

UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID «TLEMCEM».  
Faculté des sciences.  
Département de chimie.  
Laboratoire de Recherche Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

## Mémoire de Magister Chimie

### Option : Spectrochimie et Méthode d'Analyse

# Etude du fond géochimique de la région de Tlemcen

## Par la technique XRF

par : Melle. BOUGHERARA Meriem.

Devant le jury:

<b>Mr DAHMANI Benamar</b> UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID «TLEMCEM».	<b>Maitre de conférence A</b>	<b>Président</b>
<b>Mr KADUM Abdelrahman</b> UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID «TLEMCEM».	<b>Maitre de conférence A</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr BENSAOULA Abdelhakim</b> UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID «TLEMCEM».	<b>Maitre de conférence A</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. Mohammed amine BENAMAR.</b> UNIVERSITE de Blida	<b>Maitre de conférence A</b>	<b>Promoteur</b>

## *A toi maman*

*Je n'arrive pas à trouver des mots pour t'exprimer ce que je ressens pour toi. Tu étais toujours à mes côtés, ta consacrée toute ta vie pour me rendre la plus heureuse au monde.*

*Tu es mon âme, mon espoir et ma fierté*

*Je suis fière d'être ta fille*

*Et jamais je ne pourrais vivre sans ton doux sourire*

*Je n'ai qu'un mot à te le dire*

*« Je t'aime maman »*

*Ta fille meriem.*

## *Remerciements*

*Louange à notre seigneur « ALLAH » qui nous a dotés de la merveilleuse faculté de raisonnement.*

*Louage à notre Créateur qui nous a incités à acquérir le savoir. C'est à lui que j'adresse toute ma gratitude en premier lieu.*

*En second lieu, je tiens à remercier mon encadreur Monsieur Mohammed alamin **BENAMAR**, pour son attention discrète, ses recommandations mesurées et ses précieux conseils.*

*Je remercie tout les professeurs de département de chimie et a toutes les chercheurs de centre de recherche nucleaire a alger surto in <sup>ELLES</sup> BARCA,*

*AMARI et monsieurs TOUMERT  
.MANSOURI, BELAMRI et ZAHRI .*

*Merci.*

## *Dédicace*

*Grace à Dieu tout puissant j' ai pu achever ce modeste travail que je  
dédie :*

*A mes chers parents pour leur soutient et leur patience,  
et que grâce a eux que j' ai pu terminer mes études, je vous remercie  
infiniment*

*A mes frères : mohamed , abdafateh, youcef, et soheyb ainsi  
leur femmes: abassia, cherifa . khadedja et fatima*

*A mes oncles: ali, abdallah, abdalhafid, aissa, et ses femmes  
Aicha , souad, rahima, naima et ses enfants. A ma sœur amina*

*A toute la famille BOUGHERARA et TAZAOU*

*A mes amies avec qui j' ai passé des moments inoubliables « bloc A »  
à khadedja, amina, fatna, khera, siham., la petite  
Zahra « Bouteflika » et Narimane, a meriem . z , nassima , fouzia je  
vous adore et vous allez me manquer très fort !*

*A mes meilleurs amis de la promo : chouli, mohamed, tarik, faouzi*

*meriem*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION :</b> .....	<b>01</b>
<b>CHAPITRE 1 : Généralité</b> .....	<b>02</b>
<b>1. Généralités :</b> .....	<b>02</b>
1.1. Les éléments traces métalliques (ETM) : .....	<b>03</b>
1.2. La pollution dans l'environnement : .....	<b>03</b>
Sols et sédiments pollués: .....	<b>03</b>
1.3. La transmission des métaux lourds dans les chaînes alimentaires : .....	<b>04</b>
1.3.1. Les métaux lourds : .....	<b>04</b>
1.3.2. Contribution de différentes sources de pollution : .....	<b>04</b>
1.3.3. Effets des ETM sur la santé et sur l'environnement : .....	<b>05</b>
1.3.4. Origine les ETM dans l'environnement : .....	<b>05</b>
• Introduction .....	<b>05</b>
• Le fond géochimique .....	<b>07</b>
• L'industrie .....	<b>07</b>
• Les transports .....	<b>08</b>
• L'agriculture .....	<b>08</b>
• Les décharges de déchets ménagers .....	<b>09</b>
<b>2. Les différentes méthodes analytiques et les Techniques nucléaires de microanalyses et leurs applications:</b> .....	<b>10</b>
A). La spectrométrie d'absorption atomique : .....	<b>10</b>
• Principe .....	<b>10</b>
B). l'analyse par activation neutronique : .....	<b>10</b>

- Principe.....10
- Les avantages de l'analyse par activation neutronique :.....11

C). La technique (PIXE) la fluorescence x induite par les particules chargées :.....11

- Définition .....11
- Principe .....12
- Avantages de la méthode .....12

D) Rétrodiffusion de Rutherford (RBS ) (Rutherford BackScattering):....13

E) Emission de rayons Induits par des Particules (PIGE) (Particle Induced - ray Emission) et l'analyse par Réaction Nucléaire (NRA) (Nuclear Reaction Analysis) : .....13

## **CHAPITRE 2 : Evaluation dans la méthode.....14**

### **1. Base théorique de la technique spectroscopie**

**de fluorescence X : .....14**

- 1.1. Les rayons x:.....14
- 1.2. Principe de la spectrométrie de fluorescence X .....14
- 1.3. Sources de rayons X .....15
- 1.4. Effets de matrice .....15
- 1.5. Expression des résultats .....16
- 1.6. La courbe  $I=f(c)$  et interprétation de chaque domaine.....16
- 1.7. Domaines d'applications de fluorescence x.....17
- 1.8. Traitement de spectre x .....20

**2. présentation de site .....22**

- 2.1. Etat initial et la géographie de site.....22

2.2. Géologie de la région.....	24
• Spectre de diffractomètre et interprétation des résultats (INDEX 3) .....	25
2.3. Hydrogéologie (INDEX 6).....	25
<b>CHAPITRE 3: Méthode et matériel .....</b>	<b>26</b>
<b>1. Méthode : .....</b>	<b>26</b>
1.1. Prélèvement et échantillonnage.....	26
1.2. Traitement des échantillons.....	27
<b>2. Matériel: .....</b>	<b>27</b>
2.1. Dispositif expérimental .....	27
2.2. Condition de travaille.....	28
• Procédure analytique .....	28
2.3. Courbe de calibration .....	29
2.4. Méthode d'analyse qualitative .....	30
2.5. Méthode d'analyse quantitative.....	30
<b>CHAPITRE 4: résultats et discussion .....</b>	<b>32</b>
1. résultats et discussion.....	32
<b>CONCLUSION : .....</b>	<b>47</b>
<b>INDEX : .....</b>	<b>48</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE: .....</b>	<b>65</b>
<b>LISTE DES FIGURES : .....</b>	<b>69</b>
<b>LISTE DES TABLEUX : .....</b>	<b>70</b>

# *Introduction*

La contamination des sols par les métaux lourds (zinc, plomb, cadmium, cuivre...) est le plus souvent imputable à l'action de l'homme. Les activités industrielles et urbaines, les retombées atmosphériques, les dépôts de déchets, les boues, les produits phytosanitaires ainsi que les activités agricoles peuvent localement être à l'origine de fortes concentrations en métaux lourds.

Toutefois, ces métaux lourds étant des substances non biodégradables en s'accumulant dans le sol altèrent les processus biologiques naturels, et peuvent entrer, par l'intermédiaire des végétaux, dans la chaîne alimentaire des animaux et des hommes, et constituer une menace pour la santé.

Ces données nous ont orienté à étudier le site de sous bassin versant de sidi Ahmed chérif au Nord-Est de la wilaya de Tlemcen où nous avons choisi une terre agricole argileux.

Ainsi dans ce travail on essaye d'évaluer La connaissance des fonds géochimiques pour la détection des concentrations des métaux lourds qu'elles soient d'origine anthropiques ou naturelles par une méthode nucléaire Fluorescence x (XRF) méthode multi élémentaire , un chapitre succinct englobant des généralités sur le sujet en question et un deuxième chapitre basé sur l'évaluation dans la méthode : présentation de site, Bases théoriques de la technique XRF, un Chapitre: Matériels et Méthodes (Échantillonnage, préparation des cibles, dispositif expérimental et la méthode d'analyse qualitative et quantitative). et un chapitre : Résultats et discussion (description des résultats et les discuter en utilisant des méthodes statistiques en particuliers l'ACP, comparer les résultats par rapport aux normes et aux travaux antérieurs).



# Étude du fond géochimique de la région de Tlemcen par la technique XRF

## CHAPITRE 1:

### 1. Généralités

La plupart des éléments chimiques sont engagés dans des cycles les conduisant alternativement de la surface à la profondeur : la géochimie, science jeune devenue adulte en quelques décennies, a pour objet de reconnaître et de décrire ces cycles et d'établir des bilans de transfert de matière. Associée à la cosmochimie, elle vise à identifier les processus qui, à partir d'une nébuleuse protosolaire homogène, ont conduit aux différenciations planétaires et intra planétaires.

La connaissance des fonds géochimiques est importante pour la détection des fortes teneurs en éléments traces qu'elles soient d'origine anthropiques ou naturelles. C'est également un moyen d'évaluer le transfert de ces éléments à partir des roches vers les sols, qui jouent un rôle déterminant comme interface vers les autres compartiments cibles que sont l'hydrosphère et la biosphère, puis les sédiments. **(BAI 1)**

Ce travail constitue une première étape qui peut être raffinée afin de mieux représenter la distribution locale des métaux et métalloïdes dans les sols. Les teneurs de fond naturelles des métaux et métalloïdes dans les sols dépendent de la composition du matériel. **(CHO 2)**

On peut identifier quatre domaines principaux nécessitant l'utilisation du fond géochimique naturel :

- la définition de valeurs guides dans les environnements industriels ;
- l'identification du contexte géochimique pouvant influencer la qualité des eaux souterraines;
- la définition de valeurs guides réglementaires pour les sols agricoles (horizon de surface), notamment dans le cadre des plans d'épandages des boues de stations d'épuration et autres déchets ;
- la définition du niveau de contamination des sols agricoles et forestiers par toutes les activités humaines (agricoles, industrielles, minières, domestiques), anciennes ou récentes.

**(DAR 3)**

### **1.1. Les éléments traces métalliques (ETM) :**

Les sources d'émissions l'élément Traces Métalliques (ETM), sont multiples : l'industrie, le chauffage, les transports mais également les pratiques agricoles, les boues et les composts urbains et l'altération de la roche mère.

Les enjeux soulevés par les émissions d'ETM sont principalement sanitaires et ils sont liés leur persistance dans le milieu naturel, à leur caractère bio accumulateur dans l'environnement et à leurs effets sur la santé.

En effet, si certains ETM indispensables à la vie (les oligo-éléments : le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe)) doivent être présents dans notre alimentation à petites doses, d'autres, comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd), sont toxiques même à très petites doses.

Les voies de pénétration des ETM dans l'organisme sont la respiration, sous forme de fines particules et d'aérosols enrichis en composés métalliques, et l'alimentation par la consommation de végétaux contaminés par des dépôts de poussières ou d'animaux ayant bio accumulé des ETM. L'absorption d'eau de boisson contaminée par les ETM, est une troisième voie de contamination,

elle ne relève pas de la pollution atmosphérique de proximité, mais elle ne doit pas être ignorée. **(DEN 4)**

### **1.2. La pollution dans l'environnement:**

#### **Sols et sédiments pollués:**

L'aspect multi élémentaire de l'analyse neutronique instrumentale a été mis à profit dans l'étude de cas de sols et sédiments pollués par des activités industrielles. La sensibilité de la méthode et sa linéarité sur plusieurs unités de grandeur permettent d'observer les phénomènes depuis des taux de pollution faible jusqu'à des niveaux très élevés. De plus, le spectre d'éléments analysés simultanément recouvre à peu près les différents comportements géochimiques observés dans les conditions de surface et, plus important encore, inclut de nombreux "métaux lourds" qui constituent les polluants inorganiques les plus courants : Cr, Co, Ni, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Hg. Parmi ces polluants, certains éléments en particulier sont délicats à analyser par d'autres méthodes. **(INT 41)**

### **1.3. La transmission des métaux lourds dans les chaînes alimentaires :**

#### **1.3.1. Les métaux lourds :**

Le terme « métal lourd » désigne l'élément du tableau périodique de masse

volumique supérieure à 4,5 g/cm<sup>3</sup>.

Comme certains non métaux répondent à cette définition, on a remplacé le terme par « élément trace métallique ou ETM ».

**Figure 1 :** le tableau périodique

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec les groupes (I A à 0) et les périodes (1 à 7) indiqués. Les éléments suivants sont entourés de cercles rouges : B, Li, Be, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. Les éléments non entourés sont : H, He, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Y, Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Unq, Unp, Unh, Uns, Uno, Une, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Les cercles indiquent les éléments considérés comme toxiques pour l'homme et l'environnement (**JUS32**).

### 1.3.2. Contribution de différentes sources de pollution :

La contribution de l'homme à la mise en circulation des éléments traces métalliques et leur dissémination dans l'environnement est très variable et dépend des métaux et des voies de rejets. La répartition entre les différentes sources est donnée dans le **tableau1**.

**Tableau1** : Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel de terres émergées en éléments traces métalliques

<b>Eléments</b>	<b>Cuivre</b>	<b>Zinc</b>	<b>Cadmium</b>	<b>Plomb</b>
<b>Total (milliers de tonnes)</b>	216	760	20	382
<b>Déchets agricoles</b>	55 %	61 %	20 %	12 %
<b>Déchets urbains</b>	28 %	20 %	38 %	19 %
<b>Engrais</b>	1 %	1 %	2 %	1 %
<b>Retombées atmosphériques</b>	16 %	18 %	40 %	68 %

### 1.3.3. Effets des ETM sur la santé et sur l'environnement

En effet, beaucoup de métaux, à faible teneur, sont nécessaires à l'organisme (cuivre, cobalt, manganèse, zinc,...) mais deviennent toxiques à forte dose.

Ils ne sont pas biodégradables et présentent la faculté de bioaccumulation dans les organismes ce qui amplifie leur toxicité. Ils s'apparentent ainsi à d'autres micro-polluants (PCB, pesticides, dioxines,...).

Certains sont cancérigènes (Chrome VI, Nickel, Arsenic). D'autres ont une action sur la synthèse de l'hémoglobine (Plomb), sur les reins (Cadmium) ou sur le système nerveux central (Mercure) **(INT33)**.

### 1.3.4. Origine des éléments traces métalliques dans l'environnement

#### Introduction

Le tableau ci-dessous nous renseigne sur les flux des ETM dans l'environnement et compare les flux naturels (altération des roches,...) et anthropogéniques (liés aux activités humaines) en tonnes/an :

**Tableau 2 : (LCA 40), (PHD34)**

Elément Flux	anthropogénique (1)	Flux naturel (2)	Rapport (1)/(2)
As	150	90	1,7
Cd	43	4,5	9,6
Cr	7810	810	9,6
Cu	9162	375	24,4
Pb	3665	180	20,4
Hg	17,8	0,9	19,8
Ni	1134	255	4,4
Zn	7467	540	13,8

On constate que les rapports sont tous supérieurs à 1 donc que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

### Le fond géochimique

C'est par définition la teneur « naturelle » en micro-éléments présents dans les sols sans intervention humaine. Elle dépend d'abord de la teneur présente dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol.

D'une manière générale dans les sols, la teneur en éléments traces est plus grande que celle des roches mère et peut être supérieure à la norme prévue (**tableau 3**). Cette teneur est fonction de la pédogenèse et du facteur temps (**PHD34**), (**VPA35**).

**Tableau 3** : la norme des éléments traces métalliques dans le sol **(PHD34)**,

Élément traces métallique	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Norme	2	30	150	100	1	50	100	10	300

L'unité employée est le mg/kg sol sec

### **L'industrie**

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux pouvant contenir As, Hg, Mo, Se.

D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies : Pb, Cu, Ni, Zn, Cd ( non ferreux) et Cr, Ni, Mn ( ferreux) et des cimenteries : Ta, Cr, Pb

Les industries de traitement de surface ( cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du Cr, Zn, Cd,...

Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et Cr notamment.

Les pigments pour peintures, encres peuvent contenir du Cd, Pb, Zn, Cr.

Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de Cr 3+.

Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants ( technologies propres). **(PHD34)**

### **Les transports**

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus ;

On peut observer une contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier. Les eaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants. En milieu urbain ou construit, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux des toitures ( Pb, Zn, Cu). **(MCG36)**

### **L'agriculture**

L'épandage d'engrais peut amener des métaux ( Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phospho-gypse. L'origine des minerais phosphatés joue un rôle prépondérant : 200 ppm de Cd dans les gisements d'Idaho ( E-U), 100 ppm dans certains gisements d'Afrique de l'ouest mais 1ppm seulement en provenance de Russie (Kola).

Les effluents d'élevage peuvent également apporter du Cu, Zn et Mn. En effet, les rations alimentaires des porcs, volailles et des bovins sont enrichies en Cu ( 35 à 175 ppm) et en Zn ( 150 à 250 ppm) qui se retrouvent intégralement dans les lisiers et fumiers.

Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre ( cas bien connu de la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux).

Ce composé est utilisé comme fongicide ( vigne, pomme de terre,...). L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides. **(EBA44)**

### **Les décharges de déchets ménagers**

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

**Tableau 4 : Décharge totale dans l'environnement (MDW37)**

Métaux lourds	Décharge (10 <sup>6</sup> kg/an)		
	air	eau	sol
Mercure	3,6	3,6	5,8
Plomb	332	138	796
Cadmium	7,6	9,4	22
Arsenic	18	41	82
Chrome	31	142	906
Cuivre	35	12	954
Zinc	132	226	1372
Nickel	56	113	325

On a aussi déterminé un ordre de « mobilité » ( facilité de transfert dans la phase aqueuse) : Ni > Zn > Cd > Cr > Pb > Cu.

Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complexation sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques **(ACA34)**



## 2. Les différentes méthodes analytiques et les Techniques nucléaires de microanalyses et leurs applications:

### a) La spectrométrie d'absorption atomique :

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre.

Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées.

#### Principe :

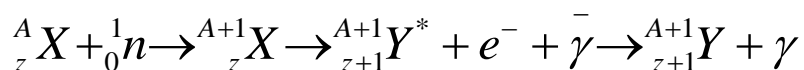
L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement.

**(FLO21)**

### b) l'analyse par activation neutronique :

#### Principe :

La méthode consiste à irradier un échantillon et un étalon de composition connue dans un flux de neutrons thermiques, c'est-à-dire très lents. Un noyau atomique de symbole chimique X, de numéro atomique Z et de masse atomique A capture avec une probabilité intrinsèque que l'on appelle section efficace  $\sigma$  un neutron, formant un noyau radioactif de même numéro atomique Z, mais de masse A+1. Ce noyau se transmute en général par radioactivité  $\beta$  dans un noyau d'un autre élément de symbole Y, de numéro atomique Z+1 et l'ensemble de la chaîne de réaction est finalement :



On relève le spectre final de rayons gamma du noyau fils. Leur énergie est caractéristique de ce noyau et donc du noyau père. En comptant le nombre de rayons gamma émis, on obtient une mesure du nombre d'atomes du type initial, donc un dosage de l'élément X. **(FRA 22)**

## Les avantages de l'analyse par activation neutronique :

- pas de problèmes de « blanc » grâce au décapage avant et après irradiation.
- indépendante de la forme chimique des éléments.
- très grande sensibilité de détection, meilleure que  $10^{-9}$  grammes dans nombreux cas.
- peut être non destructive.
- deux critères d'identification : la période et l'énergie.

(FRA23), (IDIR26)

## **c) La technique (PIXE ) la fluorescence x induite par les particules chargées :**

### Définition

La PIXE est une méthode dédiée à l'étude des éléments mineurs ou en trace (Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Ba, Pb, Tn, U) pour des éléments de numéro atomique  $Z > 11$ . On obtient des spectres d'émission sur lesquels apparaissent des pics caractéristiques de chaque élément. La détermination quantitative des teneurs élémentaires d'un échantillon à partir du spectre X se fait en général à partir d'un standard interne qui permet de négliger les effets de surface et de matrice, la géométrie de la détection, la fluctuation du faisceau incident... Nous en connaissons la concentration et nous pouvons alors déterminer celle des nouveaux éléments ici mis en évidence. Nous sommes dans le même cas que la microsonde électrique

### Principe

Le mécanisme de la méthode PIXE se déroule au niveau de l'atome et de son cortège d'électrons. Le scénario se décompose en 3 phases :

\*En pénétrant dans l'objet à analyser, une particule du faisceau *éjecte un électron* proche du noyau d'un atome.

\*L'atome ne reste pas dans cet état instable et *excité*. Le trou laissé est aussitôt comblé par un électron d'une orbite plus extérieure.

\*Lors de ce réarrangement, l'atome émet un rayon X pour libérer son excès d'énergie. Pour chaque élément chimique, l'énergie de ce rayon X unique.

