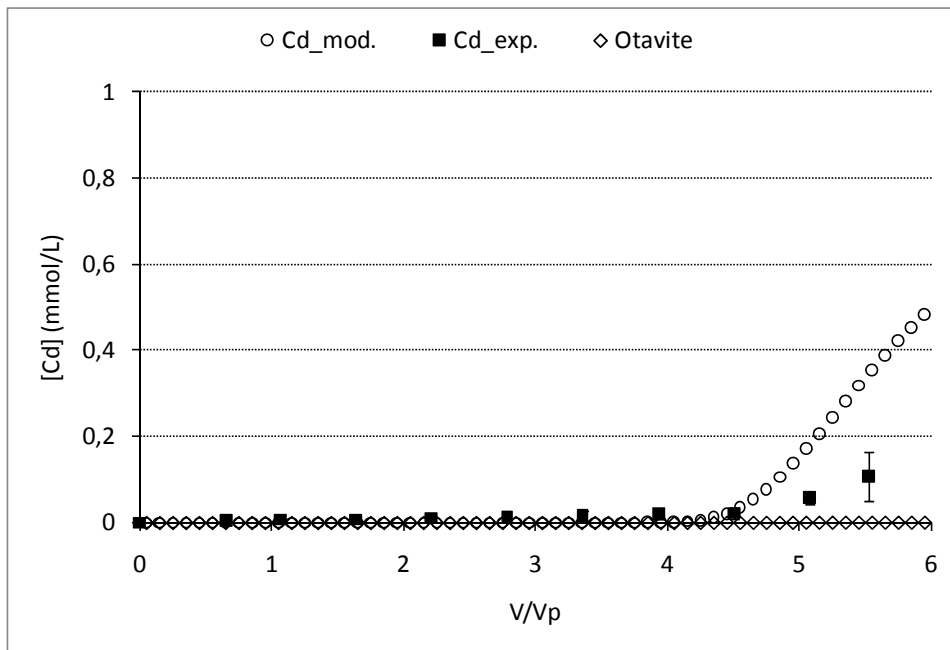


Figure 77 : Évolution des concentrations en otavite (CdCO_3) obtenues au cours des équilibres « métal – sol » en colonne simulés au moyen du code PHREEQC.

L'estimation indices de saturation (IS) permet l'identification des phases précipitées ou dissoutes au cours de la simulation (Cf. Figure 78). Comme le montre la Figure 78, le $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et la cérusite présentent des indices de saturation supérieurs à l'unité, causant la sursaturation de la solution. Bien que le plomb affiche toujours une sorption plus importante par rapport aux métaux, mais ce résultat indique que sa disparition en solution n'est pas seulement gouvernée par la cérusite mais également par l'hydroxyde de plomb. Comme nous l'avons précédemment observé, la solution reste sous-saturée par rapport à l'hydroxyde de cadmium ($\text{IS} < 1$). De même, les valeurs de l'indice de saturation de l'otavite prouvent les informations reportées à la Figure 77 où les concentrations de CdCO_3 en sortie des colonnes ont été faiblement mesurées, témoignant ainsi sa dissolution dans la phase aqueuse.

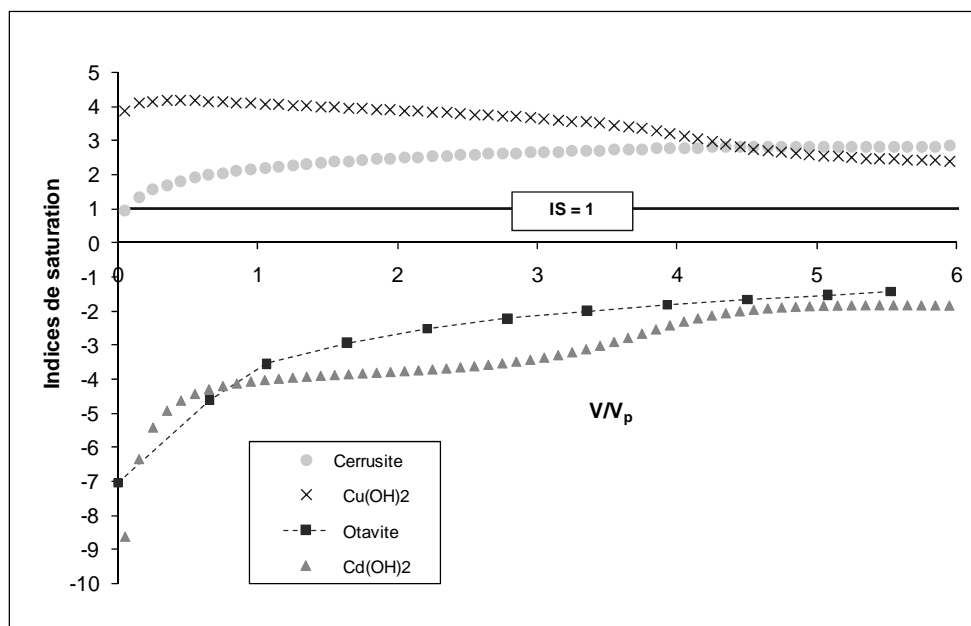


Figure 78 : Indices de saturation des phases minérales formées au cours de la modélisation des équilibres « métal – sol » en colonne au moyen de PHREEQC.

De même, les résultats théoriques obtenus pour l'échange ionique montrent que ce mécanisme exerce une faible influence sur le comportement des métaux au cours de leur transfert dans la colonne pour les 4 premiers volumes de pore injectés (Cf. Figure 79). Il est supposé que, dans cette phase, le comportement des métaux dans la matrice poreuse a été également gouverné par d'autres mécanismes, tels que la précipitation et/ou adsorption. Au-delà de 4 V_p introduits, l'échange ionique est dominant où la sorption du cadmium reste la plus influencée par ce mécanisme, comme nous l'avons remarqué au niveau des résultats précédents. Toutefois, ces échanges sont susceptibles d'être effectués avec les ions Ca^{2+} (le cas du cadmium par exemple) par le fait que le calcium représente environ 255% de la CEC du sol.

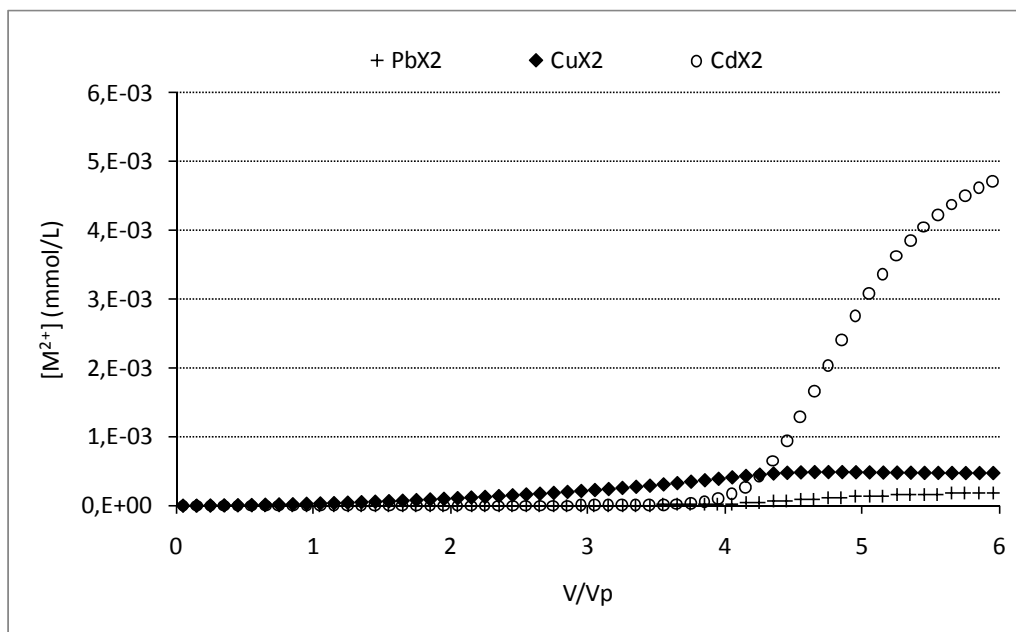


Figure 79 : Evolution de la quantité de métaux théoriquement échangés avec le sol lors des équilibres « métal – sol » en conditions dynamiques au pH du sol (valeurs obtenues à l'aide code de calcul PHREEQC).

E.3.2. Conclusion

La modélisation des équilibres « métal – sol » dans les conditions dynamiques au moyen de PHREEQC a permis d'appréhender au mieux le comportement des métaux au cours de leur transfert dans la matrice poreuse. Les résultats ont montré que la rétention du plomb, du cuivre et du cadmium (introduits en concentrations équimolaires de 10^{-3} mol/L) semble se faire par précipitation des métaux sous la forme de carbonates et d'hydroxydes. Toutefois, le comportement des métaux au cours de leur transfert dans les colonnes semblent faiblement influencé par l'échange ionique dans les 4 premiers volumes de pores injectés. Ceci implique l'existence d'autres mécanisme tels que, la précipitation et/ou adsorption, contrôlant la cinétique de disparition des ions métalliques en solution. Toutefois, la qualité de prédiction du modèle est limitée au vu des hypothèses et paramètres restrictifs utilisés pour sa mise en évidence. L'intégration d'autres paramètres (la matière organique ou la surface spécifique par exemple) ou certaines notions (régionalisation d'écoulement par exemple) permettrait de mieux représenter les résultats expérimentaux des métaux au cours de leur transfert dans les milieux naturels.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Dans le contexte des P.E.D, tels qu'en Haïti, la mise en place d'un système de gestion qualitative et quantitative des eaux pluviales urbaines est handicapé par deux principaux aspects : (i) la mauvaise gestion des moyens disponibles (corruption, calquage de modèles et méthodes parachutées), et (ii) l'instabilité politique et institutionnelle combinée aux contraintes financières et à la pauvre capacité scientifique des acteurs locaux. Or, les eaux pluviales urbaines sont considérées comme très polluées et constituent une source non exempte de métaux lourds, tels que le plomb, le cuivre, le cadmium ou le zinc. Leur évacuation par infiltration directe dans les formations superficielles des milieux urbains et périurbains représente un risque de contamination à la fois pour ces formations et/ou pour les eaux souterraines sous-jacentes. Notre travail de thèse s'était focalisé exclusivement sur cette problématique environnementale dans laquelle nous avons procédé à l'étude du transfert réactif de métaux lourds (**Pb**, **Cu** et **Cd**) dans une formation représentative : alluvions fluviales de l'aquifère de la plaine du Cul-de-sac dont la nappe représente environ 50% de l'approvisionnement en eau de la communauté urbaine de Port-au-Prince (Haïti).

Avant l'évaluation du transfert des métaux sélectionnés vers le milieu souterrain de la plaine du Cul-de-sac, il a fallu, tout d'abord, effectuer une synthèse bibliographique à partir des données de la littérature sur cette problématique. Les spécificités des pays en développement (P.E.D) et certaines caractéristiques physico-chimiques des eaux pluviales dans le contexte des P.E.D et des pays développés ont été présentées. Cette synthèse a montré que non seulement les eaux pluviales urbaines sont chargées en polluants organiques et inorganiques, mais également certains sols et nappes urbains des P.E.D sont potentiellement contaminés par des métaux lourds *via* l'infiltration de ces eaux. Les principaux mécanismes physico-chimiques et hydrodynamiques responsables du transfert des métaux, couramment rencontrés dans les eaux pluviales, (Pb, Cu, Cd...), à travers les formations pédologiques ont été également recensés. Ce qui nous a permis le choix des modèles applicables à notre étude.

La méthodologie développée pour le choix des métaux prioritaires et du sol modèle s'est orientée sur un des pires scénarios relatif à l'infiltration des lixiviats de décharge dans les formations alluvionnaires de la plaine du Cul-de-sac. Compte tenu du risque encouru par la population de Port-au-Prince, notre choix, en terme de polluants, s'était porté sur le **plomb**, le **cuivre** et le **cadmium** principalement présents à la fois dans les eaux pluviales et les lixiviats de décharge. Pour étudier expérimentalement leur transfert, nous avons prélevé un sol modèle ne subissant aucune influence anthropique au niveau de la plaine du Cul-de-sac. Seule la fraction granulométrique ≤ 2 mm, considérée comme la plus réactive vis-à-vis des métaux, a été utilisée pour nos expériences. A l'issue de la caractérisation physico-chimique, il a été montré que cet échantillon de sol contient une CEC équivalent à 135 méq/kg, dont la plus forte fraction échangeable se fait essentiellement avec le calcium (soit 255% de la CEC). Il présente également un caractère alcalin (pH= 8,26), probablement dû à la présence de CaCO_3 (343 g/kg) dans le sol. Sa surface spécifique (9,48 m^2/g) est étroitement liée à la présence des argiles (17g/kg) et des limons dans le sol. Les études antérieures ont rapporté qu'un sol ayant des concentrations élevées en argile et en matière organique (5,78% dans notre échantillon) possède une grande capacité à retenir des ions métalliques. Ces caractéristiques physico-chimiques intrinsèques à cet échantillon de sol font de lui un matériau très réactif aux mécanismes de sorption. Cette réactivité a été étudiée par la mise en contact d'une quantité de sol sec avec des solutions métalliques synthétiquement préparées au laboratoire. Cette étude a été principalement basée sur les méthodologies expérimentales, les plus couramment utilisées pour la compréhension des mécanismes de transfert des polluants à travers une matrice modèle de type

sol : les **essais en batch** et les **essais en colonne**. Les études en batch ont été principalement réalisées au pH≈6 (pH rapproché des eaux pluviales) et au pH (8,26) du sol en système monométallique et multimétallique. Quant aux essais en colonne, ils n'ont été mis en œuvre qu'au pH du sol afin d'évaluer la capacité naturelle du sol à retenir ou relarguer des ions métalliques vers la nappe de la plaine du Cul-de-sac.

Les **résultats expérimentaux des cinétiques en batch au pH≈6** ont été modélisés au moyen des équations de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre, les plus habituellement utilisées dans les études de sorption. Les résultats de cette modélisation ont indiqué que le modèle pseudo-second ordre est plus applicable pour décrire les réactions d'adsorption que le modèle pseudo-premier ordre. Des conclusions similaires ont été mises en évidence dans des études antérieures dans lesquelles une approche pseudo-second ordre fournit une meilleure description des cinétiques d'adsorption.

Les **résultats expérimentaux en système monométallique en batch au pH≈6**, modélisés au moyen des équations de Langmuir et de Freundlich, ont montré que une meilleure adsorption du plomb sur la matrice solide. Les capacités d'adsorption (q_{\max}), obtenues au moyen du modèle de Langmuir, ont permis de classer les affinités des métaux vis-à-vis du sol dans l'ordre : Pb^{2+} (3,64 mg/g) > Cu^{2+} (0,694 mg/g) > Cd^{2+} (0,625 mg/g). La forte affinité des ions Pb^{2+} pour le sol peut être attribuée à son plus grand rayon ionique hydraté (RIH = 1,20 Å) en comparaison avec les ions Cu^{2+} (RIH = 0,96 Å) et Cd^{2+} (RIH = 0,97 Å). La capacité d'adsorption maximale du cuivre a été proche de celle du cadmium par le fait que ces deux métaux ont probablement des RIH très sensiblement égaux.

Les **résultats expérimentaux en système multimétallique en batch au pH≈6** ont prouvé l'existence d'une compétition entre les ions métalliques pour les sites actifs du sol. La réduction de la capacité maximale (q_{\max}) des trois métaux dans le sol, ont montré que l'adsorption individuelle d'un métal sur un matériau diminue en fonction du nombre d'espèces métalliques en solution. Ce phénomène peut être néfaste pour la nappe de Port-au-Prince du fait qu'il est susceptible de stimuler la mobilité des métaux dans le sol. La réduction de la capacité d'adsorption maximale (Δq) en mélange trimétallique ont permis également le classement de l'influence de la compétition sur l'adsorption individuelle des métaux dans le sol dans l'ordre $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$. Ce résultat suppose que lorsque les trois métaux optent pour les mêmes sites d'adsorption, les ions Cd^{2+} pourraient être déplacés à la fois par les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} . Par ailleurs, les résultats de la modélisation géochimique des batch en mélange ternaire au moyen de PHREEQC ont montré que d'autres mécanismes, outre l'adsorption, ont contribué à la disparition des ions métalliques en solution. Les résultats de sortie du modèle ont montré que la solution a été sursaturée en cérusite ($PbCO_3$), en otavite ($CdCO_3$) et en hydroxyde de cuivre [$Cu(OH)_2$], phases contrôlant respectivement la solubilité du plomb, du cadmium et du cuivre en solution. Toutefois, bien que les solutions trimétalliques puissent être sursaturées en espèces minérales, il semble que la sorption des métaux dans le sol a été partiellement influencée par les mécanismes d'échange ionique.