### Avantages de la méthode :

- non destructive, sans prélèvement
- panoramique : mesure simultanée du Na à l'U
- sensible : mieux que 10 ppm pour  $20 < Z < 30$
- rapide (quelques minutes) : rendement X élevé
- précise : résultats à  $\pm 5\%$
- absolue (sans étalons)
- analyse de zones microscopiques (microsonde)
- analyse à pression atmosphérique possible
- se combine aisément à d'autres méthodes d'analyse par faisceaux d'ions (réactions nucléaires, rétrodiffusion coulombienne, etc.) . **(THO24)**

Il existe deux grandes familles de techniques analytiques permettant l'analyse des métaux dans les sols :

- les techniques d'analyse de l'échantillon sous forme solide. Parmi celles-ci, les plus accessibles sont la Spectrométrie de Fluorescence X (XRF) et la spectrométrie d'Emission X Induite par Protons (PIXE),

- les techniques d'analyse de l'échantillon sous forme liquide. Les plus couramment utilisées sont la Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique (SAAE), la Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma (ICP-AES), la Spectrométrie de Masse Induite par Couplage Plasma (ICP-MS) et la Spectrométrie de Fluorescence Atomique (AFS).

Le gros avantage des techniques XRF et PIXE tient dans l'analyse de l'échantillon directement sous sa forme solide. Elles permettent d'éviter une étape de mise en solution qui est longue, coûteuse et risque de dénaturer l'échantillon (contaminations, pertes...). Par contre, les limites de détection de ces méthodes sont élevées par rapport aux quantités de métaux à mesurer.

## **D) Rétrodiffusion de Rutherford (RBS ) (Rutherford BackScattering):**

Le principe du RBS repose sur la détection de particules chargées diffusées élastiquement par les noyaux constitutifs du matériau à analyser; cette méthode permet de séparer les éléments en fonction de leur masse atomique et de déterminer leur distribution en profondeur.

## **E) Emission de rayons Induits par des Particules (PIGE) (Particle Induced -ray Emission ) et l' analyse par Réaction Nucléaire (NRA) (Nuclear Reaction Analysis) :**

Dans ce cas-ci, les ions accélérés interagissent avec le noyau des atomes de l'échantillon. Des noyaux composés se forment dans un état fortement excité et se désintègrent ou se désexcitent en émettant des particules chargées (NRA) et/ou un rayonnement (PIGE).

Contrairement aux deux autres méthodes où la section efficace de production évolue de façon monotone avec l'énergie et le numéro atomique, la détection d'un élément dépend de l'existence éventuelle d'une réaction nucléaire appropriée et de sa section efficace correspondante. De plus, pour produire ces réactions nucléaires, il faut que les particules incidentes puissent vaincre la barrière coulombienne du noyau. Comme leur énergie est généralement inférieure à 3 MeV, cette méthode ne peut détecter que les éléments légers en surface de numéro atomique inférieur à 15. **(TCA47),(GAM48),(RUT49)**



## CHAPITRE 2: Evaluation dans la méthode:

### 1. Base théorique de la technique spectroscopie de fluorescence X :

#### 1.1. Les rayons x:

Les rayons X sont une radiation électromagnétique découverte par Wilhelm Rontgen à la fin du XIX siècle. Les photons X sont produits après éjection d'un électron d'une couche interne d'un atome excité suite à un apport d'énergie, sa place sera occupée par un électron des couches supérieures, la différence d'énergie est émise sous forme de rayonnement X.

Le rayonnement X est soit émis (FLUORESCENCE X) soit suffisant pour extraire un électron que l'on appelle électron AUGER.

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

#### 1.2. Principe de la spectrométrie de fluorescence X :

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour *X-ray fluorescence*) est une méthode d'analyse élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse du spectre peut se faire de deux manières :

- par analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry) ;
- par analyse dispersive en énergie (ED-XRF, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry).
- En ED-XRF , l'aire

La concentration d'un élément dans l'échantillon est calculée à partir de l'expression suivante :

$$(I_e / I_{st}) = (C_e / C_{st})$$

**C<sub>e</sub>** : la concentration de l'élément dans l'échantillon.

**C<sub>st</sub>** : la concentration de l'élément dans le standard.

**I<sub>e</sub>** : l'intensité corrigée de l'élément dans l'échantillon.

**I<sub>st</sub>** : l'intensité corrigée de l'élément dans le standard

La technique d'analyse comprend deux parties :

- ❖ une source d'excitation : provoque l'émission d'un spectre de rayon x caractéristique de la composition de l'objet.
- ❖ Une chaîne de détection et mesure (détecteur et analyseur de rayonnement) : qui détecte et identifie les raies composant le spectre. **(COM25)**

### 1.3. Sources de rayons X :

On utilise

- ❖ Soit un tube à rayons X, type tube de Coolidge.
- ❖ Soit une source radioactive.
- ❖ On fait également de la fluorescence X avec des faisceaux synchrotrons. **(DAF26)**

### 1.4. Effets de matrice :

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

Les effets de matrice comprennent deux phénomènes :

- l'absorption des rayons X : les rayons X émis par le tube sont absorbés par l'échantillon avant d'atteindre l'atome cible, c'est l'absorption primaire ; les rayons X

fluorescents sont absorbés par l'échantillon en ressortant, c'est l'absorption secondaire ;

- la fluorescence secondaire, ou surexcitation : les rayons X fluorescents émis par un atome peuvent exciter un atome voisin ; les atomes reçoivent donc des rayons X venant du tube et des rayons X venant d'autres atomes. **(WIK27)**

### 1.5. Expression des résultats :

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse élémentaire, donc permet de déterminer les concentrations en éléments purs. Cependant, les éléments sont souvent présents sous la forme de composés (molécules, cristaux polyatomiques) dans le matériau initial. Il peut donc être souhaitable de présenter des pourcentages de composés plutôt que d'éléments. On exprime par exemple souvent des concentrations en oxyde, par exemple en géochimie ou pour les ciments.

La concentration en composé est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en élément et des formules chimiques. Si l'élément n'est pas présent sous la forme indiquée, alors l'expression en composé est fautive, bien que l'analyse soit juste.

### 1.6. Courbe $I=f(c)$ :

Interprétation de chaque domaine:

En  $m > 2,5g$  → dans le domaine de saturation **(3)**

**(1)** Courbe linéaire ↔ effet de matrice négligeable ( $I_i \propto C_i$ )

**(2)** courbe parabolique dans ce cas : faire 3 mesures

- Échantillon seul
- Standard épais seul
- Échantillon+ standard

**(3)** saturation  $I_i$  constante quelque soit la masse de l'échantillon ↔ mais il y a le problème de l'effet de matrice qui est important.

En ce qui concerne  $I=f(c)$ , on a utilisé :  $\text{Log}(\text{Sensitivity}) = A_0 + A_1 \cdot Z + A_2 \cdot Z^2 + \dots$

avec  $A_0 = -15.128$

$\text{Sensitivity} = (I \cdot 100) / (t \cdot \text{decay correction} \cdot \text{conc})$

$A_1 = 1.3428$

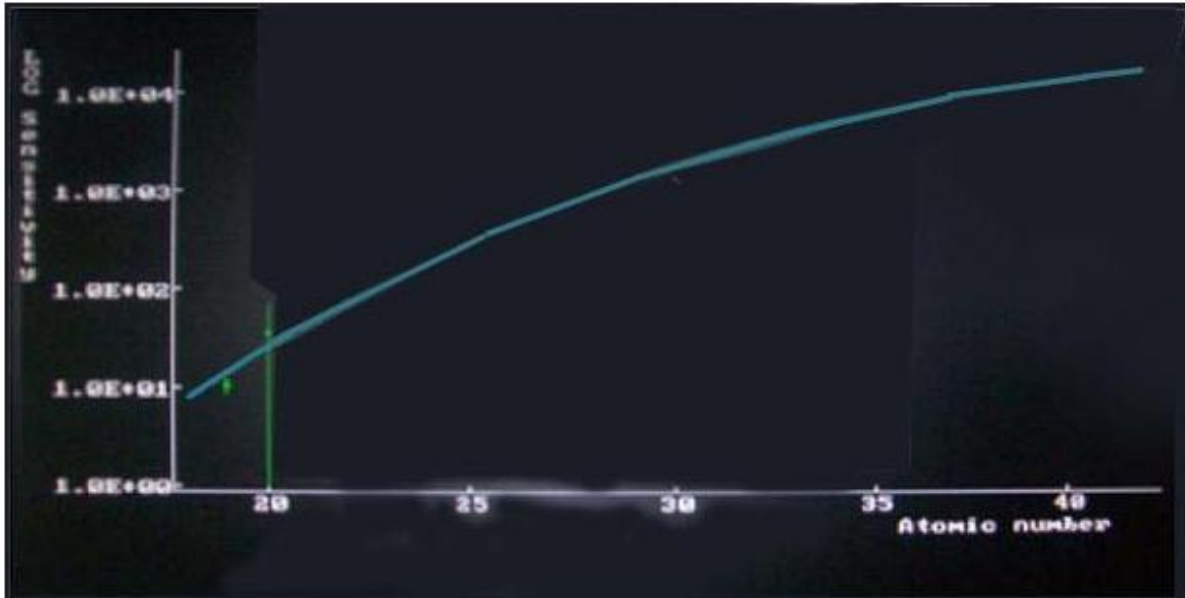


$$A2=0.024562$$

$$A3=0.00016419$$

En utilisant le standard de l'AIEA (Argile) avec les éléments suivants:

K, Ca, Ti, Fe, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb



**Fig n° 2:  $\text{Log}(\text{Sensitivity}) = \text{num atomique}$**

### 1.7. Domaines d'applications de fluorescence X :

Grâce à une préparation d'échantillons relativement simple, la fluorescence X est aujourd'hui utilisée dans des applications très diverses.

Il y a seulement quelques restrictions : La fluorescence X n'est pas applicable pour déterminer les éléments en dessous du bore ( $Z=5$ ) et en dessus de l'uranium ( $Z=92$ ). Pour les éléments légers, les énergies de liaison sont très faibles, ce qui entraîne des longueurs d'onde des raies caractéristiques très grandes.

Les limites de détection ne dépendent pas seulement du numéro atomique de l'élément recherché mais aussi de la substance examinée et de la matrice dans laquelle elle se trouve. Le rendement de fluorescence, qui est exprimé par le rapport entre le nombre de photons X émis et le nombre de photons absorbés, croît avec le numéro atomique de l'élément à déterminer.

A l'origine, la fluorescence X a été conçue pour l'analyse dans l'industrie chimique mais aujourd'hui on applique cette méthode dans des domaines très divers comme la médecine, la biologie, l'industrie du pétrole et du charbon, l'industrie du ciment et l'analyse des roches. On l'utilise dans la production de l'acier et pour l'analyse des métaux lourds.

Dans la plupart des applications, il n'est pas nécessaire de séparer chimiquement les substances à analyser, vu que les spectres des éléments sont facilement différenciables. C'est pour cela qu'on utilise la fluorescence X pour analyser les mélanges qui sont difficilement séparables. Les substances sont soit analysées directement, soit pulvérisées ou dissoutes.

Dans l'industrie de l'acier et du fer, la fluorescence X est souvent utilisée pour déterminer la composition des produits. La précision est dans la plupart des cas aussi bonne que dans les méthodes chimiques, mais la fluorescence X est beaucoup moins chère et exige moins de temps. Pour l'analyse, l'échantillon peut être pulvérisé, broyé et pressé en *pellets*.

Il faut aussi être conscient de la possibilité d'un enrichissement local des composants qui peut se produire pendant la phase de solidification des fontes. On trouve en plus assez souvent des interactions entre les composants, il s'agit d'un inconvénient qui mène à des systèmes linéaires d'équations à résoudre. On peut supprimer les effets interéléments en dissolvant la substance dans un solvant fort comme le borax.

La fluorescence X est aussi bien utilisée pour l'analyse rapide des alliages contenant entre autre le nickel, le cuivre et l'étain. Les résultats sont plus précis si on enlève des éléments non désirés avant l'analyse, mais même sans préparation préalable, on peut souvent obtenir une précision satisfaisante.

Dans l'industrie des métaux légers, la fluorescence est souvent utilisée pour la détermination des substances contaminantes dans des produits ultrapurs. Dans ce cas, les limites de détection se situent, de 1 à 100 ppm. Mais on peut aussi se servir de cette méthode pour le contrôle continu de la production en déterminant les concentrations des constituants majeurs.

La détermination de l'épaisseur des films très fins est aussi une application de la fluorescence X. On détermine l'épaisseur des films de Ni-Fe, de titane, d'argent, de vanadium, de cadmium et de cuivre. Les épaisseurs déterminables peuvent descendre jusqu'à 100 Å.

L'industrie du ciment se sert de la fluorescence X pour l'analyse quantitative de ses produits. Les éléments Mg, Al, Si, Ca et Fe peuvent être facilement déterminés dans des poudres tandis que les éléments plus légers comme Na et Al doivent être dissous.

Cependant avec la dissolution, la précision de l'analyse s'accroît considérablement pour les éléments „lourds“. Un domaine particulièrement performant est l'analyse des éléments traces dans des roches parce qu'ici les intensités de fluorescence sont directement proportionnelles à la concentration. Les limites de détection dans cette application sont entre 1 et 20 ppm.

La détection des éléments traces est aussi une application majeure dans les industries du pétrole et du charbon. Les limites de détection directe sont de 1 à 2 ppm. En-dessous de cette limite, les échantillons doivent être réduits en cendre avec de l'acide sulfurique, de l'acide benzosulfonique et de l'acide xylosulfonique. La détermination de la composition est faite directement dans la cendre.

Il est aussi important de connaître les concentrations exactes de Ni, de Va et de Fe dans la matière primaire si on veut faire un raffinage catalytique de pétrole parce que ces métaux lourds polluent le catalyseur. On peut aussi tester la qualité d'un catalyseur en mesurant sa teneur en Platine.

Dans l'industrie chimique, l'application principale est la détermination des teneurs en éléments traces lourds comme Pb, As, Cu, Ni, Hg et Se qui sont nocifs ou Ti, Mn, Co, Zn, Sb, Cl et Al qui polluent la production de plastique.

En médecine, la fluorescence est utilisée en raison d'une plus grande rapidité et d'une meilleure précision par rapport aux autres méthodes d'analyse. Pour déterminer par exemple les teneurs en Ca, K, P, Cl et S dans le sérum du sang et dans les liquides des cellules, il suffit de sécher quelques gouttes de liquide sur un papier filtre pour pouvoir l'analyser.

On détermine la teneur en hémoglobine en analysant le fer qu'il contient. On peut faire des tests toxicologiques en analysant la teneur en Br en sérum et en urine ou en examinant la teneur des éléments lourds tels que Fe, Zn, Cu et Sr dans les cendres d'os, de sérum ou de tissu.

La teneur en éléments lourds est aussi bien déterminée pour les plantes que pour l'agro-alimentaire et l'air. **(XSQ 9) , (SPE 10), (BAS 11), (GAR 12 )**

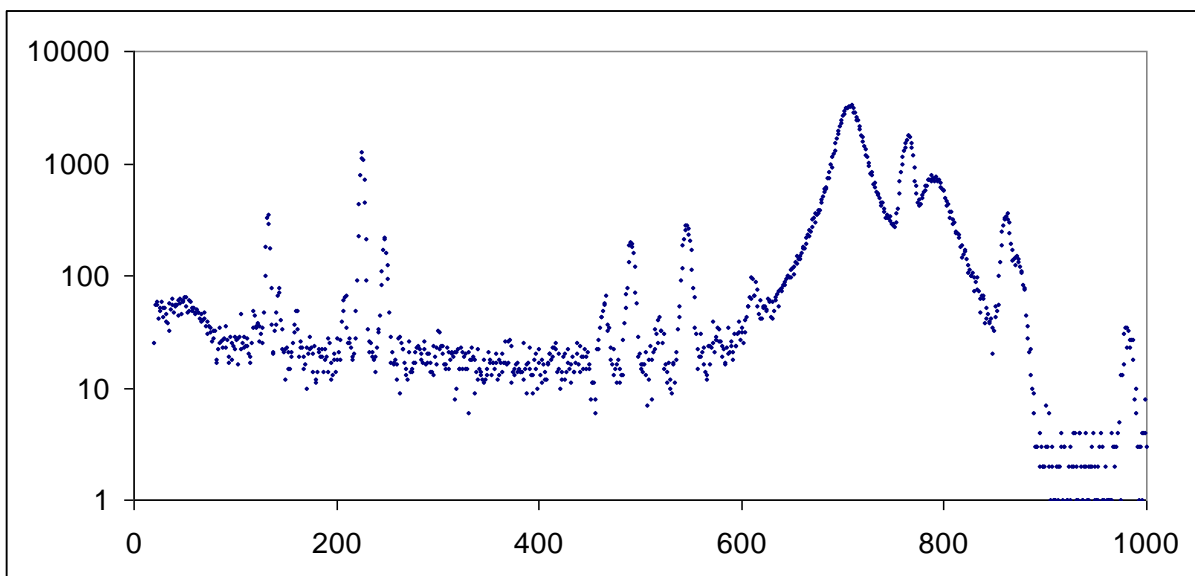
### **1.8. Traitement de spectre x:**

L'échantillon Ech 1/ P1 : on prend ce point comme exemple.

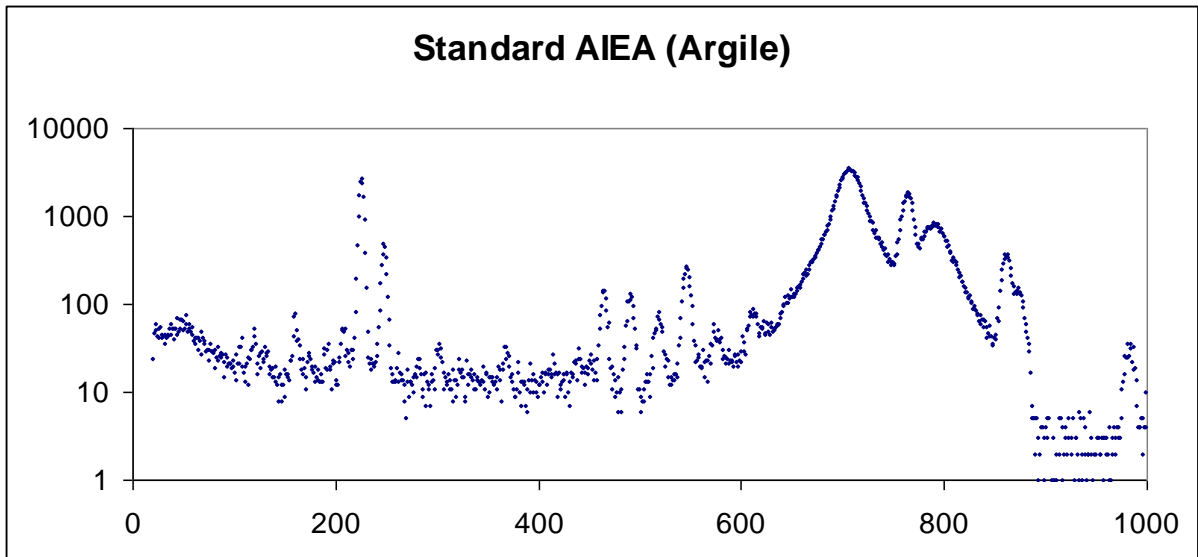
Les éléments identifiés et marqués par le logiciel AXIL (analyses of x ray spetre by Interative least square method) sont : k, Ca, Ti, V, Cr, Mn Fe, Co, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sn/L, Ba/L, Hg, Pb, Ga, Sc de l'intensité et de concentration bien définis .

Le spectre ci-dessous est I=f (canal) de blanc, standard AIEA (argile) et l'échantillon a traité.

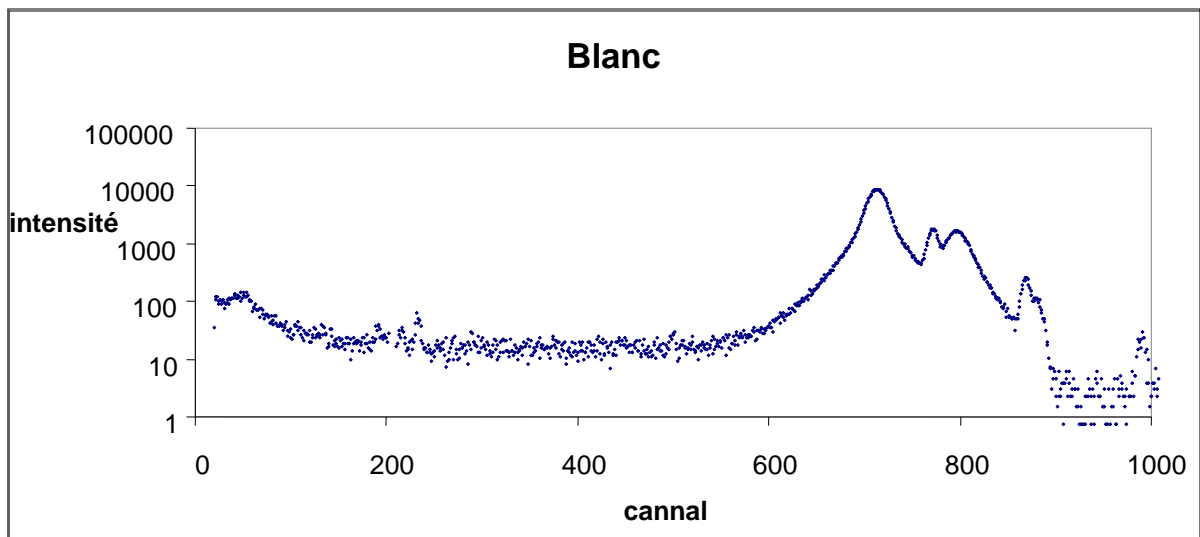
**Fig n° 3:** spectre de fluorescence x d'un échantillon de sol de bassin versant prélevé sur une profondeur de 5 cm (échantillon Ech 1/ P1).



**Fig n° 4:** spectre de fluorescence x de standard AIEA (argile) .



**Fig n° 5:** spectre de fluorescence x d'échantillon blanc



## 2. présentation de site:

### 2.1. Etat initial et la situation géographique de site:

Le sous bassin versant de sidi Ahmed chérif d'une superficie de 945ha est au Nord-Est de la wilaya de Tlemcen à une distance de 55km à vol d'oiseau de chef lieu de la wilaya. Il est limité au Nord-Est par la commune de ben badis(wilaya de sidi belabbas) et ain nekrouf(wilaya de Tlemcen), au Nord-Ouest par la commune de sidi Ali Boussidi(wilaya

de sidi Belabbas) (**CHE27**)

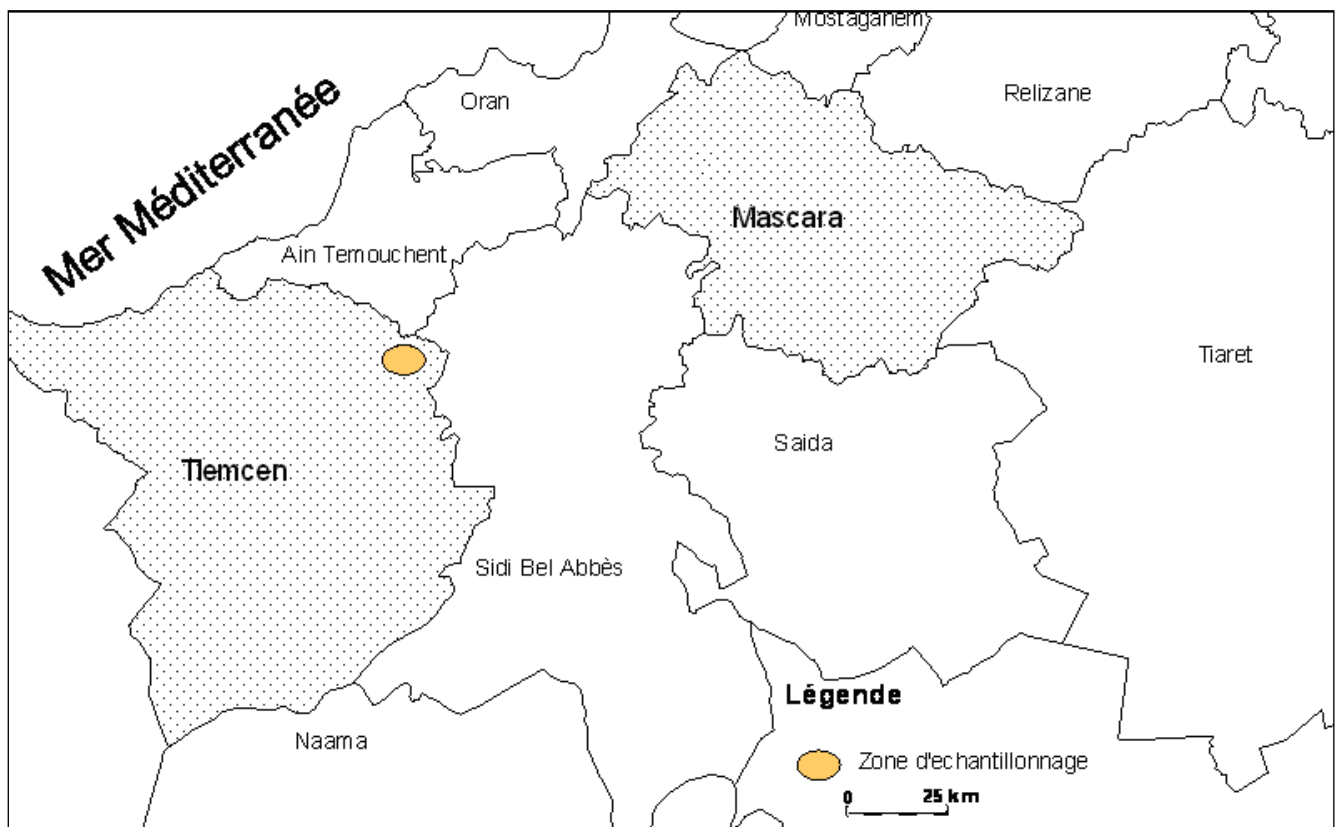
Il s'étend entre les coordonnées Lambert et les coordonnées géographiques suivantes :

158 km < x < 164 km.                      35°0' < latitude(x) < 35°3'.

197 km < y < 200 km.                      0°59' < longitude(y) < 1°3'.

Le sous bassin versant de sidi Ahmed Chérif fait partie du grand bassin versant de Oued Isser Sekkar (119 km<sup>2</sup>) et se trouve en amont du barrage Ezdihar (ex: sidi Abdelli), à proximité de deux sous bassins versants; de Heriz et Sidi Bounakla (**Fig 6**)

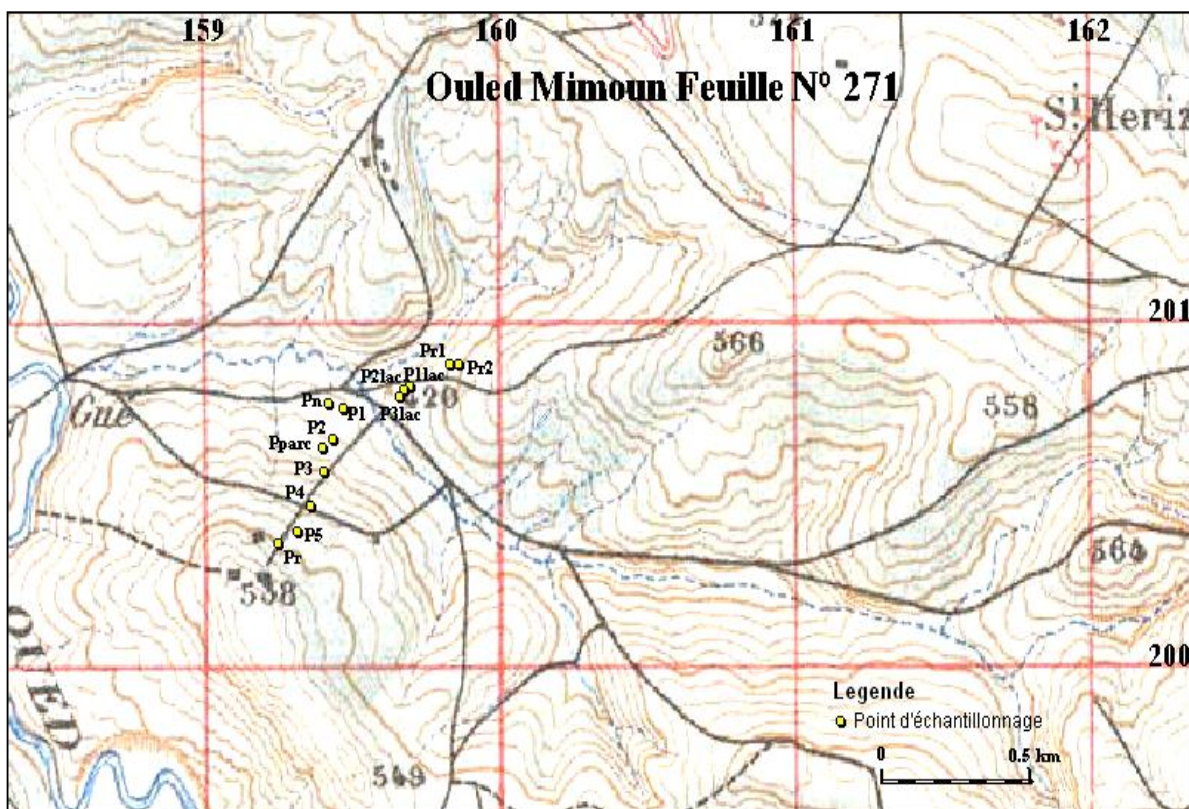
**Fig6 : La carte géographique de la région de sous bassin versant de sidi Ahmed chérif .**



## 1.2. Géologie de la région :

**Fig7** : carte Géologie de la région : Localisation des points d'échantillonnage au niveau du micro bassin versant de Sidi Ahmed Chérif (B.V Isser – Tlemcen)

(Carte d'Etat major Ouled Mimoun feuille n° 271) INRF 2008(**OUL 50**).

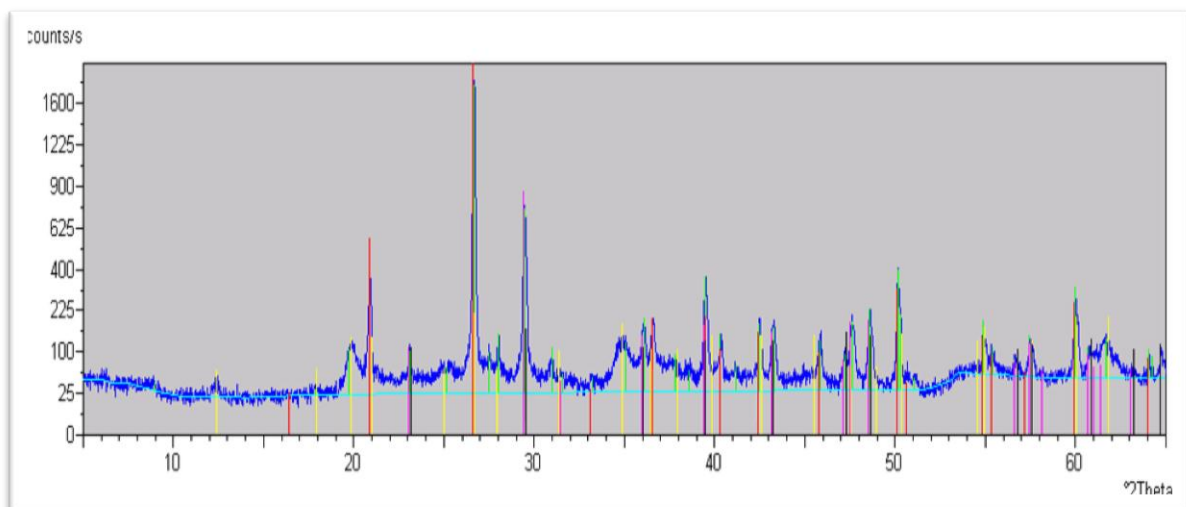


➤ **Spectre de diffractomètre et interprétation des résultats :**

L'échantillon de sédimentaire est composé principalement de silice "quartz" représenté en rouge les carbonates de calcium " $\text{CaCO}_3$ " en bleu et en jaune les argiles , alors notre site est de type de sol argileux **Fig n°8**.

Le bruit de fond est assez élevé c.-à-d. la présence de matière organique.

Pour différencier les minéraux argileux, il est nécessaire de faire des prélèvements puis les faire passer en chauffé et glicolé.



**Fig N°8:** Spectre de diffractomètre de sol de la région a étudié

### 1.3. Hydrogéologie :

Dans la zone d'étude, le réseau hydrographique est de type arborescent et ramifié. Les cours d'eau sont permanents durant la période des pluies mais lors de la saison sèche, leurs activités s'annulent. **(BEL31)**



## CHAPITRE 3 : Méthode et matériel :

### 1. Méthode :

#### 1. 1. Prélèvement et échantillonnage:

Notre site de prélèvement sera deux bassins:

- Le premier est un bassin versant d'un sol marneux (calcaire+argile) gonflante ( Fig n°9 ).
- L'échantillonnage se fait à travers un radiale sur la couche superficielle(5cm) et sur une profondeur de différent distance (5cm-10cm-15cm-20cm-25cm-45cm) ( Fig n°10).
- Au point (P1) on obtient 6 échantillons: le point de centre et les points de différente distance de profondeur sont respectivement: (Ech1),(Ech2),(Ech3),(Ech4),(Ech5),(Ech6) correspondantes aux codes: voir le **tableau n°5** .
- Au point(P2) on obtient 6 échantillons: (Ech7),(Ech8),(Ech9),(Ech10),(Ech11),(Ech12) correspondantes aux codes: voir le **tableaux n°5** .
- Au point(Pr)" point de référence" on a 6 échantillons: (Ech21),(Ech22),(Ech23),(Ech24),(Ech25),(Ech26) .
- Au point(P5) on a pris les 4 points de différente directions: Nord(Ech20),Sud(Ech16),Ouest(Ech17) et Est(Ech18) de 1metre de point de centre(Ech15).
- Au point(P3) (Ech13) et au point(P4) (Ech14) on a échantillonné que sur les 5cm de la couche superficielle.
- Le deuxième est un bassin de sédimentation on a échantillonné sur la couche superficielle (5cm), trois points d'échantillonnages : P3 Lac (Ech29), P2 Lac(Ech30),P1 Lac(Ech19) on les obtenus au niveaux de bassin de sédimentation de dimension(60\*25) ou Lac d'une façon diagonale et les deux échantillons Pr1 (Ech27), Pr2 (Ech28) au niveaux d'une retenue colinéaire on haut de bassin de sédimentation voir le **tableaux n°6** .

- Les places dans des sachets en plastique.
- Les conservés à une température ambiante.
- Les coordonnées des échantillons obtenus présente dans les **tableaux [5], [6]**
- **Remarque:** on a négligé le point de parc, il y a beaucoup de pollution a cause des barrières de métal entouré et aussi le point Pn car de même nature que le point P1
- Lors de prélèvement on a essayé d'enregistrer toutes remarques au niveau du site, afin de donner une interprétation bien détaillée aux résultats aboutis.

## 1. 2. Traitement des échantillons:

Il convient de rappeler que notre travail consiste à doser des métaux lourds dans les sols de bassin versant et sédimentation.

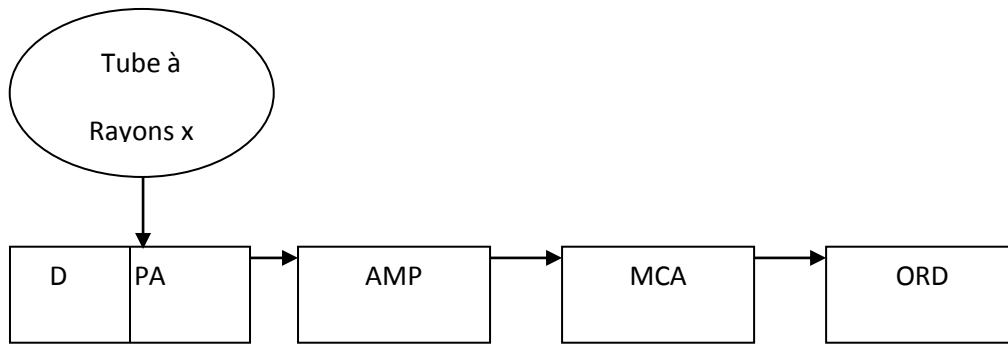
- On a pris 1kg environ de échantillon on le diviser en 4 parties dans un récipient, on a pris 1g environ de chaque partie pour obtenir une masse de (3-4) g environ.
- Les masses de (3-4) g sont broyées à l'aide d'un mortier en agate afin de les réduire en poudre et d'homogénéiser la répartition des particules.
- Pour les séchées, les échantillons est déposé dans une boite de pétri étanche qui sont placées ouvertes dans l'étuve pendant 6 heures environ à une température de (60-70) c°.
- Chaque échantillons transvasées dans un petit sachet en plastique et les étiqueter et les stockés dans un dessiccateur.

## 2. Matériels

### 2.1. Dispositif expérimental :

L'appareillage destiné à l'analyse par la fluorescence x comporte deux éléments essentiels (**Fig n° 12**) :

- ❖ La source de rayon X
- ❖ Le système de détection et d'analyse qui se constitue de :
  - un détecteur (D).
  - un préamplificateur (PA).
  - un amplificateur (AMP).
  - un analyseur multicanal (MCA).
  - un ordinateur.



**Figure N° 12:** Le dispositif expérimental de L'XRF

### 2.3. Condition de travail:

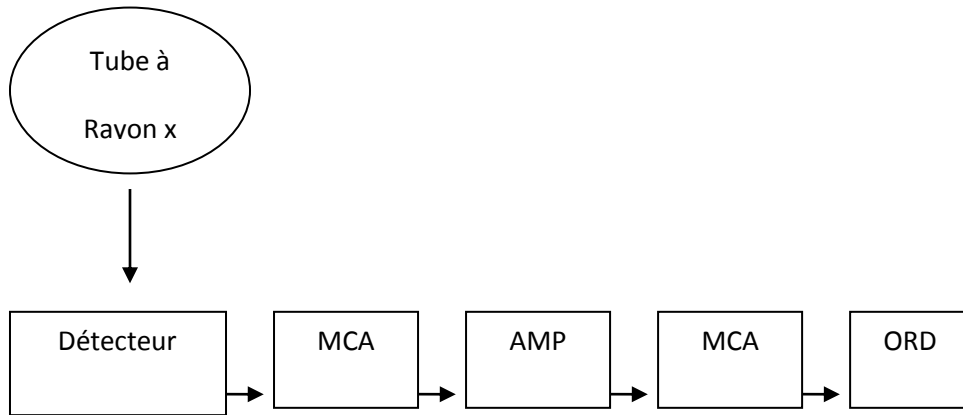
#### ➤ Procédure analytique :

Les concentrations élémentaires ont été déterminées en utilisant la méthode d'analyse par XRF à dispersion d'énergie (ED-XRF). A cette fin une source radioactive scellée a été utilisée pour l'excitation atomique :

Cd (cadmium)<sup>109</sup> : Qui nous a permis d'exciter une gamme d'éléments assez large,

les chaînes spectrométriques utilisées sont constituées de : **(Figure N°13)**

- ❖ détecteur semi-conducteur de type Si (Li) ayant une face active de 30mm<sup>2</sup> et une résolution de 140 eV ( $\Delta E=140$  eV).
- ❖ chaîne spectroscopique « Quantum 4000 » de type PGT qui pour fonction :
  - Un préamplificateur sensible à la charge électrique.
  - Un amplificateur, dont la fonction consiste à amplifier et à mettre une forme aux impulsions délivrées par le préamplificateur.
  - Un analyseur multi canal (MCA), dont la fonction consiste à sélectionner les impulsions suivant leurs amplitudes
  - Un micro-ordinateur pour stocker et traiter les spectres.
  - les spectres enregistrés sont traités par le logiciel AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares). Ce code est basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires, il permet le calcul des aires nettes sous pics.



**Figure N° 13:** Le procédé expérimental de la fluorescence x

La méthode d'analyse consiste à comparer l'aire du pic dans le standard pour un élément donné avec l'aire du pic de l'élément recherché dans l'échantillon.