Les **résultats expérimentaux obtenus à partir des équilibres « métal – sol » au pH du sol (8,26) en batch** n'ont pas permis de les représenter au moyen d'isothermes d'adsorption. Selon nos hypothèses, trois (3) principaux facteurs semblent expliquer cette difficulté : (i) le pH du sol ;(ii) la forte gamme de concentrations métalliques utilisées, et (ii) les modèles de Langmuir, de Freundlich et leurs dérivés n'ont été développés que pour représenter les résultats des études d'adsorption. Toutefois, les résultats expérimentaux en système monométallique ont permis de distinguer une phase de rétention des métaux dans le sol attribuée aux mécanismes d'adsorption (pour les faibles

concentrations) et une autre phase étant attribuable à d'autres mécanismes tels que l'échange ionique ou la précipitation (pour les fortes concentrations). Ces résultats nous a permis de conclure que l'adsorption est limitée pour de fortes concentrations métalliques dans le sol. De même, les résultats en système multimétallique ont montré que les propriétés physico-chimiques du sol d'étude (pH, CaCO_3 , argiles, etc....) offrent des conditions favorables à la sorption des métaux. L'hypothèse sur la réduction de la capacité d'adsorption maximale des métaux en mélange multimétallique a été également vérifiée dans tous les systèmes utilisés. En outre, les résultats de la modélisation géochimique ont montré que la solution trimétallique a été plus fortement sursaturée en cérusite (PbCO_3), en otavite (CdCO_3) et en hydroxyde de cuivre en comparaison avec les résultats de la modélisation au pH 6.

L'étude de la ***réétention des métaux en colonne*** a indiqué des comportements particuliers des ions métalliques en comparaison avec les études en batch. Cela prouve que l'écoulement a une forte influence sur les mécanismes de transfert des métaux dans le sol. Le comportement hydrodynamique du sol dans les colonnes a été analysé en utilisant l'ion chlorure comme traceur. Les valeurs du bilan de masse (BM) et du facteur de retard obtenues qualifient de l'ion chlorure un traceur idéal de l'écoulement. Toutefois, l'infériorité des facteurs de retard à 1 traduit que les chlorures ont probablement subi un phénomène d'exclusion anionique qui semble manifestée par des volumes exclus à l'écoulement (régions d'écoulement) ou par la fraction argileuse contenue dans l'échantillon de sol. De même, l'estimation du BM des métaux en sortie des colonnes a justifié les interactions qu'ils ont subies au cours de leur transfert. Les valeurs de BM ont montré que le cadmium (0,10%) est plus réactif vis-à-vis du sol en comparaison avec celles obtenus pour le plomb (4,05%) et le cuivre (10,02%). Les profils de réétention de ces trois métaux ont justifié cette forte réactivité où environ 99% de cadmium ont été retenus dans le sol contre 94% pour le plomb et 92% pour le cuivre. Ces résultats témoignent la forte capacité du sol à retenir ces métaux, mais les 1%, 6% et 8 % respectifs de cadmium, de plomb et de cuivre relargués pourraient altérer la qualité de la nappe. Ce relargage peut être prédominant sous l'effet d'un changement des conditions basiques en présence d'un soluté acide, causant une dissolution des carbonates du sol. C'est le cas probable d'un déversement d'effluents très acides ou l'infiltration d'eaux de ruissellement fortement acidifiées dans le sol.

La ***modélisation géochimique des équilibres « métal – sol » en colonne***, au moyen de PHREEQC, a permis d'apporter quelques précisions quant aux mécanismes responsables de la réétention des métaux au cours de leur transfert dans le sol. Cette modélisation a été effectuée à partir de cellules convectives en tenant comme hypothèses que toute l'eau traversant le système participe à l'écoulement. Les résultats obtenus ont montré que les réactions influençant du comportement des trois métaux dans le sol d'étude sont leur précipitation sous la forme de carbonates (CdCO_3 et PbCO_3) et d'hydroxydes [$\text{Cu}(\text{OH})_2$] et leur désorption liée aux mécanismes d'échange ionique.

Perspectives

Ce travail n'est qu'une première approche dans l'étude du transfert des polluants dans les formations géologiques haïtiennes exposées à l'infiltration des eaux pluviales urbaines. Afin de mieux appréhender les conséquences des pratiques d'infiltration de ces eaux dans l'aquifère de la plaine du Cul-de-sac, il reste encore à déterminer des paramètres ou à vérifier certaines hypothèses. Les conclusions apportées dans cette thèse restent cependant restreintes à la compréhension du transfert des trois métaux dans les formations alluvionnaires de la plaine du Cul-de-sac. Bien que le comportement des métaux ait été étudié au moyen d'essais multiples (batch ou colonne) et simulé géochimiquement à l'aide du code PHREEQC certes, mais de nombreuses améliorations peuvent être apportées à ce travail afin de mieux représenter les résultats expérimentaux, incluant :

- La prise en compte d'autres compartiments du sol intervenant dans la dégradation des métaux (compartiment biologique) ou le rôle des colloïdes dans leur transport ;
- L'élaboration des modèles d'écoulement ou de couplage « chimie – transport) en conditions saturées (par exemple le couplage PHREEQC – Modflow) ;
- L'étude du comportement des trois métaux en conditions non saturées.

En raison de la problématique environnementale très critique de l'aquifère de la plaine du Cul-de-sac, il serait également intéressant d'envisager d'autres recherches connexes à ce travail en vue d'une meilleure protection des ressources en eau souterraine de cette région d'Haiti. On peut notamment penser à :

- Mettre en évidence d'études en mode dynamique par intégration des couches de matériaux adsorbants (par exemple la bagasse de canne-à-sucre, localement disponible sur le site d'étude) avec le sol permettant : (i) d'une part, d'étudier le comportement géochimique des trois métaux utilisés dans cette étude lorsque ces matériaux sont enfouis dans le sol de la plaine du Cul-desac ; et (ii) d'autre part, de mettre en place d'un dispositif innovant (sol + bagasse) à l'échelle pilote pour le traitement des eaux pluviales urbaines à Port-au-Prince, vu la forte capacité du sol et de la bagasse (Joseph, 2009)⁹ à retenir des métaux.
- Estimer ou déterminer les paramètres hydrodynamiques des formations mises en place pour l'alimentation des modèles.
- Etudier le transfert des microorganismes pathogènes dans le sol tels que les oocytes de *Cryptosporidium* ou le *vibrio cholerae*;
- Etudier les mécanismes d'intrusion saline, évincés dans le cadre de ce travail.

⁹ Pour un ratio de 1g/100 mL, la bagasse de canne à sucre a permis d'éliminer jusqu'à 95 % de plomb, 96 % de cadmium et 90% de zinc contenus dans un effluent réel provenant d'une usine de peintures haïtienne.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Abu-Rukah Y., Al-Kofahi O.** The assessment of the effect of landfill leachate on ground-water quality - a case study. El-Akader landfill site - north Jordan. *Journal of Arid Environments*, 2001, vol. 49, pp. 615-630.
- Académie des Sciences.** Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport N°42, Paris: Académie des Sciences, 1998, 440 p.
- Achak M., Hafidi A., Ouazzani N., Sayadi S., Mandi L.** Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 2009, vol. 166 pp. 117-125.
- Achiba W. B., Gabteni N., Lakhdar A., Laing G. D., Verloo M., Jedidi N., Gallali T.** Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2009, vol. 130, pp. 156-163.
- Adebowale K. O., Unuabonah I. E., Olu-Owolabi B. I.** Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin. *Applied Clay Science*, 2005, vol. 29, pp. 145-148.
- Agbenin J. O., Olojo L. A.** Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma*, 2004, vol. 119, pp. 85-95.
- Aina M. P.**, Expertises des centres d'enfouissement techniques de déchets urbains dans les PED : contributions à l'élaboration d'un guide méthodologique et à sa valorisation expérimentale sur sites. Thèse de Doctorat. Limoges: Université de Limoges, 2006, 236 p.
- Al Sabahi E., Abdul Rahim S., Zuhairi W. Y. W., Al Nozaily F., Alshaebi F.** The characteristics of leachate and groundwater pollution at municipal solid waste landfill of Ibb city, Yemen. *American Journal of Environmental Sciences* 2009, vol. 5, n° 3, pp. 256-266.
- Alemayehu T.** Heavy metal concentration in the urban environment of Addis Ababa, Ethiopia. *Soil and Sediment Contamination* 2006, vol. 15, pp. 591-602.
- Allen H. E., Chen Y.-T., Li Y., Huang C. P.** Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements. *Environmental Science and Technology*, 1995, vol. 29, n° 8, pp. 1887-1891.
- Alloway B. J.** Soil processes and the behavior of heavy metals. *In*: Alloway B. J. (Editors), *Heavy Metals in Soils*. New York, NY: Blackie Academic and Professional Publication, 1995, pp. 368.
- Aloueimine S., Matejka G., Zurbrugg C., Sidi Mohamed M.** Caractérisation des ordures ménagères a Nouakchott – Partie 1 : méthode d'échantillonnage. Société alpine de publications, 2006a, vol. 44, pp. 4-8.
- Aloueimine S.** Méthodologie de caractérisation des déchets ménagers à Nouakchott (Mauritanie) : Contribution à la gestion des déchets et outils d'aide à la décision. Thèse de Doctorat. Limoges: Université de Limoges, 2006b, 195 p.
- Amina C., Abdekader Y., Elkbri L., Jacky M., Alain V.** Environmental impact of an urban landfill on a costal aquifer (El Jadida, Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, 2004, vol. 39, pp. 509-516.
- Anderson P. R., Christensen T. H.** Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *European Journal of Soil Science*, 1988, vol. 39, pp. 15-22.
- Angerville R.** Evaluation des risques écotoxicologiques liés au déversement de Rejets Urbains par Temps de Pluie (RUTP) dans les cours d'eau : *Application à une ville française et à une ville haïtienne*. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2009, 485 p.

- Angove M. J., Johnson B. B., Wells J. D.** The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on kaolinite. *Journal of colloid and interface science*. 1998, vol. 204, pp. 93-103.
- Antoniadis V., Tsadilas C. D., Ashworth D. J.** Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. *Chemosphere*, 2007, vol. 68, pp. 489-494.
- Apak R.** Adsorption of heavy metal ions on soil surfaces and similar substances. *In*: Hubbard A. E. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Dekker, New York, 2002, pp. 385-417.
- Appello C. A. J., Postma D.** *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd Ed., Balkema Publishers, Amsterdam, 2005, 649 p.
- Arias M., Pérez-Novo C., Lopez E., Soto B.** competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acids soils. *Geoderma*, 2006, vol. 133, pp. 151-159.
- Arnbjerg-Nielsen K., Haslin A. B., Johansen N. B., Petersen C. R., Andersen H. S., Grum M., Agerkov F., Thyme J., Nielsen S., Nielsen T. H., Petersen H. M., Norremark J., Jacobsen B. N.** How to divide hydrographs into the original sources of runoff. *In*: 10th International Conference on Urban Drainage, Copenhagen/Denmark, 2005, 8 p.
- Artina S., Bardasi G., Borea F., Franco C., Maglionico M., Paoletti A., Sanfilippo S.** Water quality modelling in ephemeral streams receiving urban overflows: The pilot study in Bologna. *In*: Proceedings of 8th International conference on Urban storm Drainage, Sydney, ICUSD, 1999. pp. 1589-1596.
- Asaah V. A., Abimbola A. F., Suh C. E.** Heavy metals concentrations and distribution in surface soils of the Bassa industrial zone 1, Douala, Cameroon. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 2006, vol. 31, n° 2 A, pp. 1-12.
- Asami T., Kubota M., Orikasa K.** Distribution of different fractions of cadmium, zinc, lead and copper in unpolluted and polluted soils. *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, vol. 83, pp. 187-194.
- Asubiojo O. I., Nkono N. A., Ogunsua A. O., Oluwole A. F., Ward N. I., Akanle O. A., Spyrou N. M.** Trace elements in drinking and groundwater samples in southern Nigeria. *The Science of The Total Environment*, 1997, vol. 208, pp. 1-8.
- ATSDR** [Agency for Toxic Substances and Disease Registry]. Toxicological profile for lead, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov>), Atlanta, 1999, 640 p.
- ATSDR** [Agency for Toxic Substances and Disease Registry]. Draft toxicological profile for copper, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (<http://www.atsdr.cdc.gov>), Atlanta, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002.
- Atteia O.** Chimie et pollutions des eaux souterraines. *Lavoisier Tec & Doc*. Paris, 2005, 398 p.
- Aziz H. A., Othman N., Yusuff M. S., Basri D. R. H., Ashaari F. A. H., Adlan M. N., Othman F., Johari M., Perwira M.** Removal of copper from water using limestone filtration technique: determination of mechanism of removal *Environment international*, 2001, vol. 26, n° 5, pp. 395-399.
- BAFD.** Asian Development Bank Statistics Pocketbook 2001. Banque africaine de développement, 2000. Available from: http://www.afdb.org/knowledge/publications/pdf/statistics_pocket_book.pdf[Geo-2-281].
- Baize D.** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. INRA, 1997, 408 p.
- Baize D., Tercé M.** Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002, 565 p.
- Ball J. E., Jenks R., Aubourg D.** An assessment of the availability of pollutant constituents on road surfaces. *Science Total Environmental*, 1998, vol. 209, pp. 243-254.

- Banat F., Al-Asheh S., Al-Makhadmeh L.** Utilization of raw and activated date pits for the removal of phenol from aqueous solutions. *Chemical Engineering & Technology*, 2004, vol. 80, pp. 27-36.
- Banat K. M., Howari F. M., Al-Hamad A. A.** Heavy metals in urban soils of central Jordan: Should we worry about their environmental risks? *Environmental Research*, 2005, vol. 97, pp. 258-273.
- Banque mondiale.** Upgrading Urban Communities, Version 2001. Spotlight on Alexandra, South Africa. Massachusetts Institute of Technology, 2001, Available from: <http://web.mit.edu/urbanupgrading/upgrading/caseexamples/overview-africa/alexandra-township.html>.
- Banton O., Bangoy L. M.** Hydrogéologie : Multiscience environnementale des eaux souterraines. Presse de l'Université du Québec, Québec, 1999, 460 p.
- Barret M. E., Zuber R. D., Collins E. R., Malina J. F., Charbeneau R. J., Ward G. H.** A Review and Evaluation of Literature Pertaining to the Quantity and Control of Pollution from Highway Runoff and Construction. 2e Edition. CRWR, 1995, 239 p.
- Bayard R., Desjardin V., Gourdon R.** Bio-lixiviation et bio-immobilisation des métaux lourds dans les sols. Contrat ADEME N°9874034, Essais de Traitement de sol. Villeurbanne: LAEPSI-INSA de Lyon, 2002, 159 p.
- Bear J.** Dynamics of fluids in porous media. New York: American Elsevier, 1972, 764 p.
- Benguella B., Benaissa H.** Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 2002, vol. 36, pp. 2463-2474.
- Benjamin M., Leckie J. O.** Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, vol. 79, pp. 209-221.
- Bernard-Valette N.** Simulation des impacts sur les eaux souterraines de l'infiltration des eaux pluviales en milieu urbanisé : *Application au cas de l'aquifère de l'Est Lyonnais*. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2000, 339 p.
- Berreta C., Gnecco I., La Barbera P., Lanza L. G.** Monitoring first flush water quality under various anthropic activities. *In*: 5^e conférence Internationale Techniques et stratégies durables pour la gestion urbaine des eaux pluviales par temps de pluie, Lyon, NOVATECH 2004, pp. 177-185.
- Berthelin J., Leyval C., Toutain F.** Biologie des sols : rôle des organismes dans l'altération et l'humification. *In*: BONNEAU M., Souchier B. Pédologie, constituants, Paris, 1994, pp. 143-237.
- Besnard K.** Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire. Thèse de Doctorat. Rennes: Université de Rennes 1, 2003, 252 p.
- Bhattacharyya K. G., Gupta S. S.** Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, vol. 310, pp. 411-424.
- BID.** [Banque interaméricaine de développement]. Annual Report 2000. Washington DC: Banque interaméricaine de développement, année 2000.
- Biddappa C. C., Khan H., Joshi O. P., Manikandan P.** Effect of root feeding of heavy metals on the leaf concentration of P, K, Ca and Mg in coconut (*Cocos nucifera* L.). *Plant Soil*, 1987, vol. 101, pp. 295-297.
- Biney C., Amuzu A. T., Calamari D., Kaba N., Mbome I. L., Naeve H., Ochumba P. B. O., Osibanjo O., Radegonde V., Saad M. A. H.** Bases scientifiques du contrôle de la Pollution : Etude des métaux, Archives de Documents de la FAO (Food and Agriculture Organization of the United

Nations). Rome, Revue de la Pollution dans l'Environnement Aquatique Africain, 1994, N°25, 129 p.