### 2.3. Courbe de calibration:

- La Calibration se fait par Fe(fer) et Zr(zirconium) FeZr-Cd

$$E = a + b \cdot \text{ch} / \text{ch:chanal} , \quad \left. \begin{array}{l} E_1 = a + b \cdot \text{ch}_1 \\ E_2 = a + b \cdot \text{ch}_2 \end{array} \right\}$$

- Pour le spectre de calibration en énergie et en résolution: FeZr\_Cd.spe voir la courbe suivante ( **Fig n° 14**), nous avons :

Fe K $\alpha$  numéro de canal 224.892 (E=6.399 keV et dE=148.75 eV)

Zr K $\alpha$  numéro de canal 546.538 (E= 15.775 keV et dE= 223.76 eV)

$E = \text{zero} + \text{canal} \cdot E$  (ou  $E = a + b \cdot \text{Gain}$ )

$dE^{**2} = \text{Noise}^{**2} + 2.35 \cdot \text{Fano} \cdot E$  où zero (eV)=-156.6 , Gain(eV/canal)=29.150

Detector noise (eV)=55.3 , Fano factor= 0.140

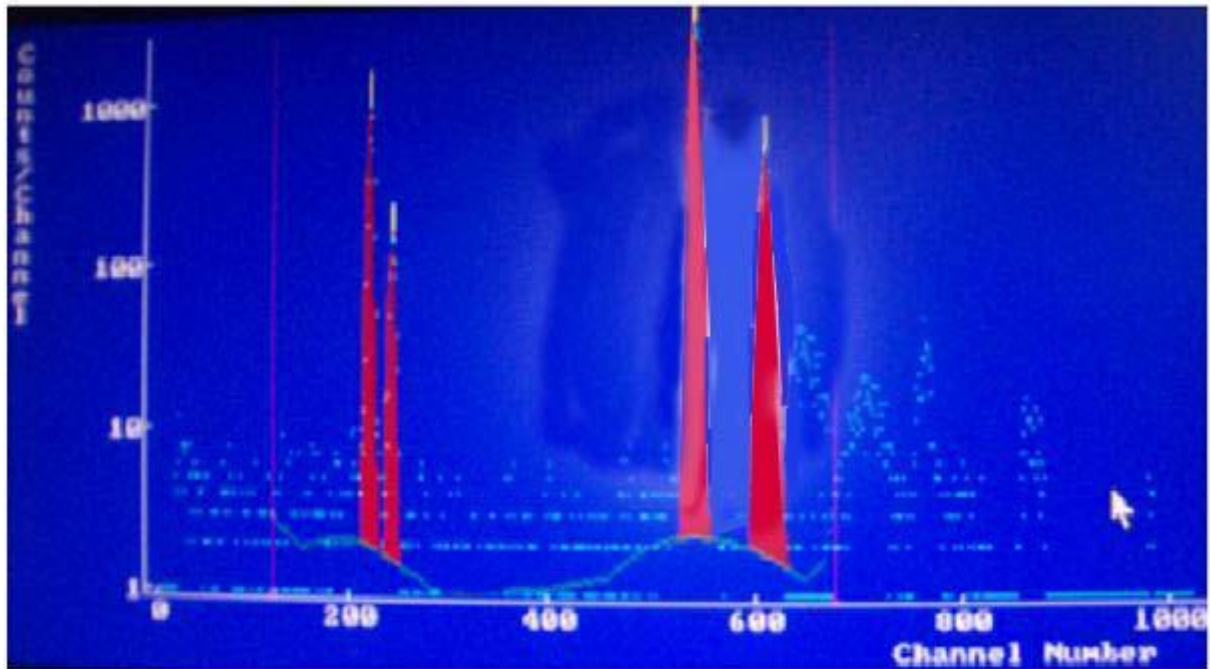


Fig. n°14: Courbe de calibration

#### 2.4. Méthode d'analyse qualitative

L'analyse qualitative ne présente pas en général de difficultés. La mesure de l'énergie du rayonnement de fluorescence permet d'identifier les différents éléments constituant l'échantillon irradié. Ces énergies sont données par la loi de Mosley et tabulées par différents auteurs. **(VAN38)**.

#### 2.5. Méthode d'analyse quantitative

L'intensité de la raie caractéristique d'un élément  $i$  présent dans l'échantillon est proportionnelle à sa concentration. S'il n'y a aucune interaction du rayonnement avec la matrice (milieu entourant l'élément  $i$ ), l'intensité mesurée sera directement proportionnelle à la concentration selon la relation suivante :

$$I_i = K C_i$$

K : étant la sensibilité du dispositif expérimental

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

- Le rayonnement X primaire est absorbé le long du trajet pour arriver à l'endroit où se produit l'interaction recherchée; c'est l'absorption primaire. Le rayonnement de fluorescence émis par l'élément auquel on s'intéresse est absorbé par les éléments de la matrice le long du trajet pour sortir de l'échantillon en direction du détecteur; c'est l'absorption secondaire. L'ensemble de ces deux effets constitue l'effet d'absorption qui est le phénomène le plus gênant dans l'analyse quantitative.
- Si l'échantillon contient un ou plusieurs éléments de numéro atomique supérieur à celui de l'élément  $i$ , mais peu différent, le rayonnement de fluorescence de ces éléments peut induire à son tour la fluorescence de  $i$ , contribuant ainsi à l'émission caractéristique de  $i$ ; Il y a donc renforcement ou accroissement du rayonnement mesuré.
- En dehors des effets d'interactions fondamentales précédentes, la matrice peut intervenir par un effet de microabsorption (effet de texture) dû à l'inhomogénéité du matériau.

## CHAPITRE N°4 : Résultats et discussions

### 1. Résultats et discussions :

Le bilan massique des différentes concentrations obtenus pour les sols de la région : bassin versant et bassin de sédimentation donnés dans les tableaux (7,.....,17), ces données nous permettent de définir les courbes de corrélation inter-éléments et la distribution des différentes concentrations des métaux lourds aux niveaux de chaque point de la zone d'étude.

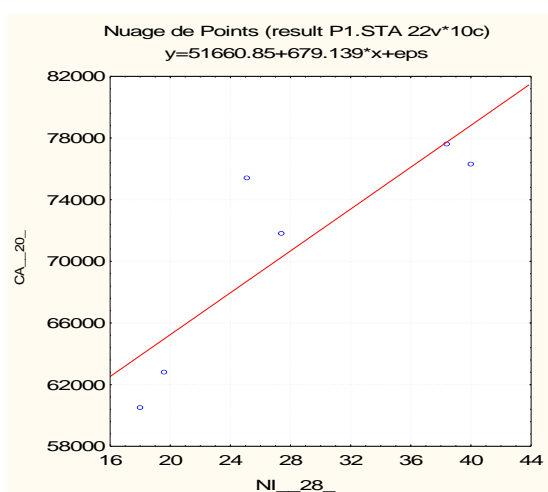
#### Bassin versant au point p1 :

##### Remarque :

La matrice de corrélation R (**Tableau n° 18**) permet d'identifier rapidement les variables corrélées et de dégager les similitudes entre elles. La matrice R est utilisée ultérieurement dans l'analyse en composantes principales.

Par exemple Le couple **Ni—Ca** (**fig n°15a**) montre une corrélation significative ( $r = 0.86$ ), ainsi que les couples : Sc-K , Rb-K , Zr-K , pb-K , Co-Fe, Nb-Fe, Cd-Fe, Ba-Fe, Y-Ti, V-Ti, Cu-Ga, Ga-Ca, Sc-pb, Pb-Rb, pb-Zr, Cd-Ga, Cd-As, Ga-Ni, Zn-Ni, Cu-Ni, Zn-Cu, Ga-Zn montre une corrélation significative  $> 0.5$

**fig n°15a : Ni—Ca = 0.86**



**fig n°15b : Ba-Co=0.7**

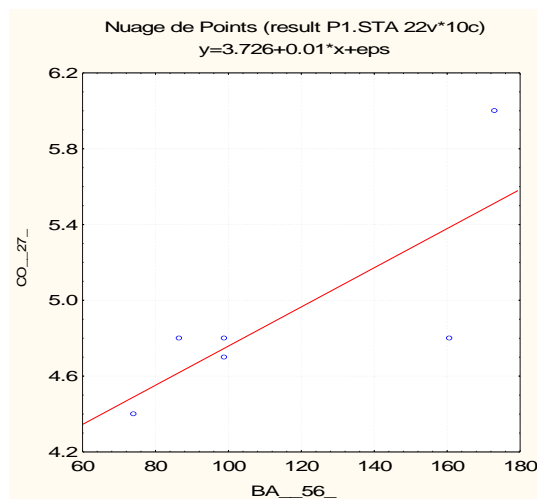


fig n°15c : Zn—Ca = 0.96

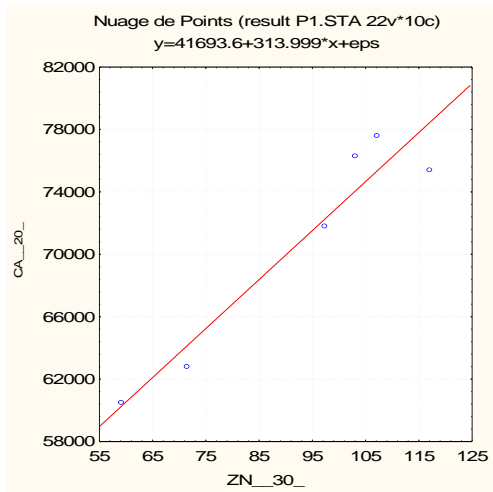


fig n°15d : Sr—Ca =0.93

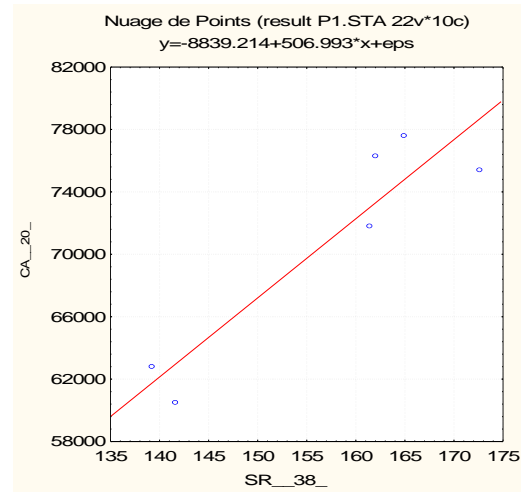


fig n°15e : Zn—V =0.8

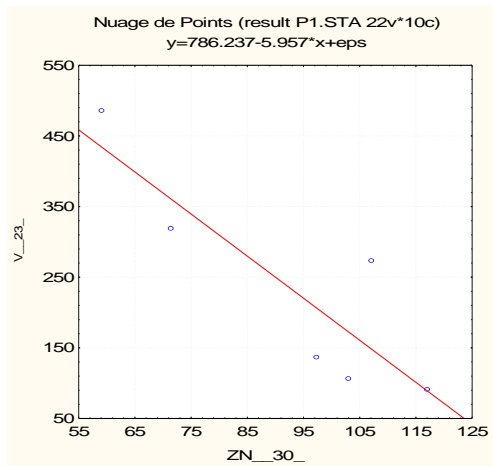


fig n°15f : Y—V =0.92

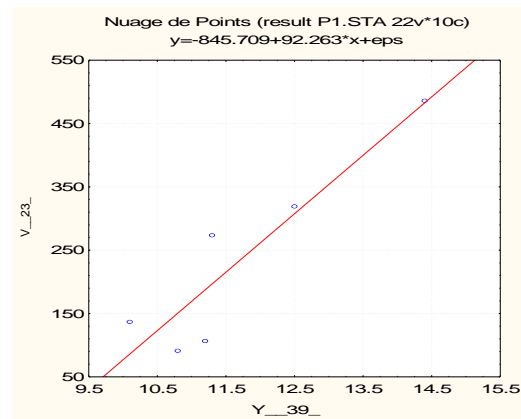
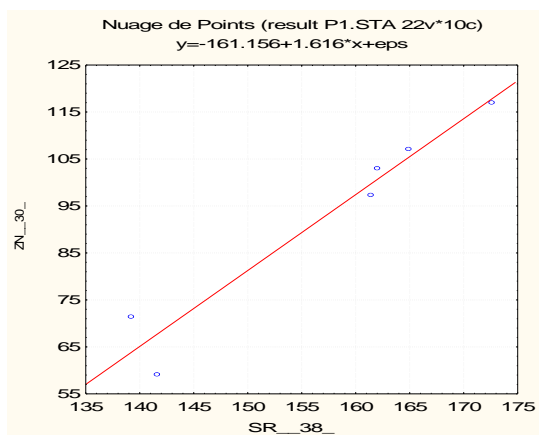
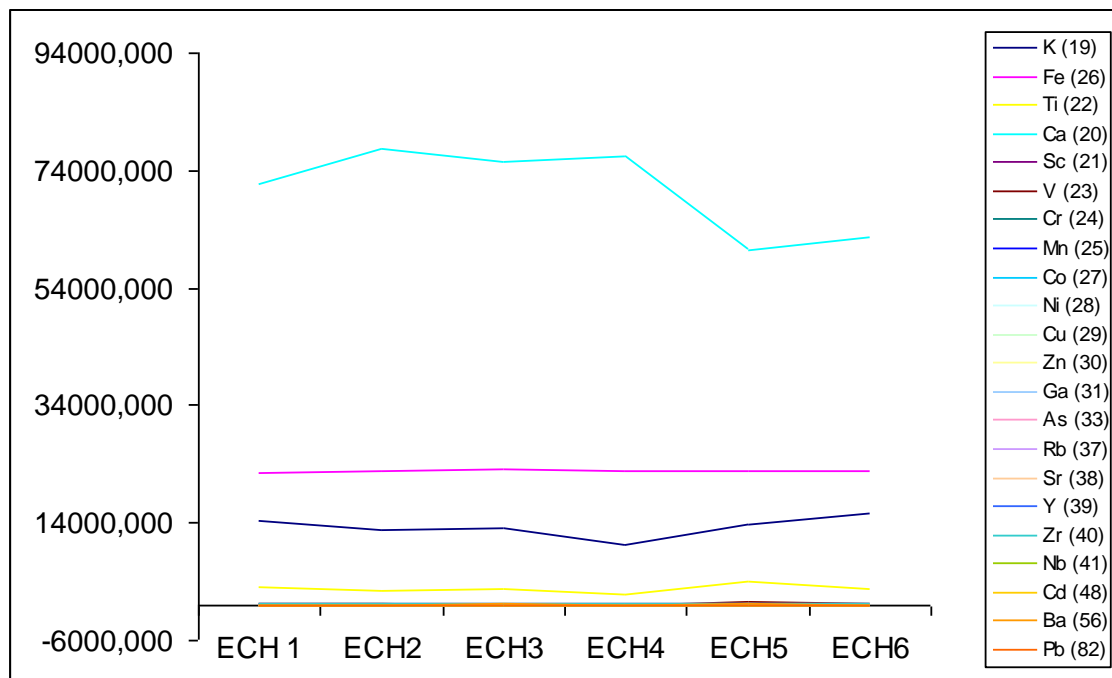


fig n°15g : Sr—Zn= 0.97





- D'après les résultats obtenues aux différents points d'échantillonnage on remarque que les éléments potassium (K), calcium(Ca), fer(Fe), Titanium (Ti), est majoritairement présent.
- Dans l'échantillon 1 et 2 (ECH1 et ECH2) c.-à-d. sur la profondeur de 5 à 10 centimètre (cm) les éléments des métaux lourds qui apparaît c'est Vanadium (V), Manganèse (Mn), Zinc (Zn), Strontium(Sr) de concentration moins élevée que l'échantillon 5 et 6 (ECH5, ECH6).
- Dans l'échantillon 5 et 6 :(ECH5, ECH6) c.-à-d. sur la profondeur de 25 et 45 centimètre (cm) respectivement, les éléments des métaux lourds qui apparaît c'est Vanadium (V), Manganèse (Mn), Zinc (Zn), Zirconium (Zr), Strontium(Sr) de concentration importante.
- Dans l'échantillon 3 et 5 :(ECH3, ECH5) c.-à-d. Sur la profondeur de 15 et 25 centimètre (cm) respectivement, on a la même composition en éléments des métaux lourds sauf le Baryum (Ba) a de concentration élevée, montré dans la courbe suivante :



**Figure n°16 :** distribution des différentes concentrations des métaux lourds au niveau de P1.

**Bassin versant au point p2 :**

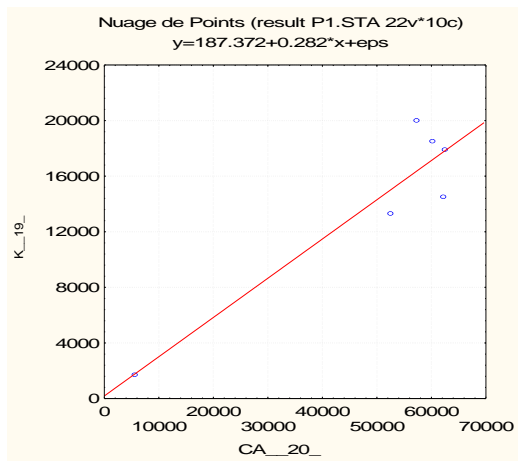
**Remarque :**

Par exemple et d'après la matrice de corrélation R (**Tableau n°19**) obtenues on peut déduire Les coefficients de corrélation entre les couples :  $R(\text{Ti}-\text{K})= 0.8$  ,  $R(\text{Ca}-\text{K})= 0.9$  ,

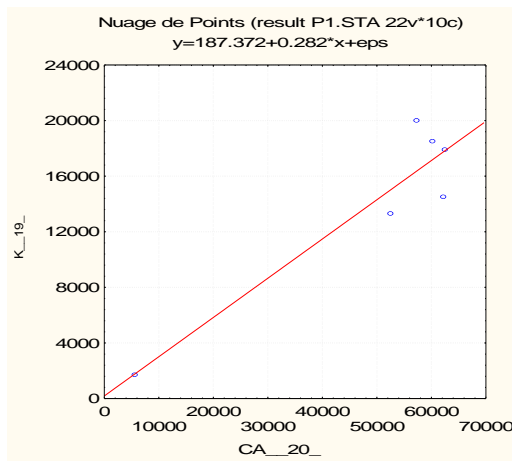
$R(\text{Y}-\text{Ti})= 0.95$  et les couples :

K-Y , Nb-K , Ga-Fe , Rb-Fe, Ca-Ti, Sc-Ti, Cd-Ti, As-Sc, Y-Sc, Nb-V, Cr-Mn, Ba-Mn , Ba-Co, Ni- Co, Cu-Ni, Ga-Ni, Rb- Ni, Ga-Cu, Nb-Cu, Cd-Y , Nb- Zr montre une corrélation significative  $> 0.5$  et inférieure de 0.7, présenté dans les courbes de coefficient de corrélation suivant fig n° :17 (a. b. c. d. e. f. g).

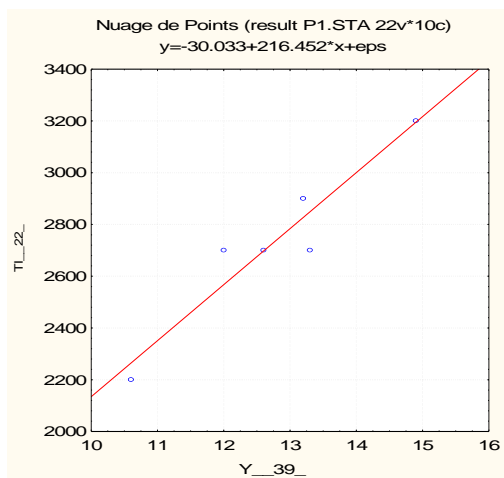
**fig n° 17a : K—Ti=0.8**



**fig n° 17b : K—Ca=0.9**



**fig n° 17c : Y—Ti = 0.95**



**fig n° 17e : Y-Rb =0.9**

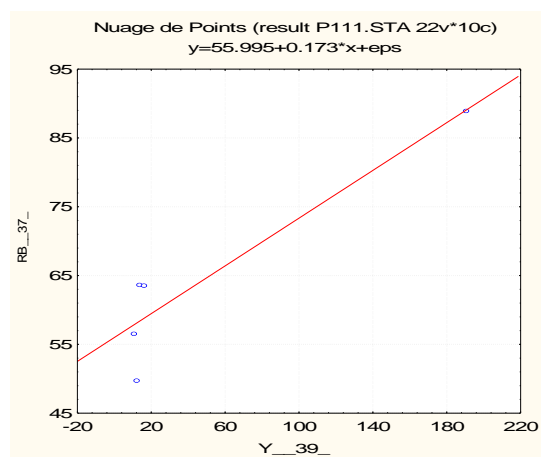
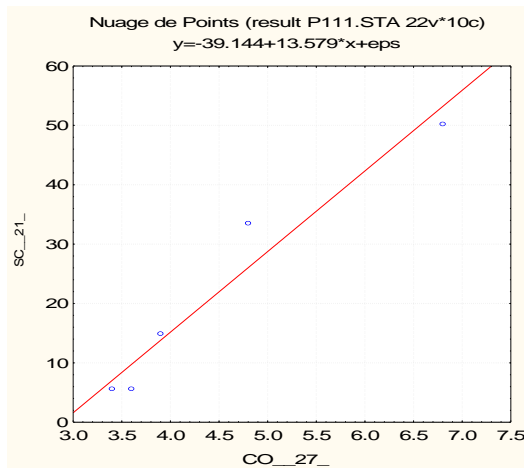
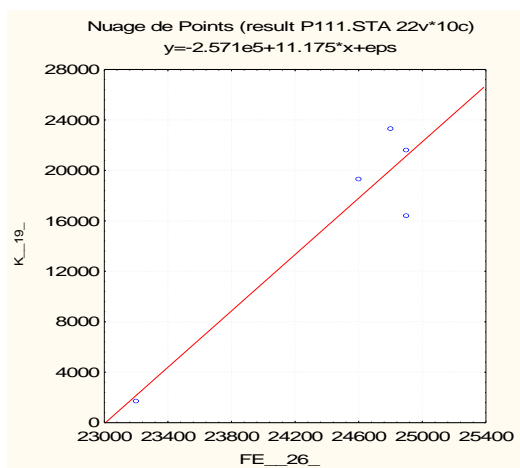


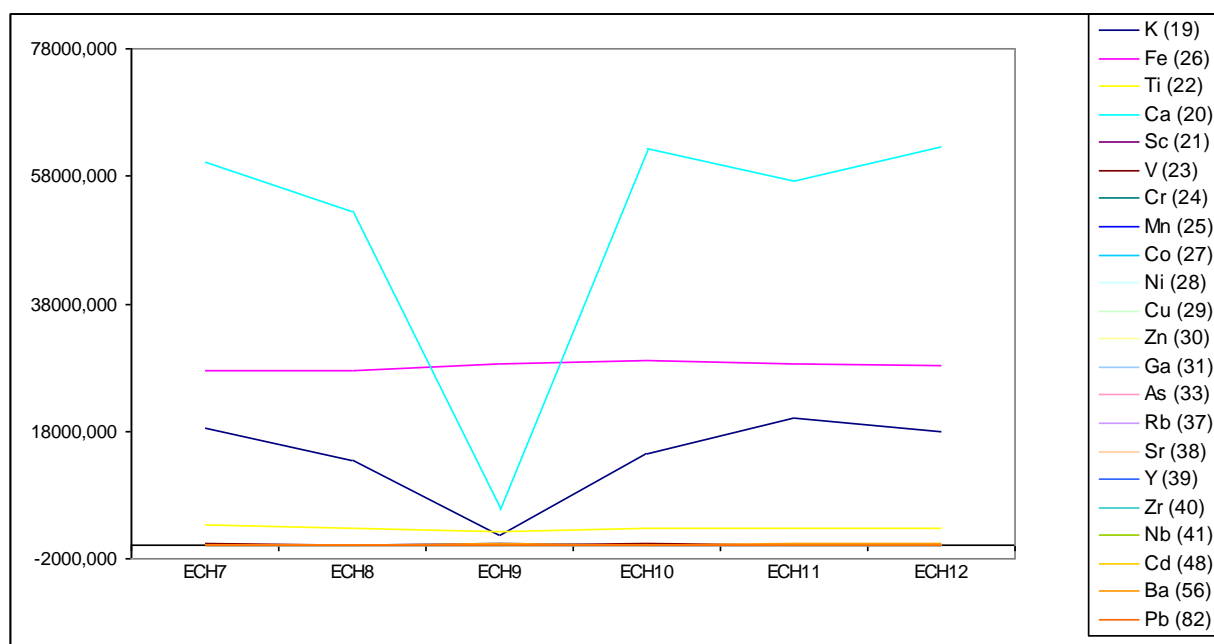
fig n° 17f : Fe-K=0.94

fig n° 17g : Co-Sc=0.97



**Remarque :** Par exemple Le coefficient de corrélation entre les couples : pb-Fe , K-Ga, Nb-Fe ,Co-Ti , Sr-Ti , Zr-Ca , Co-Sc , Cu-V , Pb- V , Mn-Cr ,Rb- As, Y-Rb est. inférieur de 0.8 et supérieure de 0.89.

- au point P2 les éléments : potassium (K), calcium(Ca), fer(Fe), Titanium (Ti), est majoritairement présent et le Vanadium (V), Manganèse (Mn), Zenc (Zn), Strontium(Sr) de concentration élevé par rapport au point P1, les courbes suivantes montrent la distribution de la concentration des métaux lourds :



**Figure n°18 :** distribution des différentes concentrations des métaux lourds au niveau de P2.

**Bassin versant au point P5:**

Le coefficient de corrélation entre le couple R (Zr-Ca) = 0.89 et entre les couples

K-V, K-Zn, Nb-K, Pb-K, Nb-Fe, Rb-Fe, Ga-Fe, V-Fe, Sc-Ti, Zn-Ti, pb-Nb, Zn-Ti, Nb-Y, Sc-Ca, Nb-Rb, Co-Ca, Zn-Ca, Nb-As, Zr-Sc, pb-Ga, K-V, Fe-V, pb-V, Ni-Cr, Ba-Cr, Ba-Mn, Zn-Co, Zr-Ni, Cd-Ni, Ba-Ni, Ga-Cu, Cd-Cu, pb-Cu <0.5.....0.79>

- au point P5 les éléments : potassium (K), calcium(Ca), fer(Fe), Titanium (Ti), est de concentration importante et le Vanadium (V), Manganèse (Mn), Zenc (Zn), Strontium(Sr) de concentration moins élevé par rapport au point P1 et P2,

**Bassin versant au point de référence (Pr) :**

**Remarque :** Le coefficient de corrélation entre les couples

Zr-Ni, K-Ca, Fe-Sr, Ca-K, Ba-Cr, Co-Mn, pb-Zn, Rb-Ga, Ba-Zr <0.7...0.8>

Et entre les couples K-Mn, Fe-Cd, Fe-Ba, Ca-Cr, Ni-Ca, Ba-Ca, Ga-Sc, Cu-V, As-V, Co-Cr, Ni-Cr, Rb-Ni, Ba-Ni, As-Cu, Y-Cu, Nb-Zn, Cd-Ga, Nb-As, pb-As, Ba-Rb, Ba-Cd <0.5...0.7> on donne quelques exemple des courbes **fig n°18**

**fig n° 18 a : Y-As= 0.91**

**fig n° 18 b : pb-Nb=0.96**

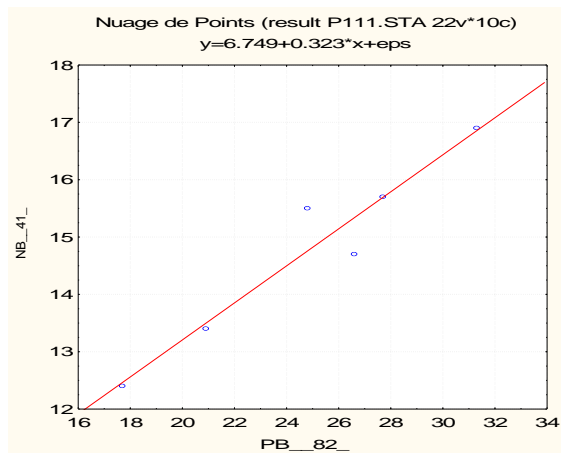
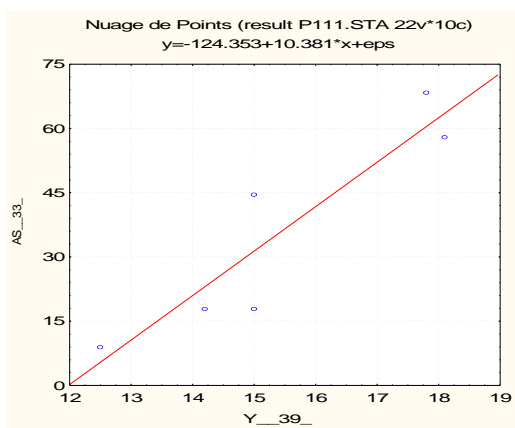
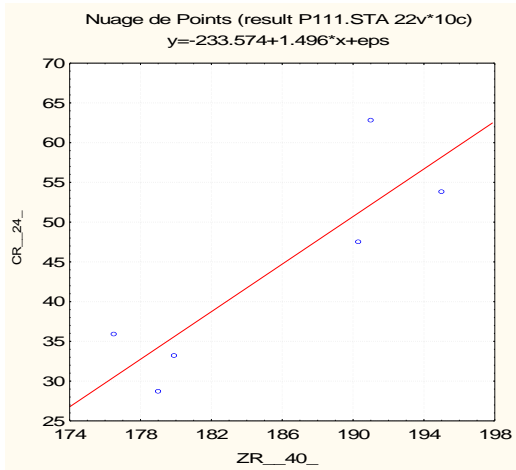
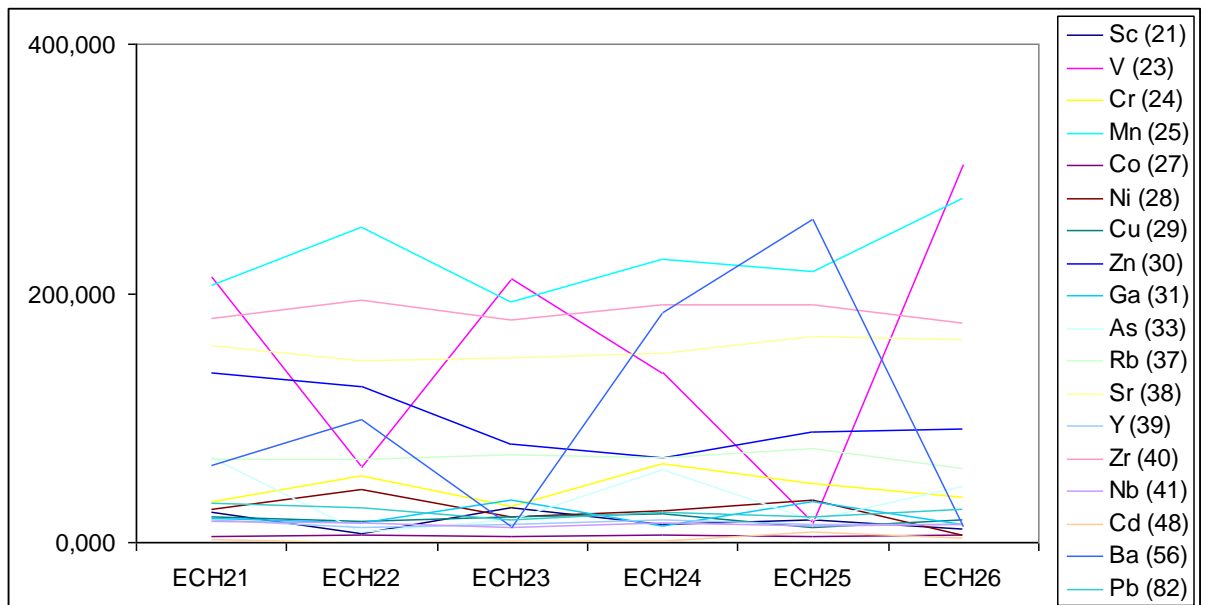


fig n° 18 c: Zr-Cr=0.87



- au point Pr les éléments : potassium (K), calcium(Ca), fer(Fe), Titanium (Ti), est majoritairement présent, on peut négliger les concentrations des autres éléments devants ces dernier alors on les élimine pour bien présenté le reste des métaux lourds, les courbes suivantes (**Figure n°19**) montrent la distribution de la concentration des métaux lourds :



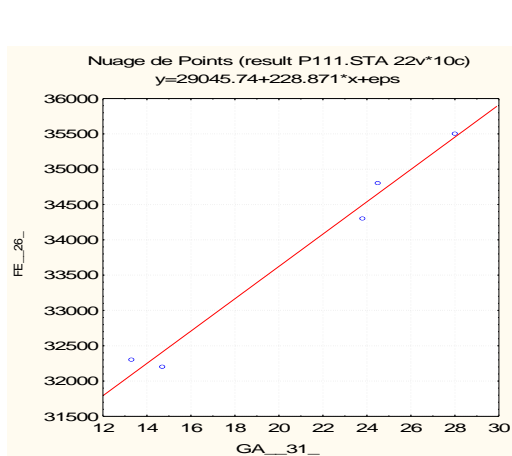
**Figure n°19** : distribution des différentes concentrations des métaux lourds au niveau de P2.

- Zr , Sr ,Mn, Zn, Ba, présenté de concentration remarquable sur les profondeurs de 10 cm et 25 cm.
- V ,Ga, Nb présente on concentration importante sur le profondeur 15cm et 45cm et aussi sur la couche superficiel 5cm.

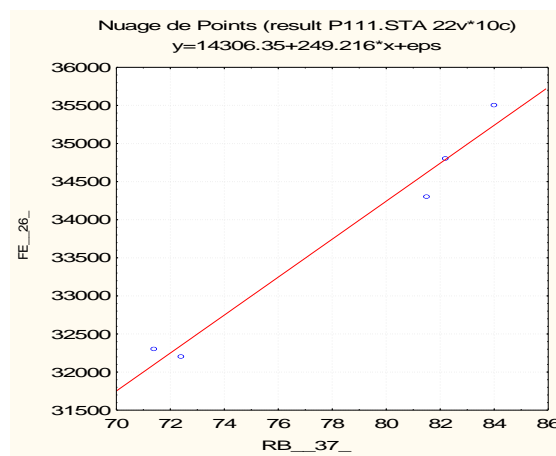
**Au point de bassin de Sédimentation :**

Dans ces points on observe une distribution uniforme des concentrations des métaux lourds c.-à-d. dans tous les points soit sur les retenues colinéaires ou bien dans le petit barrage.

**fig n° 20 a : Ga-Fe =0.99**



**fig n° 20 b : Rb-Fe =0.99**



**Remarque :** Le coefficient de corrélation entre les couples montre une corrélation significative > 0.9, présenté dans les courbes de coefficient de corrélation suivant :

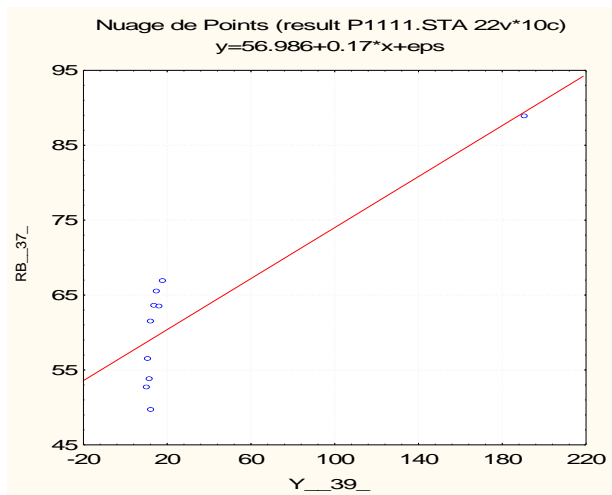
fig n° :20 (a. b). : Fe-Nb=0.93 , Ga-Sr=0.95 , Zr-Ca=0.97, V-As=0.94 , Cu-Co=0.94, Co-Cd=0.91 ,Ga-Nb=0.91, Rb-Nb=0.94 et entre les couples :

Fe-K ,Ga-K ,Rb-K , Y-K , Nb-K, Ba-K ,Mn-Fe, Cu-Fe , As-Fe, Ca-Zn, Ga-V , Rb- V , V-Rb , V-Cd, Y- Cr , Zr-Cr,Ba-Cr , Y-Mn , As-Co ,Co – pb, Nb-Ni ,As-Cu, Sr-Zn, Cd-Cu , Zr-Zn ,Zn – Cd ,pb-Ga ,Rb-As ,As- Cd montre une corrélation significative > 0.5 et inferieure de 0.9.

**Bassin versant :**

**Bassin versant les points sur 5cm :**

**fig n° 21a : Y-Rb = 0.86**



**Remarque:** Le coefficient de corrélation entre les couples montre une corrélation significative  $> 0.7$ , comme exemple **Y-Rb = 0.86 fig n° 21a** .

Et entres les couples montre une corrélation significative supérieure de 0.5 et inférieure de 0.7 :

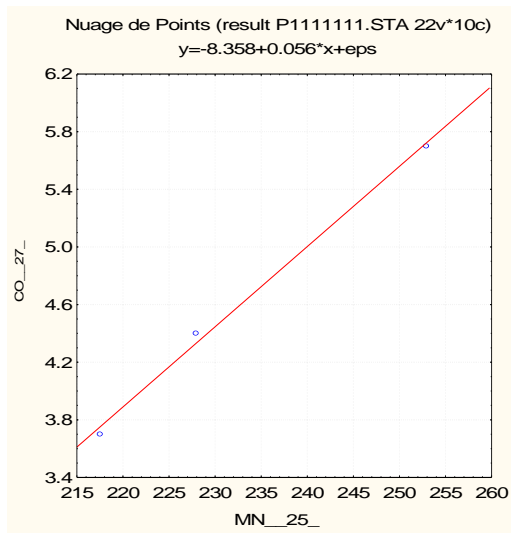
CO-Sc = 0.8 , Nb-Fe = 0.81 , Ga-Cu = 0.71 , Y-As = 0.8 et Zn-Fe , Sc-Sr , Ti-V , Cu-V , Ga-V , Cd-V , Ni-Cr , Ba-Cr , Sr-Co , Zr-Ni , Ba-Ni , pb-Ga , Rb-As , Nb-Rb , Zr-Sr  $< 0.5 \dots 0.7 >$

### **Bassin versant les points sur 10 cm**

une corrélation total entre : Mn-Co , Co-Ba , Ni-Ba , Cu-Zn , As-Cd , Sr-pb , K-Zn , Ti-Nb , Ca-Cu , Ca-Zn , Sc-Sr , Cr-Ba = 1 , exemples des courbes **fig n° 22a** .

une corrélation  $< 0.7 \dots 0.9 >$  entre : Rb-Y , Rb-Nb , Rb-pb , Sr-Cd , Sr-Cd , Zr-Ba , Nb-Ba , Cd-pb , Mn-Ni , Mn-Zn , Mn-Nb , Mn-Ba , Co-Ni , Co-Zn , Co-Zr , Ni-Cu , Ni-Zn , Ni-Zr , Cu-Ga , Cu-Ba , Zn-Rb , Zn-Nb , Zn-Ba , Ga-Sr , As-Sr , As-Y , As-pb , K-Fe , K-Ti , K-Cr , K-Mn , K-Co , K-Ni , K-Rb , K-Ba , Fe-Ti , Fe-Zn , Fe-As , Fe-Rb , Fe-Y , Fe-Nb , Fe-Cd , Fe-pb , Ti-Cr , Ti-Mn , Ti-Co , Ti-Zn , Ti-Rb , Ti-Ba , Ca-Ni , Ca-Ga , Ca-Ba , Sc-V , Sc-As , Sc-Cd , Sc-pb , V-Ga , V-Sr , Cr-Mn , Cr-Co , Cr-Ni , Cr-Zr , Cr-Zn , Cr-Nb .

**fig n° 22a : Mn-Co=1**



**Bassin versant les points sur 15cm**

il existe plusieurs cas de corrélation total entre : Ga-K , Fe-Rb , Ti-Ga , Ca-Ga , Cr-Mn , Sc-Ba =1

exemples des courbes de coefficient de corrélation : **fig n° 23(a,b)**

et une corrélation >0.9 entre K-Ti , K-Ca , K-Cu , Fe-V , Ti-Cu , Ca-As , Sc-V , Sc-Y , V-Rb , Co-Ni , Cd-Co , Ni-Zr , Ni-Cd , Cu-Ga , Cu- Nb , Zn-Sr, Zn-Ba , Zn-pb , Ga-As , As-Cd , Y-Nb , Zr- Cd .

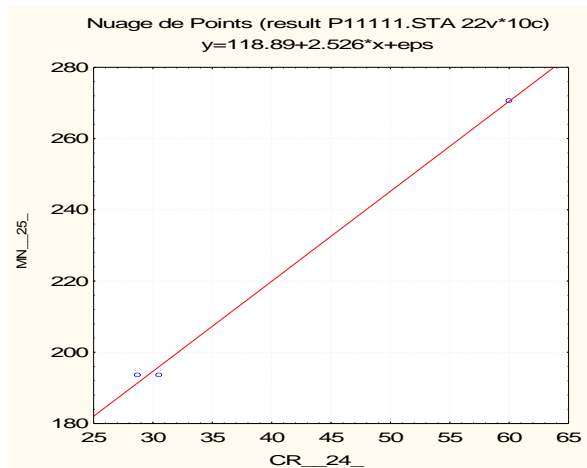
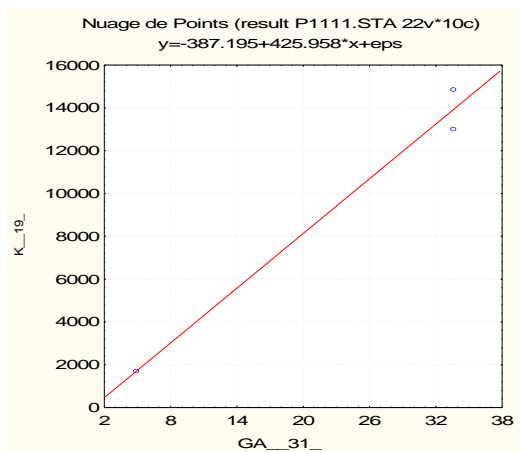
plus d'une corrélation >0.5 entre :

As-K , K-Y , K-Nb , K-Cd , Sc-Fe , Fe-Cr, Fe-Mn, Ti-Ca, Ti-As , Ti-Y , Ti-Nb , Ca-Co , Ca-Ni , Ca-Zr, Ca- Cd, Sc-Cu , Sc-Rb, Sc-Y , Sc-Nb, V-Y , V-Nb , Cr-Zn, Cr-Sr , Cr-Ba , Mn-Fe , Mn-Zn , Mn- Rb, Mn- Sr, Mn-Sr, Mn-Ba , Co-Zn , Co-Zr ,

**fig n° 23 a : Ga-K =1**

**fig n° 23 b : Cr-Mn=1**

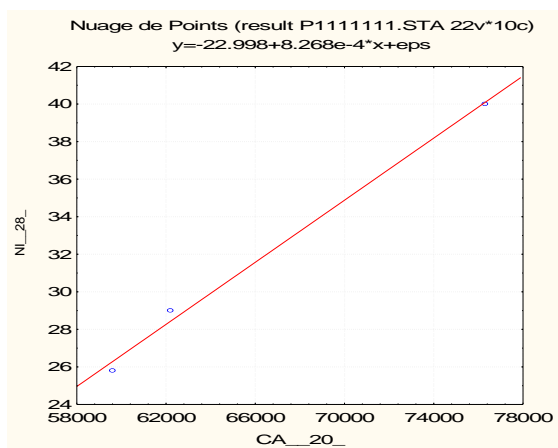




**Bassin versant les points sur 20 cm**

une corrélation total entre les couples : K- Fe , K- Sc , K- Rb , K- Pb , Fe- Sc , Fe- Rb, Fe- Pb , Ca- Ni, Ca- Cd , Sc- Rb , Sc- Pb , Cr- Ba, Mn- Cu , Co- Y, Co- Pb , Ni- Cd, Zn- Ga, Y- Ba, Rb -Pb , exemple de courbe de coefficient de corrélation : **fig n° 24 a**