Blanchard C., Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2000, 241 p.

Blott S. J., Pye K. GRADISTAT: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2001, vol. 26, pp. 1237-1248.

Blumberg M. S., Bell J. M. Effect of various hydrological parameters on the quality of stormwater runoff from a West Lafayette, Indiana Urban watershed. NTIS PB84-207380, U.S. Environmental Protection Agency, 1984.

Bolt G. H. Cation-exchange equations used in the soil science - A review. *Netherland Journal of Agricultural Science*, 1967, vol. 15, pp. 81-103.

Bond W. J., Wierenga P. J. Immobile water during solute transport in unsaturated sand columns. *Water Resources Research*, 1990, vol. 26, n° 10, pp. 2475-2481.

Bosso S. T., Enzweiler J. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*, 2002, vol. 36, n° 19, pp. 4795-4800.

Boularbah A., Schwartz C., Bitton G., Morel J. L. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils. *Chemosphere*, 2006, vol. 63, pp. 802-810.

Boungou J.-C. B. La pauvreté semi-rurale et les disparités régionales au Congo-Brazzaville. Maroc: Agence Universitaire de la Francophonie, 2004, 22 p.

Bouras O., Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat. Limoges: Université de Limoges, 2003, 162 p.

Bourg A. C. M. Metal in aquatic and terrestrial systems : Sorption, Speciation and Mobilization. *In*: Salmons W., Forstener U. Chemistry and biology of solid waste. New York, NY, 1988, pp. 4-31.

Bourg A. C. M., Sauty J. P. Can the distribution coefficient (K_d) concept account successfully for the adsorption of pollutants in hydrodynamic mass transfer models? *In*: Vulnerability of soil and groundwater to pollutants, Conference on March 30-April, Noordwijk aan Zee, 1987, pp. 911-921.

Bradl H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 277, pp. 1-18.

Brar M. S., Mahli S. S., Singh A. P., Arora C. L., Gill K. S. Sewer water irrigation effects on some potentially toxic trace elements in soil and potato plants in northwestern India. *Canadian Journal of Soil Science*, 2000, vol. 80, pp. 465-471.

Bras A., Eléments pour une définition de la problématique de la propreté urbaine en Haïti : Le cas de Port-au-Prince. Thèse de Doctorat (en cotutelle). Lyon: INSA de Lyon / Université Quisqueya, 2010, 213 p.

Bras A., Berdier C., Emmanuel E., Zimmerman M. Problems and current practices of solid waste management in Port-au-Prince (Haïti). *Waste Management*, 2009, vol. 29, pp. 2907-2910.

Brasquet C., Le Cloirec. Pressure drop through textile fabrics—experimental data modelling using classical models and neural networks. *Chemical Engineering Science*, 2000, vol. 55 n° 15, pp. 2767-2778.

Breuil L., Renouveler le partenariat public-privé pour les services d'eau dans les pays en développement - *comment conjuguer les dimensions contractuelles, institutionnelles et*

participatives de la gouvernance ? Thèse de Doctorat. Paris: Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, 2004, 321 p.

- BRGM-GERSAR-LGL.** Étude des ressources en eau de Port-au-Prince. Volet ABC besoins en eau Port-au-Prince: BRGM, 1989.
- Brierley C. L.** Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters *Geomicrobiology Journal*, 1990, vol. 8, n° 3 – 4, pp. 201-223.
- Brigatti M. F., Lugli C., Poppi L.** Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite. *Applied Clay Science*, 2000, vol. 16, pp. 45-57.
- Brinkmann W. L. F.** Urban Stormwater Pollutants: sources and loadings. *Geo-journal*, 1985, vol. 11, n° 3, pp. 277-283.
- Brockbank C. I., Batley G. E., Ball J. E., Tiller J. H.** Metals and hydrocarbons in stormwater runoff from urban roads. Report No. ET/IR98R, CSIRO Centre for Advanced Analytical Chemistry and Energy Technology, Australia, 1999.
- Bruce B. W., McMahon P. B.** Shallow ground-water quality beneath a major urban center: Denver, Colorado, USA. *Journal of Hydrology*, 1996, vol. 186, n° 1-4, pp. 129-151.
- Buchter B., Hinz C., Gfeller M., Flühler H.** Cadmium transport in an unsaturated stony subsoil monolith. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, vol. 60, pp. 716-721.
- Bunzi K., Trautmannsheimer M., Shramel P.** Partitioning of heavy metals in a soil contaminated by slag: a redistribution study. *Journal of Environmental Quality*, 1999, vol. 28, pp. 1168-1173.
- Butcher B., Hinz C., Gfeller M., Flühler H.** Cadmium transport in an unsaturated stony subsoil monolith. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, vol. 60, pp. 716-721.
- Butler D., Davies J. W.** *Urban Drainage*. 2nd Edition. London: E & F N Spon Ltd, 2004, 543 p.
- Calò F., Parise M.** Waste management and problems of groundwater pollution in karst environments in the context of a post-conflict scenario: The case of Mostar (Bosnia Herzegovina). *Habitat International*, 2009, vol. 33 pp. 63-72.
- Carré J. C.** Etude de l'impact des peintures laques et vernis sur l'environnement et la santé. Port-au-Prince: Ministère de l'Environnement, OPS/OMS, 1997, 50 p.
- Cavallaro N., McBride M. B.** Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, vol. 42, pp. 550-556.
- CEPALC.** Social Panorama of Latin America 1999-2000. Santiago, Chili, Commission économique pour l'Amérique latine et les Caraïbes, 2000, 324 p.
- Chabroulet C.,** Etude de la remobilisation d'éléments traces à partir d'un sol de surface contaminé - *Influence du vieillissement des composés organiques du sol sur la remobilisation du sélénium*. Thèse de Doctorat. Grenoble Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2007, 262 p.
- Chaignon V.,** Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse de Doctorat. Marseille: Université d'Aix-Marseille, 2001, 183 p.
- Chang M., Crowley C.** Preliminary observations of water quality of storm runoff from four selected residential roofs. *Water Resources Bulletin*, 1993, vol. 19, pp. 223-244.
- Chatain V.,** Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2004, 189 p.

- Chaturvedi P. K., Seth C. S., Misra V.** Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite). *Chemosphere*, 2006, vol. 64, pp. 1109-1114.
- Chebbo G.**, solides des rejets pluviaux urbains : caractérisation et traitabilité. Thèse de Doctorat. Paris: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992, 410 p.
- Chen T. B., Zheng Y. M., Lei M., Huang Z. C., Wu H. T., Chen H., Fan K. K., Yu K., Wu X., Tian Q. Z.** Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*, 2005, vol. 60, pp. 542-551.
- Cheung C. W., Porter C. F., McKay G.** Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char *Separation and Purification Technology*, 1997, vol. 19, pp. 55-64.
- Christensen T. H., Stegmann R.** Landfill Leachate: An Introduction. *In*: Christensen T. H., Stegmann R. Land Filling of Waste Leachate. Great Britain: St Edmundsbury Press, 1992.
- Chlopecka A., Bacon J. R., Wilson M. J., Kay J.** Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. *Journal of Environmental Quality*, 1996, vol. 25, pp. 69-79.
- Chocat B.** Les perspectives récentes sur l'assainissement urbain et les besoins de recherche en relation avec une gestion durable de l'eau dans les villes - *Atelier 4 : La ville et son environnement*. *In*: Colloque Eau et Territoires, Lyon, 9 et 10 janvier 2006, 2 p. Disponible sur : http://www.cemagref.fr/Informations/Actualites/colloque/E_T/a4-chocat.pdf.
- Chocat B., Bertrand-Krajewski J.-L., Barraud S.** Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. *Techniques de l'Ingénieur*, 2007, vol. W2, n°W6800, 17 p. + annexes.
- Christensen T. H.** Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water Air and Soil Pollution*, 1984, vol. 21, pp. 105-114.
- Citeau L.**, Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et la réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse de Doctorat. Paris: Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, 2004, 216 p.
- Coiffier N., Théodat J.-M.** *Haïti, Port-au-Prince : Electrification d'une rue et accumulation d'alluvions et d'ordures*. [Internet]. [visité le 18 février 2010].
Disponible sur : <http://energigeo.veille.inist.fr/images/448.jpg>
- Coiffier N., Théodat J.-M.** *Haïti : La rivière Bois de Chêne charrie des bouteilles de plastique et débouche dans un bidonville de Port-au-Prince*. [Internet]. [visité le 18 février 2010].
Disponible sur : <http://energigeo.veille.inist.fr/images/448.jpg>
- Colandini V.**, Effet des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds. Thèse de Doctorat. Nantes: Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1997, 171 p.
- Cole R. H., Frederick R. E., Healy R. P., Rolan R. G.** Preliminary findings of the priority pollutant monitoring project of the nationwide urban runoff programme. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1984, vol. 57 n° 7, pp. 898-908.
- Comegna V., Coppola A., Sommella A.** Effectiveness of equilibrium and physical non-equilibrium approaches for interpreting solute transport through undisturbed soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2001, vol. 50, pp. 121-138.
- Cowan C. E., Zachara J. M., Resch C. T.** Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements. *Environmental Science and Technology*, 1991, vol. 25, n° 3, pp. 437-446.
- Crosnier J.**, Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales Influence du compartiment microbien et des alternances de dessiccation/ réhumectation sur le transfert

du zinc dans la zone non saturée du sol. Thèse de Doctorat. Lyon: Université Claude Bernard, 1999, 282 p.

Cyr J. R., Marcoux C., Deutsch J. C., Lavallée P. L'hydrologie urbaine, nouvelles problématiques, nouvelles approches de solutions. *Revue des Sciences de l'Eau*, 1996, vol., pp. 51-60.

Dagan G. Flow and Transport in Porous Formations. Springer Verlag, 1989, 470 p.

Dannecker W., Au M., Stechmann H. Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg. *Science Total Environmental*, 1990, vol. 93, pp. 385-392.

Das B. S., Kluitenberg G. J. Moment analysis to estimate degradation rate constants from leaching experiments. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, vol. 60, n° 6, pp. 1724-1731.

Datry T. Urbanisation et qualité des nappes phréatiques - Réponses des écosystèmes aquatiques souterrains aux pratiques d'infiltration d'eau pluviale. Thèse de Doctorat. Lyon: Université Claude Bernard - Lyon I, 2003, 221 p.

Davis A. P., Shokouhian M., S. N. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, 2001, vol. 44, n° 5, pp. 997-1009.

Davis J. A., Kent D. B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. Mineral – water interface geochemistry. *In*: Hochella Jr. M. F., White A. F. *Reviews in Mineralogy*, 1990, pp. 77-260.

De Miquel G. Rapport sur les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement et la santé. Paris: Sénat, 2001, 365 p.

De Smedt F., Wierenga P. J. Solute transfer through columns of glass beads. *Water Resources Research* 1984, vol. 20, pp. 225-232.

Dechesne M. Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement pour l'évaluation des performances techniques et environnementales sur le long terme. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2002, 277 p.

Delmas-Gadras. Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Thèse de Doctorat. Paris: Université de Pau et des pays de l'Adour U.F.R Sciences, 2000, 192 p.

Desreumaux C. Contribution à l'étude géologique des régions centrales et méridionales d'Haïti, (Grandes Antilles) du Crétacé à l'Actuel. Thèse de Doctorat. Bordeaux: Université de Bordeaux, 1987, 424 p.

Desse M. Les difficultés de gestion d'un littoral de survie à Haïti : l'exemple du golfe de la Gonâve. *Cahiers de Géographie du Québec*, 2003, vol. 47, n° 130, pp. 63-83.

Deutsch J. C., Hémain J. C. Main results of the French National Program of urban runoff quality measurement. *In*: Proceeding of the 3rd International Conference on Urban Storm Drainage - 3rd ICUSD, 4-8 June 1984, Gothenburg, Sweden, 1984, pp. 939-946.

Doner H. E., Traina S. J., Pukite A. Interaction of nickel, copper and cadmium with soil manganese in saline solutions. *Soil Science*, 1982, vol. 133, pp. 369-377.

Dorval A. F., Chocat B., Emmanuel E., Lipeme-Kouyi G. Signal processing to identify flow components in sewer system. *In*: 8th International Conference on Urban Drainage Modeling & 2th International Conference on Rainwater Harvesting and Management, CD-ROM, Tokyo, 2009, 8p.

Dubé J.-S. Modifications hydrodynamiques du comportement des métaux lourds dans un sol hétérogène présentant une contamination résiduelle en NAPL. Étude sur la contamination mixte des sols. Thèse de doctorat. Lyon: Université Laval, Québec, Canada et Institut National des Sciences Appliquées, 2001, 230 p.

- Duchaufour P.** Pédologie-sol, Végétation, environnement, Abrégés. 4^{ème} Ed. Masson, 1995, 325 p.
- Durand C.**, Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial - Origine et devenir des métaux-traces et des polluants organiques. Thèse de Doctorat. Poitiers: Université de Poitiers, 2003, 248 p.
- Ehrig H. J.** Leachate Quality. *In*: Christensen H. T., Stegmann A., Cossu (EDS.). Sanitary landfilling: Process, Technology and Environmental Impact. 2nd Edition. London, 1989, 78 p.
- Elkhatib E. A., Elshebiny G. M., Balba A. M.** Lead sorption in calcareous soils. Environmental pollution, 1991, vol. 69 n° 4, pp. 269-276.
- Elliott A., Liberat R., Huang C. P.** Competitive adsorption of heavy metals by soils. Journal of Environmental Quality, 1986, vol. 15, pp. 214-219.
- Emmanuel E., Lindskog P.** Regards sur la situation des ressources en eau de la République d'Haïti. *In* : Actes du Colloque International : *Gestion Intégrée de l'eau en Haïti*. Port-au-Prince, 2002, CD-ROM.
- Emmanuel E., Joseph O., Fanfan P. N., Winiarski T.** Trend analysis of the groundwater salinity of the Cul-de-sac aquifer in Haiti. *In*: XXIX Inter-American Congress of Sanitary and Environmental Engineering, Porto-Rico, 2004.
- Emmanuel E., Angerville R., Joseph O., Perrodin Y.** Human health risk assessment of lead in drinking water: A case study from Port-au-Prince Haiti. International Journal of Environment and Pollution, 2007, vol. 31, n° 3/4, pp. 280-291.
- Emmanuel E., Lacour J., Balthazard-Accou K., Joseph O.** Ecological Hazard Assessment of the Effects of Heavy Metals and Nutrients Contained in Urban Effluents on the Bay Ecosystems of Port-au-Prince (Haiti). Aqua-LAC, 2009a vol. 1, n° 1, pp. 19-28.
- Emmanuel E., Pierre M. G., Perrodin Y.** Groundwater contamination by microbiological and chemical substances released from hospital wastewater: Health risk assessment for drinking water consumers. Environment International 2009b, vol. 35 pp. 718-726.
- Emmanuel E., Hyppolite A., Décimus K.** Evaluation des éventuelles sources d'approvisionnement en eau potable des communes "Meillac (Ferrier) et Derac (Fort-Liberté)" Département du Nord-est de la République d'Haïti. *Programme Coopération pour le Développement / Université Quisqueya - Plan Haïti*. Port-au-Prince: Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement 2009c, 45 p.
- EPA** [Environmental Protection Agency]. Results of the Nationwide Urban Runoff Program: Volume 1 - Final report. PB84-185551. Washington D, US Environmental Protection Agency, Water Planning Division, 1983, 186 p.
- Erah P. O., Akujieze C. N., Oteze G. E.** The Quality of Groundwater in Benin City: A baseline study on inorganic chemicals and microbial contaminants of health importance in boreholes and open wells. Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 2002, vol. 1 n° 2, pp. 75-82.
- Eriksson E., Baun A., Scholes L., Ledin A., Ahlman S., Revitt M., Noutsopoulos C., Mikkelsen P. S.** Selected Stormwater Priority Pollutants - a European Perspective. Science of the Total Environment 2007, vol. 383, pp. 41-51.
- Evans L. J.** Chemistry of metal retention by soils. Environmental Science and Technology, 1989, vol. 23, n° 9, pp. 1046-1056.
- Fakayode S. O., Olu-Owolabi B. I.** Heavy metal contamination of roadside topsoil in Osogbo, Nigeria: its relationship to traffic density and proximity to highways. Environmental Geology, 2003, vol. 44, n° 2, pp. 150-157.
- Falahi-Ardakani A.** Contamination of environment with heavy metals emitted from automobiles. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1984, vol. 8, pp. 152-161.