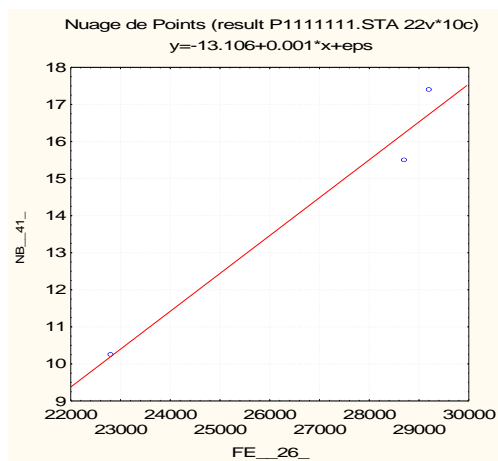
**fig n° 24 a : Ca- Ni=1**



une corrélation <0.7...0.9> entre : K- Mn , K- Cu , Fe- Mn , Fe- Cu , Fe- Nb, Ti- Sc, Ti- Cr , Ti- Mn , Ti- Co, Ti- Cu , Ti- Rb , Ti- Y , Ti- Nb, Ti- Ba, Ti- Pb , Sc- Mn , Sc- Cu , Sc- Nb, V- Sr , V- Nb, Cr- Mn , Cr- Co , Cr- Cu , Cr- Y , Mn- Co , Mn- Rb , Mn -Y , Mn - Ba, Mn - Pb , Co- Cu , Co-As , Ni- Zn , Ni- Ga, Cu- Rb , Cu- Y , Cu-Ba , Cu- Pb , Zn- Sr, Ga- Sr, As- Y , As- Zr, As- Ba, Rb- Nb, Zr- Cd, Nb-pb ,

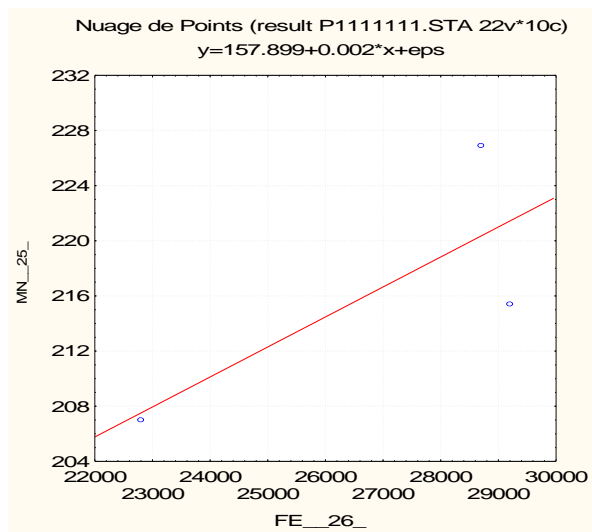
Exemple de courbe de coefficient de corrélation entres **Fe- Nb** / fig n° 24 b

**fig n° 24 b : Fe- Nb=0.98**



une corrélation  $\langle 0.5 \dots 0.7 \rangle$  entre : Fe- V , K- Y, K- Co , Fe-Co , Fe- Y , Ca- Zn , Ca- Ga, Ca- Zr, Sc-V , Sc- Co , Sc- Y, V- Rb, V- pb, Mn – As, Mn – Nb, Mn – Pb , Rb -Y, Rb- Ba , Y -Pb , exemple de courbe de coefficient de corrélation entres **Fe-Mn** / fig n° 24 c

**fig n° 24 c : Fe-Mn =0.78**



### Bassin versant les Point sur 25cm

#### Remarque :

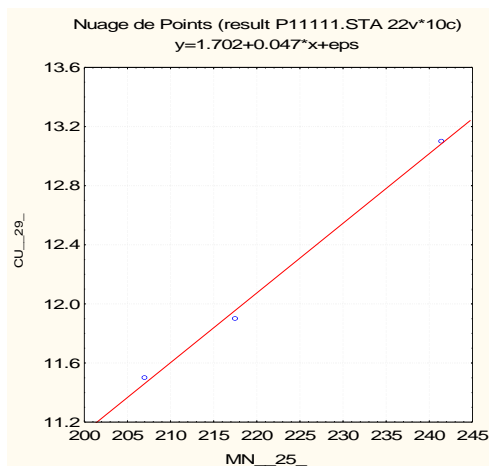
On trouve une corrélation total entre : Cr-Zn ,Mn-Cu, Mn-Ba , Zn-Rb ,Sr-pb , Ca-K , pb-K , Nb-Fe , Ti-V , Sc-As =1

une corrélation >0.9 entre : Cr-Y , Mn-Sr, Mn-pb ,Co-Sr , Co- Nb, Co- Ba , Co-pb, Ni- Zn, Ni-Rb, Cu-Sr , Cu-Ba , Cu-pb , Zn-Ga , Zn-Nb , Ga-Rb, Ga-Nb, Rb- Nb, Sr- Nb, Sr-Ba ,Y-Zr , Nb- pb, Ba- pb, K- Fe , Cr- K, Sr- K , Nb-K , Ba-K , Co- Fe, Zn- Fe , Ga- Fe, Rb- Fe, pb- Fe, Ti- Zr, Ca-Y, Ca- Ga .

et une corrélation >0.5 entre : Cu- K, Zn- K, Rb-K , Mn- Fe, Ni- Fe, Cu- Fe , Rb - Fe ,Sb – Fe , Ba- Fe, Cr- Ti, Ti- Sc , Ti-As, Ca- Cr, Ca- Y, Ca- Zr, Sc-V , V- Cr, V- As, Y-Cd, Nb- Ba, V- Zr, Cr- Cd, Mn- Co, Mn- Nb, Co –Ni, Co – Cu, Co – Zn, Co – Ga, Co- Rb, Ni- Ga, Ni- Nb, Ni- Cd, Cu- Co, Cu- Nb, Zn- Sr, Zn- pb, Ga- Sr, Ga- Ba, Ga- pb, Rb- Sr, Rb- pb.

**Exemple:** exemple de courbe de coefficient de corrélation entres **Mn-Cu** :

**fig n° 25 a : Mn-Cu=1**



### Bassin versant Point sur 45cm

une corrélation total entre : Cr- Ba, Mn- Y, Co – Zn, Co – Sr, Ni -Ba, Cu- Ga, Zn- Rb, Zn- Sr, Zn- Cd,Sr- Rb , Fig n°26

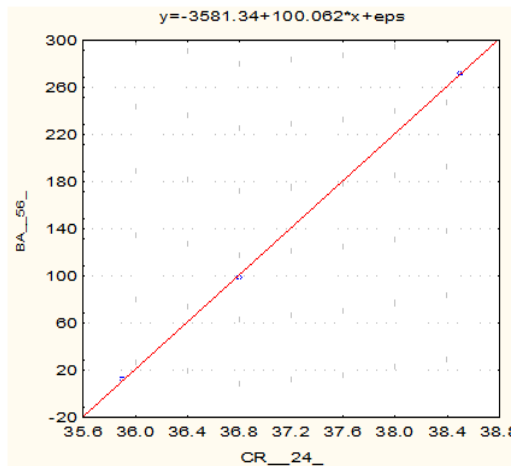
une correlation >0.9 entre : K- Co, K- Zn, K- As, Fe- Co, Fe- Zn, Fe- As, Sc-Zr, V-pb, Cr-Cu, Cr-Ga, Co- Rb, Co-Nb , Co-Cd, Ni - Cu, Ni - Ga, Cu-Nb, Cu- Ba, Zn-Nb, Ga- Nb, Ga- Ba, Rb – Nb, Rb – Cd, Sr- Nb, Sr- Cd, Nb- Cd .

Et une correlation <0.5...0.9> entre : K-Mn, K- Rb, K- Sr, K-Y, K- Nb , K- Cd, Fe- Mn, Fe- Rb, Fe- Sr, Fe-Y, Fe- Nb, Fe- Cd, Ca-Sc, Ca- Cr, Ca-Ni, Ca-Cu, Ca- Ga, Ca-Zr, Ca- Ba, Sc-

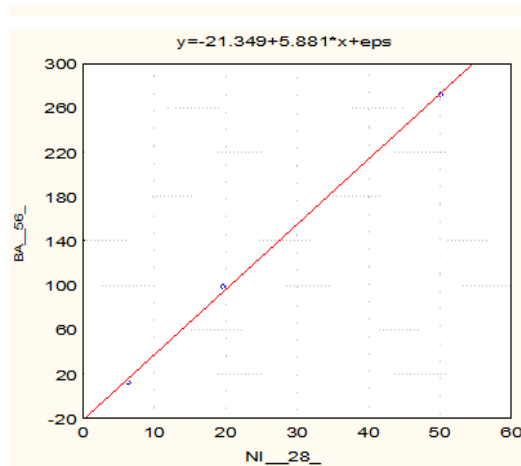
pb, V- Zr, Cr- Zn, Cr- Rb, Cr- Sr, Cr- Nb, Cr- Cd, Mn- As, Co- Cu, Co- Ga, Co-As, Ni- Zn, Ni- Rb, Ni- Sr, Ni- Nb, Ni- Cd, Cu- Zn, Cu- Rb, Cu- Sr, Cu- Cd, Zn- Ga, Zn- As, Zn- Ba, Ga- Rb, Ga- Sr, Ga- Cd, As- Rb, As- Sr, As-Y, As-Cd, Rb- Ba, Sr-Ba, Zr-pb, Nb- Ba, Cd-Ba .

**Exemple:** Exemples des courbes de coefficient de corrélation **fig n° 26 (a,b) :**

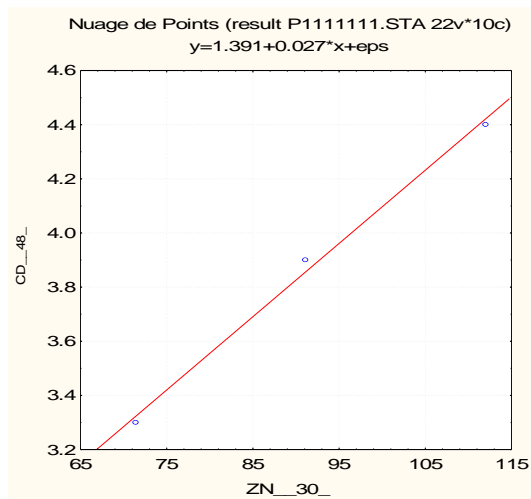
**fig n° 26 a : Ba-Cr=1**



**fig n° 26 : Ni-Ba =1**



**fig n° 26 C : Zn-Cd=1**



## Conclusion :

- les éléments potassium (K), calcium(Ca), fer(Fe), Titanium (Ti), est majoritairement présent.
- Dans l'échantillonnage de bassin versant et dans des profondeurs différentes sur 5 à 45 centimètre (cm) les éléments des métaux lourds s'accumule surtout sur la profondeur de 45 centimètre et décroissante suivant les profondeurs et les coefficients de corrélation inter-élément montre la contribution  $5 < 10 < 15 < 20 < 25 < 45$ .
- Dans l'échantillon 5 et 6 :(ECH5, ECH6) c.-à-d. sur la profondeur de 25 et 45 centimètre (cm) respectivement, les éléments des métaux lourds qui apparaissent c'est Vanadium (V), Manganèse (Mn), Zinc (Zn), Zirconium (Zr), Strontium(Sr) de concentration importante.

# CONCLUSION

Notre objectif est d'évaluer le danger environnemental que représente la distribution de ces métaux lourds dans les sols agricole, et les contribuer à une meilleure connaissance de l'état des sols en région limoneuse (argileux) par la caractérisation de la distribution des métaux lourds .

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse élémentaire, donc permet de déterminer les concentrations en éléments purs. Cependant, les éléments sont souvent présents sous la forme de composés (molécules, cristaux poly atomiques) dans le matériau initial. Il peut donc être souhaitable de présenter des pourcentages de composés plutôt que d'éléments.

La concentration en composé est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en élément et des formules chimiques. Si l'élément n'est pas présent sous la forme indiquée, alors l'expression en composé est fautive, bien que l'analyse soit juste.

D'après ces premiers résultats, on remarque que la teneur du Rb, Y, Nb, Pb, Sr, Cd, Zr, Ba, Mn, Ni, Co, Zr, Cu, Ga, As, Zn dans les sols est dans les normes indiquées dans la littérature sauf quelques élévation au niveaux de élément Mn, Ni, Sr, As sur la profondeur 25 à 45 cm .

concernant le Fe, Ca, Ti, K est de concentration important a cause de l'utilisation des engrais (zone agricole) et la nature des sols argileux qui est de composition en métaux lourds vanadium (V), Nickel (Ni), cobalt (Co), chrome (Cr), Zinc (Zn), Cuivre (Cu), plomb (Pb), Titanium (Ti), Magnésium (Mn), fer(Fe) de la zone d'étude (bassin versant et bassin de sédimentation ).

***INDEX :***

**INDEX 01 / Fig n°9 :** Le site de prélèvement (bassin versant):



**INDEX 02 / Fig. n°10:** la méthode de prélèvement :



## Les points d'échantillonnage à OUED ISSER Tlemcen

**INDEX 03 / Tableau n° 5:** Bassin versant

Code	Coordonnées GPS	Type du site	Type de sol	Observations
TOI/01/5/C Ech (1)	N 35 1.694 W 1 2.081 Alt 1406 feet	Bassin versant	marneux	P1
TOI/01/10/C Ech (2)	N 35 1.694 W 1 2.081 Alt 1406 feet	Bassin versant	marneux	P1
TOI/01/15/C Ech (3)	N 35 1.694 W 1 2.081 Alt 1406 feet	Bassin versant	marneux	P1
TOI/01/20/C Ech (4)	N 35 1.694 W 1 2.081 Alt 1406 feet	Bassin versant	marneux	P1
TOI/01/25/C Ech (5)	N 35 1.694 W 1 2.081 Alt 1406 feet	Bassin versant	marneux	P1
TOI/01/45/C Ech (6)	N 35 1.694 W 1 2.081 Alt 1406 feet	Bassin versant	marneux	P1
TOI/02/5/C Ech (7)	N 35 1.643 W 1 2.102 Alt 1412 feet	Bassin versant	marneux	P2
TOI/02/10/C	N 35 1.643	Bassin versant	marneux	P2



Ech (8)	W 1 2.102 Alt 1412 feet			
TOI/02/15/C Ech (9)	N 35 1.643 W 1 2.102 Alt 1412 feet	Bassin versant	marneux	P2
TOI/02/20/C Ech (10)	N 35 1.643 W 1 2.102 Alt 1412 feet	Bassin versant	Marneux	P2
TOI/02/25/C Ech (11)	N 35 1.643 W 1 2.102 Alt 1412 feet	Bassin versant	marneux	P2
TOI/02/45/C Ech (12)	N 35 1.643 W 1 2.102 Alt 1412 feet	Bassin versant	marneux	P2
TOI/03/5/C Ech (13)	N 35 1.593 W 1 2.120 Alt 1469 feet	Bassin versant	marneux	P3
TOI/04/5/C Ech (14)	N 35 1.538 W 1 2.146 Alt 1510 feet	Bassin versant	marneux	P4
TOI/05/5/C Ech (15)	N 35 1.497 W 1 2.175 Alt 1578 feet	Bassin versant	marneux	P5
TOI/05/5/S Ech (16)	N 35 1.497 W 1 2.175 Alt 1578 feet	Bassin versant	marneux	P5

TOI/05/5/O Ech (17)	N 35 1.497 W 1 2.175 Alt 1578 feet	Bassin versant	marneux	P5
TOI/05/5/E Ech (18)	N 35 1.497 W 1 2.175 Alt 1578 feet	Bassin versant	marneux	P5
TOI/05/5/N Ech (20)	N 35 1.497 W 1 2.175 Alt 1578 feet	Bassin versant	marneux	P5
TOI/06/5/C Ech (21)	N 35 1.476 W 1 2.217 Alt 1585 feet	Bassin versant	marneux	Point de référence Pr
TOI/06/10/C Ech (22)	N 35 1.476 W 1 2.217 Alt 1585 feet	Bassin versant	marneux	Pr
TOI/06/15/C Ech (23)	N 35 1.476 W 1 2.217 Alt 1585 feet	Bassin versant	Marneux	Pr
TOI/06/20/C Ech (24)	N 35 1.476 W 1 2.217 Alt 1585 feet	Bassin versant	marneux	Pr
TOI/06/25/C Ech (25)	N 35 1.476 W 1 2.217 Alt 1585 feet	Bassin versant	marneux	Pr

TOI/06/45/C Ech (26)	N 35 1.476 W 1 2.217 Alt 1585 feet	Bassin versant	marneux	Pr
-------------------------	--	----------------	---------	----

**INDEX /04 Tableau n° 6: Bassin de sédimentation**

TOI/E1/5/C Ech (29)	N 35 1.731 W 1 1.934 Alt 1417 feet	Bassin de sédimentation (60X25)	argileux	<b>P3</b> <b>Lac</b>
TOI/E2/5/C Ech (30)	N 35 1.727 W 1 1.945 Alt 1430 feet	Bassin de sédimentation (60X25)	argileux	<b>P2</b> <b>Lac</b>
TOI/E3/5/C Ech (19)	N 35 1.715 W 1 1.955 Alt 1470feet	Bassin de sédimentation (60X25)	argileux	<b>P1</b> <b>Lac</b>
TOI/RC1/5/C Ech (27)	N 35 1.768 W 1 1.845 Alt 1413feet	Retenue Colinéaire	argileux	<b>Pr1</b> <b>Lac</b>
TOI/RC2/5/C Ech(28)	N 35 1.769 W 1 1.826 Alt 1454feet	Retenue Colinéaire	argileux	<b>Pr2</b> <b>Lac</b>



**INDEX / 05 Fig n° 11 :** Les concentration de standard Argile de l'AIEA (Agence International de l'Energie Atomique) en g/kg pour les éléments Fe, Ti, Ca , K et en mg/kg pour les autres éléments .

Analyte symbol	Assigned value of the analyte, $X_A$	Target value of standard deviation, $\sigma_A$			Consensus value of the analyte, $X_C$	Consensus value of the standard deviation, $\sigma_C$	Number of results	Number of outliers
		$k = 0.5$	$k = 1.0$	$k = 1.5$				
		[g/kg]						
Al	111.0	1.55	3.09	4.64	110.9	6.03	11	2
Ca	2.07	0.053	0.105	0.158	2.18	0.157	17	0
Cl	-	-	-	-	1.31	0.131	1	0
Fe	47.9	0.76	1.52	2.28	49.9	1.64	22	2
K	19.60	0.355	0.709	1.064	19.6	0.726	17	1
Mg	8.24	0.170	0.340	0.510	8.592	0.0149	6	3
Na	4.21	0.096	0.192	0.288	4.73	0.687	6	0
Si	253.0	2.52	5.03	7.55	253.0	5.03	12	1
Ti	5.57	0.122	0.244	0.366	5.95	0.195	20	3
		[mg/kg]						
As	16.4	0.86	1.72	2.58	19.3	2.47	8	0
Ba	414	13.35	26.7	40.1	420	15.3	10	1
Br	8.52	0.494	0.988	1.48	9.14	0.078	6	3
Cd	0.081	0.00895	0.0179	0.0269	2.20	0.708	2	0
Ce	95.0	3.83	7.66	11.5	99.6	6.04	6	1
Co	10.0	0.57	1.14	1.71	12.3	1.30	7	1
Cr	90.7	3.685	7.37	11.06	79.8	6.58	13	4
Cs	-	-	-	-	10.0	1.34	1	0
Cu	21.7	1.095	2.19	3.29	21.9	2.05	16	4
Ga	26.2	1.285	2.57	3.86	25.23	0.447	10	3
Hf	-	-	-	-	21	18.1	2	0
La	45.1	2.04	4.07	6.11	54.0	2.31	6	0
Mn	193	7	14.0	21.0	230	12.6	18	2
Nb	19.3	0.990	1.98	2.97	20.4	1.21	9	0
Nd	43.1	1.96	3.91	5.87	41.70	0.135	3	1
Ni	27.2	1.325	2.65	3.98	28.2	1.34	10	2
P	448	14.3	28.6	42.9	359	26.4	1	0
Pb	29.6	1.425	2.85	4.28	42.2	3.69	15	1
Pd	-	-	-	-	16.9	2.20	1	0
Pr	-	-	-	-	7.90	0.800	1	0
Rb	137	5.25	10.5	15.8	138.7	5.89	17	0
S	613	18.7	37.4	56.1	1504	330	4	0
Sc	15.8	0.835	1.67	2.51	16.75	0.396	4	1
Sm	-	-	-	-	7	-	1	0
Sn	4.09	0.265	0.530	0.795	6.2	1.34	1	0

Table 3 continued...

Analyte symbol	Assigned value of the analyte, $X_A$	Target value of standard deviation, $\sigma_A$			Consensus value of the analyte, $X_C$	Consensus value of the standard deviation, $\sigma_C$	Number of results	
		$k = 0.5$	$k = 1.0$	$k = 1.5$			Number of results	Number of outliers
Sr	109.0	4.305	8.61	12.92	102.6	4.74	18	2
Th	15.7	0.83	1.66	2.49	18.7	2.18	4	0
U	2.86	0.196	0.391	0.587	4.25	0.631	2	0
V	140	5.35	10.7	16.1	167	29.8	9	0
Y	27.9	1.355	2.71	4.07	27.1	1.32	11	2
Zn	161	6	12.0	18.0	166.2	5.65	20	4
Zr	177	6.5	13.0	19.5	176.7	9.04	14	1

INDEX N° Les concentrations des métaux lourd dans la zone de sidi Ahmed chrif avec calcule d'erreurs en g/kg

OINDEX6/ tableau 7 :Les concentrations des éléments des métaux lourd au point P1 en ppm.

Eelment	K (19)	Fe (26)	Ti (22)	Ca (20)	Sc (21)	V (23)	Cr (24)	Mn (25)	Co (27)	Ni (28)	Cu (29)	Zn (30)	Ga (31)	As (33)	Rb (37)	Sr (38)	Y (39)	Zr (40)	Nb (41)	Cd (48)	Ba (56)	Pb (82)
ECH1	14500.000	22400.000	3000.000	71800.000	9.300	136.600	17.900	250.800	4.800	27.400	19.500	97.300	21.000	28.200	52.700	161.400	10.100	201.000	7.400	0.860	86.500	21.500
ECH2	12900.000	22700.000	2500.000	77600.000	24.000	273.300	47.500	227.900	4.400	38.400	19.500	107.100	20.300	4.500	52.600	164.900	11.300	209.400	12.700	0.600	74.000	24.800
ECH3	13000.000	23000.000	2900.000	75400.000	18.600	91.000	30.500	193.600	6.000	25.100	17.500	117.000	33.600	26.700	55.000	172.600	10.800	200.400	12.000	4.700	173.000	24.800
ECH4	10400.000	22800.000	1900.000	76300.000	7.400	106.300	43.000	207.000	4.700	40.000	20.000	103.000	38.500	32.700	46.000	162.000	11.200	192.700	10.250	7.400	98.800	13.600
ECH5	13600.000	22800.000	3900.000	60500.000	37.200	485.800	56.500	207.000	4.800	18.000	11.500	59.100	14.000	31.200	50.900	141.600	14.400	221.600	9.600	5.200	160.600	16.500
ECH6	15600.000	22800.000	2700.000	62800.000	42.800	318.800	36.800	223.800	4.800	19.600	19.900	71.400	18.200	4.400	52.200	139.200	12.500	232.000	13.500	3.300	98.800	38.400

INDEX7/ tableau 8 :Les concentrations des éléments des métaux lourd au point P2 en ppm.

Eelment	K (19)	Fe (26)	Ti (22)	Ca (20)	Sc (21)	V (23)	Cr (24)	Mn (25)	Co (27)	Ni (28)	Cu (29)	Zn (30)	Ga (31)	As (33)	Rb (37)	Sr (38)	Y (39)	Zr (40)	Nb (41)	Cd (48)	Ba (56)	Pb (82)
ECH7	18500.000	27500.000	3200.000	60200.000	42.800	288.500	29.600	226.900	4.800	20.400	16.300	112.000	10.500	19.300	65.500	185.500	14.900	185.000	17.400	11.800	160.600	14.800
ECH8	13300.000	27400.000	2700.000	52500.000	48.400	258.000	40.300	217.500	3.700	12.500	15.900	109.600	18.200	93.500	63.000	187.600	13.300	170.800	13.500	3.600	37.100	32.800
ECH9	1700.000	28500.000	2200.000	5600.000	22.000	182.000	60.000	270.600	5.100	20.400	12.700	120.600	4.900	4.500	70.300	188.000	10.600	182.200	11.900	0.600	308.800	24.200
ECH10	14500.000	29200.000	2700.000	62200.000	14.900	349.200	40.300	215.400	4.800	29.000	21.500	103.400	39.200	7.400	67.900	182.000	12.000	185.200	17.400	0.600	98.800	25.700
ECH11	20000.000	28500.000	2900.000	57300.000	35.400	121.400	34.000	241.400	5.600	22.700	13.100	76.300	28.000	29.700	66.600	183.000	13.200	173.600	13.500	1.600	444.700	23.600
ECH12	17900.000	28400.000	2700.000	62500.000	22.300	212.500	38.500	227.900	6.500	50.100	27.000	112.000	35.700	29.700	70.200	192.400	12.600	182.800	17.500	4.400	271.800	12.700

INDEX8/ tableau 9 :concentrations des éléments des métaux lourd au point P5 en ppm.

Eelment	K (19)	Fe (26)	Ti (22)	Ca (20)	Sc (21)	V (23)	Cr (24)	Mn (25)	Co (27)	Ni (28)	Cu (29)	Zn (30)	Ga (31)	As (33)	Rb (37)	Sr (38)	Y (39)	Zr (40)	Nb (41)	Cd (48)	Ba (56)	Pb (82)
ECH15	23300.000	24800.000	2800.000	72200.000	14.900	197.400	24.200	216.500	3.900	32.900	11.500	94.800	19.600	10.400	63.600	93.700	13.700	202.600	15.300	0.300	135.900	23.000
ECH16	19300.000	24600.000	3400.000	72300.000	50.200	242.900	26.900	221.700	6.800	18.000	23.500	109.600	18.900	4.400	63.500	101.000	16.200	199.000	10.200	1.400	12.300	23.900
ECH17	21600.000	24900.000	2500.000	69900.000	5.600	288.500	30.500	202.900	3.400	34.500	27.500	87.400	28.000	11.900	56.500	92.700	10.700	201.300	15.500	4.900	61.800	27.400
ECH18	1700.000	23200.000	2800.000	70000.000	33.500	136.600	61.900	256.000	4.800	43.900	13.500	77.600	9.000	31.200	49.700	90.000	12.200	200.200	9.400	3.300	210.000	20.400
ECH20	16400.000	24900.000	3000.000	67000.000	5.600	197.400	36.800	234.200	3.600	11.700	15.100	89.900	14.700	47,50	88.900	12.300	190.600	12.700	17.400	0.500	98.800	25.700

INDEX N° Les concentrations des métaux lourd dans la zone de sidi Ahmed chrif avec calcule d'erreurs en g/kg



<i>Element</i>	<i>ECH1</i>			<i>ECH2</i>			<i>ECH3</i>			<i>ECH4</i>			<i>ECH5</i>			<i>ECH6</i>			<i>ECH7</i>			<i>ECH8</i>			<i>ECH9</i>			<i>ECH10</i>		
<i>K (19)</i>	14.547	±	0.850	12.863	±	0.714	13.322	±	0.872	10.413	±	0.669	13.628	±	0.833	15.619	±	0.866	18.528	±	1.195	13.322	±	0.802	16.997	±	0.940	14.547	±	0.795
<i>Fe (26)</i>	22.389	±	0.745	22.741	±	0.760	23.127	±	0.768	22.817	±	0.758	22.848	±	0.762	22.768	±	0.757	27.518	±	0.919	27.363	±	0.910	28.491	±	0.948	29.225	±	0.973
<i>Ti (22)</i>	2.987	±	0.137	2.870	±	0.159	2.497	±	0.142	1.890	±	0.089	3.873	±	0.174	2.707	±	0.138	3.220	±	0.149	2.683	±	0.138	2.193	±	0.119	2.730	±	0.140
<i>Ca (20)</i>	71.784	±	6.045	77.650	±	6.512	75.366	±	6.346	76.300	±	6.377	60.469	±	5.119	62.753	±	5.311	60.210	±	5.098	52.528	±	4.480	56.161	±	4.723	62.234	±	5.244
<b>mg/kg</b>																														
<i>Sc (21)</i>	9.306	±	0.876	24.194	±	2.950	18.611	±	1.506	7.444	±	0.898	37.222	±	3.663	42.806	±	2.111	42.806	±	2.650	48.389	±	3.461	22.333	±	1.625	14.889	±	2.410
<i>V (23)</i>	136.636	±	60.680	273.273	±	99.802	91.091	±	49.461	106.273	±	39.487	485.818	±	166.630	318.818	±	107.529	288.4	±	109.868		±	123.896	182.182	±	68.255	349.182	±	133.733
<i>Cr (24)</i>	17.933	±	3.352	47.521	±	7.436	30.485	±	3.851	43.038	±	5.811	56.488	±	7.843	36.762	±	5.064	29.589	±	5.133	40.348	±	5.801	60.074	±	8.141	40.348	±	6.428
<i>Mn (25)</i>	250.814	±	15.836	227.919	±	15.326	193.575	±	13.540	207.104	±	13.494	207.104	±	14.181	223.75	±	14.075	226.87	±	14.430	217.511	±	13.614	270.588	±	17.844	215.430	±	13.883
<i>Co (27)</i>	4.783	±	0.654	4.442	±	0.691	5.979	±	0.870	4.726	±	0.725	4.840	±	0.694	4.783	±	0.673	4.783	±	0.754	3.701	±	0.653	5.068	±	0.793	4.783	±	0.858
<i>Ni (28)</i>	27.417	±	4.699	38.383	±	3.956	25.067	±	2.477	39.950	±	3.560	18.017	±	1.960	19.583	±	1.940	20.367	±	2.035	12.533	±	2.276	20.367	±	1.816	28.983	±	2.290
<i>Cu (29)</i>	19.511	±	2.131	19.511	±	2.258	17.520	±	2.086	19.909	±	2.391	11.547	±	1.454	19.909	±	2.391	16.325	±	2.638	15.927	±	2.712	12.742	±	2.936	21.502	±	2.641
<i>Zn (30)</i>	97.258	±	4.724	107.107	±	5.970	116.956	±	6.107	103.413	±	5.427	59.093	±	3.300	71.404	±	4.164	112.031	±	8.100	109.56	±	5.453	120.649	±	5.874	103.413	±	6.474
<i>Ga (31)</i>	21.025	±	2.325	20.324	±	1.232	33.640	±	1.939	38.546	±	2.619	14.017	±	1.156	18.222	±	1.464	10.513	±	1.324	18.222	±	1.513	4.906	±	0.574	39.247	±	2.682
<i>As (33)</i>	28.208	±	2.534	4.454	±	3.036	26.723	±	2.719	32.662	±	0.205	31.177	±	0.189	4.454	±	2.680	19.300	±	2.247	93.531	±	5.821	4.454	±	0.898	7.423	±	1.745
<i>Rb (37)</i>	52.739	±	2.443	52.590	±	2.503	55.122	±	2.588	46.035	±	2.156	50.951	±	2.303	52.292	±	2.334	65.551	±	3.143	63.018	±	2.808	70.318	±	3.331	67.935	±	3.118
<i>Sr (38)</i>	161.442	±	7.889	164.897	±	7.920	172.612	±	8.313	162.018	±	8.014	141.636	±	6.840	139.218	±	6.862	185.5	±	9.177	187.58	±	9.123	188.042	±	9.026	182.285	±	8.743
<i>Y (39)</i>	10.102	±	0.687	11.305	±	0.679	10.824	±	0.733	11.225	±	0.633	14.432	±	0.856	12.508	±	0.713	14.993	±	0.895	13.309	±	0.798	10.583	±	0.630	12.027	±	0.701
<i>Zr (40)</i>	201.197	±	10.434	209.392	±	10.814	200.386	±	10.422	192.731	±	10.047	221.550	±	11.512	231.998	±	11.986	185.076	±	9.560	170.756	±	8.832	182.194	±	9.426	185.166	±	9.643
<i>Nb (41)</i>	7.445	±	0.572	12.665	±	1.031	11.989	±	0.893	10.248	±	0.767	9.572	±	0.700	13.536	±	0.953	17.403	±	1.361	13.536	±	1.073	11.892	±	0.909	17.403	±	1.337
<i>Cd (48)</i>	0.825	±	0.694	0.550	±	0.612	4.675	±	3.280	7.425	±	4.534	5.225	±	3.062	3.300	±	2.009	11.825	±	6.682	3.575	±	-1.462	0.550	±	1.217	0.550	±	0.433
<i>Ba (56)</i>	86.471	±	-0.839	74.118	±	34.302	172.941	±	9.316	98.824	±	18.394	160.588	±	4.135	98.824	±	20.270	160.588	±	1.300	37.059	±	12.187	308.824	±	40.127	98.824	±	25.065
<i>Pb (82)</i>	21.543	±	2.500	24.789	±	3.038	24.789	±	2.849	13.575	±	1.607	16.526	±	1.809	38.364	±	4.400	14.755	±	2.135	32.757	±	3.766	24.199	±	2.729	25.674	±	2.849

**NDEX N°** Les concentrations des métaux lourd dans la zone de sidi Ahmed chrif avec calcule d'erreurs en **g/kg**

<i>Eelment</i>	<i>ECH11</i>			<i>ECH12</i>			<i>ECH13</i>			<i>ECH14</i>			<i>ECH15</i>			<i>ECH16</i>			<i>ECH17</i>			<i>ECH18</i>			<i>ECH19</i>			<i>ECH20</i>		
<i>K (19)</i>	20.059	±	1.301	17.916	±	1.066	16.538	±	0.872	14.547	±	0.747	23.275	±	1.230	19.294	±	1.232	21.591	±	1.180	16.997	±	1.349	19.294	±	11.184	16.384	±	0.832
<i>Fe (26)</i>	28.460	±	0.947	28.370	±	0.945	26.487	±	0.768	23.741	±	0.794	24.834	±	0.828	24.631	±	0.820	24.893	±	0.828	23.168	±	0.776	34.337	±	1.140	24.941	±	0.828
<i>Ti (22)</i>	2.893	±	0.136	2.707	±	0.131	1.843	±	0.142	2.940	±	0.156	2.777	±	0.120	3.360	±	0.154	2.543	±	0.110	2.777	±	0.128	3.057	±	0.164	2.963	±	0.181
<i>Ca (20)</i>	57.355	±	4.859	62.493	±	5.286	71.680	±	6.346	84.864	±	7.141	72.200	±	6.052	72.355	±	6.155	69.864	±	5.881	69.968	±	5.951	46.091	±	3.950	67.009	±	5.650
<b>mg/kg</b>																														
<i>Sc (21)</i>	35.361	±	0.384	22.333	±	328.641	63.278	±	1.506	27.917	±	14.049	14.889	±	7.808	50.250	±	4.340	5.583	±	1.087	33.500	±	2.967	22.333	±	1.625	5.583	±	0.027
<i>V (23)</i>	121.455	±	55.473	212.545	±	84.439	75.909	±	49.461	227.727	±	67.481	197.364	±	83.938	242.909	±	108.669	288.455	±	132.488	136.636	±	61.743	212.545	±	97.040	197.364	±	41.884
<i>Cr (24)</i>	34.072	±	4.444	38.555	±	5.872	36.762	±	3.851	47.521	±	7.238	24.209	±	4.027	26.899	±	4.163	30.485	±	4.631	61.867	±	7.953	53.798	±	7.609	36.762	±	5.521
<i>Mn (25)</i>	241.448	±	17.736	227.919	±	14.878	232.081	±	13.540	175.882	±	12.147	216.471	±	14.290	221.674	±	14.480	202.941	±	13.461	256.018	±	15.922	249.774	±	16.335	234.163	±	15.079
<i>Fe (26)</i>	28.460	±	0.947	28.370	±	0.945	26.487	±	0.768	23.741	±	0.794	24.834	±	0.828	24.631	±	0.820	24.893	±	0.828	23.168	±	0.776	34.337	±	1.140	24.941	±	0.828
<i>Co (27)</i>	5.638	±	0.853	6.549	±	0.098	6.492	±	0.870	6.378	±	0.859	3.929	±	0.654	6.776	±	1.019	3.417	±	0.582	4.783	±	0.725	6.719	±	0.982	3.588	±	0.510
<i>Ni (28)</i>	22.717	±	3.035	50.133	±	5.227	25.850	±	2.477	38.383	±	3.869	32.900	±	4.390	18.017	±	2.531	34.467	±	4.002	43.867	±	3.921	32.117	±	2.680	11.750	±	2.455
<i>Cu (29)</i>	13.140	±	1.632	27.076	±	3.204	10.751	±	2.086	14.335	±	1.940	11.547	±	2.095	23.493	±	2.686	27.475	±	3.381	13.538	±	1.861	18.316	±	2.432	15.131	±	2.179
<i>Zn (30)</i>	76.329	±	3.993	112.031	±	7.251	76.329	±	6.107	82.484	±	4.179	94.796	±	5.782	109.569	±	7.164	87.409	±	5.165	77.560	±	4.831	96.027	±	4.859	89.871	±	5.535
<i>Ga (31)</i>	28.033	±	1.785	35.743	±	1.960	5.607	±	1.939	20.324	±	3.188	19.623	±	1.351	18.923	±	2.543	28.033	±	1.764	9.111	±	1.240	23.828	±	1.989	14.718	±	2.010
<i>As (33)</i>	29.692	±	-1.963	29.692	±	1.096	2.969	±	2.719	32.662	±	-2.364	10.392	±	1.048	4.454	±	1.462	11.877	±	1.721	31.177	±	0.441	17.815	±	4.055	47,53	±	-3.404
<i>Rb (37)</i>	66.594	±	3.104	70.169	±	3.141	61.529	±	2.588	53.782	±	2.478	63.614	±	2.932	63.465	±	2.909	56.463	±	2.554	49.759	±	2.327	81.492	±	3.760	88.897	±	3.055
<i>Sr (38)</i>	182.976	±	8.782	192.418	±	9.301	200.479	±	8.313	161.903	±	7.822	93.733	±	4.551	100.988	±	4.945	92.697	±	4.546	90.048	±	4.432	233.182	±	11.179	12.347	±	4.343
<i>Y (39)</i>	13.229	±	0.773	12.588	±	0.866	12.107	±	0.733	11.546	±	0.728	13.710	±	0.783	16.196	±	0.971	10.744	±	0.643	12.187	±	0.768	19.243	±	1.051	190.569	±	0.856
<i>Zr (40)</i>	173.638	±	8.999	182.824	±	9.488	174.719	±	10.422	185.166	±	9.573	202.638	±	10.548	199.035	±	10.316	201.287	±	10.501	200.206	±	10.361	128.878	±	6.711	12.665	±	9.870
<i>Nb (41)</i>	13.536	±	1.022	17.500	±	1.308	15.373	±	0.893	11.795	±	0.862	15.276	±	1.051	10.248	±	0.792	15.469	±	1.261	9.378	±	0.704	19.240	±	1.398	17.403	±	0.912
<i>Cd (48)</i>	1.650	±	0.006	4.400	±	1.961	1.925	±	3.280	2.475	±	0.732	0.275	±	0.453	1.375	±	0.190	4.950	±	2.133	3.300	±	1.517	1.925	±	1.613	0.550	±	1.576
<i>Ba (56)</i>	444.706	±	47.569	271.765	±	30.079	148.235	±	9.316	259.412	±	49.088	135.882	±	15.472	12.353	±	21.480	61.765	±	14.276	210.000	±	28.032	247.059	±	30.792	98.824	±	14.287
<i>Pb (82)</i>	23.608	±	2.549	12.690	±	1.790	22.428	±	2.849	23.018	±	2.529	23.018	±	2.440	23.903	±	2.699	27.445	±	3.128	20.362	±	2.140	29.806	±	3.661	25.674	±	3.386