- Farrah H., Pickering W. F.** Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels. *Water, Air and Soil Pollution*, 1977, vol. 8 pp. 189-197.
- Faur C., Métivier-Pignon H., Le Cloirec P.** Multicomponent adsorption of pesticide onto activated carbon fibers. *Journal of Adsorption*, 2005, vol. 11, pp. 479-490.
- Feign A., Ravina I., Shalhevet J.** *Irrigation with Treated Sewage Effluents: Management for Environmental Protection*. Berlin: Springer, 1991, 224 p.
- Février L.** Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. *Approche en colonnes de Laboratoire*. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2001, 312 p.
- FICR** [Fédération internationale des sociétés de la Croix-Rouge]. *World Disasters Report 2001*. Fédération internationale des sociétés de la Croix-Rouge, 2001.
- Fifi U., Antoine M.**, Caractérisation physico-chimique des effluents liquides générés par les manufactures de peinture de la région métropolitaine de Port-au-Prince Projets de fin d'Etudes. Port-au-Prince: Faculté des sciences de Génie et d'architecture, Université Quisqueya, 2005, 50 p.
- Fiol N., Villaescusa I., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J.** Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste Separation and Purification Technology, 2006, vol. 50, n° 1, pp. 132-140.
- Fontes M. P. F., de Matos A. T., da Costa L. M., Neves J. C. L.** Competitive adsorption of Zn, Cd, Cu and Pb in three highly weathered Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, vol. 31, pp. 2939-2958.
- Foppen J. W. A.** Impact of high-strength wastewater infiltration on groundwater quality and drinking water supply: the case of Sana'a, Yemen. *Journal of Hydrology*, 2002, vol. 263, n° 1-4, pp. 198-216.
- Forbes E. A., Posner A. M., Quirk J. P.** The specific adsorption of divalent Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *European Journal of Soil Science*, 1976, vol. 27, pp. 154-166.
- Förster J.** Variability of roof runoff quality. *Water Science and Technology*, 1999, vol. 39, n° 5, pp. 137-144.
- Förstner U., Wittman G. T. W.** *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin / New York: Springer-Verlag, 1979, 486 p.
- Foster S., Lawrence A., Morris B.** Groundwater in urban development: assessing management needs and formulation policy strategies. Washington D. C.: World Bank Technical Paper 390, 1998, 55 p.
- Fuchs S., Brombach H., Weiß G.** New database on urban pollution. *In: Actes de la conférence NOVATHECH 2004*, 6-10 juin, Lyon, pp. 145-152.
- Gaines G. L., Thomas H. C.** Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 1953, vol. 21, pp. 714-718.
- Garcia-Miragaya J., Page A. L.** Influence of Ionic Strength and Inorganic Complex Formation on the Sorption of Trace Amounts of Cd by Montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 1976, vol. 40, pp. 658-663.
- Garnaud S.**, Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse de Doctorat. Paris: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999, 396 p.
- Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G., Thevenot D.** Caractérisation de retombées atmosphériques de métaux en milieu urbain. *Techniques, Sciences et Méthodes*, 2001, vol., pp. 30-40.

- Gaudet J. P., Jegat H., Vachaud G., Wieranga P. J.** Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Science Society of America Journal*, 1977, vol. 41, n° 4, pp. 665-671.
- Gharbi L. T.**, Rôle de la matière organique sur le devenir des polluants métalliques. Cas de la fertirrigation d'un sol en climat méditerranéen. Thèse de Doctorat. Toulon: Université du Sud Toulon-Var, 2008, 305 p.
- Giles C. H., Smith D., Huitson A.** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical. *Colloid Interface Science*, 1974, vol. 47, pp. 755-765.
- Giusquiani P. L., Concezzi L., Businelli M., Macchioni A.** Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: Agricultural and environmental implications. *Journal of Environmental Quality*, 1998, vol. 27, n° 2, pp. 364-371.
- Glover L. J., Eick M. J., Brady P. V.** Desorption kinetics of cadmium²⁺ and lead²⁺ from goethite: influence of time and organic acids. *Journal of Environmental Quality*, 2002, vol. 66 pp. 797-804.
- Gnecco I., Berreta C., L.G. L., Barbera P.** Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy. *Atmospheric Research*, 2005, vol. 77, pp. 60-73.
- Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J., Zemba S.** Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay - Metals. *Atmospheric environment*, 1997, vol. 31, pp. 1349-1359.
- Gomes P. C., Fontes M. P., da Silva A. G., Mendoca E. S., Netto A. R.** Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metal by Brazilian soils. *Soil Science of America Journal*, 2001, vol. 65, pp. 1115-1121.
- Gonfiatini R., Simonot M.** Etude isotopique des eaux souterraines de la Plaine du Cul-de-sac, République d'Haïti. Port-au-Prince: PNUD, 1988, 17 p.
- Goud V. V., Mohanty K., Rao M. S., Jayakumar N. S.** Phenol removal from aqueous solutions using tamarind nut shell activated carbon: batch and column study. *Chemical Engineering & Technology*, 2005, vol. 28, pp. 814-821.
- Graham M. R., Summers R. S., M.R. S., McLeod B. W.** Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters. *Water Research* 2000, vol. 34 n° 8 pp. 2291-2300.
- Graie.** Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU). [Internet]. [Mise à jour le 12 mars 2009]. Villeurbanne, France. [Visité: 12 /02/ 2010]. 2005. Site: <http://www.graie.org/othu/> .
- Gritsan N. P., Babiy A. P.** Hazardous materials in the environment of Dnepropetrovsk Region (Ukraine). *Journal of Hazardous Materials* 2000, vol. A76, pp. 59-70.
- Gromaire M. C.**, La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : Caractéristiques et origines. Thèse de Doctorat: LCPC, 1998, 325 p.
- Gromaire M. C., Kafi-Benyahia M.** Evolution spatiale des caractéristiques et origines des polluants dans les réseaux d'assainissement unitaires - Dispositif expérimental, Rapport d'avancement OPUR. Marne-la-Vallée: CERREVE, 2003.
- Guillemin C., Roux J. C.** Pollution des eaux souterraines en France. Manuel et méthodes. Orléans: BRGM, 1994, 231 p.
- Gujisait V.**, Transport réactif en milieux poreux non saturés. Thèse de Doctorat. Nancy: Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale supérieure des industries chimiques, 2008, 232 p.
- Gupta A., Destouni G., Jensen M. B.** Modelling tritium and phosphorous transport by preferential flow in structured soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, vol. 35, pp. 389-407.

- Gupta A. P., Narwal R. P., Antil R. S.** Sewer water composition and its effect on soil properties. *Bioresource Technology*, 1998, vol. 65, pp. 171-173.
- Hamad T. M. H.**, Sewage effluent used for irrigation and its impact on soil environment in some developing African countries. PhD Thesis. Cairo: University of Cairo, Institute of African Research and Studies, Department of Natural Resources, 1993.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E.** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. *Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, pp. 401-411.
- Hanzlík J., Jehlicka J., Sebek O., Weishauptova Z., Machovic V.** Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Resource*, 2004, vol. 38, pp. 2178-2184.
- Harter R. D.** Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, vol. 47, pp. 47-51.
- Hebrard-Labit C.**, Influence du compartiment bactérien sur le transfert du zinc en milieu poreux non saturé-Expérience et modélisation. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 1998, 306 p.
- Heidmann I., Christ I., Leu C., Kretzschmar R.** Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling. *Journal of colloid and interface science* 2005, vol. 282, pp. 270-282.
- Helfferich F.** Ion exchange. New York: McGraw-Hill, 1962, 640 p.
- Herbillon A. J.** Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. *In*: Bonneau M., Souchier B. Pédologie, constituants et propriétés du sol. Paris, 1994, pp. 17-45.
- Hiligsmann S., Lardodinois M., Rodriguez C., Mhiri F., Marouani L., Benzarti A., Pohl D., Chamblain J. F., Grolet S., Noël J. M., Copin A., Thonart P.** Impact Environnemental des décharges de déchets ménagers sur la qualité des eaux. *In*: Actes du Colloque International « Gestion Intégrée de l'Eau en Haïti », Port-au-Prince, LAQUE, Université Quisqueya, 2002, pp. 192-204.
- Hillel D.** Environmental Soil Physics: Fundamentals, Applications, and Environmental Considerations Academic Press, 1998, 771 p.
- Hinz C., Gaston L. A., Selim H. M.** Effect of sorption isotherm type on predictions of solute mobility in soil. *Water Resources Research*, 1994, vol. 30, n° 11, pp. 3013-3021.
- Hirata R., Ferrari L., Ferreira L., Pede M.** Groundwater exploitation of hydrographic watershed of the Alto Tiete: A chronicle of a crisis fortold. *Boletín Geológico Minero (Mining Geology Bulletin)*, 2002, vol. 113, n° 3, pp. 273- 282.
- Hlavackova P.**, Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2005, 207 p.
- Ho Y., Mc Kay G.** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research* 2000, vol. 34, pp. 735.
- Ho Y. S.** Citation review of Lagergreen kinetic rate equation on adsorption reaction. *Scientometrics* 2004, vol. 59 n° 1, pp. 171-177.
- Ho Y. S., McKay G.** Sorption of dye from aqueous solution by peat *Chemical Engineering Journal*, 1998, vol. 70 pp. 115-124.
- Holly G.** Les problèmes environnementaux de la région métropolitaine de Port-au-Prince : Commission pour la commémoration du 250e anniversaire de la fondation de la ville de Port-au-Prince. Port-au-Prince, 1999, 174 p.

- Holm P. E., Andersen B. B. H., Christensen T. H.** Cadmium solubility in aerobic soils Soil Science Society of America Journal, 1996, vol. 60, pp. 775-780.
- Hovmand M. F., Kemp K.** Heavy metal bulk deposition and aerosol concentrations in rural Denmark 1992-1996. Roskilde, Danemark: Environmental Research Institute, 1998, 11 p.
- Howard K. W. F., Beck P. J.** Hydrogeochemical implications of groundwater contamination by road de-icing chemicals. Journal of Contaminant Hydrology, 1993, vol. 12, pp. 245-268.
- Huang J.-l., Du P.-f., Ao C.-t., Lei M.-h., Zhao D.-q., Ho M.-h., Wang Z.-s.** Characterization of surface runoff from a subtropics urban catchment. Journal of Environmental Sciences, 2007, vol. 19, pp. 148-152.
- IHSI.** Port-au-Prince en chiffres. Port-au-Prince: Ministère de l'économie et des finances, 1996.
- IHSI.** 4ème recensement général de la population et de l'habitat. [Internet]. [visité le 18 février 2010]. 2003. Port-au-Prince (Haïti). Disponible sur : <http://www.ihsi.ht/recensement.htm> .
- Ildefonse P., F. , Juillot G. M., Calas G., Buatier M., Benedetti M., Dumat C., Chevallier P., Populus P., Brown G. E. J., Trainor T., Ostergren J.** Approche intégrée de la spéciation des métaux dans les sols. *In* : Spéciation des métaux dans le sol, Chap II - Les méthodes. Association ECRIN. Paris, 1999.
- Inthorn D., Nagase H., Isaji Y., Hirata K., Miyamoto K.** Removal of cadmium from aqueous solution by the filamentous cyanobacterium *Tolypothrix tenuis*. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1996, vol. 82, n° 6, pp. 580-584
- Iwegbue C. M. A., Egbueze F. E., Opuene K.** Preliminary assessment of heavy metals levels of soils of an oil field in the Niger Delta, Nigeria. International Journal of Environmental Science and Technology, 2006, vol. 3, n° 2, pp. 167-172.
- Jain C. K., Ram D.** Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali. Water Research, 1997, vol. 31, pp. 154–162.
- Jain J. S., Snoeyink V. L.** Adsorption from bisolute systems on active carbon Journal Water Pollution Control Federation 1973, vol. 45 pp. 2463-2479.
- Jalali M., Khanlari Z. V.** Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. Geoderma, 2008, vol. 143 pp. 26-40.
- Jalali M., Khanlari Z. V.** Environmental contamination of Zn, Cd, Ni, Cu, and Pb from industrial areas in Hamadan Province, western Iran Environmental Geology, 2008, vol. 55, n° 7, pp. 1537-1543.
- Jalali M., Moharrami S.** Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. Geoderma, 2007, vol. 140, pp. 156-163.
- Jang A., Lee S.-W., Seo Y., Kim K.-W., Kim I. S., Bishop P. L.** Application of mulch for treating metals in urban runoff: batch and column test. Water Science & Technology, 2007, vol. 55, n° 1-2, pp. 95-103.
- Ji Z. X., Jiang Z. X., Zhu J. W.** Impacts of Sea Level Rise on Coastal Erosion in the Changjiang Delta Northern Jiangsu Coastal Plain. Acta Geographica Sinica 1993, vol. 48 n° 6, pp. 516-526.
- Jondreville C., Revy P. S., Jaffrezic A., Dourmad J. Y.** Le cuivre dans l'alimentation du porc : oligo-élément essentiel, facteur de croissance et risque potentiel pour l'Homme et l'environnement. INRA Productions Animales, 2002, vol. 15, pp. 247-265.
- Joseph O.,** Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2009, 201 p.

- Joseph Y. F.** Situation du secteur EPA au 31 décembre 2002. OPS/OMS (Organisation Mondiale de la Santé/Organisation Panaméricaine de la Santé) et WASAMS (Système de suivi du secteur de l'eau potable et de l'assainissement). Port-au-Prince, 2003, 135 p.
- Jourdan B., Piantone P., Lerouge C., Guyonnet D.** Atténuation des métaux à l'aval de sites de stockage de déchets - Synthèse bibliographique. BRGM, 2005, 110 p.
- Kafi-Benyahia M.**, Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines des polluants de temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Thèse de Doctorat. Paris: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2006, 500 p.
- Kafi-Benyahia M., Gromaire M. C., Chebbo G.** Spatial variability of characteristics of urban wet weather pollution in combined sewers. *Water Science and Technology*, 2005, vol. 52, n° 3, pp. 53-62.
- Kamra S. K., Lennartz B., Van Genuchten M. T., Widmoser P.** Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology* 2001, vol. 48, pp. 189-212.
- Kashem M. D. A., Singh B. R.** Heavy Metal Contamination of Soil and Vegetation in the Vicinity of Industries in Bangladesh *Water, Air, & Soil Pollution*, 1999, vol. 115 n° 1-4, pp. 347-361.
- Keenan J. D.** Chemical-physical leachate treatment. *Journal of Environmental Engineering Geology*, 1983, vol. 109, n° 6, pp. 1371-1384.
- Keller A. A., Cavallaro L., Ryals C.** Determination of Impairment of a Waterbody. Palo Alto, California: EPRI Report, 2005.
Disponible sur: <http://www2.bren.ucsb.edu/~keller/publications.htm> .
- Keskinkan O., Goksu M. Z. L., Basibuyuk M., Forster C. F.** Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology* 2004, vol. 92, pp. 197-200.
- Kim S.** Southern Africa Swamped by Rains. *Disaster News Network*. [Internet]. [visité le 14 février 2010]. 2000.
Disponible sur: http://www.disasternews.net/disasters/2-14-00_africaswamped.shtml
- Kinniburgh D. G., Jackson M. L., Syers J. K.** Adsorption of alkaline earth transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum *Soil Science Society of America Journal*, 1976, vol. 40, pp. 796-799.
- Kivaisi A. K.** The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review. *Ecological Engineering*, 2001, vol. 16, pp. 545-560.
- Krein A., Schorer M.** Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Research*, 2000, vol. 34, n° 16, pp. 4110-4115.
- Krishna A. K., Govil P. K.** Heavy metal contamination of soil around Pali Industrial Area, Rajasthan, India *Environmental Geology*, 2004, vol. 47 n° 1, pp. 38-44.
- Kruawal K., Sacher F., Werner A., Müller J., Knepper T. P.** Chemical water quality in Thailand and its impact on the drinking water production in Thailand. *Science of the total environment*, 2005, vol. 340, pp. 57-70.
- L'herroux L., Le Roux S., Appriou P., Martinez J.** Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environmental Pollution*, 1997, vol. 97, n° 1-2, pp. 119-130.
- Lagerwerff J. V., Specht A. W.** Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead and zinc. *Environmental Science and Technology*, 1970, vol. 4, n° 7, pp. 583-586.

- Lai C.-H., Chen C.-Y., Wei B.-L., Yeh S.-H.** Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid *Water Research*, 2002, vol. 36, n° 20, pp. 4943-4950.
- Lair G. J., Gerzabek M. H., Haberhauer G., Jakusch M.** Sorption behavior of heavy metals and strontium on soils from long-term field experiments. Freiburg (Allemagne): Eurosoil, 2004.
- Lake W. B., Souré M.** Water and Development in Africa. International Development Information Center, 1997. Disponible sur : [http://www.acdi-cida.gc.ca/xpress/dex/dex9709.htm\[Geo-2-103\]](http://www.acdi-cida.gc.ca/xpress/dex/dex9709.htm[Geo-2-103])
- Langmuir I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 1918, vol. 40, pp. 1361-1403.
- Larmet H.** Mobilisation et transfert de Zn, Cd, Cu et des colloïdes bactériens dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales : Influence des conditions hydrodynamiques. École doctorale Terre Univers Environnement. Grenoble: Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2007, 362 p.
- Lassabatère L.** Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté par l'introduction de géotextiles. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2002, 252 p.
- Lawlor A. J., Tipping E.** Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in northern England. *Environmental Pollution*, 2003, vol. 121, pp. 153-167.
- Lee P.-K., Touray J. C., Baillif P., Iledefonse J. P.** Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *The Science of the Total Environment*, 1997, vol. 201, pp. 1-15.
- Legret M., Divet L., Juste C.** Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni. *Water Research*, 1988, vol. 22, n° 8, pp. 953-959.
- Leij F. J., Dane J. H.** Moment method applied to solute transport with binary and ternary exchange. *Soil Science Society of America Journal*, 1992, vol. 56 n° 3, pp. 667-674.
- Lerner D. N.** Groundwater recharge in urban areas. *Atmospheric environment*, 1990, vol. 24, pp. 29-33.
- Lerner D. N.** Identifying and quantifying urban recharge: a review. *Hydrogeology Journal*, 2002, vol. 10, pp. 143-152.
- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknects S., Barthes V., Krimissa M.** Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement *Applied Geochemistry*, 2007, vol. 22, pp. 249-275.
- Lindberg S. E., Turner R. R., Lovett G. M.** Processes of atmospheric deposition of metals and acid to forests. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1982.
- Lu Y., Gong Z., Zhang G., Burghardt W.** Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China. *Geoderma* 2003, vol. 115 pp. 101- 111.
- Lye D. J.** Rooftop runoff as a source of contamination: A review. *Science of the Total Environment* 2009, vol. 407, N°21, pp. 5429-5434.
- Ma L., Selim H. M.** transport of a nonreactive solute in soils: a two-flow domain approach. *Soil Science*, 1995, vol. 159, n° 4, pp. 1-11.
- Madrid L., Diaz-Barrientos E.** Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. *Journal Soil Science*, 1992, vol. 43, pp. 709-721.

- Maftoun M., Karimian N., Moshiri F.** Sorption characteristics of copper (II) in selected calcareous soils of Iran in relation to soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2002, vol. 33, pp. 2279-2289.
- Malik R., Jadoon W. A., Husain S. Z.** Metal contamination of surface soils of industrial city Sialkot, Pakistan: a multivariate and GIS approach. *Environmental Geochemistry Health*, 2009, Vol. 32, N°3, pp. 179-191.
- Malmquist P. A., Svenson G.** Urban stormwater pollutant sources. *In: Actes du colloque d'Amsterdam, IAHS/AISH-UNESCO*, 1977, pp. 31-39.
- Manfreda S.** Runoff generation dynamics within a humid river basin. *Natural Hazards and Earth System Sciences* 2008, vol. 8, pp. 1349-1357.
- Mangore E., Taigbenu A.** Land-use impacts on the quality of groundwater in Bulawayo. *Water SA*, 2004, vol. 30, n° 4 pp. 453-464.
- Manzoor S., Shah M. H., Shaheen N., Khalique A., Jaffar M.** Multivariate of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. A137, pp. 31-37.
- Mapanda F., Mangwayana E. N., Nyamangara J., Giller K. E.** The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 2005, vol. 107, pp. 151-165.
- Maraqa M. A., Wallace R. B., Voice T. C.** Effects of degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology* 1997, vol. 25, pp. 199-218.
- Marcos L.** Etude expérimentale et Modélisation du transfert du Zinc et du Plomb dans les milieux sableux modelés. Thèse de Doctorat. Nantes: Ecole Polytechnique de l'université de Nantes, 2001, 299 p.
- Markiewicz-Patkowska J., Hursthouse A., Przybyla-Kij H.** The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behavior of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed downfield deposit. *Environmental International*, 2005, vol. 31, pp. 513-521.
- Martin-Garin A., Van Cappellen P., Charlet L.** Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, vol. 67, n° 15, pp. 2763-2774.
- Martinelli I.** Infiltration des eaux de ruissellement et transfert de polluants associés dans le sol urbain - vers une approche globale et pluridisciplinaire. Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 1999, 207 p.
- Maskall J. E., Thornton I.** Chemical partitioning of heavy metals in soils, clays and rocks at historical lead smelting sites. *Water, Air and Soil Pollution*, 1998, vol. 108, pp. 391-409.
- Mathialagan T., Viraraghavan T.** Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. 94, pp. 291-303.
- Matsui Y., Fukuda Y., Inouet T., Matsushita T.** Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: Characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Research*, 2003, vol. 37 n° 18, pp. 4413-4424.
- Matthess G.** Unsaturated zone pollution by heavy metals. *In: Yaron B., Dagan G., Goldshmid J. Pollutants in porous media - the unsaturated zone between soil and groundwater*, 1984, pp. 79-93.
- Mc Bride M. B., Richards B. K., Steenhuis T., G. S.** Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil. *Soil Science*, 1999, vol. 164, n° 9, pp. 613-623.

- McBride M. B.** Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. *Soil Science*, 1980, vol. 44, pp. 26-28.
- McLaughlin M. J., Zarcinas B. A., Stevens D. P., Cook N.** Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, vol. 31, n° 11-14, pp. 1661-1700.
- Merdy P., Gharbi L. T., Lucas Y.** Pb, Cu and Cr interactions with soil: sorption experiments and modelling *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, vol. 347, pp. 192-199.
- Mesquita M. E., Vieira E Silva J. M., Castelo Branco M. A., Sequeira E. M.** Copper and zinc competitive adsorption: desorption in calcareous soils. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, 2000, vol. 14, pp. 27-41.
- Meunier A.** *Argiles*. Paris: Contemporary Publishing International-GB Science Publisher, 2003, 433 p.
- Migon C., Journel B., Nicolas E.** Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea. *Atmospheric Environment*, 1997, vol. 31, pp. 889-896.
- Miller J. J., Lamond B. J., Sweetland N. J., Larney F. J.** Preferential leaching in large undisturbed soil blocks from conventional tillage and no-till fields in Southern Alberta. *Water Quality Research Journal of Canada*, 1999, vol. 34, n° 2, pp. 249-266.
- Mirza M. Q., Ericksen N. J.** Impact of Water Control Projects on Fisheries Resources in Bangladesh. *Environmental Management*, 1996, vol. 20, n° 4, pp. 527-539.
- Miyazaki T.** Bulk density dependence of air entry suctions and saturated hydraulic conductivities of soils. *Soil Science*, 1996, vol. 161, n° 8, pp. 484-490.
- Mohan D., Pittman Jr C. U., Steele P. H.** Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 297, n° 2, pp. 489-504.
- Mohan D., Singh K. P.** Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research*, 2002, vol. 36, pp. 2304-2318.
- Mokhtaria M. M., Eddine B. B., Larbi D., Azzedine H., Rabah L.** Caractéristiques de la décharge publique de la ville de Tiaret et son impact sur la qualité des eaux souterraines. *Courrier du Savoir*, 2007, vol. 8, pp. 93-99.
- Molle F.** The closure of the Chao Praya river basin in Thailand: its causes, consequences and policy implications. *In: Conference on Asian Irrigation in Transition—Responding to the Challenges Ahead*, 22–23 April, Bangkok, Thailand: 2002. pp. 1– 16.
- Möller A., Müller H. W., Abdullah A., Abdelgawad G., Utermanna J.** Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta. *Geoderma*, 2005, vol. 124 pp. 63-71.
- Moore J. T., Loeppert R. H.** Significance of potassium chloride pH of calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, vol. 51, pp. 908-912.
- Moral R., Cortés A., Gomez I., Mataix-Beneyto J.** Assessing changes in Cd phytoavailability to tomato in amended calcareous soils. *Bioresource Technology*, 2002, vol. 85, n° 1, pp. 63-68.
- Morel R.** *Les sols cultivés*. 2e Edition. Paris: Tech & Doc./Lavoisier, 1996, 399 p.
- Morera M. T., Echeverría J. C., Mazkiarán C., Garrido J. J.** Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils *Environmental Pollution*, 2001, vol. 113, n° 2, pp. 135-144.
- Mottier V.** *Les eaux de ruissellement de toits : qualité et dynamique de la charge polluante*. Thèse de Doctorat. Paris: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994, 245 p.

- Mottier V., Boller M.** Les eaux de ruissellement de toits - qualité et dynamique de la charge polluante - Recherche bibliographique. Rapport de l'EAWAG. Dübendorf, Suisse, 1992, 45 p.
- Murakami M., Nakajima F., Furumai H.** Modelling of Runoff Behavior of Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) From Roads and Roofs. *Water Research*, 2004, vol. 38, pp. 4475-4483.
- Murali V., Aylmore L. A. G.** Competitive adsorption during solute transport in soils: 1. Mathematical models. *Journal of Soil Science*, 1983, vol. 135, n° 3, pp. 143-150.
- Muris M.** Caractérisation du transport colloïdal du zinc en milieu sableux. . Thèse de Doctorat en Sciences. Grenoble: Université Joseph Fourier, 2004, 228 p.
- Musy A., Soutter M.** Physique du sol. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Collection Gérer l'environnement, 1991, 348 p.
- Myers A. L., Prausnitz J. M.** Thermodynamics of Mixed-Gas adsorption. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1965, vol. 11 pp. 121-127.
- Nagernaik P. B., Bhole A. G., Natarajan G. S.** Arsenic (II) removal by Adsorption rice husks carbon. *International Journal of Environmental Studies*, 2002, vol. 5, pp. 1097-1164.
- Nations Unies.** Rapport de 2006 sur les pays moins avancés - Etabli par le secrétariat de la CNUCED. New York et Genève: Nations Unies, 2006, 408 p.
- Nodop K.** Nitrate and sulphate wet deposition in Europe. *In*: Angeletti G., Restelli G. Physicochemical behavior of atmospheric pollutants. Reidel, 1986, pp. 520-528.
- Nouri J., Mahvi A. H., Babaei A. A., Jahed G. R., Ahmadpour E.** Investigation of metals in groundwater. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2006, vol. 9, n° 3, pp. 377-384.
- Nuhoglu Y., Oguz E.** Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. *Process Biochemistry*, 2003, vol. 38, pp. 1627-1631.
- OECD.** [Organization for Economic Cooperation and Development]. Guidelines for the testing of chemicals: Leaching in soil columns. OECD - Organisation for Economic Cooperation and Development, 2002, 1-28 p.
- OMS.** [Organisation Mondiale de la Santé]. Rapport sur la santé dans le monde 2002 réduire les risques et promouvoir une vie saine. Organisation Mondiale de la Santé, Genève: 2002, 21 p.
- OMS.** [Organisation Mondiale de la Santé]. Directives de qualité pour de l'eau de boisson. 3è Ed. Volume 1. Recommandations. Genève: OMS, 2004, 110 p.
Disponible sur : http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/index.html .
- OPS/OMS.** [Organisation Panaméricaine de la Santé/ Organisation Mondiale de la Santé]. Analyse du secteur Eau Potable et Assainissement. Comité national interministériel - Agenda 21. Port-au-Prince, 1998.
- Pagotto C.**, Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols les éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse de Doctorat. Poitiers: Université de Poitier, 1999, 252 p.
- Pallud C.**, Etude multi-échelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d'un sol soumis à un apport de solutés : Application à l'ammonium et au 2,4-D. . Thèse de Doctorat. Grenoble: Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2000, 259 p.
- Papageorgiou S. K., Katsaros F. K., Kouvelos E. P., Kanellopoulos N. K.** Prediction of binary adsorption isotherms of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 162, pp. 1347-1354.

- Papini M. P., Majone M.** Modeling of heavy metal adsorption at clay surfaces. *In*. Hubbard (Ed.), A. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Dekker, New York, 2002, pp. 3483.
- Pardo M. T., Guadalix M. E.** Zinc sorption-desorption by two Andepts: effect of pH and support medium European Journal of Soil Science 1996, vol. 47, pp. 257-263.
- Paris Anguela T.**, Etude du transfert d'eau et de solutés dans un sol à nappe superficielle drainée artificiellement. Thèse de Doctorat. Paris: Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, 2004, 210 p.
- Parkhurst D. L., Appelo C. A. J.** User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water Resources: Geochemical Studies In Volcano-Impacted, 1999, 310 p.
- Parkinson J., Mark O.** Urban Stormwater management in developing countries. London: IWA Publishing, 2005, 218 p.
- Parveau M.** Le traitement des lixiviats par osmose inverse. L'eau, L'industrie, Les nuisances, 1993, vol. 162, pp. 48-50.
- Perrono P.**, Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole. Mémoire D.U.E.S.S., D.E.P. Amiens: Université de Picardie, Amiens, 1999. Extrait disponible sur : <http://www.u-picardie.fr/beauchamp/duue/perrono/perrono.htm> .
- Persicani D.** Analysis of leaching behavior of sludge-applied metals in two field soils. soil Pollution, 1995, vol. 83, pp. 1-20.
- Pescod M.** Wastewater treatment and use in agriculture. Bulletin FAO (Rome), 1992, vol. 47, n° 125.
- Pitt R., Clark S., Field R.** Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. Urban Water, 1999, vol. 1, n° 3, pp. 217-236.
- Pitter P.** Hydrogéochimie. 3e édition. VSCHT, 1999, 568 p.
- Planquart P., Bonin G., Prone A., Massiani C.** Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. Science of Total Environment, 1999, vol. 241, pp. 161-179.
- Plassard F.**, Influence de la complexation sur la rétention et spéciation de trois métaux dans le sol d'un bassin d'infiltration d'eaux pluviales. Thèse de Doctorat. Lyon: Université Claude-Bernard-Lyon 1, 1999, 141 p.
- Plassard F., Winiarski T., Petit-Ramel M.** Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, vol. 42, pp. 99-111.
- PNUD.** [Programme des Nations Unies pour le Développement]. Développement et gestion des ressources en eau. Haïti : Disponibilité en eau et adéquation aux besoins. Vol. IV, Projet HAI/86/03. New York, 1991, 50 p.
- PNUD.** Rapport mondial sur le développement humain 2001. Bruxelles (Belgique): De Boeck Université, 2001, <http://www.undp.org/hdr2001/completnew.pdf>
- PNUD.** [Programme des Nations Unies pour le Développement]. Situation économique et sociale d'Haïti en 2005. Port-au-Prince: Programme des Nations Unies pour le Développement (PNUD), 2005, 130 p.
- PNUE.** L'avenir de l'environnement mondial 3 (GEO 3) : le passé, le présent et les perspectives d'avenir. [Internet]. [visitée le 15 novembre 2009]. Londres, Royaume-Uni. Programme des Nations Unies pour l'environnement, 2002, 445 p.
Disponible sur : <http://www.grida.no/publications/other/geo3/?src=/geo/geo3/french/> .

- Ponizovsky A. A., Allen E. H., Ackerman J. A.** Copper activity in soil solutions of calcareous soils. *Environmental Pollution* 2006, vol. 10, pp. 1-6.
- Puls R., Bohn H. L.** Sorption of cadmium, nickel and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Science Society of America Journal*, 1988, vol. 52, pp. 1289-1292.
- Qadir M., Wichelns D., Raschid-Sally L., McCornick P. G., Drechsel P., Bahri A., Minhas P. S.** The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agricultural Water Management*, 2010, vol. 97, n° 4, pp. 561-568
- Qi S., Schideman L., Marinas B. J., Snoeyink V. L., Campos C.** Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water. *Water Research*, 2007, vol. 41 n° 2, pp. 440-448.
- Qin F., Wen B., Shan X.-Q., Xie Y.-N., Liu T., Zhang S.-Z., Khan S. U.** Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Environmental Pollution*, 2006, vol. 144, pp. 669-680.
- Quek U., Forster J.** Trace metals in roof runoff. *Water Air and Soil Pollution*, 1993, vol. 68, pp. 373-389.
- Radke C. J., Prausnitz J. M.** Adsorption of organic solutions from dilute aqueous solution on activated carbon. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1972, vol. 11, pp. 445-451.
- Ramesh R., Purvaja G. R., Raveendra V. I.** The problem of groundwater pollution: a case study from Madras city, India. *In: Man's Influence on Freshwater Ecosystems and Water Use (Proceedings of a Boulder Symposium, IAHS Publications, July 1995).*
- Rao Gadde R., Herbert A., Laitinen.** Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical Chemistry (ACS Publications)*, 1974, vol. 46 n° 13 pp. 2022-2026.
- Rattan R. K., Datta S. P., Chhonka P. K., Suribabu K., Singh A. K.** Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater - a case study. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 2005, vol. 109, pp. 310-322.
- Reardon E. J.** Kd's – can they be used to describe reversible sorption reactions in contaminant migration? *Ground Water* 1981, vol. 19, n° 3, pp. 279-286.
- Reimann C., Bjorvatn K., Frengstad B., Melaku Z., Tekle-Haimanot R., Siewers U.** Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I—data and health aspects. *The Science of the Total Environment* 2003, vol. 311 pp. 65-80.
- Remon E.** Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution. Thèse de Doctorat. Saint-Etienne: Université Jean Monnet, 2006, 166 p.
- Remy J. C., Orsini L.** Utilisation du chlorure de cobaltihexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du sol*, 1976, vol. 4, pp. 269-275.
- Revitt D., Hamilton R., Warren R.** The transport of heavy metals within a small catchment. *The Science of The Total Environment*, 1990, vol. 93, pp. 359-373.
- Robert M.** Le sol : Interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Paris: Masson, 1996, 244 p.
- Rodríguez-Maroto J. M., García-Delgado R. A., Gómez-Lahoz C., Vereda-Alonso C., García-Herruzo F., Pérez Muñoz M. P.** Competitive retention of lead and cadmium on an agricultural soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2003, vol. 89, pp. 165-177.
- Rossi L., Fischer Y., Froehlich J.-M., Krayenbühl L.** Programme international : Etude de la contamination induite par les eaux de ruissellement en milieu urbain. Lausanne:

- Rouabhia A., Baali F., Hani A., Djabri L.** Impact des activités anthropiques sur la qualité des eaux souterraines d'un aquifère en zone semi-aride. *Sécheresse*, 2009, vol. 20, n° 3, pp. 279-285
- Rousseau M.-L. B., Joseph A. L., Bouchereau K. J.** Amélioration des conditions de vie dans les quartiers précaires à Port-au-Prince : Analyse de différentes approches concernant le logement. *Décentralisation et Développement local*. Port-au-Prince, 1998.
- Saade L.** Agir ensemble pour une gestion plus efficace des services de l'eau potable et l'assainissement en Haïti. Mexique: United Nations, Economic Commission for Latin America and the Caribbean, 2006, 52 p.
- Saeki K.** Adsorption sequence of heavy metal divalent ions on silica. *Nendo Kagaku* 2006, vol. 45, n° 2, pp. 90-94.
- Saha U. K., Taniguchi S., Sakurai K.** Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate- montmorillonite complexes. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, vol. 66, pp. 117-128.
- Sardin M.** Modélisation des interactions solide-liquide en milieu poreux naturel. Application au transport transitoire de solutés. *Stage CPIC "méthodologie de la réhabilitation des sites pollués"*. Nancy: CPIC - Groupe ENSIC, 1997, 112 p.
- Sardin M., Schweich D., Leij F. J., Van Genuchten M. T.** Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. *Water Resources Research*, 1991, vol. 27 n° 9, pp. 2287-2307.
- Sastre J., Rauret G., Vidal M.** Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. *Environmental pollution* 2006, vol. 140, n° 2, pp. 322-339.
- Satyanarayanan M., Balaram V., Al Hussin M. S., Al Jemali M. A. R., Rao T. G., Mathur R., Dasaram B., Ramesh S. L.** Assessment of Groundwater Quality in a Structurally Deformed Granitic Terrain in Hyderabad, India. *Environmental monitoring and assessment* 2007, vol. 131, n° 1-3, pp. 117-127.
- Sayyad G., Afyuni M., Mousavi S.-F., Abbaspour K. C., Richards B. K., Schulin R.** Transport of Cd, Cu, Pb and Zn in a calcareous soil under wheat and safflower cultivation— A column study. *Geoderma* 2010, vol. 154 pp. 311-320.
- Schleu[ss] U., Wu Q., Blume H.-P.** Variability of soils in urban and periurban areas in Northern Germany. *CATENA*, 1998, vol. 33, n° 3-4, pp. 255-270.
- Schnitzer M., Skinner S. I. M.** Organo-metallic interaction in soil: 7. Stability constants of Pb⁺⁺, Ni⁺⁺, Mn⁺⁺, Co⁺⁺, Ca⁺⁺ and Mg⁺⁺- fulvic acid complexes. *Soil Science*, 1967, vol. 103, n° 4 pp. 247-252.
- Schulin R., Geiger G., Furrer G.** Heavy metals retention by soil organic matter under changing environmental conditions. *In*: Salomons W., Stigliani W. M. Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments, 1995, pp. 53-85.
- Schweich D., Sardin M.** Les mécanismes d'interaction solide – liquide et leur modélisation : Applications aux études de migration en milieu aqueux. *In*. Document technique de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique, Chapitre IV, Interactions physico-chimiques en présence d'un écoulement. Vienne, 1986, pp. 59-107.
- Selim H. M., Buchter B., Hinz C., Ma L.** Modeling the transport and retention of cadmium in soils : multireaction and multicomponent approaches. *Soil science Society of America Journal*, 1992, vol. 56, n° 4, pp. 1004-1015.

- Serrano-Belles C., Leharne S.** Assessing the potential for lead release from road dust and soil. *Environmental Geochemistry and Health*, 1997, vol. 19, pp. 89-100.
- Serrano S., Garrido F., Campbell C. G., Garcia-Gonzalez M. T.** Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma* 2005, vol. 124, pp. 91-104.
- Sevil V., Bilge A.** Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 149, pp. 226-233.
- Shaheen N.** Contribution of urban roadway usage to water pollution. Rapport EPA, N° EPA-600/2-75-004, 1975, 118 p.
- Sheindorf C., Rebhun M., Sheintuch M.** Prediction of breakthrough curves from fixed-bed adsorbers with freundlich-type multisolute isotherm. *Chemical Engineering Science*, 1983, vol. 38, n° 2 pp. 335-342.
- Sherghini A., Fekhaoui M., El Abidi A., Tahri L., Bouissi M., Zaid A. H.** Contamination métallique des eaux souterraines de la ville de Mohammedia (Maroc). *Cahiers d'études et de recherches francophones*, 2003, vol. 13, n° 3, pp. 177-182.
- Shi G., Chen Z., Xu S., Zhang J., Wang L., Bi C., Teng J.** Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. *Environmental Pollution* 2008, vol. 156, pp. 251-260.
- Shu H.-T., Li D., Scala A. A., Ma Y. H.** Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials. *Separation and Purification Technology*, 1997, vol. 11, n° 1, pp. 27-36
- Sigg L., Behra P., Stumm W.** Chimie des milieux aquatiques - Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3^{ème} Edition, Paris, Dunod, 2000, 567 p.
- Silveira A. L., Charbonnier F., Genta J. L.** The antecedent soil moisture condition of the curve number procedure. *Hydrological Sciences Journal* 2000, vol. 45, n° 1, pp. 3-12.
- Silveira A. L. L.** Problems of urban drainage in developing countries. *In: NOVATECH 2001" International Conference on Innovative Technologies and Urban Storm Drainage"*, Lyon, GRAIE, 2001, pp. 173-150.
- Singh K. P., Malik A., Singh V. K., Mohan D., Sinha S.** Chemometric analysis of groundwater quality data of alluvial aquifer of Gangetic plain, North India. *Analytica Chimica Acta* 2005, vol. 550 pp. 82-91.
- Sipos P., Németh T., Kis V., Mohai I.** Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Geoderma*, 2008, vol. 73, pp. 461-469.
- Smeets A.** Concours international de la photo UNICEF de l'année 2008. [Internet]. [visité le 10 mars 2010]. Disponible sur : <http://www.alicesmeets.com> .
- Smith K. R., Corvalán C. F., Kiellström T.** How much global ill health is attributable to environmental factors? *Journal of Epidemiology* 1999, vol. 10, n° 5, pp. 573-584.
- Soltan M. E.** Characterization, classification, and evaluation of some ground water samples in upper Egypt. *Chemosphere*, 1998, vol. 37, n° 4, pp. 735-745.
- Som S., Gupta S. K., Banerjee S. K.** Assessment of quality of sewage effluents from Howrah sewage treatment plant. *Journal of the Indian Society of Soil Science* 1994, vol. 42, pp. 571-575.
- Song Y., Wilson M. J., Moon H.-S., Bacon J. R., Bain D. C.** Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particule size fractions of some waste, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry*, 1999, vol. 14, pp. 621-633.

- Spangberg A., Niemczynowicz J.** Measurements of wash-off from an asphalt surface. *In*: 6th International Conference on urban storm drainage, Niagara Falls, Canada:, 1993, pp. 223-228.
- Sparks D. L.** Environmental soil chemistry. New York: Academic Press, 1995, 267 p.
- Sposito G.** Sposito, G.. Cation exchange in soils: a historical and theoretical perspective. *In*: Dowdy, R.H., Ryan, J.A., Volk, V.V., Baker, D.E. (Eds). Chemistry in the Soil Environment. American Society of Agronomy, 1981, Vol. 40, pp. 13–30.
- Sposito G.** The chemistry of soils. Oxford University Press, USA, 1989, 304 p.
- Stevenson F. J.** Stability constants of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ complexes with humic acids. Soil Science of America Journal, 1976, vol. 40 pp. 665-672.
- Strawn D. G., Sparks D. L.** Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil. Soil Science Society of America Journal 2000, vol. 64, pp. 144-156.
- Street J. J., Sabey B. R., Lindsay W. L.** Influence of pH, phosphorus, cadmium, sewage sludge, and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium. Journal of Environmental Quality, 1978, vol. 7 pp. 286-290.
- Stumm W.** Chemistry of the solid-water interface New York: John Wiley and Sons, 1992, 428 p.
- Stumm W., Morgan J.** Aquatic chemistry New York: Wiley-Interscience, 1981, 789 p.
- Stumm W., Sulzger B.** The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, vol. 56, pp. 3233-3257.
- Szenknect S.,** Transfert de radioéléments en zone non saturée. *Etude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl.* Thèse de Doctorat. Grenoble: Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2003, 303 p.
- Taebia A., Droste R. L.** Pollution loads in urban runoff and sanitary wastewater. Science of the Total Environment, 2004 vol. 327 pp. 175-184.
- Tan K. N.** Principles of soil chemistry. New York: Marcel Dekker, 1993, 362 p.
- Taty-Costodes V. C., Fauduet H., Porte C., Delacroix A.** Removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus Sylvestris*. J. Hazard. Mater, 2003, vol. B105, pp. 121-142.
- Taylor R. W., Hassan K., Mehadi A. A., Shuford J. W.** Kinetics of zinc sorption by soils. Communications in Soil Science Plant Analysis, 1995, vol. 26, n° 11-12, pp. 1761-1771.
- Tellan A. C., Owalude S. O.** Some Langmuir and Freundlich parameters of adsorption studies of chlorpheniramine maleate. Research Journal of Applied Sciences, 2007, vol. 2, n° 8, pp. 875-878.
- Thomasson M. J., Wierenga P. J.** Spatial variability of the effective retardation factor in the unsaturated field soil. Journal of Hydrology 2003, vol. 272, pp. 213-225.
- Thonart P., Lardinois M., Rodriguez C., Awono S., Destain J., Hilligsmann S.** La problématique de la gestion des déchets ménagers. Séminaire – Atelier Francophone sur la gestion des déchets ménagers à Saaba – Ouagadougou, Burkina Faso, 2002.
- Thuy H. T. T., Tobschall H. J., An P. V.** Distribution of heavy metals in urban soils e a case study of Danang-Hoian Area (Vietnam). Environmental Geology, 2000, vol. 39, pp. 603-610.
- Tien C.** Adsorption calculations and modelling, Butterworth - Heinemann Series in Chemical Engineering. Newton: Butterworth-Heinemann Ltd, 1994, 288 p.

- Tiller K. G.** Urban soil contamination in Australia. *Australian Journal of Soil Research*, 1992, vol. 30, pp. 937-957.
- Toth J.** Adsorption Isotherms. *In*: Hubbard, A. (Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Dekker, New York, 2002, 212 p.
- TRACTEBEL.** Etude de l'Alimentation en eau potable de Port-au-Prince. Données de base. Bruxelles: TRACTEBEL Development, 1998, 96 p.
- Tran Y. T., Barry D. A., Bajracharya K.** Cadmium desorption in sand. *Environment International*, 2002, vol. 28, pp. 493-502.
- Ukpebor E. E., Unuigre C. A.** Heavy metals concentrations in the subsoil of refuse dump sites in Benin, Nigeria. *Ghana Journal of Science*, 2003, vol. 43, pp. 9-15.
- UN-HABITAT.** The state of the world's cities 2004/2005: globalization and urban culture. Nairobi/London: UN-HABITAT/Earthscan, 2004.
- UNEP.** (United Nations Environment Program). Newsletter and technical publications Municipal Solid Waste Management Regional overviews and information. UNEP, 2003.
- United Nations.** The state of world population 2001. New York: United Nations Publications, 2001.
- United Nations.** Population, Environment and Development. New York: United Nations, 2001a, 69 p.
- United Nations.** World Urbanization Prospects: The 2005 Revision. New York: United Nations, 2006, 210 p.
- United Nations.** World Prospects: The 2006 Revision Highlights. New York: United Nations, 2007, 21 p.
- USEPA.** [United States Environmental Protection Agency]. Preliminary data summary of urban storm water best management practices. Washington, US Environmental Protection Agency, 1999, 135 p.
- Usman A. R. A.** The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma*, 2008, vol. 144, pp. 334-343.
- Valiron F., Tabuchi J. P.** Maîtrise de la pollution urbaine par temps de pluie : Etat de l'Art. Paris: Tec & Doc Lavoisier, 1992, 564 p.
- Van Genuchten M. T., Wierenga P. J.** Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 1976, vol. 40, n° 4, pp. 473-480.
- Vidal M., Santos M. J., Abrão T., Rodríguez J., Rigol A.** Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma* 2009, vol. 149, pp. 189-198.
- Wagner J. F.** Migration of heavy metals in natural clay barriers. *In*: International Symposium on "Geology and confinement of toxic wastes", Montpellier, A. Balkema, Rotterdam, 1993, pp. 129-132.
- Walter I., Cuevas G.** Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *Science of the Total Environment*, 1999, vol. 226, pp. 113-119.
- Wang W. Z., Brusseau, M. L., Artiola, J. F.** The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1997, vol. 25, pp. 323-336.
- Wasay S. A., Barrington S., Tokunaga S.** Retention form of heavy metals in three polluted soils *Journal of Soil Contamination* 1998, vol. 7, n° 1, pp. 103-119 p.
- Weber K. J., Mc Ginley P. M., Katz L. E.** Sorption phenomena in subsurface systems: concept, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 1991, vol. 25, pp. 499-528.

- Weng L., Temminghoff E. J. M., Riemsdijk W. H. V.** Contribution of individual sorbents to control of heavy metal activity in sandy soil. *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, pp. 4436-4443.
- Wenming D., Zhijun G., Jinzhou D., Liying Z., Zuyi T.** Sorption characteristics of zinc(II) by calcareous soil - radiotracer study. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, vol. 54 pp. 371-375.
- Wieranga P. J., Van Genuchten M. T.** Solute transport through small and large unsaturated soil columns. *Ground Water*, 1989, vol. 27, n° 1, pp. 35-42.
- Wilcke W., Muller S., Kanchanakool N., Zech W.** Urban soil contamination in Bangkok: heavy metal and aluminum partitioning in topsoils. *Geoderma*, 1998, vol. 86, pp. 211-228.
- Winiarski T.** Les eaux pluviales urbaines : Rôle du milieu souterrain. Habilitation à Diriger des Recherches. Lyon: INSA de Lyon - UCB Lyon 1, 2004, 118 p.
- Wondimu A.** La gestion durable des eaux pluviales urbaines par la gestion de l'espace et la subsidiarité : le cas d'Addis Abeba (Ethiopie). Thèse de Doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2000, 394 p.
- Wong C. S. C., Li X. D., Zhang G., Qi S. H., Peng X. Z.** Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta. *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, pp. 767-776.
- Wu J., Laird D. A., Thompson M. L.** Sorption and desorption of copper on soil clay components. *Journal of Environmental Quality*, 1999, vol. 28, pp. 334-338.
- Yong R. N., Mohamed A. M. O., Warkentin B. P.** Principles of contaminant in soils. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1992, 327 p.
- Yoshida M., Ahmed S., Nebil S., Ahmed G.** Characterization of leachate from Henchir El Yahoudia close landfill. *Water Waste Environmental Resources* 2002, vol. 1, pp. 129-142.
- Zekele T. B., Si B. C.** Scaling relationships between saturated hydraulic conductivity and soil physical properties. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, vol. 69, n° 6, pp. 1691-1702.
- Zhang W., Keller A. A., Yue D., Wang X.** Management of urban road runoff containing PAHs: Probabilistic modeling and its application in Beijing, China. *Journal of the American Water Resources Association*, 2009, vol. 45, n° 4, pp. 1009-1018.
- Zhi-rong L., Li-min Z., Peng W., Kai Z., Chuan-xi W., Hui-hua L.** Competitive adsorption of heavy metal ions on peat. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2008, vol. 18, pp. 255-260.
- Zhu B., Alva A. K.** Differential adsorption of metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Science*, 1993, vol. 155, n° 1, pp. 61-66.
- Zhu L. Z., Chen B. L., Wang J., Shen H. X.** Pollution Survey of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water of Hangzhou China. *Chemosphere*, 2004, vol. 54, pp. 1085-1095.
- Zingoni E., Love D., Magadza C., Moyce W., Musiwa K.** Effects of a semi-formal urban settlement on groundwater quality Epworth (Zimbabwe) : Case study and groundwater quality zoning. *Physics and Chemistry of The Earth*, 2005, vol. 30, pp. 680-688.

ANNEXES

Annexe 1 : Conditions opératoires des essais en colonne au contexte haïtien – Résultats des essais

La méthodologie expérimentale appliquée pour la mise en œuvre des colonnes au Laboratoire des Sciences de l'Environnement (L.S.E – ENTPE) a été identique à celle utilisée au Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement (LAQUE – UNIQ). Les dimensions des colonnes ont été également identiques dans les deux conditions opératoires. Compte tenu des difficultés rencontrées en Haïti, les essais réalisés au LAQUE ont dû laisser des incertitudes autour de l'interprétation des résultats expérimentaux. En revanche, la reproductibilité des conditions opératoires a été satisfaisante (Cf. *Tableau 35*). L'éluion des espèces ioniques (traceur et métaux) ont montré des comportements anormaux de ces ions au cours de leur transfert dans les colonnes, comme l'illustrent les *Figures 80* et *81*.

Tableau 35: Conditions opératoires des essais en colonne réalisés en Haïti au pH du sol

Paramètres	Col N°1	Col N°2	Col N°3	Moyenne
Hauteur de sol (cm)	15,50	15,50	15,50	15,50 ± 0,00
Ms (g)	384,00	383,00	383,80	383,33 ± 0,31
Masse volumique (g/cm ³)	1,56	1,55	1,56	1,56 ± 0,00
Porosité (%)	41,20	41,30	41,30	41,30 ± 0,05
Volume des vides (cm ³)	101,70	101,90	101,70	101,75 ± 0,12
Volume mort (cm ³)	3,70	3,40	3,20	3,43 ± 0,25
V _o total (cm ³)	102,60	102,90	102,20	102,57 ± 0,35

Injection des solutions dans la colonne					
solutions	Type d'injections	NaNO₃ (cm³) début	Volume injecté (cm³)	NaNO₃ (cm³) fin	V= f(t) (cm³)
Traceur (NaCl)	Créneau	250(2,44V ₀)	150(1,46V ₀)	1000(9,75V ₀)	13(0,13V ₀)
Métaux (Pb+Cu+Cd)	Echelon	250(2,44V ₀)	1056(10,30V ₀)	-	24(0,23V ₀)

a) Elution des chlorures

La courbe d'éluion des chlorures (Cf. *Figure 80*), obtenue en sortie des colonnes et représentée en fonction des rapports entre les paramètres d'entrée (C₀, V₀) et de sortie (C, V), a permis d'observer trois (3) principales phases : (i) une phase dénommée L₁ qui y indiquerait une stationnarité de l'écoulement au début de l'injection; (ii) une autre phase, L₂, où des pics de concentrations en chlorures ont été mesurés au milieu et à la fin de l'injection. Ces pics sont probablement dus à la variation instantanée du débit d'injection liée aux coupures d'électricité répétées ayant des conséquences sur le fonctionnement hydraulique des colonnes ou au lessivage des particules fines dans les colonnes créant ainsi des chemins préférentiels, et (ii) une phase de latence, L₃, où les concentrations des chlorures en sortie des colonnes sont stables.

En résumé, la courbe d'éluion du traceur indique qu'il a fallu plus de volumes de pore pour que tous les chlorures soient complètement lessivés du sol.

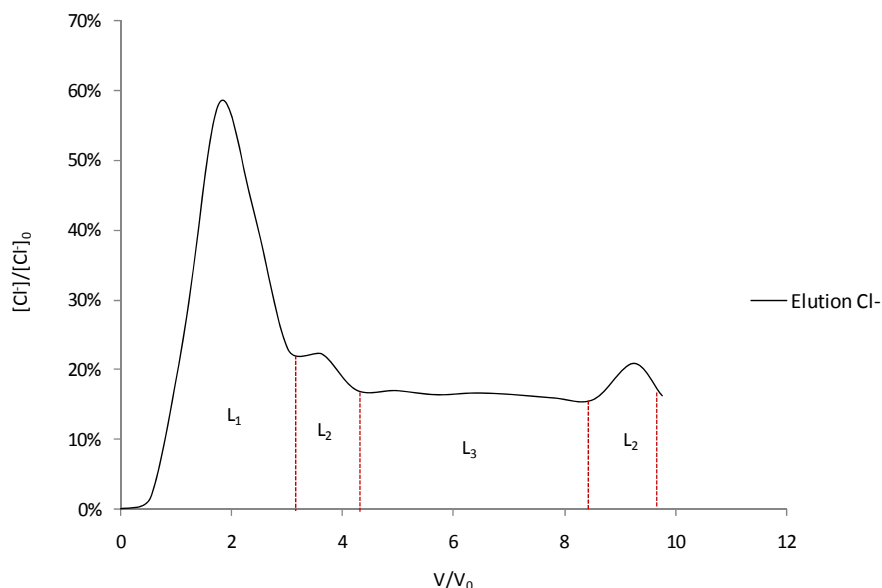


Figure 80 : Elution moyenne des chlorures au cours des essais en colonne effectuées en Haïti

b) Elution des métaux

La représentation de l'éluion des métaux a été également effectuée en fonction du rapport entre les concentrations en sortie $[M^{2+}]$ et celle introduite à l'entrée $[M^{2+}]_0$ en fonction du rapport du volume recueilli en sortie V et celui injecté à l'entrée V_0 des colonnes (Cf. Figure 81). La courbe d'éluion des métaux témoigne une faible rétention des ions Cu^{2+} dans la matrice solide comparativement aux autres métaux. Ceci a été également observé dans les résultats expérimentaux obtenus à partir des essais en colonne réalisés en France.

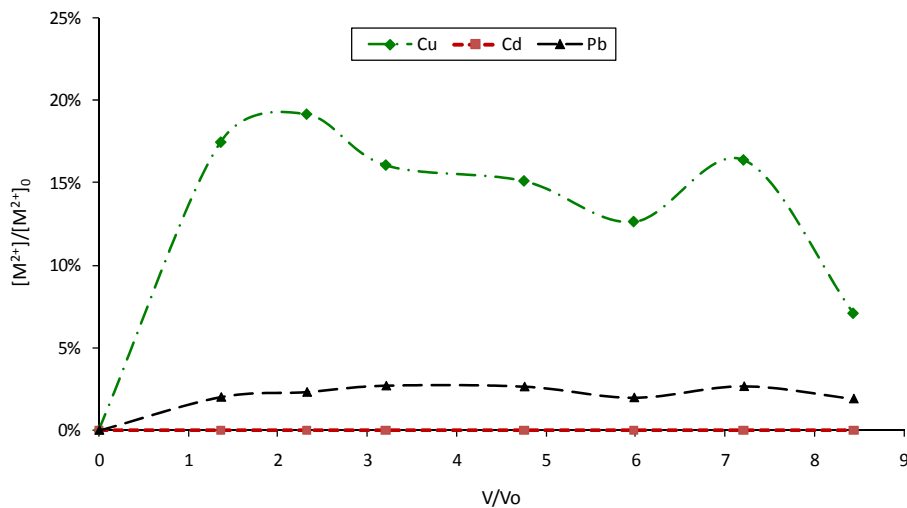


Figure 81 : Elution moyenne des métaux en sortie des colonnes mises en œuvre en Haïti

Annexe 2 : Code Mathcad 2000 professionnel utilisé pour l'analyse de la courbe d'éluion du traceur et des métaux lourds dans les colonnes.

A. Analyse de l'éluion du traceur

$$\text{ORIGIN} = 1 \qquad \text{TOL} = 1 \times 10^{-9}$$

Entrées des données

$$\begin{aligned} q &:= 0.2751 & \theta &:= 0.4711 & V &:= \frac{q}{\theta} & V &= 0.58395 & \text{V est la vitesse des pores} \\ \delta t &:= 45.714 & z &:= 16.84 & & & & & \end{aligned}$$

Lecture du fichier de données (NOM ou CHEMIN d'ACCES complet du fichier de données ASCII structuré)

$$M := \text{LIREPRN} \left("G:\THESE de FIFI\Modèles\Matcad\Data Cols\Traceur (CI-)\Moy.txt" \right)$$

Traitement des données du fichier

$$\begin{aligned} n &:= \text{lignes} (M) & n &= 20 \\ x &:= M^{(1)} & y &:= M^{(2)} & tF &:= x_n & tF &= 442.86 \end{aligned}$$

Fin d'entrée des des données

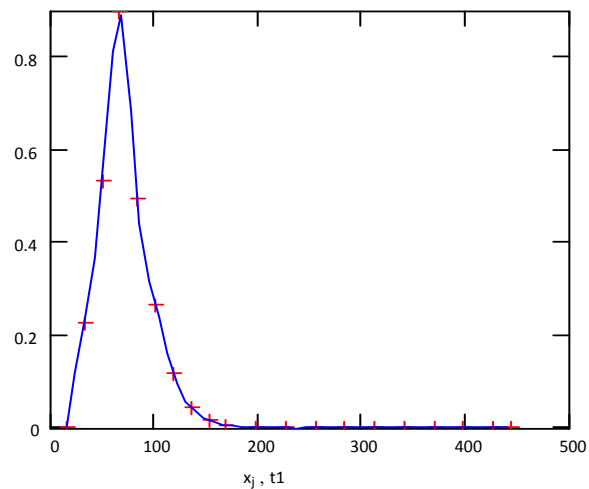
Lissage de courbe d'éluion du traceur

$$\begin{aligned} \text{CeS} &:= \text{Ispline} (x, y) \\ \text{Cs}(t1) &:= \text{interp} (\text{CeS}, x, y, t1) \end{aligned}$$

CeS donne un lissage spline cubique des données (x,y). CS(t1) donne une interpolation cubique entre les points expérimentaux. t1 est une série arbitraire de temps.

$$\Delta t_{\text{spl}} := \frac{tF}{50} \qquad t1 := x_1, x_1 + \Delta t_{\text{spl}} .. tF \qquad j := 1 .. n$$

y_j
+ + +
Cs(t1)



Fin du lissage de la courbe

Analyse de la Courbe : Bilan de Masse (BM) et Facteur de Retard (R)

1. Moment d'ordre 0 pour le bilan de masse (Cf. Eq 59)

$$\mu_0 := \int_{x_1}^{x_n} Cs(t_1) dt_1 \quad S_C := 1 \cdot \delta t$$

$$\mu_0 = 44.96$$

$$S_C = 45.71$$

μ_0 est le moment d'ordre 0 ou la surface sous la courbe d'éluion
 S_c est la surface du créneau injecté

Bilan de Masse : $BM := \frac{\mu_0}{S_C} \quad BM = 0.983$ **BM < 1 rétention des chlours dans les colonnes**

2. Moment d'ordre 1 pour le temps moyen de séjour et fac teur de retard (Cf. Eq 61)

$$\mu_1 := \int_{x_1}^{x_n} \left(t_1 - \frac{\delta t}{2} \right) \cdot Cs(t_1) dt_1$$

μ_1 est le premier moment

$$\mu_1 = 2.12 \times 10^3$$

Temps de séjour moyen : T_{Sm}

$$T_{Sm} := \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad T_{Sm} = 47.262$$

Temps de séjour moyen convectif : T_{SC}

$$T_{SC} := \frac{z}{V} \quad T_{SC} = 28.838$$

Vitesse effective expérimentale : V_{exp}

$$V_{exp} := \frac{z}{T_{Sm}} \quad V_{exp} = 0.356$$

Facteur de Retard : R

$$R := \frac{T_{Sm} - \frac{\delta t}{2}}{T_{SC}} \quad R = 0.846$$

R < 1 indique que le traceur est en avance par rapport aux molécules d'eau (exclusion anionique ou volumes exclus)

B. Analyse de l'éluion des métaux

ORIGIN = 1
TOL = 0.00000001

Entrées des données

Q := 5.24 V₀ := 122.1 tV₀ := $\frac{V_0}{Q}$ tV₀ = 23.3

Lecture du fichier de données (NOM ou CHEMIN d'ACCES complet du fichier de données ASCII structuré)

M := LIREPRN("G:\THESE de FIFI\Modèles\Matcad\data CoIs\Plomb\Pb_Moy.txt")

Traitement des données du fichier -

n := lignes (M) n = 10
x := M^{<1>} y := M^{<2>} tF := x_n tF = 128.9
Cf := y_n Cf = 0.1056

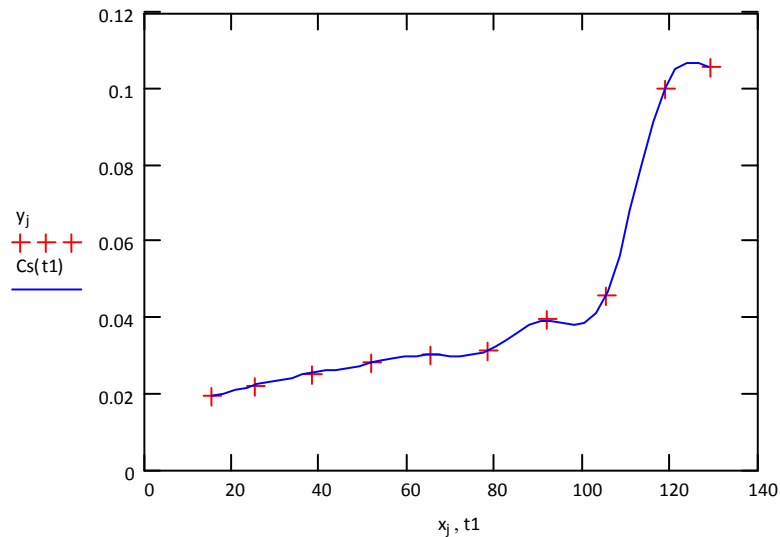
Fin d'entrée des des données

Lissage de la courbe expérimentale

CeS := Ispline (x , y)
Cs (t1) := interp (CeS , x , y , t1)

CeS donne un lissage spline cubique des données (x,y). CS(t1) donne une interpolation cubique entre les points expérimentaux. t1 est une série arbitraire de temps.

$\Delta t_{spl} := \frac{tF}{50}$ t1 := x₁ , x₁ + Δt_{spl} .. tF j := 1 .. n



Fin du lissage de la courbe

*Calcul de la rétention

$$\mu_0 := \int_{x_1}^{tF} Cs(t1) dt1 \quad S_C := 1 \cdot tF$$

$$\mu_0 = 4.76 \quad S_C = 128.9$$

μ_0 est le moment d'ordre 0 ou la surface sous la courbe d'éluion
 S_C est la surface du créneau injecté

Rétention minimale

$$R_m := 1 - \left(\frac{tV_0}{tF} + \frac{\mu_0}{tF} \right) \quad R_m = 0.78$$

La rétention minimale estime le pourcentage minimal de masse de métaux introduits réellement retenue dans les particules.

Rétention maximale

$$RM := 1 - \text{interp}(CeS, x, y, tF) \cdot \frac{tV_0}{tF} - \frac{\mu_0}{tF} \quad RM = 0.94$$

La rétention maximale estime le pourcentage maximal de masse de métaux introduits réellement retenue dans les particules.

Rétention moyenne et écart-type

$$R := \frac{R_m + RM}{2} \quad R = 0.86$$

$$\Delta R := RM - R_m \quad \frac{\Delta R}{R} = 0.19$$

Rétention globale

$$R_g := 1 - \frac{\mu_0}{tF} \quad R_g = 0.96$$

La rétention globale correspond au pourcentage de masse des métaux introduits retenus par les particules solides ou présents dans l'eau interstitielle.

*Calcul de l'éluion

$$BM := \frac{\mu_0}{S_C \cdot \frac{tF - tV_0}{tF}} \quad BM = 0.045$$

Annexe 3 : Code de Calcul PHRREQC utilisé pour la simulation des essais en conditions statiques

Use database Phreeqc.dat
 # Modélisation des équilibres "métal - sol" à pH 6 et au pH du sol (8.26)

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Cd      Cd+2      0.0      112.4      112.4
Cu      Cu+2      0.0      63.546     63.546
Pb      Pb+2      0.0      207.19     207.19
```

```
SOLUTION_SPECIES
Cd+2 = Cd+2
      log_k  0.0

Cd+2 + H2O = CdOH+ + H+
      log_k -10.08
      delta_h 13.1 kcal

Cd+2 + 2 H2O = Cd(OH)2 + 2 H+
      log_k -20.35

Cd+2 + 3 H2O = Cd(OH)3- + 3 H+
      log_k -33.3

Cd+2 + 4 H2O = Cd(OH)4-2 + 4 H+
      log_k -47.35

Cd+2 + CO3-2 = CdCO3
      log_k  2.9

Cd+2 + 2CO3-2 = Cd(CO3)2-2
      log_k  6.4

Cd+2 + HCO3- = CdHCO3+
      log_k  1.5

Cu+2 = Cu+2
      log_k  0.0
      -gamma 6.0  0.0
Cu+2 + H2O = CuOH+ + H+
      log_k -8.0
      -gamma 4.0  0.0

Cu+2 + 2 H2O = Cu(OH)2 + 2 H+
      log_k -13.68

Cu+2 + 3 H2O = Cu(OH)3- + 3 H+
      log_k -26.9

Cu+2 + 4 H2O = Cu(OH)4-2 + 4 H+
      log_k -39.6

Pb+2 = Pb+2
      log_k  0.0

Pb+2 + 2 H2O = Pb(OH)2 + 2 H+
      log_k -17.12

Pb+2 + 3 H2O = Pb(OH)3- + 3 H+
      log_k -28.06

Pb+2 + 4 H2O = Pb(OH)4-2 + 4 H+
      log_k -39.7

2 Pb+2 + H2O = Pb2OH+3 + H+
      log_k -6.36

Pb+2 + CO3-2 = PbCO3
      log_k  7.24

Pb+2 + 2 CO3-2 = Pb(CO3)2-2
      log_k 10.64

Pb+2 + HCO3- = PbHCO3+
      log_k  2.9
```

```

Pb+2 + NO3- = PbNO3+
log_k 1.17

PHASES

Calcite
CaCO3 = CO3-2 + Ca+2
log_k -8.48
delta_h -2.297 kcal
-analytic -171.9065 -0.077993 2839.319 71.595

Cd(OH)2
Cd(OH)2 + 2 H+ = Cd+2 + 2 H2O
log_k 13.65

Otavite 315
CdCO3 = Cd+2 + CO3-2
log_k -12.1
delta_h -0.019 kcal

Cerrusite 365
PbCO3 = Pb+2 + CO3-2
log_k -13.13
delta_h 4.86 kcal

Pb(OH)2 389
Pb(OH)2 + 2H+ = Pb+2 + 2H2O
log_k 8.15
delta_h -13.99 kcal

```

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

```

X X-
EXCHANGE_SPECIES
X- = X-
log_k 0.0

Na+ + X- = NaX
log_k 0.0
-gamma 4.0 0.075

Ca+2 + 2X- = CaX2
log_k 0.8
-gamma 5.0 0.165
delta_h 7.2 # Van Bladel & Gheyl, 1980

Cu+2 + 2X- = CuX2
log_k 0.6
-gamma 6.0 0.0

Cd+2 + 2X- = CdX2
log_k 0.8
-gamma 0.0 0.0

Pb+2 + 2X- = PbX2
log_k 1.05
-gamma 0.0 0.0

```

SOLUTION_SPREAD

```

pe 14.8 # Default: 4.
temp 25
pH 6 # pH de l'essai rapproché des eaux pluviales urbaines
units mmol/kgw
Flacons Pb Cu Cd Na N(5)
1 0.020 0.020 0.020 1 9.9
2 0.050 0.050 0.050 1 9.8
3 0.100 0.100 0.100 1 9.7
4 0.200 0.200 0.200 1 9.4
5 0.300 0.300 0.300 1 9.1
6 0.400 0.400 0.400 1 8.8
7 0.500 0.500 0.500 1 8.5
8 0.600 0.600 0.600 1 8.2
9 0.700 0.700 0.700 1 7.9
10 0.800 0.800 0.800 1 7.6
11 0.900 0.900 0.900 1 7.3

```

END

```

SELECTED_OUTPUT
-file Batch_pH_6fix.sel # ou Batch_pH_8.26fix.sel
-reset false
-step true
-molalities Cd+2 CdHCO3+ CdOH+ CdCO3 Cd(OH)2 Cd(CO3)2-2 Cd(OH)3- Cd(OH)4-2
-molalities Cu+2 CuOH+ Cu(OH)2 Cu(OH)3- Cu(OH)4-2
-molalities Pb+2 PbNO3+ PbOH+ PbHCO3+ PbCO3 Pb2OH+3 Pb(OH)2 Pb(CO3)2-2 Pb(OH)3-
Pb(OH)4-2
-saturation_indices Calcite CO2(g) Cd(OH)2 Cerrusite Otavite Pb(OH)2
-pH
-molalities PbX2 CdX2 CuX2 NaX

Use solution 1; Equilibrium_phases 1; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 1; X- 13.5e-3; -equil 1; end
Use solution 2; Equilibrium_phases 2; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 2; X- 13.5e-3; -equil 2; end
Use solution 3; Equilibrium_phases 3; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 3; X- 13.5e-3; -equil 3; end
Use solution 4; Equilibrium_phases 4; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 4; X- 13.5e-3; -equil 4; end
Use solution 5; Equilibrium_phases 5; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 5; X- 13.5e-3; -equil 5; end
Use solution 6; Equilibrium_phases 6; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 6; X- 13.5e-3; -equil 6; end
Use solution 7; Equilibrium_phases 7; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 7; X- 13.5e-3; -equil 7; end
Use solution 8; Equilibrium_phases 8; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 8; X- 13.5e-3; -equil 8; end
Use solution 9; Equilibrium_phases 9; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 9; X- 13.5e-3; -equil 9; end
Use solution 10; Equilibrium_phases 10; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 10; X- 13.5e-3; -equil 10; end
Use solution 11; Equilibrium_phases 11; Calcite 0 0.343; EXCHANGE 11; X- 13.5e-3; -equil 11; end

```

Annexe 4 : Code de Calcul PHREEQC utilisé pour la simulation des essais en conditions dynamiques.

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Cd	Cd+2	0.0	112.4	112.4
Cu	Cu+2	0.0	63.546	63.546
Pb	Pb+2	0.0	207.19	207.19

SOLUTION_SPECIES

```

Cd+2 = Cd+2
    log_k  0.0

Cd+2 + H2O = CdOH+ + H+
    log_k  -10.08
    delta_h 13.1 kcal

Cd+2 + 2 H2O = Cd(OH)2 + 2 H+
    log_k  -20.35

Cd+2 + 3 H2O = Cd(OH)3- + 3 H+
    log_k  -33.3

Cd+2 + 4 H2O = Cd(OH)4-2 + 4 H+
    log_k  -47.35

Cd+2 + CO3-2 = CdCO3
    log_k  2.9

Cd+2 + 2CO3-2 = Cd(CO3)2-2
    log_k  6.4

Cd+2 + HCO3- = CdHCO3+
    log_k  1.5

Cu+2 = Cu+2
    log_k  0.0
    -gamma 6.0  0.0

Cu+2 + H2O = CuOH+ + H+
    log_k  -8.0
    -gamma 4.0  0.0

Cu+2 + 2 H2O = Cu(OH)2 + 2 H+
    log_k  -13.68

Cu+2 + 3 H2O = Cu(OH)3- + 3 H+
    log_k  -26.9

Cu+2 + 4 H2O = Cu(OH)4-2 + 4 H+
    log_k  -39.6

Pb+2 = Pb+2
    log_k  0.0

Pb+2 + 2 H2O = Pb(OH)2 + 2 H+
    log_k  -17.12

Pb+2 + 3 H2O = Pb(OH)3- + 3 H+
    log_k  -28.06

Pb+2 + 4 H2O = Pb(OH)4-2 + 4 H+
    log_k  -39.7

2 Pb+2 + H2O = Pb2OH+3 + H+
    log_k  -6.36

Pb+2 + CO3-2 = PbCO3
    log_k  7.24

Pb+2 + 2 CO3-2 = Pb(CO3)2-2
    log_k  10.64

Pb+2 + HCO3- = PbHCO3+
    log_k  2.9

```


Pb+2 + NO3- = PbNO3+
log_k 1.17

Ca+2 + CO3-2 = CaCO3
log_k 3.224

Ca+2 + CO3-2 + H+ = CaHCO3+
log_k 11.435

PHASES

Calcite

CaCO3 = CO3-2 + Ca+2
log_k -8.48
delta_h -2.297 kcal
-analytic -171.9065 -0.077993 2839.319 71.595

Cd(OH)2

Cd(OH)2 + 2 H+ = Cd+2 + 2 H2O
log_k 13.65

Otavite 315

CdCO3 = Cd+2 + CO3-2
log_k -12.1
delta_h -0.019 kcal

Cerrusite 365

PbCO3 = Pb+2 + CO3-2
log_k -13.13
delta_h 4.86 kcal

Pb(OH)2 389

Pb(OH)2 + 2H+ = Pb+2 + 2H2O
log_k 8.15
delta_h -13.99 kcal

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

X X-

EXCHANGE_SPECIES

X- = X-
log_k 0.0

Na+ + X- = NaX
log_k 0.0
-gamma 4.0 0.075

Ca+2 + 2X- = CaX2
log_k 0.8
-gamma 5.0 0.165
delta_h 7.2 # Van Bladel & Gheyl, 1980

Mg+2 + 2X- = MgX2
log_k 0.6
-gamma 5.5 0.2
delta_h 7.4 # Laudelout et al., 1968

Cu+2 + 2X- = CuX2
log_k 0.6
-gamma 6.0 0.0

Cd+2 + 2X- = CdX2
log_k 0.8
-gamma 0.0 0.0

Pb+2 + 2X- = PbX2
log_k 1.05
-gamma 0.0 0.0

```

SOLUTION 0 # solution trimétallique
  pH      7 charge
  temp    25.0
  units   mmol/L
  C(4)    CO2(g) -3.5
  Cu      1.0
  Pb      1.0
  Cd      1.0
  Na      1.0
  N(+5)   7.0

SOLUTION 1-10 # solution neutre (NaNO3) utilisée comme électrolyte
  pH      7 charge
  temp    25.0
  units   mmol/L
  C(4)    CO2(g) -3.5
  Na      10.0
  N(+5)   10.0

EQUILIBRIUM_PHASES 1-10 # précipitation autorisée dans toutes les cellules
  Calcite 0.0 11.82

EXCHANGE 1-10
  X-      0.46542 # Calculé selon le rapport Ms/V et de CEC = 135 még/kg
  -equilibrate 1-10
END

SELECTED_OUTPUT
  -file transport_cols.sel
  -reset false
  -step true
  -distance true
  -pH
  -molalities CdCO3 PbCO3 Cu(OH)2 Pb(OH)2
  -saturation_indices Calcite Cerrusite Otavite Pb(OH)2 Cd(OH)2 CO2(g)

USER_PUNCH
  -headings V/Vp Cu Pb Cd [Pb]fixé [Cu]fixé [Cd]fixé
  10 PUNCH (step_no + 1/2)/10
  20 PUNCH TOT("Cu")*1e3,TOT("Pb")*1e3,TOT("Cd")*1e3
  30 PUNCH MOL("CuX2"),MOL("PbX2"),MOL("CdX2")
  -end

TRANSPORT
  -cells 10 # nombre de cellules
  -length 0.02 # longueur d'une cellule = 2 cm
  -shifts 60 # 60/10 = 6 volumes de pore
  -time_step 120 # Durée de pas de temps sur 1 cellule
  -flow_direction forward
  -boundary_conditions flux flux
  -diffusion_coefficient 0.0e-9
  -dispersivities 0.375
  -correct_disp true
  -punch_cells 10
  -punch_frequency 1
  -print_cells 10
  -print_frequency 1
  -warnings false

USER_GRAPH
  -headings V/Vp Cu Pb Cd
  -axis_titles "V/Vp" "C(mmol/L)"
  -axis_scale x_axis 0 6 1
  -axis_scale y_axis 0 1
  -initial_solutions false
  -plot_concentration_vs time
  -start
  10 GRAPH_X (step_no + 1/2)/10
  20 GRAPH_Y TOT("Cu")*1e3,TOT("Pb")*1e3,TOT("Cd")*1e3
  -end
END

```

FOLIO ADMINISTRATIF

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : **FIFI** DATE de SOUTENANCE : **13 décembre 2010**
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : **Urbain**

TITRE : **Impacts des eaux pluviales urbaines sur les eaux souterraines des pays en développement – Mécanismes de transfert des métaux lourds à travers un sol modèle de Port-au-Prince, Haïti.**

NATURE : **Doctorat de l'INSA de Lyon**

Numéro d'ordre : **2010-ISAL-0122**

Ecole doctorale : **Chimie de Lyon**

Spécialité : **Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain**

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis CLASSE :

RESUME :

L'infiltration directe des eaux pluviales urbaines dans les formations superficielles des pays en développement constitue un risque de contamination à la fois pour ces formations et/ou pour les eaux souterraines sous-jacentes. Cette thèse s'est focalisée sur cette problématique environnementale dans laquelle nous avons étudié le transfert réactif de trois métaux lourds (Pb, Cu et Cd) dans une formation géologique représentative : alluvions fluviales de la plaine du Cul-de-sac à Port-au-Prince (Haïti). Un « *sol modèle* » provenant du site d'étude, fraction granulométrique ≤ 2 mm considérée comme la plus réactive, a été utilisé et soumis à des solutions chargées en ions métalliques suivant deux conditions expérimentales distinctes : essais en conditions statiques (batch) et en conditions dynamiques (colonne). Les résultats obtenus à partir de ces dispositifs expérimentaux ont mis en évidence les mécanismes de rétention ou de relargage des ions métalliques dans les formations géologiques de Port-au-Prince. Les résultats en batch ont montré que la compétition entre deux ou plusieurs cations pour les mêmes sites actifs du sol peut inhiber leur sorption individuellement. Les résultats en colonne ont prouvé le caractère réactif du sol vis-à-vis des trois métaux, dont environ 99, 94 et 92 % respectivement de cadmium, de plomb et de cuivre ont été retenus dans la matrice solide. L'étude des interactions entre les métaux et l'échantillon de sol à l'aide du code PHREEQC ont montré qu'une partie des métaux a été précipitée sous la forme de carbonates (cérusite et otavite) et d'hydroxydes, et que le comportement physico-chimique des trois métaux dans le sol a été également influencé par l'échange ionique. Toutefois, les métaux retenus sont susceptibles d'être relargués et remobilisés sous l'effet d'un changement brusque des conditions acido-basiques du milieu poreux, représentant ainsi un risque de pollution pour les eaux souterraines.

MOTS-CLES :

Eaux pluviales urbaines, eaux souterraines, métaux lourds, mécanismes, sol, Port-au-Prince, pays en développement.

Laboratoire (s) de recherche :

Laboratoire des Sciences de l'Environnement de l'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat (France)

Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement de l'Université Quisqueya (Haïti)

Directeurs de thèse: **Thierry WINIARSKI / Evens EMMANUEL**

Président de jury : **Patrick GERMAIN**

Composition du jury :

S. BARRAUD	MdC, HDR (LGCIE site Coulomb – INSA de Lyon)	Examineur
E. EMMANUEL	Professeur, HDR (LAQUE – Quisqueya)	Directeur de thèse
P. GERMAIN	Professeur (LGCIE site Carnot – INSA de Lyon)	Examineur
D. GRAILLOT	Professeur (ENSM – Saint Etienne)	Rapporteur
J. MARTINS	Chargé de Recherche (LTHE – Grenoble)	Rapporteur
S. SZENKNECT	Chercheur, Dr (LIME – CEA Marcoule)	Examineur
T. WINIARSKI	Directeur de Recherche (LSE – ENTPE)	Directeur de thèse