Element	ECH21			ECH22			ECH23			ECH24			ECH25			ECH26			ECH27			ECH28			ECH29			ECH30		
K (19)	15.159	±	0.821	18.834	±	1.472	14.853	±	0.776	14.241	±	0.791	17.916	±	1.080	17.916	±	1.339	18.069	±		16.844	±	9.841	17.916	±	0.913	18.681	±	11.614
Fe (26)	28.111	±	0.937	27.183	±	0.906	28.001	±	0.933	28.663	±	0.951	28.932	±	0.962	28.391	±	0.943	32.188	±	1.075	32.271	±	1.073	35.472	±	1.185	34.765	±	1.160
Ti (22)	2.450	±	0.119	3.290	±	0.148	3.173	±	0.167	3.220	±	0.163	2.753	±	0.190	2.660	±	0.127	3.803	±	0.179	3.593	±	0.153	4.223	±	0.254	4.247	±	0.251
Ca (20)	59.068	±	4.996	61.819	±	5.233	56.888	±	4.817	59.639	±	5.009	60.936	±	5.158	59.846	±	5.032	56.628	±	4.816	57.407	±	9.514	48.220	±	4.055	45.157	±	3.847
<b>mg/kg / ( Ce ± Δ Ce).</b>																														
Sc (21)	24.194	±	0.549	7.444	±	2.638	27.917	±	-4.539	14.889	±	0.047	18.611	±	0.073	11.167	±	-6.759	13.028	±	-0.794	31.639	±	2.275	9.306	±	-0.410	13.028	±	-0.236
Ti (22)	2.450	±	0.119	3.290	±	0.148	3.173	±	0.167	3.220	±	0.163	2.753	±	0.190	2.660	±	0.127	3.803	±	0.179	3.593	±	0.153	4.223	±	0.254	4.247	±	0.251
V (23)	212.545	±	90.360	60.727	±	3.918	212.000	±	80.795	136.636	±	71.915	15.182	±	36.482	303.63	±	114.012	258.091	±	99.909	15.182	±	15.531	334.000	±	141.885	136.636	±	49.446
Cr (24)	33.175	±	6.685	53.798	±	6.784	28.692	±	5.616	62.764	±	8.070	47.521	±	6.423	35.865	±	5.593	75.317	±	10.963	48.418	±	8.512	48.418	±	7.077	49.315	±	7.714
Mn (25)	207.104	±	13.453	252.896	±	16.774	193.575	±	12.434	226.878	±	14.878	217.511	±	14.540	275.792	±	18.013	244.57	±	67.869	239.367	±	15.144	228.959	±	15.285	216.471	±	13.530
Fe (26)	28.111	±	0.937	27.183	±	0.906	28.001	±	0.933	28.663	±	0.951	28.932	±	0.962	28.391	±	0.943	32.188	±	1.075	32.271	±	1.073	35.472	±	1.185	34.765	±	1.160
Co (27)	4.271	±	0.780	5.694	±	0.954	5.011	±	0.698	5.694	±	0.876	5.410	±	0.839	6.036	±	0.821	5.922	±	1.014	6.890	±	1.123	8.086	±	1.189	6.036	±	0.922
Ni (28)	26.633	±	2.519	42.300	±	3.682	21.150	±	2.883	25.850	±	2.572	34.467	±	3.117	6.267	±	1.134	36.033	±	3.731	47.783	±	4.423	32.900	±	3.356	12.533	±	1.885
Cu (29)	20.705	±	2.897	17.520	±	2.313	20.707	±	2.590	23.493	±	3.196	11.945	±	1.961	18.715	±	2.282	16.325	±	2.252	21.900	±	2.564	28.271	±	3.206	19.113	±	2.388
Zn (30)	136.653	±	7.207	125.573	±	6.294	78.791	±	3.784	67.711	±	4.090	88.640	±	5.239	91.102	±	4.501	118.187	±	5.984	107.107	±	5.108	116.956	±	5.048	92.333	±	5.979
Ga (31)	18.923	±	0.945	16.119	±	1.197	33.640	±	1.939	13.316	±	1.071	32.939	±	2.178	14.718	±	1.786	14.718	±	2.515	13.316	±	1.772	28.033	±	1.624	24.529	±	1.947
As (33)	68.292	±	4.386	8.908	±	4.262	17.815	±	1.353	57.900	±	6.174	17.815	±	0.859	44.538	±	3.671	19.300	±	1.850	2.969	±	1.470	35.631	±	2.141	16.331	±	2.337
Rb (37)	66.892	±	3.048	66.296	±	2.973	70.318	±	3.270	67.786	±	3.031	75.086	±	3.406	59.592	±	2.782	72.404	±	3.334	71.361	±	3.144	84.024	±	3.846	82.237	±	3.727
Sr (38)	158.448	±	7.682	146.012	±	7.263	148.661	±	7.140	152.345	±	7.360	165.127	±	7.940	163.055	±	7.963	268.303	±	12.873	281.43	±	13.536	254.485	±	12.250	238.133	±	11.516
Y (39)	17.799	±	1.003	12.508	±	0.725	15.154	±	0.905	18.120	±	1.129	14.191	±	0.859	14.993	±	0.905	17.238	±	1.006	13.069	±	0.870	13.550	±	0.789	14.512	±	0.880
Zr (40)	179.942	±	9.307	195.072	±	10.105	179.042	±	9.301	191.020	±	9.931	190.299	±	9.966	176.520	±	9.160	164.722	±	8.583	155.896	±	8.097	135.542	±	7.106	129.778	±	6.862
Nb (41)	16.919	±	1.193	15.663	±	1.150	12.375	±	0.966	15.469	±	1.173	13.439	±	0.977	14.696	±	1.106	15.663	±	1.165	15.566	±	1.039	19.820	±	1.448	21.367	±	1.455
Cd (48)	1.925	±	1.429	0.550	±	0.350	1.650	±	1.515	0.825	±	0.631	9.075	±	5.733	3.850	±	2.226	1.650	±	1.342	1.650	±	1.342	6.050	±	3.426	0.275	±	0.023
Ba (56)	61.765	±	14.523	98.824	±	19.383	12.353	±	17.555	185.294	±	27.387	259.412	±	45.383	12.353	±	10.362	308.824	±	7.762	98.824	±	1.347	24.706	±	36.840	296.471	±	3.795
Pb (82)	31.281	±	3.392	27.740	±	3.490	17.706	±	1.909	24.789	±	3.165	20.952	±	2.379	26.559	±	2.916	18.297	±	2.086	20.952	±	2.356	26.855	±	2.801	18.001	±	2.304

## BIBLIOGRAPHIE:

**(BAI 1):** D. Baize(1), D. King(1), I. Salpeteur(2), L. Bideau(1), S. Cornu(1), R. Thomassone(3), A.Couturier(1), S. Salvador(1),(1) INRA, Unité de Science du sol, Olivet (2) BRGM, Orléans

(3) INA Paris, CNRZ

**(CHO 2):** J. CHOINIÈRE et M. BEAUMIER, 1997. Bruits de fond géochimiques pour différents environnements géologiques au Québec, Québec, ministère des Ressources naturelles.

**(DAR 3):** Darmendrail D., Baize D., Barbier J., Freyssinet P., Mouvet C., Salpéteur I., Wavrer P.(2000) - Fond géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale BRGM/RP-50158-FR.

**(DEN 4) :** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols : références et stratégies d'interprétation – Denis Baize, INRA éditions 1997.

**(LEB 5) :** F. Le Borgne, J.L. Joron, M. Treuil, JORON J.L. (2000). Thèse de doctorat d'Etat, Université Paris VII, 1er juillet 2000.

**(JOR 6):** JORON J.L., TREUIL M., RAIMBAULT L. (1997). J.

Radioanal. Nucl. Chem., 216, 2, 229-235. J.L. Joron en collaboration avec L. Raimbault, B. Maurel, Ecole des Mines, Paris.

**(CHU 7):** Chu W. K., Mayer J. W and Nicolet M.A, 1978. Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York

**(LIV 8):** Livingstone M.S., Bethe H.A. (1973) Rev. Mod. Phy. 9, 245

**(XSQ 9) :** X-Ray Emission Spectrography in Geology by Isidore Adler Elsevier Publishing Company Amsterdam, London, New York 1966

**(SPE 10):** Spectrochemical analysis by X-Ray Fluorescence by Rudolf O. Müller Adam Hidger LTD London 1972

**(BAS 11):** Quantitative X-Ray spectrometry by Ron Jenkins ,R. W. Goud , Dale Gedck Marcel Dekker Inc New York, Basel 1981

**(GAR 12 ):** Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis by R. Tertian, F. Claisse Heyden London, Philadelphie, Rheine 1982

**(BOM 19) :** Bombelka E., Koenig W. and Richter F.W. (1987) Nucl. Instr. Meth. B22, 21

**(ESP 20) :** Van Espen P., Nullens H. and Adams F. (1977) Nucl. Instr. Meth. 145, 579

**(FLO21):** Floréal DANIEL Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques (CRCDG)

**(BEN 22):** Benamar M.A., Tchantchane A., Benouali N., Azbouche A. and Tobbeche S. (1990) Contribution to European Conference on Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF), Antwerp-Belgium.

**(FRA23):** « l'analyse par activation neutronique » François Widemann Directeur de Recherche au CNRS Laboratoire de Recherche des Musées de France, Paris

**(THO24):** analyse chimique par la méthode PIXE « Thomas Calligaro Ingénieur de recherche Laboratoire de recherche des musées de France »

**(COM25) :** "Technique et application nucléaire au service du développement socio-économique, COMENA-CRNA"

**( DAF26) :** Dafi karima : « application des techniques nucléaires de microanalyse à l'étude de pollution du milieu marin au port d'Alger », USTHB 2005

**(wik 27) :** xrf wikipédia

**(CHE27)**: Mr. Chebbani Rachid ,(1995-1996) ,Etude à différentes échelle des risque d'érosion dans le bassin versant de l'Isser(Tlemcen)

**(IDI26)** : IDIR Z (1983) optimisation des paramètres temps en analyse par activation neutronique thèse de magister, algerie :85p

**(MAE27)** : W. Maenhaut, *Nucl. Inst. Meth.* **B35** (1988) 388

**(MAL28)** : K.G. Malmqvist, *Nucl. Inst. Meth.* **B49** (1990) 183

**(CAH29)** : T.A. Cahill, *Nucl. Inst. Meth.* **B49** (1990) 34

**(BOU30)** : Mme boughalem née kasmi mostafia these magister en foresterie

Option : gestion durable des zones des montagnes et développement duale. Impact des modes de gestions des terres de l'eau et des sols sur les versants marneux de l'Isser Tlemcen soutenue 2007.

**(IBR31)** :Mr Ibrahim Labo aboubacar ,influence des états de surface sur le ruissellement et l'érosion a travers le bassin versant de Isser (Tlemcen).

**(JUS32)** : Juste C. (1995) Les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration ; ADEME ; Angers

**(INT33)** : Inter-environnement – BXL (1992) ; pollution par les métaux lourds ; cahiers de l'environnement n°9

**(ACA34)** : Académie des sciences ( 1998) ; contamination des sols par les éléments traces ; rapport n°42 ; Tecdoc ;Paris

**(ALL35)** : ALLOWAY, 1990. *Alloway*, B.J. (1990) Heavy metals in soils. John Wiley and Sons.

**(PHD34)** : Ph. Duchaufour, « introduction à la science du sol : végétation, environnement », 6<sup>ième</sup> édition, abrégé de pédologie, Dunod, Paris, 1999.

**(VPA35)** : V.Pailler, « Etude des teneurs " naturelles" et éléments-traces métalliques dans les sols agricoles du grand Nord-Est de la France (Cd-Cr-Cu-Ag-Ni-Pb-Se-Zn) ». Rapport de stage Univ. Poitiers, ADEME ,1992.

**(MCG36)** : M.C.Gabet, « pollution des eau de lavage des tunnels routiers », revus Générale des routes et autoroutes, 687, pp57-64, 1991

**(MDW37)** : M.D.Webber, R.I.Pietz, T.C.Granato, M.L.Svoboda, « Plant uptake of PCBs and other organic contaminants from sludge –treated coal refuse », journal Environmental of quality, 23, 120-130, 1994

**(van38)**: van Grieken R. and Markowicz A. (1993), Handbook of X-ray Spectrometry. \*Marcel Dekker, New York

**(LCA 40)** : les cahiers des clubs crin « spéciation des métaux dans le sol » , CRIN , environnement, 1999

**(INT 41)** : Inter-environnement – BXL (1992) ; pollution par les métaux lourds ; cahiers de l'environnement n°9

**(ACA 42)** : Académie des sciences ( 1998) ; contamination des sols par les éléments traces ; rapport n°42 ; Tecdoc ; Paris

**(OMS43)** : OMS (1980) Les micropolluants dans les sédiments fluviaux ; rapport et étude EURO G1

**(EBA44)** : E.Barrios, R.Carvet et B.cure, "Simplification du travail du sol et pollution par les pesticides" perspectives agricoles , 162, pp31-39, 1991.

**(TCA47)** : T.Calligaro,J-C.Dran ,J .Salamon, J-P.Poirot.PIXE/PIGE Characterisation of ameralds using an .externalmicrobeam .nucl,Instr .and.meth.B161-163(2000) 769-774.

**(GAM48)** : G.Amsel ,Ch-Heitz, M.Menu.MeV ion beam. Techniques : an outline.Nucl.Instr.and Meth, B14 (1986)30-37.

**(RUT49)**: Rutherford. Backscattering Spectrometry. W.K.Chu,J.W.Mayer, M.A.Nicolet,Academic press New.Yourk 1978.

**(OUL 50)** : carte Géologie de la région : Localisation des points d'échantillonnage au niveau du micro bassin versant de Sidi Ahmed Chérif (B.V Isser – Tlemcen) (Carte d'Etat major Ouled Mimoun feuille n° 271) INRF 2008.



## **LISTE DES FIGURES :**

Figure n° 1 : le tableau périodique.

Figure n° 2 : Log (Sensitivité) = numéro atomique.

Figure n° 3: spectre de fluorescence x d'un échantillon de sol de bassin versant prélevé sur une profondeur de 5cm (échantillon Ech 1/ P1).

Figure n° 4: spectre de fluorescence x de standard AIEA (argile).

Figure n° 5: spectre de fluorescence x d'échantillon blanc.

Figure n° 6 : La carte géographique de la région d'échantillonnage de sous bassin versant de Sidi Ahmed Chérif.

Figure n° 7 : carte Géologie de la région : Localisation des points d'échantillonnage au niveau du micro bassin versant de Sidi Ahmed Chérif (B.V Isser – Tlemcen) (Carte d'Etat major Ouled Mimoun feuille n° 271) INRF 2008.

Figure n° 8: Spectre de diffractomètre de sol de la région d'étude.

Figure n°9 : Le site de prélèvement de sous bassin versant de Sidi Ahmed Chérif.

Figure n°10 : la méthode de prélèvement.

Figure n° 11 : Les concentrations de standard de l'AIEA (Argile) en g/kg pour les éléments Fe, Ti, Ca, K et en mg/kg pour les autres éléments .

Figure n° 12 : Le dispositif expérimental de L'XRF.

Figure n° 13: Le procédé expérimental de la fluorescence x .

Figure n°14: Courbe de calibration.

Figure n°15: les coefficients de corrélation entre les couples au point P1 (fig n°15a, fig n°15b, fig n°15c, fig n°15d, fig n°15 e, fig n°15f, fig n°15g ).

Figure n°16 : distribution des différentes concentrations des métaux lourds aux niveaux de P1

Figure n°17: les coefficients de corrélation entre les couples aux points P2 (fig n°17a, fig n°17b, fig n°17c, fig n°17d, fig n°17 e, fig n°17f, fig n°17g ).

Figure n°18: la distribution des concentrations des métaux lourds aux niveaux de P2

Figure n°19 : distribution des différentes concentrations des métaux lourds au niveau de Pr.

Figure n° 20 : les coefficients de corrélation entre les couples aux points d'échantillonnage au bassin de sédimentation (fig n°20a, fig n°20b).

Figure n° 21 : les coefficients de corrélation entre les couples aux points de bassin versant sur une profondeur de 5cm (fig n°21a)

## LISTE DES TABLEAUX :

Tableau1 : Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel de terres émergées en éléments traces métalliques.

Tableau 2 : les flux des ETM dans l'environnement et compare les flux naturel (altération des roches,...) et anthropogénique (lié aux activités humaines) en tonnes/an.

Tableau 3 : la norme des éléments traces métalliques dans le sol.

Tableau 4 : Décharge totale dans l'environnement

Tableau 5: Les points d'échantillonnage à OUED ISSER Tlemcen de Bassin versant.

Tableau 6: Les points d'échantillonnage à OUED ISSER Tlemcen de Bassin de sédimentation

Tableau 7 : Les concentrations des éléments des métaux lourd au point P1 en ppm.

Tableau 8 : Les concentrations des éléments des métaux lourd au point P2 en ppm.

Tableau 9 : Les concentrations des éléments des métaux lourd au point P5 en ppm.

Tableau 10 : Les concentrations des éléments des métaux lourd au Point de référence (pr) en ppm.

Tableau 11: Les concentrations des éléments des métaux lourd dans le bassin de Sédimentation au point sur 5cm.

Tableau 12: Les concentrations des éléments des métaux lourd dans le bassin versant au point sur 5cm.

Tableau 13: Les concentrations des éléments des métaux lourd dans le bassin versant au point sur 10cm.

Tableau 14: Les concentrations des éléments des métaux lourd dans le bassin versant au point sur 15cm.

Tableau 15: Les concentrations des éléments des métaux lourd dans le bassin versant au point sur 25cm.

Tableau 16: Les concentrations des éléments des métaux lourd dans le bassin versant au point sur 45cm.

Tableau 17: Les concentrations des éléments des métaux lourd dans le bassin versant au point sur 20cm.

Tableau n°18 : la matrice de corrélation au point P1.

Tableau n°19 : la matrice de corrélation au point P2.

Tableau n°20 : Les concentrations des métaux lourds dans la zone de Sidi Ahmed Chrif avec calcul des erreurs de l'échantillon 1 à 10 en  $\text{g/kg} / (C_e \pm \Delta C_e)$ .

Tableau n°21 : Les concentrations des métaux lourds dans la zone de Sidi Ahmed Chrif avec calcul des erreurs de l'échantillon 11 à 20 en  $\text{g/kg} / (C_e \pm \Delta C_e)$ .

Tableau n°22 : Les concentrations des métaux lourds dans la zone de Sidi Ahmed Chrif avec calcul des erreurs de l'échantillon 21 à 30 en  $\text{g/kg} / (C_e \pm \Delta C_e)$ .

## Résumé :

Les métaux lourds étant des substances non biodégradables en s'accumulant dans le sol altèrent les processus biologiques naturels, et peuvent entrer, par l'intermédiaire des végétaux, dans la chaîne alimentaire des animaux et des hommes, et constituer une menace pour la santé.

Ainsi dans ce travail on essaye d'évaluer La connaissance des fonds géochimiques pour la détection des concentrations des métaux lourds par une méthode d'analyse élémentaire spectrométrie de fluorescence X, donc permet de déterminer les concentrations en éléments purs calculée en général par le logiciel d'analyse, d'après ces données et ces résultat qui nous ont orienté à étudier le site de sous bassin versant de sidi Ahmed chérif au Nord-Est de la wilaya de Tlemcen (une terre agricole argileux), ces sols argileux sont très mal cristallisés, les piques ne sont pas bien apparents (le spectre de diffractomètre), donc on peut conclure que ces sols sont riches en argiles gonflantes, sensible aux phénomènes gonflement-retrait et se traduisent par l'apparition de fente de retrait dans les sols de la zone, et aussi les métaux lourds s'accumule surtout sur la profondeur de 45 centimètre et croissante suivant les profondeurs et les coefficients de corrélation inter-élément montre la contribution comme suite  $5 < 10 < 15 < 20 < 25 < 45$ .

**Mots clés :** Les métaux lourds, la fluorescence x, la géochimie, sol argileux, les coefficients de corrélation.

## Summary:

Heavy metals are non biodegradable substances accumulate in the soil affect the natural biological processes, and may enter through the plants in the food chain of animals and men, and constitute a threat to health.

Thus in this work we try to assess knowledge of geochemical background for the detection of concentrations of heavy metals by a method of elemental analysis X-ray fluorescence, so to determine the concentrations of pure elements generally calculated by the software analysis, based on these data and results that have guided us to investigate the site of sub-watershed of Sidi Ahmed Sharif in the north-east of the wilaya of Tlemcen (farmland clay), these clay soils are very poorly crystallized, the spikes are not clearly visible (the spectrum of diffractometer), so we can conclude that these soils are rich in clays gonflantes sensitive to swelling-shrinkage phenomena and result in the emergence of crack withdrawal in soils of the area, and also heavy metals accumulate mainly on the depth of 45 cm and creasing along the depth and the correlation coefficients shows the inter-element contributions as more  $5 < 10 < 15 < 20 < 25 < 45$ .

**Keywords:** Heavy metals, fluorescence x, geochemistry, clay soil, the correlation coefficients.

## ملخص :

المعادن الثقيلة هي المواد الغير قابلة للتحلل تتراكم في التربة تؤثر على العمليات الطبيعية البيولوجية، ويمكن أن تدخل عن طريق النباتات في السلسلة الغذائية عند الحيوانات والانسان، وتشكل خطرا على الصحة.

بالتالي نحن في هذا العمل نحاول تقييم معرفة خلفية للجيوكيميائية للكشف عن تركيزات المعادن الثقيلة بواسطة الطريقة التحليلية العنصرية بالأشعة السينية الفلورية وذلك لتحديد تراكيز العناصر المحسوبة عموما من قبل برنامج التحليل وتحديد درجة تلوث التربة بالمعادن الثقيلة، واستنادا إلى هذه البيانات والنتائج التي ادت بنا الي دراسة موقع المنجمعات للمياه الفرعية بسيدي أحمد الشريف في الشمال الشرقي من ولاية تلمسان (الأراضي الزراعية الطينية)، وهذه التربة الطينية سيئة التبلور كما يوضح طيف الديفراكتوميتر، ومنه نستنتج ان هذه التربة غنية بالطين المنتفخ والحساسة لطواهر التورم، ويظهر صدع او شقوق في تربة المنطقة، وايضا المعادن الثقيلة تتراكم اساسا على عمق 45 سم و يتزايد التركيز و معاملات الارتباط بين المساهمات المشتركة بين عنصر واكثر على حسب العمق كالتالي  $5 < 10 < 15 < 20 < 25 < 45$ .

**كلمات البحث :** معاملات الارتباط،الطينية التربة، الكيمياء الجيولوجية، المعادن الثقيلة، الاشعة السينية الفلورية: