



République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abdelhamid ben Badis

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Mostaganem

Thèse de Doctorat

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique

Présentée Par

BEKKI KHALED

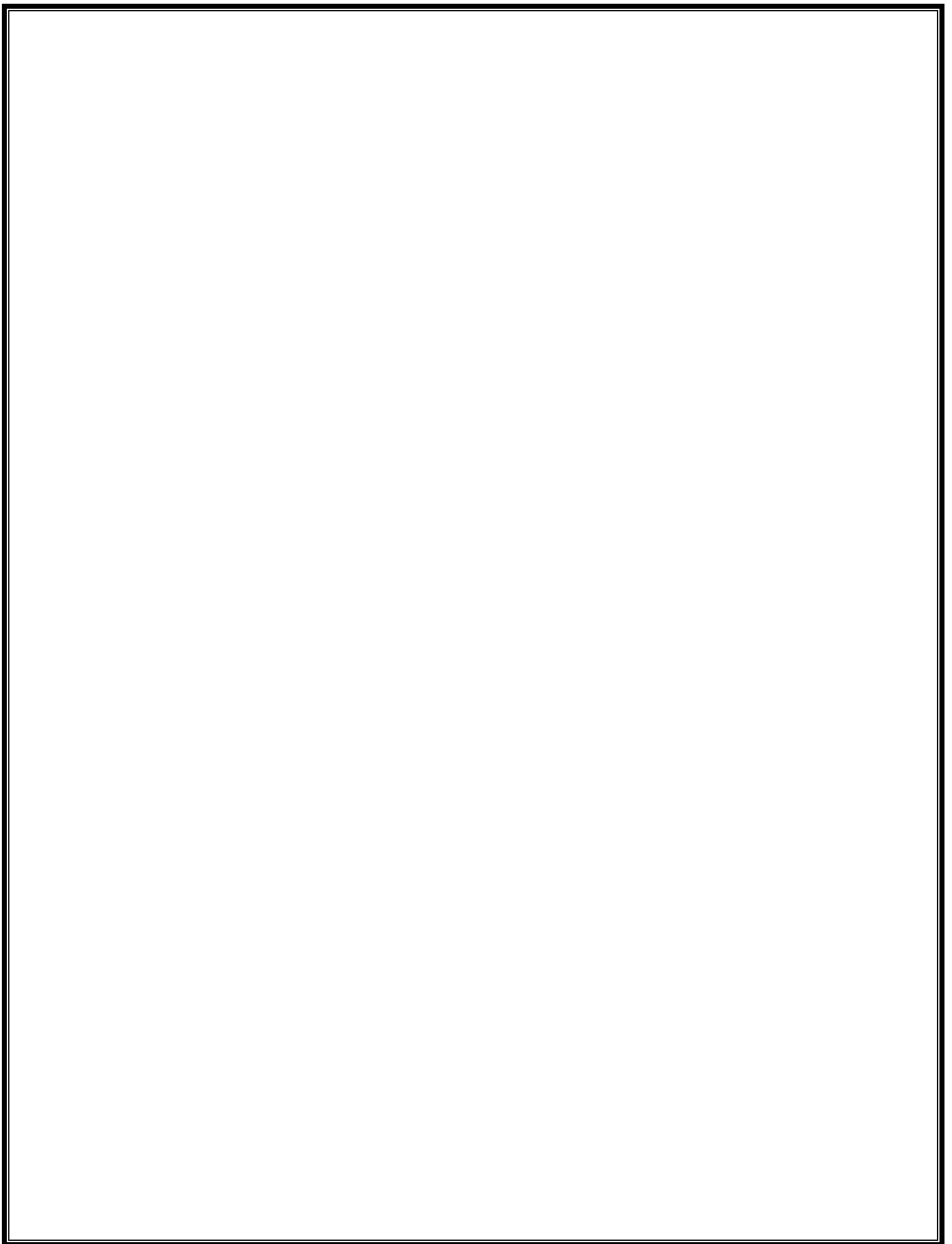
Intitulée

Analyse des éléments traces métallique dans différents sols

Soutenue le : 22/05/2025

Membres de jury :

M BELMALTI Anime	Président(e)	Professeur	Université de Mostaganem
M BELOUATEK Aissa	Examineur1	Professeur	Université de Mostaganem
M AZAIZ Mansour	Examineur1	MCA	Université de Chlef
M BOUHADDA Youcef	directeur de thèse	Professeur	Université de Mascara
Mm FERGOUG Teffaha	Co directeur de thèse	Professeur	Université de Mascara



Remerciements

Tout d'abord, je rends un grand remerciement au Dieu de m'avoir donné assez de force et de courage afin de bien mener ce travail.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur le professeur **BOUHADDA Youcef** et à ma Co-encadreur la professeure **FARGOUG Tefaha** pour leurs excellents encadrements, leurs patiences et leurs soutiens constant tout au long de la réalisation de ce travail. Leurs disponibilités et leurs encouragements ont été très utiles.*

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements au Professeur

***M. BELMALTI Anime** pour avoir accepté de présider ce jury, ainsi qu'au Professeur **M. BELOUATEK Aissa**, et docteur **AZAIZ Mansour** pour ses conseils avisés et pour avoir bien voulu examiner ce travail.*

Mes remerciements vont également à tous les ingénieurs de laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques (LCPMIB) de l'Université Mustapha Stambouli ainsi qu'à ceux du laboratoire travaux publique (L.T.P.O) unité de Tiaret pour leur soutien technique et scientifique qui a été d'une grande utilité.

Un remerciement particulier va aux membres de la Direction de l'Environnement de Tissemsilt et plus particulièrement à monsieur le directeur, pour l'accueil et la disponibilité qu'il m'a offerts, ainsi qu'aux ingénieurs responsables, pour leurs soutiens précieux lors de ce travail sur le terrain, ainsi que pour avoir mis à ma disposition toutes les facilités nécessaires pour réaliser mon travail.

*Je tiens également à remercier tous les professeurs et intervenants de de ma formation du doctorat, notamment **M Nouredine Elmasri** de l'Egypte, les Professeurs **KHATAMI Fouad** et **HAMDANI Mustafa** de l'université de Tissemsilt pour leurs conseils scientifiques utiles, ainsi que toutes les personnes qui, par leurs remarques et critiques constructives, ont enrichi ma réflexion et orienté mes recherches.*

Enfin, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à ma famille, en particulier à ma chère mère et à ma chère épouse, dont le soutien inconditionnel et la patience sans limite ont été une source d'inspiration et de motivation. Une base pour continuer à mener à bien cette recherche.

Résumé

L'exploitation minière provoque une contamination des sols au voisinages par des éléments traces métalliques (ETM) , les activités minières anciennes et actuelles de la zone de Bou-Caïd willaya de Tissemsilt (Algérie) changent les propriétés minérales des sols urbains et pré - urbains dans la zone .

L'objectif de cette étude est d'évaluer les concentrations en Zn-Pb et Ba des sols urbains et péri-urbains de la ville Bou-Caïd. Et introduire la modélisation prédictive en utilisant deux modèles d'intelligence artificielle, le modèle ANN et le modèle LGBM afin de prédire les niveaux de métaux traces en fonction de certaines propriétés du sol.

Des échantillons composites de sols ont été prélevés dans quatre parcelles différentes de profondeur 30cm ; L'analyse des échantillons de sol a été effectuée par spectrométrie de fluorescence des rayons X (EDXRF). Avant de quantifier les concentrations de ETMs nous avons testés la fiabilité de la méthodes utilisées par des standards référencés et tracé des courbes d'étalonnage pour plusieurs mélanges de métaux ; nous avons également testé l'impact de broyage, pression, homogénéité de mélange et épaisseur de pastille afin d'optimiser les résultats.

Les résultats montrent que les concentrations en Zn-Pb et Ba dans les sols examinés sont très variées. Elles varient en fonction de l'ETM et de la distance par rapport au sources d'exploitation. nous avons enregistré des concentrations des Zn -Pb et Ba supérieurs a valeur limite (AFNOR et RPRT Québec) surtout dans les parcelles P1 et P2 qui sont au voisinage des zones des activités miniers dans la région (Grand Pic ;Rockba ; Sra Abdelkader) ; Les valeurs enregistrées dans d'autres autres parcelles (P3 ; P4) ne sont pas beaucoup plus élevées par rapport aux valeur seuil et cela est dû à la distance entre la zone d'activité et ces zones mais ces valeurs peuvent augmenter avec le temps et avec la poursuite des activités minières dans la zone.

L'utilisation de techniques avancées de modélisation prédictive, notamment les réseaux neuronaux artificiels (ANN) et la Light Gradient Boosting Machine (LGBM), a montré des résultats prometteurs. Le modèle ANN a démontré de fortes capacités prédictives pour les concentrations de baryum et de zinc, tandis que le modèle LGBM a donné une précision presque parfaite pour le plomb et le zinc, soulignant le potentiel de ces modèles pour l'évaluation des risques environnementaux. Cependant, les limites de la prédiction du plomb avec le modèle ANN et la précision légèrement inférieure pour le baryum avec le modèle LGBM suggèrent des domaines nécessitant une optimisation plus poussée.

Les résultats soulignent la nécessité d'adopter une approche modulaire dans les études prédictives de contamination des sols, en tenant compte des comportements uniques de chaque métal et en ajustant les modèles pour répondre aux interactions complexes sol-contaminant.

Abstract

Mining causes contamination of neighboring soils by trace metal elements (TME), former and current mining activities in the Bou-Caïd willaya area of Tissemsilt (Algeria) change the mineral properties of urban and pre-urban soils. in the area.

The objective of this study is to evaluate the concentrations of Zn-Pb and Ba in urban and peri-urban soils in the town of Bou-Caïd. And introduce predictive modeling using two artificial intelligence models, the ANN model and the LGBM model to predict trace metal levels based on certain soil properties.

Composite soil samples were taken from four different plots of depth 30 cm; Analysis of soil samples was carried out by X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). Before quantifying the concentrations of ETMs we tested the reliability of the methods used by referenced standards and drew calibration curves for several mixtures of metals; we tested the impact of grinding, pressure, homogeneity of the mixture and thickness of the pellet in order to optimize the results. The results show that the concentrations of Zn-Pb and Ba in the soils examined are very varied. They vary depending on the ETM and the distance from the operating sources. we recorded concentrations of Zn –Pb and Ba above the limit value (AFNOR and RPRT Quebec) especially in plots P1 and P2 which are in the vicinity of mining activity areas in the region (Grand Pic; Rockba; Sra Abdelkader); The values recorded in other other plots (P3; P4) are not much higher compared to the threshold values and this is due to the distance between the activity zone and these zones but these values can increase over time and with the continuation of mining activities in the area.

The use of advanced predictive modeling techniques, including artificial neural networks (ANN) and Light Gradient Boosting Machine (LGBM), have shown promising results. The ANN model demonstrated strong predictive capabilities for barium and sodium concentrations. zinc, while the LGBM model gave almost perfect accuracy for lead and zinc, highlighting the potential of these models for environmental risk assessment. However, the limitations of lead prediction with the ANN model and the slightly lower accuracy for barium with the LGBM model suggest areas requiring further optimization.

The results highlight the need to adopt a modular approach in predictive studies of soil contamination, taking into account the unique behaviors of each metal and adjusting models to address complex soil-contaminant interactions.

ملخص

يتسبب التعدين في تلوث التربة المجاورة بالعناصر المعدنية النزرة (TME) ، كما أن أنشطة التعدين السابقة والحالية في منطقة ولاية بوقعيد في تيسمسيلت (الجزائر) تغير الخواص المعدنية للتربة الحضرية وما قبل الحضرية. في المنطقة .

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم تركيزات الزنك والرصاص والباريوم في التربة الحضرية وشبه الحضرية في مدينة بوقايد. وإدخال النمذجة التنبؤية باستخدام نموذجين للذكاء الاصطناعي، نموذج ANN ونموذج LGBM للتنبؤ بمستويات المعادن النزرة بناءً على خصائص معينة للتربة.

تم أخذ عينات مركبة من التربة من أربع قطع مختلفة بعمق 30 سم؛ تم إجراء تحليل عينات التربة بواسطة مطياف الأشعة السينية (EDXRF) قبل تحديد تراكيز المعادن النزرة ETMs ، قمنا باختبار موثوقية الطريقة المستخدمة بواسطة المعايير المرجعية وعن طريق رسم منحنيات المعايرة لعدة مخاليط من المعادن؛ كما قمنا باختبار تأثير مدة الطحن والضغط وتجانس الخليط وسمك الاقراص بهدف تحسين النتائج .

أظهرت النتائج أن تراكيز الزنك والرصاص والباريوم في الترب التي تم فحصها كانت متنوعة جداً. وهي تختلف اعتماداً باختلاف نوع المعدن والمسافة بين نقطة أخذ العينات ومصادر التعدين بالمنطقة. سجلنا مستويات لكل من الرصاص و الزنك و الباريوم أعلى من القيمة الحدية (AFNOR و RPRT Quebec) خاصة في قطعتي P1 و P2 اللتين تقعان بالقرب من مناطق أنشطة التعدين في المنطقة (Sra Abdelkader ؛Rockba ؛Grand Pic)؛ بينما فاقت القيم المسجلة في قطع الأراضي الأخرى (P3؛ P4) القيم الحدية بقليل وهذا بسبب بعد المسافة نسبياً بين منطقة النشاط وهذه القطع ولكن هذه القيم يمكن أن تزيد مع مرور الزمن و استمرار أنشطة التعدين في المنطقة.

أظهر استخدام تقنيات النمذجة التنبؤية المتقدمة، بما في ذلك الشبكات العصبية الاصطناعية (ANN) وآلة تعزيز التدرج الضوئي (LGBM) ، نتائج واعدة. أظهر نموذج ANN قدرات تنبؤية قوية لتركيزات الباريوم والصوديوم. الزنك، في حين أعطى نموذج LGBM دقة تكاد تكون مثالية للرصاص والزنك، مما يسלט الضوء على إمكانات هذه النماذج لتقييم المخاطر البيئية. ومع ذلك، فإن القيود المفروضة على التنبؤ بالرصاص مع نموذج ANN والدقة الأقل قليلاً للباريوم مع نموذج LGBM تشير إلى مجالات تتطلب مزيداً من التحسين.

تسلط النتائج الضوء على الحاجة إلى اعتماد نهج معياري في الدراسات التنبؤية لتلوث التربة، مع الأخذ في الاعتبار السلوكيات الفريدة لكل معدن وتعديل النماذج لمعالجة التفاعلات المعقدة بين ملوثات التربة.

Table des matières

Résumé.....	I
Abstract	II
ملخص.....	III
Table des matières	IV
Liste des figures	X
Liste des tableaux	XIII
Introduction générale :.....	1
Chapitre I:	3
I.1 Introduction :.....	4
I.2 Définitions de sol :	4
I.3 Les horizons du sol :	6
I.4 Les principaux horizons du sol :	7
I.4.1 L'horizon O (organique) :	7
I.4.2 Horizon A (couche Arable) :	7
I.4.3 Horizon E (Eluviation) :.....	7
I.4.4 Horizon B (Horizon d'Accumulation) :.....	7
I.4.5 Horizon C (Régolithe) :	7
I.4.6 Horizon R (roche mère):	8
I.5 Les constituants du sol :	8
I.5.1 La phase solide :	9
I.5.1.1 La partie minérale (inorganique) :	9
I.5.1.2 La partie organique (matière organique) :.....	10
I.5.2 La phase liquide du sol :	11
I.5.3 La phase gazeuse du sol :.....	12
I.6 La porosité du sol :.....	13
I.6.1 Macropores :.....	13
I.6.2 Micropores :	13
I.7 La pollution de sol :.....	14

I.7.1 Notion de pollution :.....	14
I.7.2 Les formes de pollution du sol :.....	14
I.7.3 La pollution diffuse :	14
I.7.4 La pollution ponctuelle (localisée) :.....	14
I.8 Les principaux polluants du sol :	14
I.8.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) :.....	16
I.8.2 Pesticides :.....	17
I.8.3 Matières radioactives et nanoparticules :	17
I.8.4 Microplastique :.....	18
I.8.5 Produits pharmaceutiques et produits de soins personnels (PPCPs) :.....	18
I.8.6 Composés organiques volatils (COV) et explosifs :.....	18
I.8.7 Les déchets industriels.....	19
Chapitre II:.....	20
II.1 Introduction :	21
II.2 Les éléments traces métalliques (ETM).....	21
II.2.1 Définitions :	21
II.3 Les sources des éléments traces métalliques dans le sol :.....	23
II.3.1 Source naturelle :.....	23
II.3.2 Sources anthropiques :.....	23
II.3.3 Origine industrielle.....	23
II.3.4 Les activités minières :.....	24
II.3.5 Les dépôts atmosphériques :	24
II.4 Dynamique des éléments traces métalliques dans le sol :.....	25
II.4.1 Spéciation chimique des ETM :.....	26
II.4.2 Mobilité :	27
II.4.3 Biodisponibilité :.....	27
II.5 Distribution des ETM dans les constituants des sols :	27
II.5.1 Adsorption et désorption :.....	28
II.5.1.1 L'adsorption physique :.....	28
II.5.1.2 Adsorption chimique :.....	28
II.5.1.3 Complexation :.....	28

II.6 Précipitation et dissolution	28
II.7 Interaction avec la matière organique :	29
II.8 Les facteurs influençant le comportement des éléments traces métalliques dans les sols	29
II.8.1 Le PH du sol :	30
II.8.2 Le potentiel redox (Eh).....	30
II.8.3 La capacité d'échange cationique (CEC) :	31
II.8.4 Texture du sol :	31
II.8.5 Matière organique :	32
II.9 La toxicité des éléments traces métalliques :	32
II.10 Présentation générale des ETM abordés dans cette étude :	35
II.10.1 Le zinc :	35
II.10.1.1 La toxicité du zinc	36
II.10.2 Le plomb :	36
II.10.2.1 La toxicité du plomb :	37
II.10.3 Le Baryum (Ba).....	38
II.10.3.1 La toxicité du baryum	39
II.11 Pourquoi La spectroscopie de la fluorescence des rayons X (XRF) ?	40
II.11.1 Le principe :	40
II.11.2 L'instrument XRF :	42
II.11.2.1 L'instrument XRF à dispersion de longueur d'onde (WD) :	42
II.11.2.2 L'instrument XRF à dispersion en énergie (EDS) :	43
II.12 Identification de composer (analyse qualitative) :	43
II.12.1 Détermination des concentrations (analyse quantitative) :	44
II.12.2 Comparaison des spectromètres EDXRF et WDXRF	44
II.12.3 La précision et la sensibilité	44
II.12.3.1 Bruit de fond :	45
II.12.3.2 L'effet de matrice :	45
II.12.3.3 Préparation de l'échantillon :	46
II.12.3.4 La limite inférieure de détection (LID) :	46
II.13 La quantification des concentrations :	47
II.13.1 Méthode des standards :	47

II.13.2 Méthode des paramètres fondamentaux :	47
II.13.3 Simulations Monte-Carlo :	48
Chapitre III:	49
III.1 Introduction :	50
III.2 Définition de l'apprentissage automatique :	51
III.2.1 Classification avec l'apprentissage automatique :	51
III.2.2 Régression avec l'apprentissage automatique.....	52
III.2.3 Types d'analyse de régression :	53
III.2.3.1 La régression linéaire :	53
III.2.3.2 Régression polynomiale :	54
III.2.3.3 La régression logistique	54
III.3 Réseaux de neurones artificiels (ANN):	56
III.4 LightGBM (Light Gradient Boosting Machine) :	58
III.5 Optimisation de modèle :	60
III.6 Evaluation de la performance des modèles :	60
Chapitre IV:.....	61
IV.1 L'étude préliminaire :	62
IV.1.1 Choix de la zone d'étude :	62
IV.1.2 Situation géographique :	62
IV.1.3 Relief :	63
IV.1.4 Aperçu général de la vie populaire :	64
IV.1.5 Contexte climatique :	65
IV.1.6 Structure géologique :	66
IV.1.7 Cadre litho-stratigraphique :	69
IV.1.7.1 Le Paléozoïque :	69
IV.1.7.2 Le Mésozoïque (ère secondaire) :	69
IV.1.7.3 Le Trias :	69
IV.1.7.4 Le Jurassique :	69
IV.1.7.5 Le Crétacé :	69
IV.1.7.6 Le Cénozoïque :	70
IV.1.8 Hydrologie et Hydrogéologie :	72

IV.1.9 Ressources superficielles :	72
IV.1.10 Ressources souterraines :	72
IV.2 L'exploitation des richesses minière dans la zone de Boucaïd :	73
IV.2.1 Processus d'exploitation :	74
IV.3 Matériel et méthodes	76
IV.3.1 Méthodologie de l'échantillonnage :	76
IV.3.2 Processus de travail :	78
IV.3.3 Préparation des échantillons :	78
IV.3.4 Les analyses physico-chimiques :	80
IV.3.4.1 La granulométrie :	80
IV.3.4.2 Détermination des valeurs du PH :	81
IV.3.4.3 Mesure de la conductivité électrique :	82
IV.3.4.4 Matière organique (MO) :	83
IV.3.4.5 La capacité d'échange cationique (CEC) :	84
IV.3.4.6 Azote total :	84
IV.3.5 Calcaire total (carbonates totaux) :	85
IV.3.6 Dosage des élément traces métalliques :	87
IV.3.6.1 Calibration :	88
IV.3.6.2 Préparation de pastille :	91
IV.3.6.3 Teneur en ETMs :	91
IV.3.7 Calcul de l'indice de pollution (IP) ETM dans les sols :	92
IV.3.7.1 Analyse statistique des résultats :	93
IV.4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :	93
IV.4.1 La fiabilité de la technique EDXRF	93
IV.4.1.1 Courbes d'étalonnage.....	93
IV.4.1.2 Les résultats de calibrage par les références standards :	94
IV.4.2 Caractérisation des sols :	96
IV.4.3 Les résultats de dosage de éléments trace métalliques ETMs :	99
IV.5 2- L'utilisation de l'apprentissage automatique dans la prédiction des ETMs ciblés dans le sol étudié :	107
IV.5.1 2 -1 Traitement et nettoyage de données	107
IV.5.1.1 L'augmentations des données :	107

IV.5.1.2 L'optimisation des modèles :	107
IV.5.1.3 Normalisation des données :	108
IV.5.1.4 Division de données :	108
IV.5.2 Evaluer l'importance des variables (Feature Importance):	109
IV.5.2.1 Coefficient de corrélation (r) :	109
IV.5.3 Les paramètres d'évaluation des modèles :	110
IV.5.4 L'utilisation de Réseau de Neurones Artificiels (ANN) :	111
IV.5.5 L'utilisation de LightGBM (Light Gradient Boosting Machine) :	112
IV.5.6 Résultats et discussion :	112
IV.5.6.1 Le Modèle ANN :	113
IV.5.6.2 Le Modèle LGBM :	116
Conclusion générale	120
Références	123

Liste des figures

Figure 1.1 : Changement de profil du sol au fil du temps et selon différentes utilisations des terres.	6
Figure 1.2 : Les horizons du sol.....	8
Figure 1.3 : Triangle de texture.....	10
Figure 1.4 : les catégories des pores dans le sol	13
Figure 1.5 : Classification systématique des principales substances polluantes dans les sols selon l'UICPA.....	16
Figure 2.1 : Position des métaux lourds (ETM) dans le tableau périodique.....	22
Figure 2.2 : Les risques liés de la circulation des ETM dans l'envenimement	25
Figure 2.3 : Représentation schématique de la répartition des ETM dans le sol	26
Figure 2.4 : Principales interactions entre une substance chimique et un solide à l'interface du sol.....	29
Figure 2.5 : Les principaux domaines de l'utilisations du zinc à l'échelle mondiale, en 2022	35
Figure 2.6 : Le principe de la spectrométrie XRF.....	40
Figure 2.7 : Différents types de transitions électroniques après l'excitation de l'atome par un RX primaire.....	41
Figure 2.8 : les composantes de la spectrophotomètre WDXRF.	42
Figure 2.9 : les composantes d'un spectromètre à dispersion en énergie (EDXRF).....	43
Figure 2.10 : comment l'effet de matrice peuvent modifier le signal	45
Figure 3.1: Le processus de classification utilisant l'apprentissage automatique.	52
Figure 3.2 : Le processus de régression utilisant l'apprentissage automatique.....	52
Figure 3.3 : Comparaison d'un réseau de neurones biologiques avec un réseau artificiel	57
Figure 3.4 : l'architecture d'un réseau artificiel.....	58
Figure 3.5 : Une illustration du processus de création d'un modèle LightGBM	59
Figure 4.1 : Situation géographique de la zone d'étude	63
Figure 4.2 : Une image de Google Earth du relief de la zone.....	64
Figure 4.3 : Précipitations et températures annuelles de la région de l'Ouarsenis	65
Figure 4.4 : la rose des vents représente la direction des vents dans la région.....	66
Figure 4.5 : secteur géographique du massif de l'Ouarsenis	67

Figure 4.6 : Les unités structurales géologiques du massif de l’Ouarsenis	68
Figure 4.7 : la série synthétique du bassin de l’Ouarsenis (sans échelle).....	71
Figure 4.8 : le potentiel en sources D’eau dans le nord algérien.	73
Figure 4.9 : La situation géographique des principaux gisements minéraux découverts dans la région de Boucaïd.....	74
Figure 4.10 : L'organigramme présente les principales étapes de la phase d'exploitation de la mine.	76
Figure 4.11 : Localisation des parcelles d'échantillonnage.	77
Figure 4.12 : Localisation des points de prélèvement dans chaque parcelle (Google Maps 2022).....	78
Figure 4.13 : L'organigramme montre les procédures générales suivies dans cette étude	79
Figure 4.14 : préparation de l’analyse granulométrique.....	81
Figure 4.15 : Détermination des valeurs du PH du sol.....	82
Figure 4.16 : Quelques étapes de détermination de la conductivité des sols	83
Figure 4.17 : La détermination de la teneur en carbonate a l’aide d’un calcimètre.....	87
Figure 4.18 : Spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie à haute résolution (EDXRF) de marque NEX QC+ Quant EZ.	88
Figure 4.19 : Le calibrage standard par MCA calibre.	89
Figure 4.20 : Pastilles préparées à partir des standard références de la cimenterie de Lafrage.....	89
Figure 4.21 : Un diagramme révélant les différents processus de l'analyse	92
Figure 4.22 : Une courbe montre la déférence entre les résultats d’analyse référenciés et expérimentaux de la référence 880-1	95
Figure 4.23 : Une courbe montre la déférence entre les résultats d’analyse référenciés et expérimentaux de la référence 884-1.	96
Figure 4.24 : Triangle de texture pour les sols étudiés.....	97
Figure 4.25 : Graphique à barres groupées présente des propriétés du sol Sur les parcelles P1, P2, P3, P4.....	98
Figure 4.26 : graphique à barres présentant les concentrations de Zn dans les parcelles étudiées	101

Figure 4.27 : graphique à barres présentant les concentrations de Pb dans les parcelles étudiées.	101
Figure 4.28 : graphique à barres présentant les concentrations de Ba dans les parcelles étudiées	102
Figure 4.29 : Cartes de répartition des concentrations d'éléments évaluées en surface dans les parcelles P1 et P2.	105
Figure 4.30 : Cartes de répartition des concentrations d'éléments évaluées en surface dans les parcelles P3 et P4.	106

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Les classes granulométriques du sol	9
Tableau 1.2 : Composition comparée de l'air du sol et de l'atmosphère extérieure	12
Tableau 2.1 : Flux des éléments trace dans l'environnement (tonne/an)[28].	25
Tableau 2.2 : Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des ETM du sol	31
Tableau 2.3 : Effet toxique de certains métaux lourds sur la santé humaine	34
Tableau 2.4 : les avantages et les inconvénients de EDXRF et WDXRF.	44
Tableau 4.1 : Les concentrations (g) des métaux prises pour étalonnage l'appareil	90
Tableau 4.2 : Les concentrations (g) de mélanges prises pour étalonnage l'appareil.	90
Tableau 4.3 : Propriétés physico-chimiques des sols étudiés	97
Tableau 4.4 : Teneurs (ppm) en éléments traces métalliques (Zn ; Pb ; Ba) selon les parcelles étudiées	100

Introduction générale :

Introduction générale :

Le sol est l'une des ressources naturelles vitales les plus importantes qui contribuent de manière significative à la continuité de la vie sur notre planète. Avec leur fonction principale de croissance et de reproduction des plantes, il est considéré comme un de stockage de nutriments organiques et minéraux et un réservoir des eaux. Il joue également un rôle essentiel dans l'équilibre de l'écosystème[1]. Mais les changements qu'elle subit, qu'ils soient provoqués par des facteurs naturels ou humains, l'ont affecté négativement, notamment sur sa composition et ses propriétés physiques, chimiques et même biologiques, et lui ont provoqué une pollution qui s'est transmise via plusieurs voies aux eaux souterraines et les organismes vivants, notamment ceux issus de la pollution aux éléments trace métalliques[2].

Les activités minières et leurs déchets abandonnés sont considérés comme les sources les plus importantes de pollution par éléments traces métalliques dans l'environnement, qui migrent de la zone d'activité minière vers diverses autres composantes de l'environnement et se propagent au fil du temps vers les zones adjacentes à la zone minière à travers plusieurs mécanismes physiques et chimiques[3]. A titre d'exemple, nous avons pris la zone de BouCaïd , située dans le massif de l'Ouarsenis le nord Algérien, qui connaît une activité minière depuis plus d'un siècle.

Cette étude vise à évaluer la propagation de la pollution dans la région par certains éléments traces métalliques tels que le plomb, le zinc et le baryum par les méthodes analytiques supportée par l'intelligence artificielle. Nous l'avons divisée la recherche en deux parties. Une partie de synthèse bibliographique qui comprend trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous avons évoqué le sol comme l'un des principales composantes de la terre. Ses origines, sa structure et ses horizons. Ensuite, nous avons identifié leurs constituants solides minérales et organique, les constituants de leur solution et leur phase gazeuse, après on a évoqué la pollution comme un majeur problème mondial qui menace la vie des êtres humains, leurs types, leurs formes et son influence sur la biodiversité sur terre.

Dans le deuxième chapitre Nous avons mené une étude approfondie sur les métaux lourds afin de mieux comprendre leurs effets et leurs implications dans le sol, on a

Introduction générale :

commencé par leur définition scientifique et leur classification dans le tableau périodique, puis nous les avons classés selon leur toxicité. Nous avons ensuite identifié leurs principales sources et les mécanismes de leur transfert vers les différents composants du sol. Nous avons également identifié les liaisons chimiques les plus importantes qu'il forme avec les composés du sol et les facteurs influençant leur comportement dans l'environnement pédologique. Enfin, nous avons évoqué les méthodes de dosage des ETMs dans le sol et nous sommes concentrés sur la méthode XRF utilisée dans cette étude.

Le troisième chapitre de cette étude aborde l'apprentissage automatique en tant que nouvelle approche utilisée pour prédire les ETM dans les sols, de sa définition, leurs types et méthodes les plus importants, Nous nous sommes concentrés sur la régression, qui est souvent utilisée dans de tels projets. Nous avons également discuté des réseaux de neurones artificiels et de leur utilisation dans cette approche et nous sommes concentrés spécifiquement sur les modèles ANN et LBGGM utilisés dans cette étude.

La deuxième partie a été consacrée à l'aspect expérimental qui a été réalisé en trois chapitres.

Le premier chapitre aborde, dans un premier temps, une définition de la zone d'étude et présente ses différentes caractéristiques qui servent notre recherche. Nous avons également fourni une présentation complète de l'ensemble des dispositifs utilisés et des méthodes employées pour en obtenir les résultats souhaités.

Dans le chapitre suivant, nous avons interprété les résultats de dosage d'ETM étudiées par la méthode analytique et la méthode de l'intelligence artificielle afin de discuter les résultats de cette dernière en comparant ses sorties avec les résultats expérimentaux.

Enfin, nous avons évalué la situation environnementale de la zone d'étude en termes de quantité et d'étendue de la pollution par les métaux traces. Nous avons également examiné l'efficacité des méthodes modernes d'intelligence artificielle pour prédire les concentrations des métaux étudiés en les comparant avec les résultats analytiques et on a terminé par quelques conseils pour contrôler la propagation de la pollution par les ETM étudiés dans la région et la réhabilitations des sols contaminés par ces élément

Chapitre I:

Le sol

I.1 Introduction :

Notre planète contient en surface 25 % de sol sur une superficie totale de 510 millions Km² [4]. Cette partie dans laquelle nous vivons est également la source de notre alimentation et nombreuses matières premières, métaux et matériaux de construction. C'est aussi un réservoir d'eau potable grâce aux eaux souterraines qu'elle piègent filtre et stocke. De plus, c'est un incubateur pour d'innombrables organismes vivants [5]. Ces avantages et bien d'autres rendent le sol extrêmement important pour la vie sur Terre et en font un élément nécessaire à la vie.

Depuis l'existence des sociétés humaines sur Terre, les systèmes naturels n'ont cessé de changer, que ce soit par la surexploitation de leurs richesses ou par la modification des écosystèmes et de leurs chaînes. Le plus grand problème auquel le sol est confronté est la modification des proportions de ses composants de base, tels que les minéraux et les composés organiques, en raison de la propagation de la pollution industrielle [6].

Le développement industriel rapide depuis le XIXe siècle s'est accompagné d'une expansion significative de la pollution des sols et des eaux souterraines, car il s'est fait sans tenir compte de la compatibilité de ces activités avec les caractéristiques de la zone dans laquelle elles étaient implantées. Selon les estimations L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) la dégradation a touché un tiers des sols de la planète [7].

Au cours de ce chapitre, nous allons définir le sol et allons aborder sa composition physique et chimique. Les éléments fondamentaux les plus cruciaux pour la vie seront soulignés. Nous avons également abordé la pollution des sols et leurs principales causes et sources les plus significatives.

I.2 Définitions de sol :

La définition ou la description du sol varie selon le contexte ou le domaine d'étude.

- Selon Larousse agricoles de 2022 le sol est « Formation naturelle superficielle, meuble, de l'écorce terrestre, résultant de la transformation, au contact de

l'atmosphère et des êtres vivants, de la roche-mère sous-jacente, sous l'influence de processus physiques, chimiques et biologiques ».

- L'hydrologue considère le sol comme un réservoir d'eau et il joue un rôle très important dans la régulation de la répartition des eaux souterraines et dans le maintien de leur qualité [8] .
- D'un point de vue biologique, le sol est un système dynamique contenant un réseau complexe de micro-organismes, notamment des bactéries, des champignons, des archées et d'autres formes de vie microbienne. Le sol héberge ces organismes ainsi que d'autres et leur fournit un environnement approprié pour qu'ils puissent vivre et remplir leurs rôles fonctionnels dans l'écosystème [9].
- D'un point de vue pédologique, nous pouvons dire que « Le sol, défini comme la couche superficielle de la Terre formée par des modifications progressives dans la roche mère, résulte de l'accumulation progressive de matières organiques et minérales. Ce processus est introduit par l'influence des effets climatiques tels que la pluie, le vent et la glace. La composition variée de ce mélange, ainsi que les fluctuations des concentrations de ses composants, confèrent une spécificité distinctive à chaque type de sol.

La diversité inhérente à ce mélange complexe de matières organiques et minérales crée un milieu propice à la vie et à la reproduction des organismes vivants. De plus, cette amalgamation offre une intimité accrue aux organismes qui trouvent dans le sol un habitat favorable. Ainsi, les types de sols se distinguent les uns des autres en raison de leur composition unique, influencée par des facteurs environnementaux et climatiques [8].

L'emplacement du sol entre les limites de l'atmosphère et de la lithosphère a une influence majeure sur sa composition. Il n'est pas possible d'examiner le sol et de connaître ces composantes par observation ou examen manuel, car il est composé de couches horizontales distinctes les unes des autres qu'on appelle Horizon. Chaque couche possède des caractéristiques spécifiques.

I.3 Les horizons du sol :

Ce sont des formations induites par des changements dans les propriétés du sol, se produisant souvent verticalement y qui entraînent une variation des composants de chaque couche de sol et définit les limites distinctes de ses horizons. Plusieurs facteurs influencent ce processus comme le climat, le relief, les organismes vivants, la matières premières et le temps. Ceux-là contribuent aux processus complexes et continus qui se produisent entre les composants du sol et varient également en fonction de leurs utilisations (Figure I.1) [9].

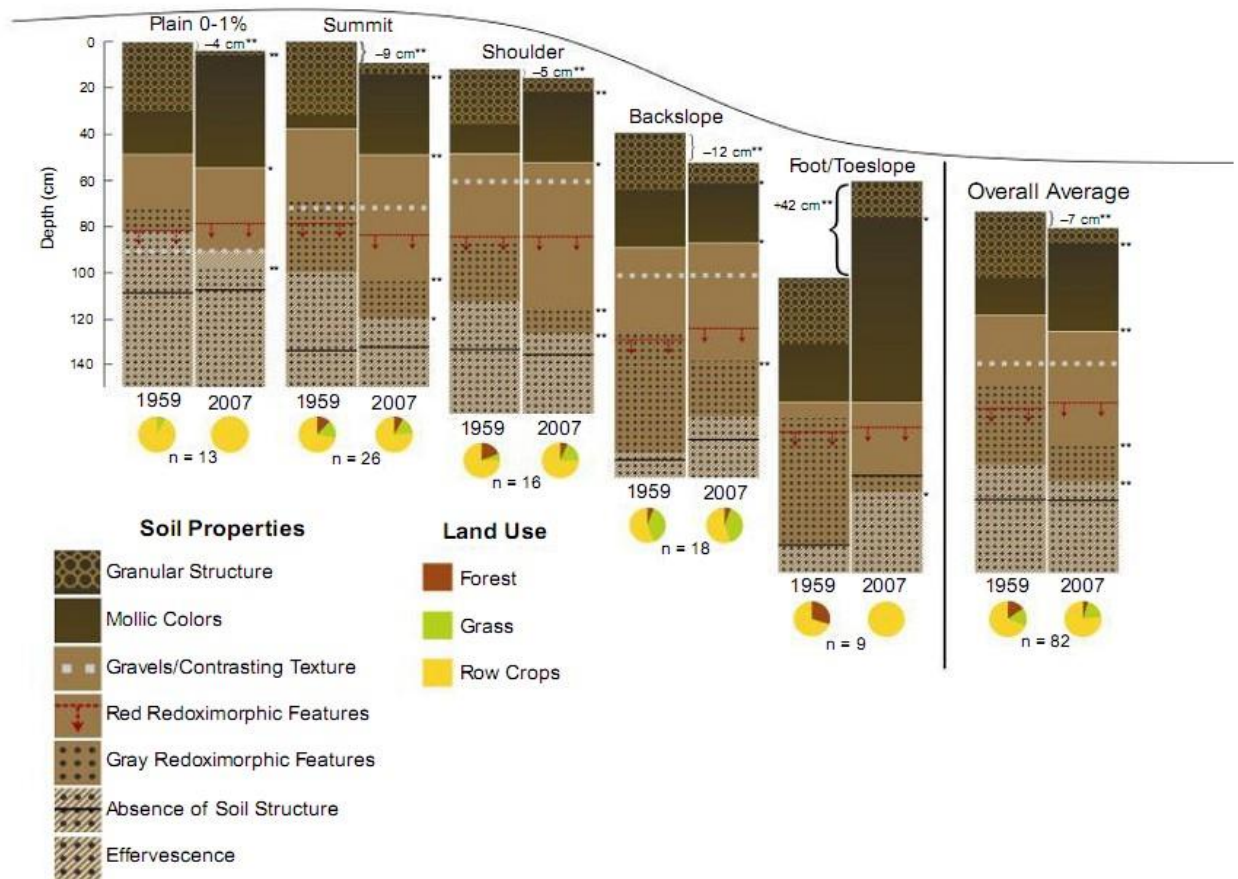


Figure I.1 : Changement de profil du sol au fil du temps et selon différentes utilisations des terres [9].

I.4 Les principaux horizons du sol :

I.4.1 L'horizon O (organique) :

Il représente la couche superficielle du sol et est constitué de matières végétales décomposées, comme les feuilles. Son épaisseur varie d'une zone à l'autre, elle est plus épaisse dans les zones forestières, car l'accumulation de matières végétales est importante. En revanche, son épaisseur peut diminuer dans les zones moins vertes où l'horizon O est très mince, ou il peut ne pas exister du tout [10].

I.4.2 Horizon A (couche Arable) :

L'horizon A est La couche superficielle du sol est généralement fine et riche en minéraux, matières organiques et humus, ce qui lui donne une couleur sombre. Peut-être la partie du sol où des bioturbations peuvent survenir [10].

I.4.3 Horizon E (Eluviation) :

Il est souvent de couleur pâle. En raison de l'absence de matière organique, le processus de lessivage ou de lavage vertical. La structure est souvent faible et parfois totalement absente. Son épaisseur est faible et peut être nulle dans certains textures [10].

I.4.4 Horizon B (Horizon d'Accumulation) :

L'Horizon B se distingue par sa couleur claire à cause de sa pauvreté en humus et en matières organiques. Divers matériaux s'infiltrent dans cette couche à travers les pores des horizons supérieures. Ce qui le rend riche en divers matériaux comme l'argile et les oxydes Hydroxydes métalliques, sels, carbonates et diverses autres substances. L'eau joue un rôle important dans ce processus [10].

I.4.5 Horizon C (Régolithe) :

Cet horizon résulte de l'altération des fragments mécaniques de la roche mère, il est constitué principalement de grandes portions de roche, de sable et d'argile. Elle se caractérise par une grande stabilité, difficile à distinguer de la roche mère. Il Ainsi qu'un conteneur pour les solutions transportées par l'eau des couches supérieures [10].

I.4.6 Horizon R (roche mère):

Cet horizon représente la couche solide du profil, sur laquelle reposent les couches supérieures, et il est constitué principalement de matériaux cohésifs tels que (granit, calcaire, grès, etc.) et se caractérise par une grande stabilité [10, 11].

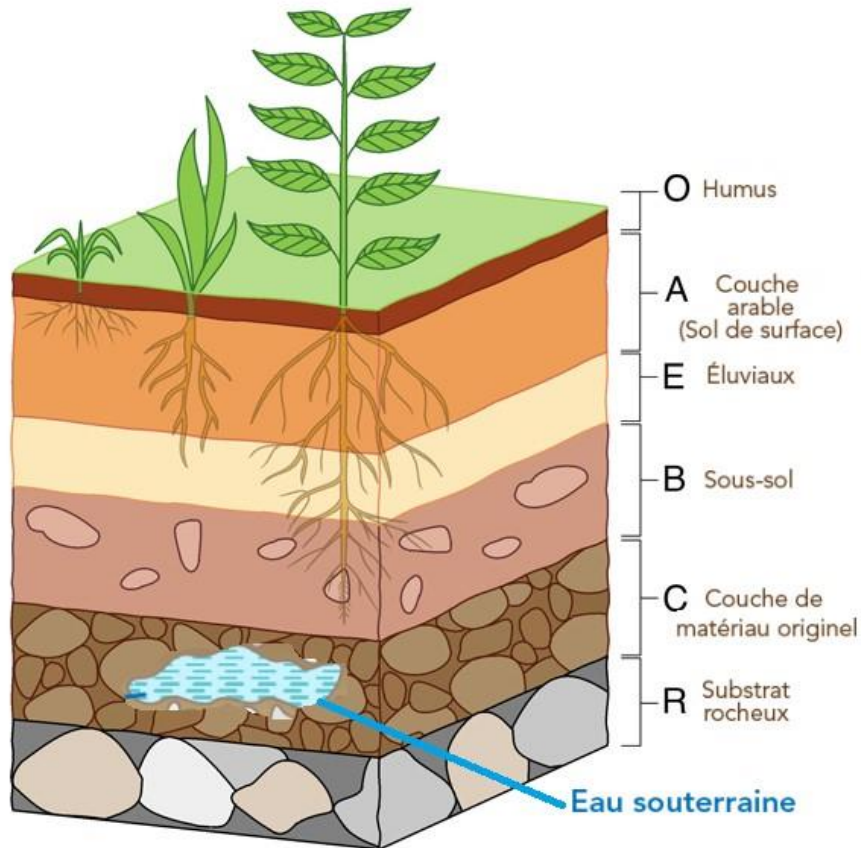


Figure I.2 : Les horizons du sol

Il est important de remarquer que les sols n'ont pas nécessairement une texture identique, certains horizons peuvent bien apparaître alors que d'autres soient absentes. Plusieurs facteurs s'interviennent dans la structure du sol, comme : l'âge du sol, les composantes granulométriques, le climat, la pollution et l'exploitation humaine [11].

I.5 Les constituants du sol :

Le sol est un milieu hétérogène très complexe qui contient de nombreux composants qui sont principalement distribués en trois phases : une phase solide (matières minérale et

organique), une phase liquide (solution du sol) et une phase gazeuse (l'atmosphère du sol). Les concentrations de ces composants varient en fonction du type de sol et de ses caractéristiques physico-chimiques et propriétés biologiques [9].

I.5.1 La phase solide :

Elle se compose principalement de substances organiques et inorganiques en proportions variables, Clavet et d'autres chercheurs ont ajouté les organismes vivants à cette phase du sol [12].

I.5.1.1 La partie minérale (inorganique) :

La fraction minérale représente environ 95 à 99 % de la catégorie solide, tandis que le reste ce constituée des fragments dégradés de la couche superficielle des roches mères qui ont subi une d'altération sur plusieurs milliers d'années sous l'influence de processus physiques qui à cause des changements climatiques, apparaissent progressivement en morceaux de plus en plus fins, sans modifier leur composition minérale initiale. L'intervention de processus chimiques qui se déroulent dans le sol contribue également à la formation de cette partie à travers diverses réactions chimiques (dissolution, oxydoréduction, hydrolyse et hydratation ...) qui aboutissent à la formation de minéraux secondaires tels que les argiles, les hydroxydes de fer et les ions.

De manière générale, la classification est basée sur le diamètre des particules de différentes tailles qui composent la fraction minérale du sol. (Tableau I.1) [13].

Terre fine	Argile	Moins de 2µm
	Limons fins	2 à 20 µm
	Limons grossiers	20 à 50 µm
	Sables fins	50 à 200 µm
	Sables grossiers	200 à 2mm
Eléments Grossiers	Graviers	2 à 20 mm
	Cailloux	2 à 7,5 cm
	Pierres	7,5 à 2à cm
	Blocs	≥20 cm

Tableau I.1 : Les classes granulométriques du sol .

La répartition des minéraux dans le sol correspond à leurs texture, qui est distingué suivant leur proportions relatives en particules argileuses, limoneuses et sableuses [13]. La texture de n'importe quel sol peut être déterminée à l'aide du triangle de texture (Figure I.3).

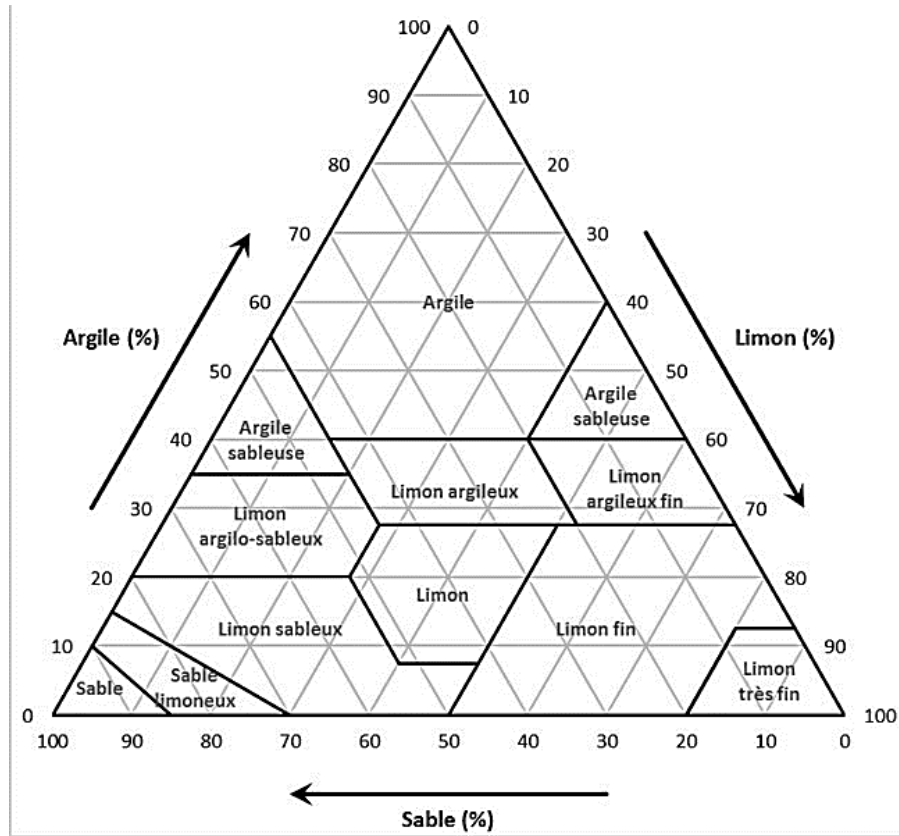


Figure I.3 : Triangle de texture

I.5.1.2 La partie organique (matière organique) :

Elle représente de 1 % à 20 % de la fraction solide du sol. Elle est constituée de restes d'organismes vivants à différents stades de décomposition ainsi que de micro-organismes vivants. Principalement de la décomposition de la microflore du sol, de sa faune et des racines des plantes supérieures, (des polymères organiques de type hydrates de carbone : cellulose, hémicellulose, lignine, ...), et les organismes organiques morte d'origine végétale comme les feuilles mortes, résidus de culture, exsudats et animale (déjections, cadavres...).

Ces composés humifiés sont classifiés en trois catégories principales en fonction de leur solubilité :

- **Acides Fulviques :**

Leur solubilité à tous les PH et leur électronégativité permettent de se lier efficacement avec les cations, facilitant ainsi la mobilité et la disponibilité des nutriments dans le sol. Ces propriétés augmentent également son efficacité dans la régulation des réactions chimiques dans le sol, ce qui améliore la fertilité et la qualité du sol.

- **Acides Humiques :**

Parce qu'ils sont insolubles dans un environnement acide, ils interagissent étroitement avec l'argile, les minéraux, les ions métalliques et même les composés organiques hydrophobes, ce qui leur fait jouer un rôle essentiel dans la structuration du sol, la rétention d'eau et la stabilisation des nutriments, affectant ainsi la croissance des plantes [14].

- **Humine :**

Elle se caractérise par sa structure complexe et sa stabilité chimique résultant de son caractère insoluble, que le milieu soit acide ou basique. Cette stabilité chimique le rend essentiel à la structure du sol et à sa santé à long terme. L'humine joue un rôle indirect mais vital dans le maintien de l'humidité, l'aération du sol et la prévention de l'érosion, bien qu'elle ne soit pas directement impliquée dans l'échange de nutriments [14]

- D'autres composés présents dans le sol provenant de bactéries, de plantes ou d'animaux peuvent être liés à des composés humifiés ou à des colloïdes minéraux . comme les composés lipidiques et les composés azotés [15].

I.5.2 La phase liquide du sol :

Cette phase est connue sous le nom de solutions du sol ; Plusieurs éléments chimiques importants se dissolvent dans l'eau du sol, tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, la matière organique dissoute et les nutriments minéraux. Les éléments comprennent les éléments nécessaires à la vie végétale, tels que les ions nitrate, le phosphate, le potassium, le magnésium et les oligo-éléments. Qui est soit absorbé par les

éléments du sol tels que l'argile ou les matières organiques, soit diffusé à travers les pores du sol. Les concentrations d'éléments dans la solution du sol sont affectées par plusieurs phénomènes internes tels que la dissolution, de désorption, de précipitation et d'adsorption et d'autres facteurs externes tels que le changement climatique, le taux de précipitation ,l'irrigation, l'évapotranspiration et les méthodes d'exploitation des sols[16]

I.5.3 La phase gazeuse du sol :

Le terme atmosphère du sol est souvent utilisé pour désigner cette phase. Il s'agit d'un mélange de gaz, dont de la vapeur d'eau, qui occupe les pores vides de la surface terrestre qu'est en contact avec l'air atmosphérique. La composition de cette phase et les concentrations de ses composants dépendent principalement de deux facteurs : le premier est la profondeur de la surface en contact avec l'atmosphère et le second est l'activité biologique qui s'y déroule.

D'après Jean-François Ponge et Michel Bartoli [17],la capacité de porosité du sol et sa répartition déterminent en grande partie les échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère. Malgré la difficulté de déterminer la proportion de gaz qui composent le sol, la composition de l'air du sol est souvent différente de la composition de l'air ambiant (Tableau I.2).

Constituant	Air du sol (%)	Atmosphère extérieure (%)
Oxygène	18 à 20,5 en sol bien aéré 10 après une pluie	21
Azote	78,5 à 80	78
Gaz carbonique	0,2 à 3,5 5 à 10 dans la zone autour des racines	0,03

Tableau I.2 : Composition comparée de l'air du sol et de l'atmosphère extérieure [17].

De nombreux facteurs influencent la composition de l'air du sol, les plus importants d'entre eux sont : la texture du sol et ses propriétés physiques et chimiques, la vie biologique et la diversité végétale, la quantité de matière organique et l'activité microbienne, ainsi que le climat et l'exploitation des humains [18].

I.6 La porosité du sol :

Il exprime les pores ou espaces qui existent entre ou à l'intérieur des parties solides du sol et qui sont remplis d'air ou d'eau. Leur taille, leur forme et leur nombre déterminent la vitesse et la densité de l'écoulement de l'eau et de l'air dans le sol. Compte tenu de leur diamètre, ils peuvent être divisés en deux catégories.

I.6.1 Macropores :

Ils se forment entre des agrégats de sol de plus de 0,1 mm de diamètre, facilitant le mouvement rapide de l'air et de l'eau à travers le sol et permettant aux racines des plantes de s'y développer.

I.6.2 Micropores :

Mesurant généralement moins de 0,1 mm de diamètre, ils se forment au sein des agrégats du sol. Ce sont les vides qui se forment entre les particules de sable, de limon, d'argile et de matière organique. Il a une grande capacité à retenir l'eau dans le sol et constitue le principal site d'extraction de l'eau par les racines [19].

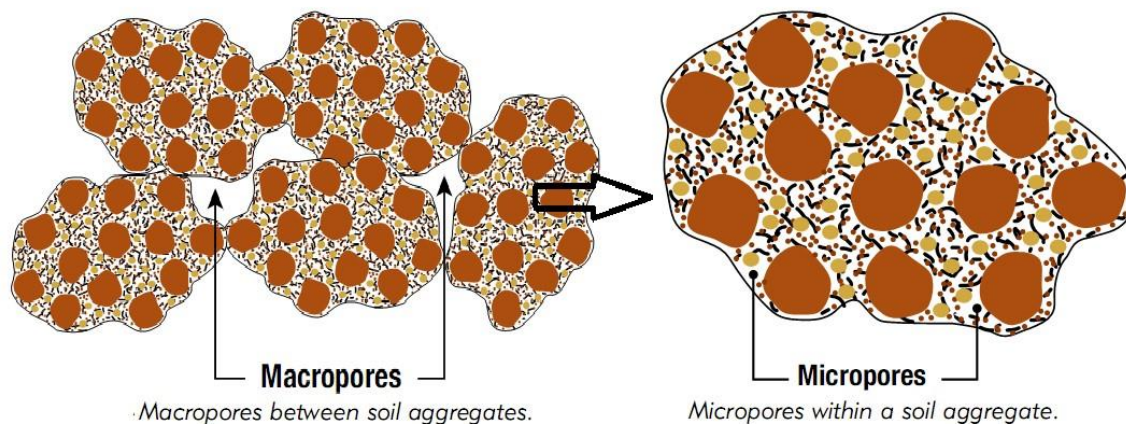


Figure I.4 : les catégories des pores dans le sol

I.7 La pollution de sol :**I.7.1 Notion de pollution :**

Tout type de changement quantitatif ou qualitatif affectant les composants physiques, chimiques ou biologiques du sol est considéré comme une pollution. Ces changements peuvent provenir de plusieurs sources issues des activités naturelles, industrielles ou humaines.

D'autre chercheurs préfèrent le terme « contamination » lorsqu'il s'agit de changements anthropologiques importants mais sans impact environnemental significatif, Et le terme « pollution » en cas des changements associé à des activités humaines dans lesquelles l'environnement est clairement endommagé [13].

I.7.2 Les formes de pollution du sol :

Selon le mode d'intégration des polluants dans le sol et leurs manières de propagation, on distingue deux formes de pollution des sols [20].

I.7.3 La pollution diffuse :

Les engrais, les pesticides et les changements atmosphériques constituent ses principales sources, qui se diffusent avec peu de concentrations dans des zones relativement vastes.

I.7.4 La pollution ponctuelle (localisée) :

Engendré par l'accumulation de substances dangereuses dans des surfaces limitées avec une concentration élevée, les sources principales sont les émissions industrielles, les fuites d'eaux usées, les points de distribution de pétrole, les zones minières et les décharges.

I.8 Les principaux polluants du sol :

La modification continue des composants et des propriétés du sol par les activités humaines industrielles ou anthropique, qui se produit par la pénétration de substances toxiques dans le sol, directement ou indirectement via plusieurs facteurs tels que le climat, l'eau et même les organismes vivants qui transportent des polluants atmosphériques dans

le sol où il peut approfondir dans les eaux souterraines par l'eau de pluie et la neige. Ceci constitue une menace pour la vie des organismes végétaux et animaux, et même pour les humains [21].

D'autre part, l'augmentation dans les concentrations de certains composants du sol au-dessus des niveaux admissibles constituent une menace pour les organismes vivants à travers les chaînes alimentaires et perturbent l'écosystème de la zone affectée qui est dans la plupart des cas adjacente à une activité industrielle ou anthropique. Ce qui est souvent la cause de ce type de pollution [22].

Cette Changement touche généralement des concentrations de métaux lourds, de composés organiques (y compris les pesticides, les herbicides, les solvants industriels et les hydrocarbures pétroliers), de substances radioactives et de nutriments (comme l'azote et le phosphore) [13].

Ces polluants peuvent être classés en fonction de leurs propriétés chimiques en deux catégories principales qui comprennent les polluants les plus courants (Figure I.5). Il est essentiel de noter que cette classification ne tient pas compte des contaminants émergents, qui englobent un large éventail de substances [13].

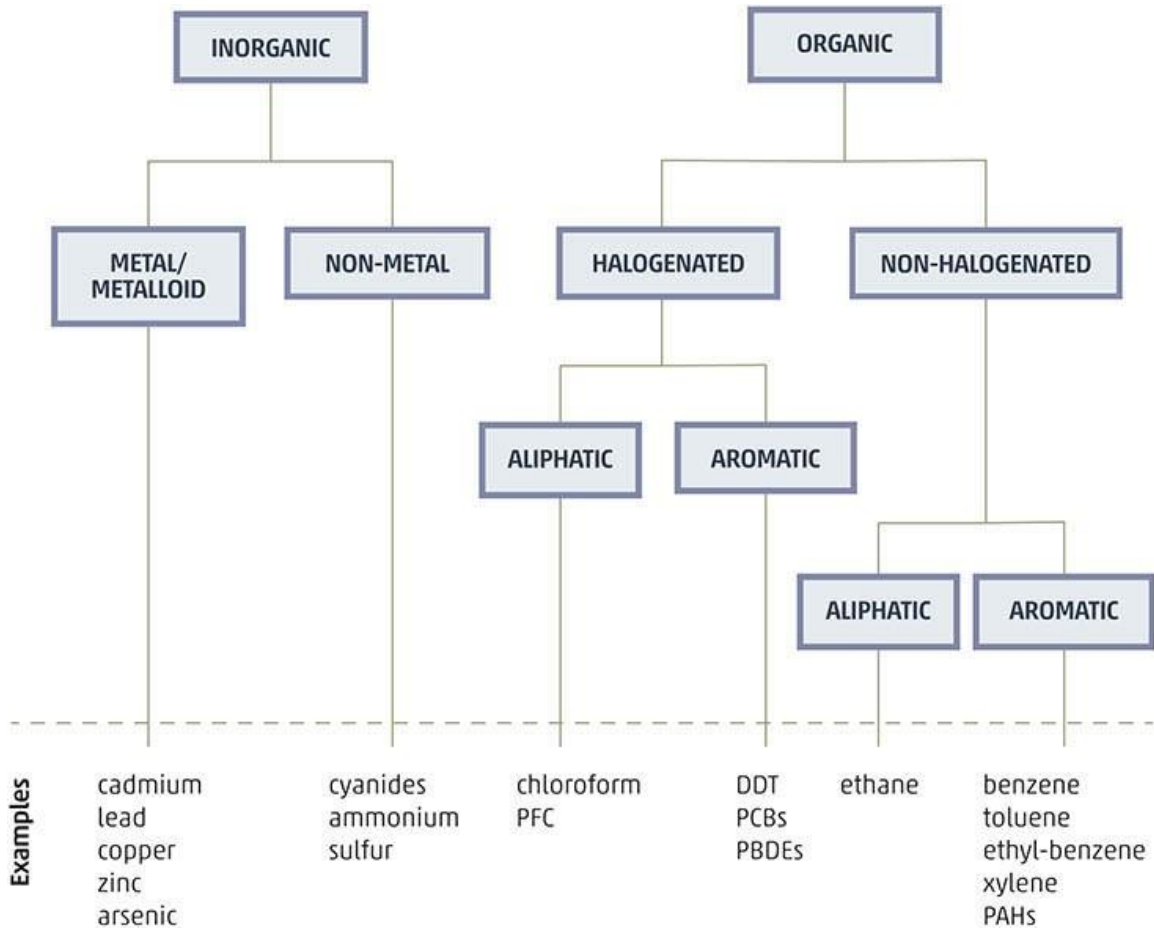


Figure I.5 : Classification systématique des principales substances polluantes dans les sols selon l'UICPA [13].

D'autres substances synthétiques, comme les xénobiotiques (substances étrangères à un organisme vivant), ont été identifiées comme étant cancérigènes, ce qui pose des risques importants pour la santé. Parmi les polluants du sol les plus fréquemment observés, on peut citer :

I.8.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) :

Les HAP sont des composés chimiques qui sont constitués de plusieurs cycles aromatiques en association (plus de 1000 composés). Ils se trouvent généralement dans l'environnement sous forme de mélanges. Ils sont produits principalement à partir de la combustion incomplète de matières organiques, notamment le pétrole. On le trouve

naturellement dans l'environnement en petites proportions en raison des incendies de forêt ou des activités volcaniques, mais ses origines principales est anthropique.

Certains d'entre eux sont considérés comme cancérigènes probables pour l'homme. Il a aussi également la capacité de provoquer des problèmes d'accident vasculaire cérébral dans le cœur et les vaisseaux sanguins [23].

I.8.2 Pesticides :

Les pesticides sont des composés chimiques utilisés dans le domaine agricole pour éliminer les mauvaises herbes ou les insectes nuisibles à un produit agricole spécifique.

L'application excessive de ces composés induire une pollution des sols par divers mécanismes tels que le ruissellement, la lixiviation et l'accumulation, ce qui peut provoquer des risques environnementaux et sanitaires, notamment les effets néfastes sur le système nerveux central, le système immunitaire, le cancer et les malformations congénitales. Il existe de nombreux types de pesticides, chacun ayant ses propres caractéristiques et mécanismes d'action. Parmi les pesticides les plus couramment utilisés, on trouve [13].

- Herbicides : pour éliminer les mauvaises herbes et plantes.
- Insecticides : pour éliminer les insectes.
- Fongicides : pour éliminer les parasites champignons ou empêcher leur croissance.

I.8.3 Matières radioactives et nanoparticules :

Certains éléments radioactifs peuvent pénétrer dans le sol, comme l'Uranium, le Radium et le Césium, pour provoquer une contamination directe ou indirecte du sol par le biais de nanoparticules fabriquées après exposition aux rayonnements, qui sont transférées au sol à partir de sources industrielles ou par les eaux usées. Où leur accumulation à long terme entraîne des effets négatifs sur l'environnement et la santé des organismes vivants, notamment de l'homme. Les sources les plus importantes de ces polluants sont les accidents nucléaires, l'exploitation minière ou l'élimination inappropriée déchet radioactif [24].

I.8.4 Microplastique :

Ce sont de petites particules de plastique mesurant moins de 5 mm qui se transforment au fil du temps sous l'influence de facteurs naturels en nanoparticules NPs (inférieure à 0,1 μm) [25].

La production et l'utilisation massives de matières plastiques dans la vie quotidienne et dans les travaux industriels et agricoles facilitent leur pénétration dans le sol et compliquent le processus de contrôle de leur propagation dans l'environnement, ce qui facilite leur transmission à divers organismes vivants. De nombreuses études ont indiqué que les petits composés plastiques provoquent des intoxications chez de nombreux organismes végétaux et animaux et que leurs effets sur les humains peuvent conduire au cancer [26].

I.8.5 Produits pharmaceutiques et produits de soins personnels (PPCPs) :

Représente les médicaments et les produits cosmétiques couramment employés dans le domaine des soins de santé humaine. Les PPCPs sont une catégorie de contaminants émergents les plus pressants, qui ont suscité un vif intérêt tant au niveau public que scientifique. Les produits se retrouvent dans le sol grâce aux rejets des hôpitaux et des centres de soins médicaux dans les eaux usées. Ces substances peuvent se regrouper dans le sol, ce qui peut avoir des conséquences néfastes sur la santé des organismes présents dans le sol et perturber les écosystèmes [27].

I.8.6 Composés organiques volatils (COV) et explosifs :

Les émissions provenant de l'industrie, du stockage, de l'utilisation de carburant et de l'élimination inappropriée de certains composés chimiques génèrent des produits chimiques organiques qui se distinguent par leur capacité à s'évaporer dans l'air appelés composés organiques volatils (COVs), tels que le benzène, le toluène, le xylène et le formaldéhyde. Plusieurs éléments naturels emmènent ces substances vers le sol et provoquent une pollution. En revanche, des explosifs comme le TNT (trinitrotoluène) et le RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) ont la capacité de polluer le sol dans les régions où des activités de production, tel que les essais militaires, l'exploitation des mines et les activités d'urbanisme [28].

I.8.7 Les déchets industriels

Les déchets industriels peuvent provoquer une pollution des sols par la pénétration de ces déchets dans le sol, soit par les eaux usées, soit par des facteurs climatiques. Différents contaminants peuvent être présents dans les déchets industriels, tels que [24]:

- **Les solvants industriels chlorés** : souvent employés dans les activités industrielles,
- **Les dioxines** : sont générées lors de la production des pesticides et lors de l'élimination des déchets.
- **Les plastifiants/dispersants** : fréquemment employés dans les secteurs du plastique et du textile
- **Les biphényles polychlorés (PCB)** : sont couramment employés dans les équipements électriques et dans d'autres domaines industriels.
- **L'industrie pétrolière** contribue également de manière significative à la dégradation des sols.
- **Les nutriments** : Malgré leur importance pour la croissance des plantes, une surabondance de certains nutriments dans le sol peut causer une pollution nutritive. À titre d'exemple, l'azote et le phosphore issus des engrais agricoles, L'utilisation excessive d'engrais dans l'agriculture, la fuite des exploitations de l'élevage et le traitement des eaux usées sont les principales causes de ce syndrome.
- **Les métaux lourds** : Les métaux lourds pénètrent dans le sol via plusieurs voies et provoquent une contamination du sol. C'est ce que nous discuterons en détail dans le deuxième chapitre de cette étude.

Chapitre II:
Les éléments
traces
métalliques

II.1 Introduction :

Plusieurs préoccupations ont émergé en raison de l'augmentation des niveaux de résidus métalliques dans le sol ces dernières années, en particulier suite à la croissance de développement industrielle et urbanismes qui a eu un impact néfaste sur l'environnement et menace la santé publique. L'accumulation de ces éléments dans les sols se produit par l'intersection de sources multiples vers les chaînes alimentaires et les nappes souterraines ce qui facilite leur accès au corps humain provoquant des effets sanitaires néfastes, notamment les maladies cardiovasculaires, les lésions neurologiques et problèmes de développement chez les enfants [29].

En raison de l'intérêt croissant de chercheurs scientifiques sur l'évaluation des niveaux de contamination des sols par des métaux, et de leurs conséquences néfastes sur l'environnement et la santé humaine, plusieurs méthodes ont été développées pour détecter les niveaux de métaux dans le sol. La majorité des études ont concentrées sur les sites pollués à proximité des zones industrielles et des activités minières, ainsi que sur la stratégie de valorisation des déchets métalliques [30].

Ce chapitre aborde la pollution des sols par les métaux lourds, en détaillant les principales sources et facteurs qui contribuent à leur accumulation et à leur mobilisation dans le sol, ainsi que leurs effets sur l'environnement et la santé des êtres humaines. Il discute aussi également les méthodes de dosage des ETMs dans le sol et leurs fiabilités, et mise en évidence les différentes approches de remédiation de sites contaminés.

II.2 Les éléments traces métalliques (ETM)**II.2.1 Définitions :**

De nombreux chercheurs associent ce terme à tout métal ayant une densité relativement élevée et ayant un effet toxique, même à de faible concentration. En général, terme collectif désignant un groupe de métaux et de métalloïdes ayant une densité atomique supérieure à 4 g/cc ou 5 fois ou plus celle de l'eau [31].

Selon Stephen J. et Hawkes, utiliser la densité comme critère de catégorisation des métaux lourds n'est pas approprié. Selon eux, les métaux lourds sont les éléments qui se siègent dans les colonnes 3 à 16 qui sont dans les périodes 4 et plus [32].

De nombreux scientifiques s'opposent à l'utilisation du terme ETMs comme synonyme de métaux lourds, certains définissent les métaux lourds, en fonction de la densité (allant de 3,5 à 6 g/cm³). tandis que d'autres selon leur masse atomique ou leur numéro atomique, correspondent aux 65 éléments constituant de la croûte terrestre du sol , Les éléments traces métalliques comprennent, outre les métaux lourds, d'autres éléments tels que les métalloïdes (As, B, Se) ou les non-métaux (N, F, Cl, Br), qui sont au nombre d'environ 80 éléments. Ils ont la capacité de s'accumuler dans les matrices biologiques et de représenter une menace pour les organismes vivants à des concentrations relativement faibles [33].

Le tableau périodique ci-dessous illustre la position des métaux lourds (ETM) et des métalloïdes. Les métaux lourds sont regroupés dans les colonnes 3 à 16 des périodes 4 et supérieures. Les métalloïdes sont indiqués par une ligne rouge diagonale passant par les éléments B, Si, As, Sb, Te, Po.

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 15.99	9 F 18.99	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.08	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.94
19 K 39.09	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 51.99	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.54	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.91	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 145	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97	
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 288	102 No 289	103 Lr 260	

Figure II.1 : Position des métaux lourds (ETM) dans le tableau périodique

En fonction de leurs effets et interactions avec les composants organiques et inorganiques du sol, les ETMs sont répartis en trois catégories [34].

- La première classe regroupe les éléments (oligo-éléments) entrant dans la nutrition des plantes ont un rôle essentiel dans la croissance des plantes et la bonne reproduction des organismes vivants.

- La deuxième classe englobe des éléments toxiques a certaine concentration ; leurs mobilités peuvent limiter l'efficacité des oligo-éléments par occupation de leurs sites actifs dans la physiologie des organismes vivants.
- La troisièmes classe contient le reste des éléments (neutres) qui n'ont aucun effet positif ni négatif sur l'écosystème.

II.3 Les sources des éléments traces métalliques dans le sol :

Les éléments traces métalliques (ETMs) sont présentes dans le sol via deux sources différentes.

II.3.1 Source naturelle :

La principale source naturelle des éléments traces métalliques dans l'environnement, ce sont les roches. 80 % sont libérés lors de l'altération des roches via deux sources ; soit par dégradation des roches à la surface de la Terre due à des facteurs d'érosion par l'intervention des facteurs météorologiques, soit par l'injection dans l'atmosphère terrestre via l'excitation des volcans. Les incendies forestiers et les sources biologiques constituent les 20 % du reste des sources naturelles [33].

II.3.2 Sources anthropiques :

Les émissions anthropiques des ETMs dans l'environnement sont nombreuses ; Cependant, la majorité peut être restreinte à trois principales voies[35].

II.3.3 Origine industrielle

La Développement industrielle et la vaste utilisation des produits industriels dans plusieurs domaine comme la production de batteries et d'accumulateurs , de matières plastiques, les vernis, peintures, produits phytosanitaires et engrais notamment ont joué un rôle majeur dans la propagation de la contamination par les ETM dans l'environnement. En général et les écosystèmes terrestres en particulier. Les rejets industriels contenant des métaux lourds ont également joué un rôle dans l'extension du cercle de pollution en s'étendant aux sols agricoles et aux cultures agricoles, et dans certains cas, aux eaux souterraines [35, 36].

II.3.4 Les activités minières :

L'exploitation minière est considérée comme l'une des principales sources de pollution par les ETMs. La contamination de l'environnement par ces substances se déroule au cours de divers processus de production tels que l'extraction des matières premières, leur assemblage, le broyage, le transport et l'élimination des déchets.

Les facteurs climatiques et environnementaux contribuent à la propagation de contamination dans les milieux adjacents au processus minier, en particulier dans les zones situées autour des sites miniers. Avec le temps, cette pollution s'étend horizontalement afin d'atteindre les sources des eaux naturels en surface et verticalement jusqu'aux couches inférieures du sol et l'eaux souterraines [37].

II.3.5 Les dépôts atmosphériques :

Les dépôts atmosphériques jouent un rôle important dans la conservation des éléments traces métalliques toxiques dans l'air , issus de diverses activités industrielles, agricoles et urbaines via le croisement des facteurs météorologiques, géographiques, qui ensuite facilitent leur pénétration dans les chaînes alimentaires à partir des écosystèmes terrestres et aquatiques, représentant ainsi une menace potentielle pour la santé humaine [38].

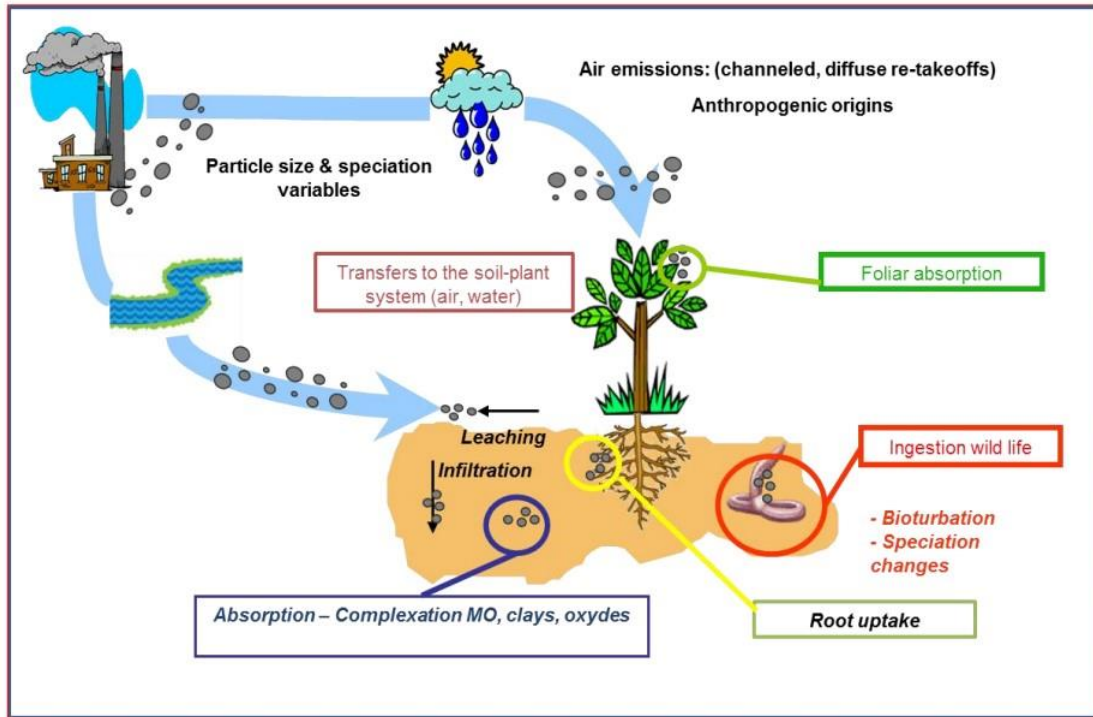


Figure II.2 : Les risques liés de la circulation des ETM dans l’envenimement [36].

Elément	Flux anthropogénique	Flux naturel
As	150	90
Cd	43	4,5
Cr	7810	810
Cu	9162	375
Pb	3665	180
Hg	17,8	0,9
Ni	1134	255
Zn	7467	540

Tableau II.1 : Flux des éléments trace dans l’environnement (tonne/an)[33].

II.4 Dynamique des éléments traces métalliques dans le sol :

Les ETM existent dans le sol sous différentes formes chimiques (spéciation). Leur comportement varie en fonction des composants chimiques et physiques du sol, ce qui peut conditionner leurs mobilités et leurs disponibilités dans la biosphère [33].

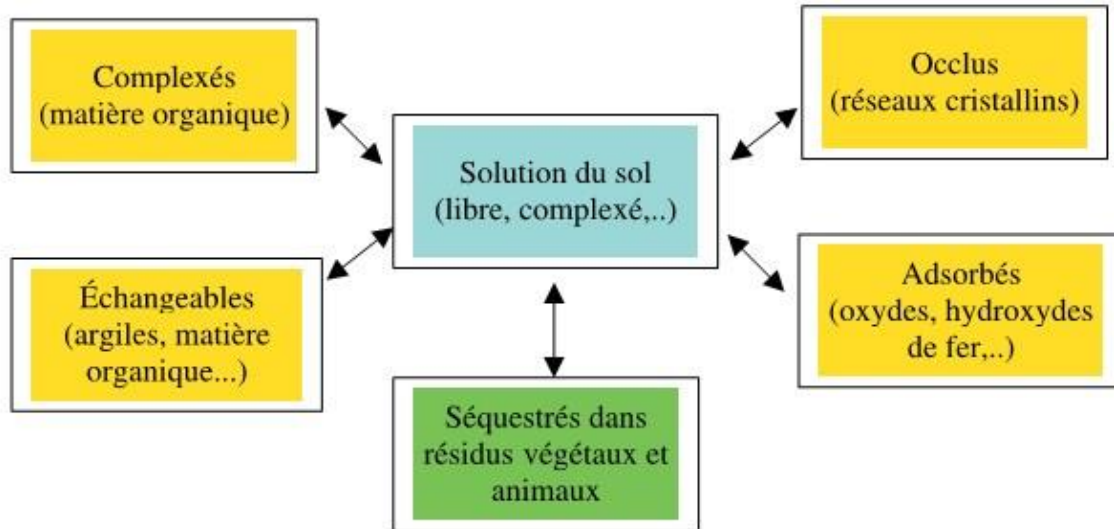


Figure II.3 : Représentation schématique de la répartition des ETM dans le sol[39].

II.4.1 Spéciation chimique des ETM :

D'une manière générale, la répartition des ETMs entre les diverses espèces chimiques présentes dans le sol en phase solide ou en solution peuvent être définies comme suit [40] :

Dans la phase solution du sol :

- Ion libre.
- Complexe inorganique.
- Complexe organique.
- Lié aux colloïdes en suspension (argile, matière organique, sesquioxydes)

Dans la phase solide du sol :

- Lié de manière échangeable à des surfaces chargées.
- Forme des complexes ou Inclus dans la matière organique.
- Adsorbés ou inclus dans les oxydes de fer et de manganèse hydratés.
- Adsorbés ou inclus dans les carbonates.
- Sous forme de précipité (carbonates, phosphates, sulfures).
- Composant structurel des minéraux.

II.4.2 Mobilité :

Il s'agit de l'aptitude d'un élément ETM à être transféré d'un compartiment à l'autre du sol ; Différents procédés d'extraction chimique sont adoptés pour déterminer les concentrations mobiles de l'ETM [41].

La mobilité des ETMs est influencés par plusieurs facteurs qui sont regroupés en deux catégories principales. Dans la première on trouve des indicateurs chimiques et physiques (potentiel rédox-PH- Capacités d'échanges cationique [CEC] et anionique [CEA] – Spéciation – Concentration - Structure - Perméabilité) et l'autre rassemble les indicateurs biologiques (activité des bactéries et microorganismes, champignons et plantes supérieures) [42].

II.4.3 Biodisponibilité :

C'est un processus biologique qui permet une à fraction de la masse totale des éléments traces mobiles, qui se trouve dans un compartiment du sol, d'être absorbée via plusieurs mécanismes par un organisme vivants. Si l'absorbant est une plante, on utilise le terme phytodisponibilité [42].

Le processus de biodisponibilité varie en fonction de l'interaction de trois facteurs [43] :

- Nature et concentration de substance chimiques dans le sol.
- Types et diversité des organismes vivants (génome).
- Propriétés physico-chimiques et microbiologiques du sol.

II.5 Distribution des ETM dans les constituants des sols :

Les éléments traces métalliques sont présents dans le sol sous plusieurs formes chimiques(espèces) . Cette diversité engendre des interactions complexes avec la matrice du sol qui sont contrôlées par divers processus, ce qui influence les mécanismes de leur mobilité et leur disponibilité [44].

Les principales réactions des éléments traces métalliques dans le sol sont les suivantes[45] :

II.5.1 Adsorption et désorption :

En fonction de leur charge électrique et de leur affinité pour les surfaces du sol, les ETM peuvent être adsorbés ou désorbés par les particules du sol. On distingue généralement deux mécanismes d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption, et l'adsorption chimique ou chimisorption.

II.5.1.1 L'adsorption physique :

Utiliser l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, dans le but de préserver l'électroneutralité. Afin que les ETM soit très retenus et difficilement désorbés, ce qui renforce l'effet protecteur via l'adsorption par complexation de surface [46](complexes à sphère interne), L'adsorption physique d'un matériau à des cations est connue sous le nom de CEC (capacité d'échange cationique).

II.5.1.2 Adsorption chimique :

La rétention moins efficace est causée par l'adsorption par interactions électrostatiques (complexes à sphère externe), car les cations ainsi retenus peuvent être facilement échangés et libérés dans la solution du sol[47].

Dans cette situation, la molécule se fixe à la surface grâce à des liens ioniques ou covalentes. Souvent, elle n'est pas réversible et produit une couche mono-moléculaire. La spécificité de cette liaison réside dans le fait qu'elle n'est réalisable qu'entre des éléments ayant une configuration électronique appropriée[46].

II.5.1.3 Complexation :

Les ETM peuvent former des complexes avec d'autres composés présents dans le sol, tels que les acides fulviques, les acides humiques et les ligands organiques. Ces complexes peuvent modifier la solubilité et la mobilité des ETM[46].

II.6 Précipitation et dissolution

En fonction du pH, de la concentration d'ions et d'autres facteurs environnementaux, certains ETM peuvent se précipiter sous forme de minéraux insolubles ou se dissoudre dans l'eau du sol [46].

II.7 Interaction avec la matière organique :

Différents groupes réactifs de matière organique (OH, COOH, C=O, SH) interagissent avec les ions métalliques, créant ainsi des complexes par réaction d'échange entre H⁺ du groupement fonctionnel de ces composés et les ions métalliques en solution [36].

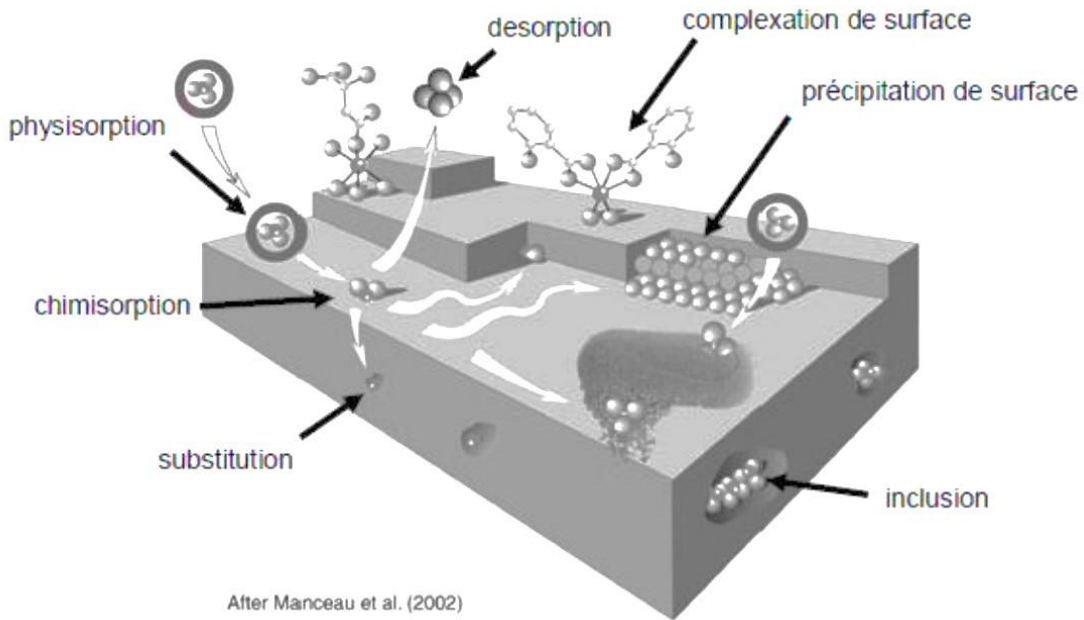


Figure II.4 : Principales interactions entre une substance chimique et un solide à l'interface du sol [45].

II.8 Les facteurs influençant le comportement des éléments traces métalliques dans les sols

Les ETM ont des préférences différentes pour se lier aux particules solides du sol par rapport à rester en solution dans l'eau du sol. La tendance d'un ion métallique à rester en solution aqueuse est indiquée par son caractère "labile". Les métaux qui ont cette tendance à rester en solution aqueuse sont généralement plus mobiles dans le sol et peuvent être plus toxiques. Les conditions telles que le pH du sol, sa composition minérale et d'autres facteurs peuvent influencer la tendance d'un métal à rester en solution ou à se lier aux particules du sol. Les interactions entre le sol et les ETMs sont influencées par les conditions physicochimiques spécifiques du sol telle que [48] :

II.8.1 Le PH du sol :

Le pH, c'est l'une des propriétés les plus importantes du sol, elle joue un rôle important dans la détermination du comportement des éléments chimiques [48] ; Le pH de la solution du sol a une influence sur la quantité de métaux lourds retenus dans le sol, ce qui est en relation avec la capacité du sol à maintenir un pH relativement constant malgré l'ajout d'acides ou de bases. La variation du pH de la solution du sol provoque également un changement au processus principal de retentions des métaux lourds dans le sol. En augmentant le pH, les métaux lourds ont tendance à se précipiter sous forme de composés solides, comme des hydroxydes ou des carbonates, ce qui les retient dans le sol, Les précipitations de métaux lourds sont moins fréquentes lorsque le pH diminue, les ions métalliques se combinent avec d'autres ions du sol, en utilisant différents mécanismes de rétention [49].

II.8.2 Le potentiel redox (Eh)

L'importance du potentiel rédox (Eh) est clairement évidente dans la régulation du comportement des éléments chimiques à plusieurs états d'oxydation, en mesurant la capacité du milieu à fournir ou à retirer des électrons, ce qui affecte les réactions rédox de sol. les fluctuations du potentiel redox dans les sols, principalement dans les zones des nappes phréatiques, influencent la capacité des éléments trace métalliques à se lier aux phases du sol, cela peut modifier la solubilité de ces métaux dans le sol. La solubilité des métaux lourds est influencée de manière indirecte par la variation du degré d'oxydation des ligands ou des éléments liés au métal [43, 48].

Mobilité relative	PH		Potentiel redox	
	Neutre -alcalin	Acide	Oxydant	Réducteur
Très haute	Se, Mo	B.	B	-
Haute	As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Mn	Mo, So	-
Moyenne	Mn	Cu, Al, Pb, Cr	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd	Mn
Basse	Pb, Fe, Zn, Cd, Tl	Fe(III), Tl.	Pb, Tl	Fe, Zn, Co , Ni, Tl
Très basse	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co.	Mo, Se, As.	Al, Cr, Fe, Mn.	Al, Cr, Hg, Cu, Se, B, Mo, Cd, Pb.

Tableau II.2 : Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des ETM du sol [39]

II.8.3 La capacité d'échange cationique (CEC) :

Exprimée en centimoles par kilogramme (cmol_c/kg). Représente la quantité totale de cations échangeables qu'un sol peut absorber ou le nombre de sites d'adsorption de cations par unité de poids de sol . Elle à une grande importance dans la rétention des métaux lourds dans le sol, qui varie en fonction des types de sols, des quantités et des types de colloïdes présents. L'argile, comme la montmorillonite et la vermiculite, possède une grande capacité d'échange cationique le critère qui donne une grande capacité totale à retenir certains métaux lourds. Les interactions mutuelles entre les minéraux argileux, les oxydes métalliques et la matière organique peuvent modifier gravement les propriétés d'adsorption des composants du sol pour les métaux lourds [50].

II.8.4 Texture du sol :

La texture du sol correspond aux proportions relatives de particules de sable, de limon et d'argile présentes dans le sol cela lui permet de contrôler partiellement la mobilité des métaux dans le sol. En raison de sa surface spécifique importante, de sa stabilité chimique et mécanique, de sa structure en couches et de sa capacité d'échange cationique (CEC) élevée, la fraction argileuse présente une capacité de sorption élevée et une forte aptitude à se lier aux éléments métalliques. Généralement les sols sableux ont une capacité de sorption plus faible et une taille de pores plus élevée par rapport aux sols argileux, ce

qui entraîne une absorption moins importante des métaux lourds et leur migration vers les eaux souterraines et de surface. En tant que composants structurels, les minéraux argileux, bien qu'ils puissent contenir des quantités insignifiantes d'éléments traces, jouent un rôle essentiel dans l'absorption des éléments traces en raison de leur capacité de sorption[50].

II.8.5 Matière organique :

Selon C. Marsden et d'autres chercheurs le taux massique de matière organique dans le sol est très faible, généralement compris entre 1 et 5%. Cependant la matière organique du sol joue un rôle essentiel dans les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol, ainsi que dans ses fonctions dans l'environnement.

La présence de matière organique est cruciale non seulement pour la formation de complexes, mais également dans la contention des métaux lourds sous une forme échangeable [51].

L'adsorption des métaux lourds par les sols est particulièrement intéressante, car il est connu que la matière organique crée des complexes solides avec les métaux lourds et que ces derniers sont très affinis pour les acides humiques, les argiles organiques et les oxydes recouverts de matière organique. En raison de sa surface élevée et de sa réactivité élevée, la matière organique du sol joue le rôle d'un réservoir d'adsorption réactive pour les métaux traces. Cette réactivité est liée à différents groupes fonctionnels tels que soufre, oxygène et azote. Cela a la capacité de diminuer ou d'accroître la disponibilité des métaux lourds dans le sol [50].

II.9 La toxicité des éléments traces métalliques :

La persistance de métaux lourds dans l'environnement pendant de longues périodes a des effets durables sur l'écosystème et la santé humaine. Certains métaux lourds se caractérisent par leur forte toxicité, même à faibles concentrations, comme l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel, le sélénium, l'argent et le zinc. Il est non seulement toxique pour les cellules, mais il est également cancérigène et mutagène, ce qui rend les organismes qui le consomment vulnérable au cancer et aux mutations génétiques [22].

La toxicité des oligo-éléments essentiels apparaît s'ils dépassent les concentrations limites admissibles dans le sol, et leurs effets nocifs sur la santé sont nombreux en raison de leur importance dans la plupart des fonctions vitales de l'organisme respiratoire, rénal, digestif, hépatique, nerveux, cardiovasculaire, reproducteur, etc. Outre, les problèmes cutanés courants et récurrents qu'elle provoque, comme les brûlures, Irritation, dermatite de contact, nécrose... Certains oligo-éléments peuvent, dans de rares cas, provoquer un cancer ou une mutation [52].

Métal Lourd	Réglementation de l'EPA Limite (ppm)	Effets toxiques sur la santé humaine
Ag	0.10	Peut provoquer une décoloration grise ou bleu-gris de la peau et d'autres tissus corporels, des problèmes respiratoires, une irritation des poumons et de la gorge, et douleur d'estomac.
Ba	2.0	Il peut provoquer des arythmies cardiaques, une insuffisance respiratoire, des problèmes gastro-intestinaux, des contractions musculaires et une hypertension artérielle...
As	0.01	Influence les fonctions cellulaires essentielles telles que l'oxydation, la phosphorylation et la production d'ATP.
Cd	5.0	Substance cancérigène et mutagène qui provoque des perturbations endocriniennes, des lésions pulmonaires et l'ostéoporose, et affecte la régulation du calcium dans les systèmes biologiques.
Cr	0.1	Faiblesse et perte de cheveux
Cu	1.3	Peut provoquer des lésions cérébrales et rénales. Des niveaux élevés entraînent une cirrhose du foie, une anémie chronique et une irritation de l'estomac et des intestins.
Hg	2.0	Peut engendre de multiples soucis de santé tels que : des maladies auto-immunes, une dépression, une somnolence, une fatigue, une perte de cheveux, insomnie, troubles de la mémoire, agitation, troubles visuels, tremblements, épisodes de colère, dommages au cerveau, problèmes pulmonaires et rénaux.
Ni	0.2 (Les limites admissibles de OMS)	Affecte les allergies cutanées telles que les démangeaisons, le cancer du poumon, le cancer du nez, Sinusite , immunotoxique, Neurotoxique, affecte la fertilité, chute de cheveux .
Pb	15	Son manque important peut causer des problèmes de développement chez l'enfant, une baisse de l'intelligence, une perte de mémoire à court terme, des troubles cognitifs et mentaux, ainsi qu'un risque de maladies cardiovasculaires.
Se	50	Un apport alimentaire d'environ 300 mcg/jour affecte la fonction endocrinienne, une altération de l'activité des cellules tueuses, une toxicité hépatique et des troubles gastro-intestinaux.
Zn	0.5	Vertiges et fatigue

Tableau II.3 : Effet toxique de certains métaux lourds sur la santé humaine [53]

II.10 Présentation générale des ETM abordés dans cette étude :

II.10.1 Le zinc :

Le teneur en zinc du sol varie généralement de 10 à 300 ppm [54] . Le zinc est un élément de groupe II-B avec une structure électronique $[3d^{10}4s^2]$ et de masse atomique de 65,37 g/mol, il est utilisé dans de multiples secteurs industriels (Figure II.5) avec une production mondiale d'environ 13 millions de tonnes en 2022 selon les statistiques de gouvernement canadienne [55] . Selon un inventaire mondial des émissions d'éléments traces, entre 462 et 1 380 millions de kg de zinc sont rejetés chaque année dans l'environnement par les activités minières et métallurgiques à l'échelle mondiale [30].

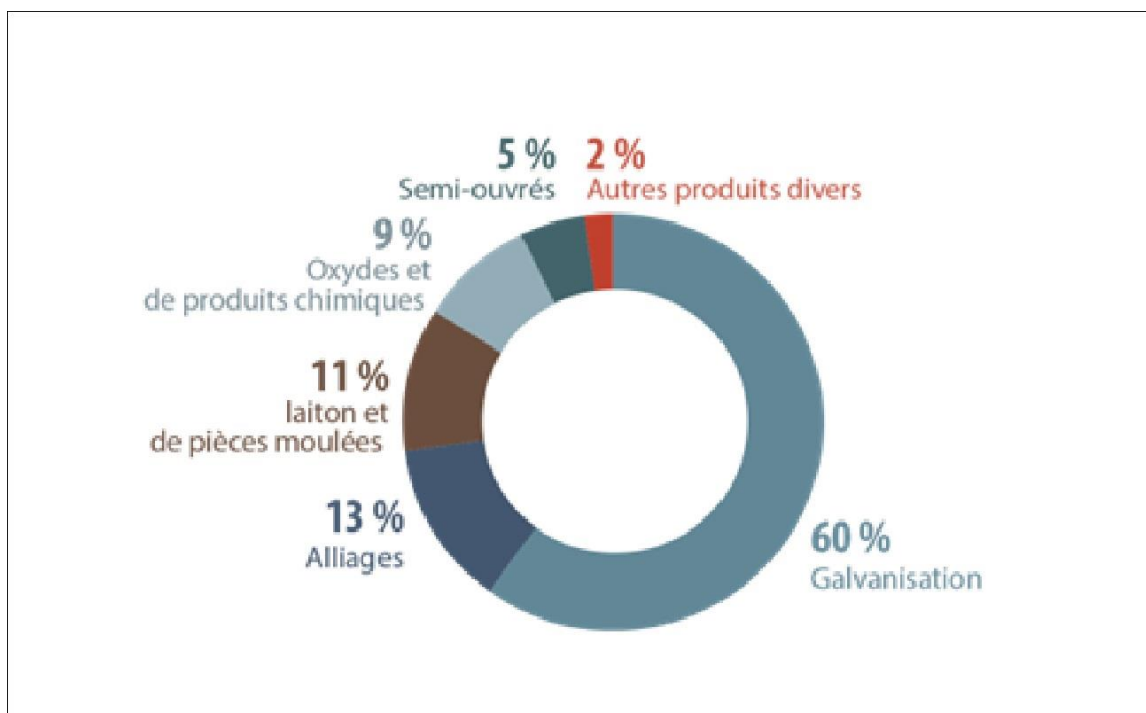


Figure II.5 : Les principaux domaines de l'utilisation du zinc à l'échelle mondiale, en 2022

Le zinc se trouve dans le sol sous plusieurs formes, dont l'une des plus importantes est sous la forme d'un minéral appelé ZnS (sphalérite). Il peut également être bloqué et précipité avec des oxydes de manganèse et de fer hydratés, qui forment la matrice primaire qui retient les autres métaux lourds.

On le trouve le plus souvent dans la nature à l'état d'oxydation +2, ce qui simplifie sa chimie. La plupart des composés simples du zinc, tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et le carbonate de zinc (ZnCO₃), sont hautement dissous et ne peuvent donc pas rester durablement dans le sol. Il réagit dans le sol avec plusieurs autres éléments, comme le fer, l'aluminium et le manganèse, et est remplacé par eux dans une certaine proportion. Ces éléments jouent un rôle dans la régulation de la solubilité du zinc dans le sol, car certains composés tels que les oxydes, les carbonates et les silicates peuvent augmenter la solubilité du zinc et le rendre plus disponible pour les plantes et autres organismes de l'environnement[30, 56].

II.10.1.1 La toxicité du zinc

Alexandre Licinio a collecté la majorité des informations essentielles concernant la toxicité du zinc sur les plantes dans son étude, dont les plus importants symptômes sont : Retard de croissance ; Flétrissements des parties aériennes ; Chlorose. Un excès de zinc peut affecter la physiologie de la plante par la dégradation des chloroplastes ; interférer avec l'absorption d'autres minéraux essentiels tels que le phosphore, le magnésium et le manganèse ; Perturbation de la synthèse de chlorophylle [57].

II.10.2 Le plomb :

Le plomb est un métal lourd qui appartient au groupe IV-A du tableau périodique, avec une masse atomique de 207,2 g/mol et de numéro atomique 82 , possède quatre isotopes stables . Le plomb est un métal lourd gris bleuté connu pour sa toxicité. À température ambiante, il est relativement mou et possède une densité élevée[58] ; Dans le sol, la forme ionique du plomb qui est absorbée par les plantes est Pb⁺² et Pb⁺⁴. Les plantes absorbent facilement l'ion Pb⁺² par rapport au Pb⁺⁴ car moins d'énergie est nécessaire pour l'absorption du Pb⁺² par rapport au Pb⁺⁴ . Il existe plusieurs sources de plomb dans l'environnement, dont les plus importantes sont les émissions automobiles, les rejets industriels utilisant le plomb, les batteries de stockage et leurs déchets , l'exploitation minière et la fusion des minerais de plomb, les opérations de placage et de finition des métaux, les engrais, les pesticides utilisés comme additifs dans les pigments et l'essence[59].

Le Pb^{2+} est la principale forme de plomb dans le sol. Les deux principaux facteurs qui contrôlent la rétention du plomb dans le sol sont le pH et la CEC (capacité d'échange cationique). Son mouvement peut également être affecté par la compétition des cations dans le milieu, ainsi que par la formation de complexes avec des liaisons inorganiques (telles que Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) et organiques (acides humiques et (fulvique), en raison de leurs fortes affinités pour le plomb. En conditions réductrices, telles que les environnements anaérobies le plomb lié avec les groupes fonctionnels « sulfure » produisant des complexes PbS [44].

Les concentrations de Pb dans les sols français perturbants entre 9 et 50 $mg\ kg^{-1}$ [43]. Ainsi que les concentrations dans les sols naturels varient entre 2 et 200 $mg\ kg^{-1}$ avec une moyenne de 32 $mg\ kg^{-1}$ [60]. L'adsorption, la précipitation et la formation de complexes ioniques ou de chélates sont les principales façons par lesquelles le plomb se lie aux phases solides du sol. Il est très réactif à l'égard des oxydes de fer et de manganèse, mais aussi à l'égard des phosphates et de la matière organique [61].

Les sols riches en matière organique présentent souvent des concentrations élevées de plomb, notamment dans les horizons supérieurs, les sols non cultivées accumulent les niveaux les plus élevés. La capacité de la matière organique de piéger le plomb et de le retenir dans sa matrice, cela joue un rôle essentiel dans l'accumulation de plomb dans les sols contaminés. Le plomb peut précipiter sous forme d'hydroxyde, de phosphate ou de carbonate et augmente les chances de formation de complexes organiques de plomb en cas de pH élevé du sol. Ce qui confère au pH un rôle important dans la solubilité du plomb et sa capacité à être transféré du sol aux plantes [34].

II.10.2.1 La toxicité du plomb :

Selon l'organisation mondial de la santé (OMS) La présence naturelle du plomb en tant que métal toxique dans la croûte terrestre et dans de nombreuses régions du monde a conduit à une pollution environnementale généralisée, augmentant ainsi le risque d'exposition humaine à de graves problèmes de santé publique. L'exposition au plomb facilite son accumulation dans de nombreux organes du corps, comme les dents et les os, cela facilite son transfert vers divers autres organes comme le cerveau, le foie, les reins et

les os, ce qui représente un risque majeur pour plusieurs systèmes de l'organisme, en particulier pour les jeunes enfants et les femmes en âge de procréer. Il convient de souligner qu'il n'existe aucun seuil en dessous duquel l'exposition au plomb propose un danger.

II.10.3 Le Baryum (Ba)

Le baryum est métal blanc argenté qui possède une densité de $3,59 \text{ g/cm}^3$ ce qui en fait le plus élevé parmi les métaux alcalino-terreux. Il fond et bout à des températures relativement élevées de 725°C et 1640°C respectivement. Avec un numéro atomique de 56 et une relative masse moléculaire de $137,33 \text{ g/mol}$. Bien que 25 isotopes du baryum ont été identifiés [62].

C'est un puissant réducteur très réactif à l'air, à l'eau, aux oxydants et aux acides, possède une affinité aux halogènes, à l'azote, à l'hydrogène, au soufre et au phosphore. Il a la capacité de former des liaisons ioniques avec certains éléments comme sélénium, le polonium et le tellure [34].

La teneur en baryum dans le sol fluctue entre 19 et 2300 mg/kg avec des valeurs moyennes généralement comprises entre 265 et 835 mg/kg. C'est le 14ème élément la plus abondante sur Terre. [63]Le baryum se trouve naturellement dans l'environnement et apparaît dans plusieurs formes, dont le plus remarquable est le barytine (BaSO_4). Les ions Ba^{2+} est une autre forme de baryum dans l'environnement. Ces ions ont une forte affinité avec la MOS (matière organique du sol)[64].

Le baryum a de nombreuses utilisations, notamment sous sa forme de baryte, ou sulfate de baryum (BaSO_4), en raison de ses propriétés uniques. Il est couramment utilisé comme agent de remplissage et diluant dans les peintures, les plastiques et les produits en caoutchouc, améliorant leur densité, leur consistance et leur durabilité. En tant que dissipateur thermique, il améliore les performances des plaquettes d'embrayage et des plaquettes de frein. Dans l'industrie du verre et de la céramique, la barytine agit comme un flux facilitant la fusion des matériaux. Ils sont également utilisés dans divers produits tels que les boules de bowling, l'encre, le papier photo et les adhésifs, ainsi que dans des applications plus spécialisées telles que le raffinage du sucre, le moulage des métaux, la fabrication du chocolat et la production de béton lourd. Enfin, il est utilisé dans les feux

d'artifice et la réparation d'étangs, démontrant sa polyvalence et son importance dans de nombreux secteurs industriels [65].

II.10.3.1 La toxicité du baryum

Les concentrations maximales de baryum (Ba) dans le sol varient d'un pays à l'autre selon les réglementations locales. Par exemple, agence de protection de l'environnement (EPA) des États-Unis fixe un niveau de 15 000 mg/kg pour les sols résidentiels et de 210 000 mg/kg pour les sols industriels. Le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) fixe une concentration maximale de 750 mg/kg pour les sols agricoles et résidentiels, et de 5 000 mg/kg pour les sols commerciaux et industriels. Tandis que le Conseil national australien de protection de l'environnement (NEPC) a fixé des niveaux de 3 000 mg/kg pour les sols résidentiels et de 20 000 mg/kg pour les zones commerciales et industrielles comme valeurs de fer pour la standardisation du baryum dans le sol.

La présence de baryum en concentrations élevées dans le sol entraîne des risques majeurs pour la santé publique et l'environnement. Cela affecte la fertilité des sols agricoles et perturbe également les écosystèmes naturels après que les micro-organismes du sol nécessaires à la décomposition de la matière organique et au cycle des nutriments soient affectés. Les symptômes d'une absorption excessive du baryum par les plantes comprennent des signes d'intoxication tels que le flétrissement, le jaunissement des feuilles et une diminution de la croissance.

Pour les humains, l'exposition au baryum peut se produire par la consommation de plantes et d'animaux contaminés ou par l'eau potable contaminée. Les effets toxiques comprennent des troubles gastro-intestinaux, des problèmes cardiovasculaires tels que l'hypertension artérielle et des troubles du rythme cardiaque, ainsi que des effets neurologiques tels que des tremblements et une faiblesse musculaire. Sur le plan environnemental, le baryum peut s'infiltrer dans les eaux souterraines, contaminant les sources d'eau et ayant un impact sur les écosystèmes aquatiques[66, 67].

II.11 Pourquoi La spectroscopie de la fluorescence des rayons X (XRF) ?

Plusieurs articles décrivent La technique XRF comme la plus acceptée méthode analytique pour l'analyse des matériaux terrestres[68].

II.11.1 Le principe :

La technique utilisée est basée sur la fluorescence X des atomes pour obtenir des renseignements qualitatifs et/ou quantitatifs de toutes sortes de mélanges. Elle repose sur l'excitation de l'échantillon par irradiation X pour que les atomes ainsi ionisés cherchent leurs stabilités par émission secondaire de rayonnement fluorescence X caractéristique de l'échantillon [69].

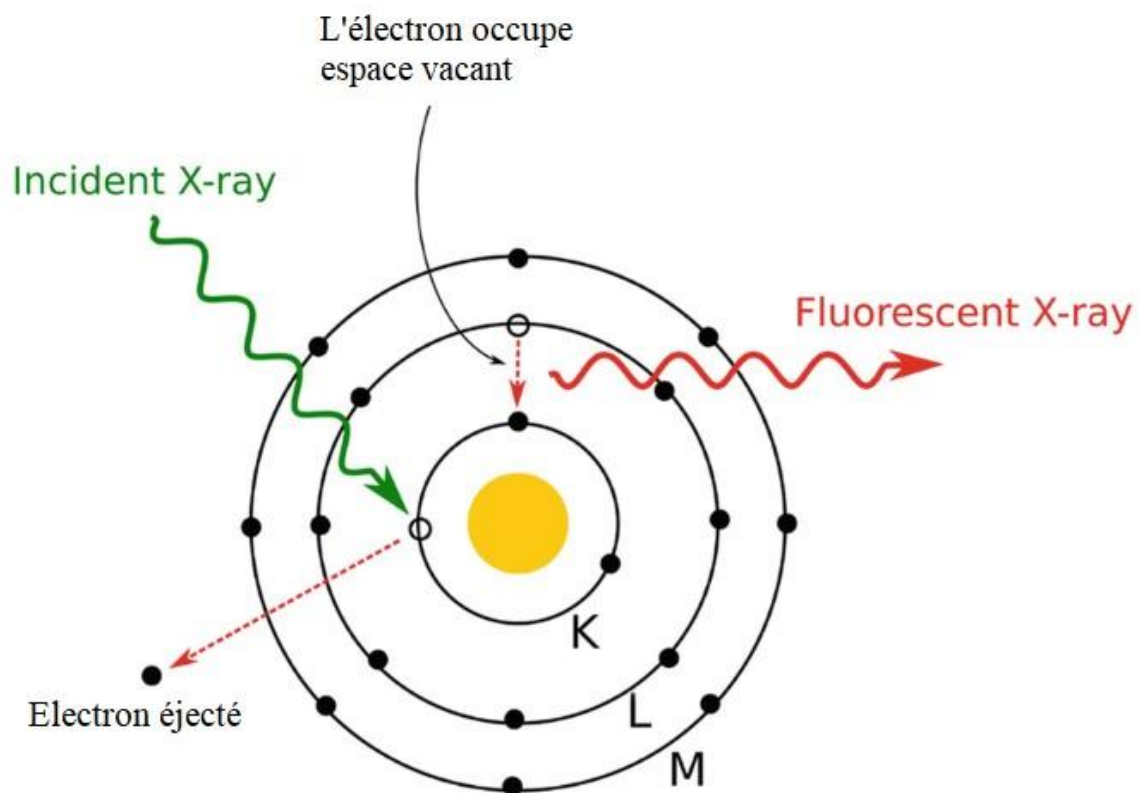


Figure II.6 : Le principe de la spectrométrie XRF

Les atomes deviennent instables après l'ionisation par un photon incident primaire de haute énergie qui touche les couches intérieures (K) de l'atome ; Pendant que l'atome

recherche sa stabilité un électron de couche extérieure L ou M se déplace pour occupe la lacune créé après l'excitation, une émission d'énergie connue comme un photon secondaire de rayon X accompagne ce mouvement c'est bien la fluorescent de rayon X . Différents types d'énergies de transition apparaissent suite au transfert d'électrons des différentes couches externes vers la couche interne après l'excitation de l'atome cible[70, 71] (Figure II.7) .

On peut exprimer, par exemple, l'énergie libérée lors du transfert d'un électron entre la couche L et la couche K par l'équation suivante [33] :

$$E_X = h\nu = E_K - E_L$$

h : Représente le constant de Blank ($6,624 * 10^{-34}J.s$)

ν : Représente la fréquence de rayon X

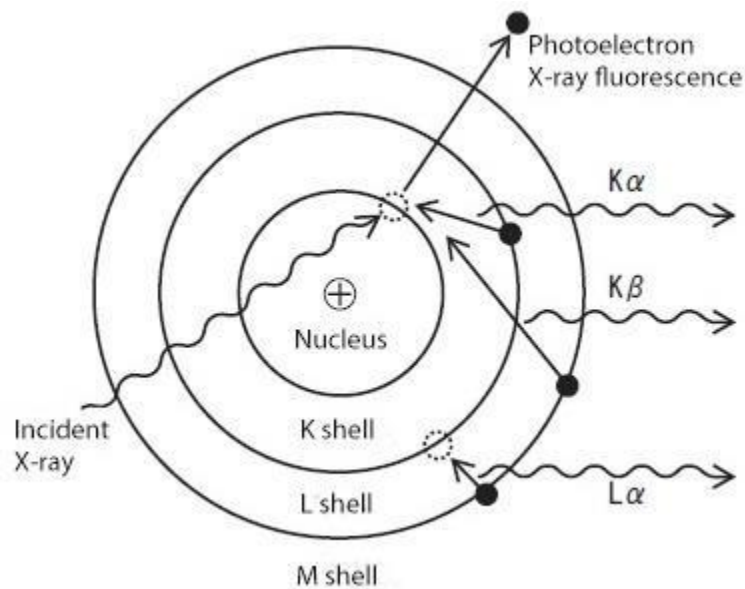


Figure II.7 : Différents types de transitions électroniques après l'excitation de l'atome par un RX primaire.

Il est connu que chaque élément est caractérisé par sa propre énergie de signal fluorescent ; Les transitions sont nommées selon la couche d'origine d'où provient l'électron (K, L ou M). Puis le symbole α est ajouté si le transfert se fait depuis une couche proche du noyau, et si l'électron est transféré depuis des couches plus éloignées, il s'agit d'un transfert de type β ou γ respectivement [72].

II.11.2 L'instrument XRF :

Différentes évolutions ont été apportées en ce qui concerne l'instrumentation des analyses XRF en laboratoire et des mesures in situ sur le terrain. Parmi les plus dominant types Il existe aujourd'hui deux catégories d'instruments qui sont mentionnées dans la littérature. Depuis les premières années 1960 [68]. Le premier type utilise la longueur d'onde pour analyser les composés et est appelé spectromètre à dispersion en longueur d'onde (WD-XRF, Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry). Le second, quant à lui, exploite l'énergie émise lors du processus pour identifier les composants de l'échantillon et est désigné sous le nom de spectromètre à fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF, Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) [71].

L'instrument XRF à dispersion de longueur d'onde (WD) :

L'analyse WDXRF est basée sur l'excitation de l'échantillon par les rayons X primaires qui sont émis par un tube avec des propriétés appropriées et la détection des rayons X caractéristiques secondaires.

Avant que le rayon X ne pénètre dans l'échantillon, il est possible de le filtrer si vous le désirez. Le collimateur recueille les rayons X secondaires et les dirige vers le cristal d'analyse, qui, en collaboration, évalue la résolution spectrale en WDXRF. Une fois que le cristal a été analysé, les rayons X sont transmis au détecteur et à l'analyseur de hauteur d'impulsion afin d'être examinés comme la présente la (Figure II.8) ci-dessous[70].

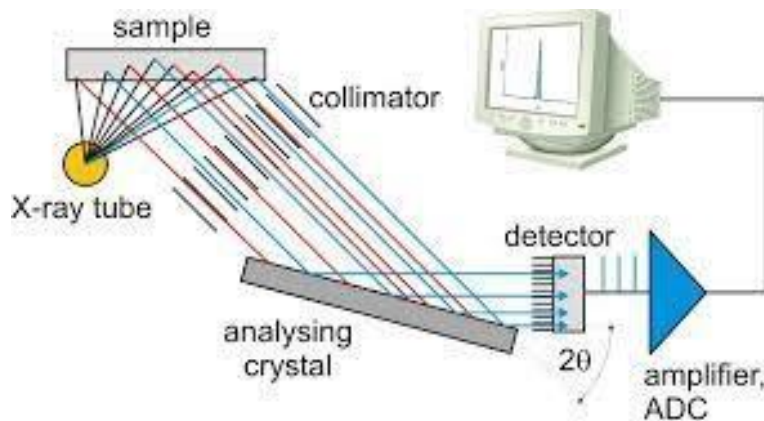


Figure II.8 : les composantes de la spectrophotomètre WDXRF.

II.11.2.1 L'instrument XRF à dispersion en énergie (EDS) :

Pour analyser un échantillon, ce type de spectromètre utilise des détecteurs sensibles à l'énergie des photons X émis par ses atomes. Les impulsions de courant sont produites proportionnellement à l'énergie du photon, après la migration des paires électron/trou qui sont sous l'influence du champ électrique suite à l'ionisation du semi-conducteur, générée lorsque le photon X pénètre dans le détecteur. Les photons des rayons X sont convertis en charge électrique par le détecteur et l'amplificateur produit une impulsion électrique à partir de ce signal. La hauteur des impulsions nous permet de déduire l'énergie des photons de rayons X entrants, caractéristique des atomes de l'échantillon. Les niveaux d'éléments présents dans l'échantillon peuvent également être évalués en connaissant le nombre d'impulsions qui les possèdent même hauteur [71].

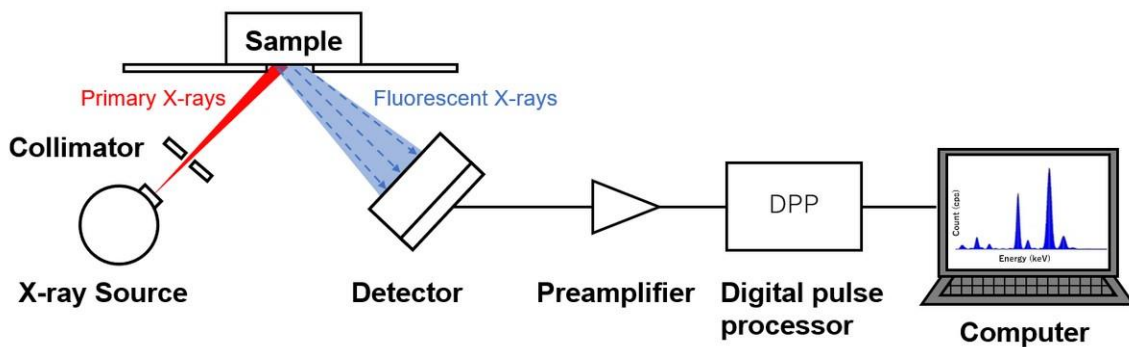


Figure II.9 : les composantes d'un spectromètre à dispersion en énergie (EDXRF)

II.12 Identification de composer (analyse qualitative) :

Elle repose sur la loi de Moseley pour déterminer les énergies des raies qui exprime la proportionnalité entre le numéro atomique de l'élément et son l'énergie du rayon X émis avec l'équation suivante[73]:

$$E = hv = R_H c (Z - \sigma)^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

Avec

σ : constante d'écranc:

c : vitesse de la lumière

R_H : constante de Rydberg

Z : numéro atomique

n_1, n_2 : nombres quantiques correspondants au niveau d'énergie initial et final

II.12.1 Détermination des concentrations (analyse quantitative) :

La mesure des surfaces des pics X permet de déterminer les concentrations des éléments détectés, l'épaisseur et la nature de l'échantillon ont un impact sur la sélection de la méthode de quantification[73].

II.12.2 Comparaison des spectromètres EDXRF et WDXRF

Le tableau suivant résume les avantages et les inconvénients de chaque technique [74].

	EDXRF	WDXRF
Gamme des éléments	Na U (sodium .. uranium)	Be U (beryllium .. uranium)
Limite de detection	Plus adapté aux éléments lourds et non préféré aux éléments légers	Très pratique pour la gamme de BeU
Sensibilité	Haute sensibilité aux éléments lourds et faible aux éléments légers	Raisonnable pour les éléments légers et bon pour les éléments lourds
Résolution	Faible pour les éléments légers	Bon pour les éléments légers Moins optimal pour les éléments lourds
Frais	Relativement peu coûteux	Relativement cher
Consommation d'énergie	De 5 a 1000 W	De 200 a 4000 W
la mesure	Synchronisé	Séquentiel/synchrone
Pièces mobiles	Rein	Cristal, goniometer

Tableau II.4 : les avantages et les inconvénients de EDXRF et WDXRF.

II.12.3 La précision et la sensibilité

Bien que la technique de fluorescence X (XRF) soit largement utilisée car il s'agit d'une méthode analytique rapide et non destructive. Cependant, cette technique présente

certains inconvénients qui peuvent affecter sa sensibilité et la précision des mesures. Certains des défis majeurs associés à la fluorescence X sont les suivants [73] :

II.12.3.1 Bruit de fond :

L’interférence entre les signaux incidents et le signal de fluorescence des éléments présents dans le matériau d’échantillon produise des signaux indésirables qui perturbe les résultats désirés [71, 73].

II.12.3.2 L’effet de matrice :

Les atomes qui composent le même échantillon dans la matrice peuvent changer de signe pour la même quantité d’élément, les échantillons identiques ne donnent pas toujours les mêmes résultats avec un élément spécifique car l'environnement entourant l'élément est différent à chaque fois. Ces effets de matrice [71, 75].

Les effets fluorescents secondaires se génèrent par l'excitation d'un atome voisin par les rayons X émis par l'atome cible [75].

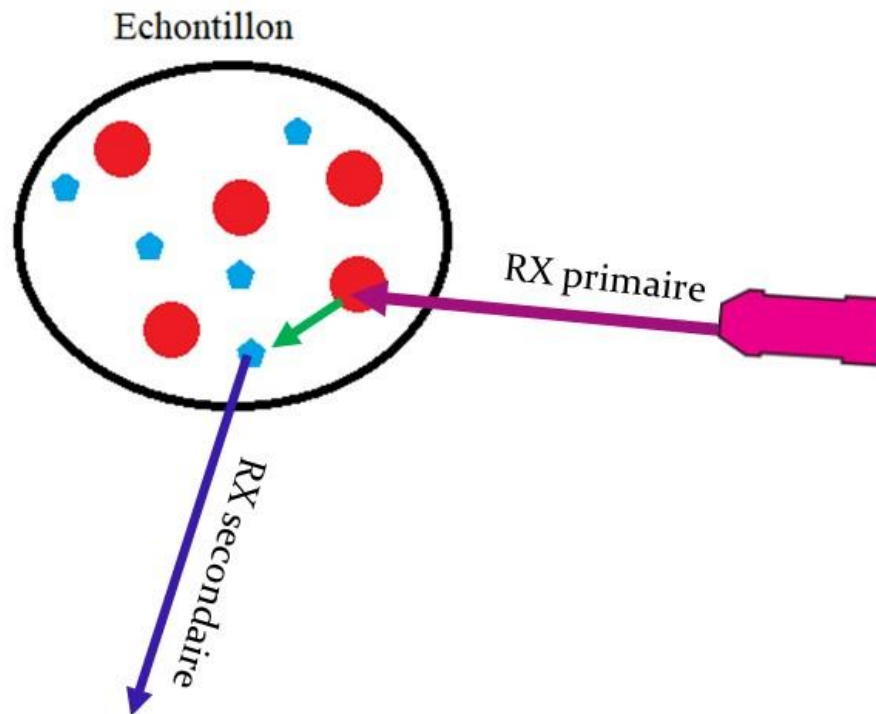


Figure II.10 : comment l’effet de matrice peuvent modifier le signal

Il est important de noter que des logiciels correctives ont été amélioré pour diminuer les conséquences de l' effets de matrice et rendre le traitement du spectre plus exploitable d'une manière quantitative [71].

II.12.3.3 Préparation de l'échantillon :

Pour garantir une meilleure précision de l'analyse XRF, il est important de préparer les échantillons en poudre. Ce processus nécessite plusieurs étapes. Tout d'abord, les échantillons doivent être homogènes et bien mélangés. Il est nécessaire de sécher les échantillons jusqu'à ce qu'ils atteignent un poids constant afin d'éliminer l'humidité ; par la suite, les échantillons doivent être broyés et mélangés jusqu'à l'obtention d'une poudre fine et homogène. Le mélange doit être comprimé à l'aide d'une presse pour former une pastille. Dans la plupart des cas l'ajout d'un liant au mélange est important afin d'améliorer la cohésion de la pastille et renforce sa solidité.

Les conditions de préparation des échantillons affectent la précision et la reproductibilité des résultats de l'analyse XRF. Il est donc nécessaire de déterminer les conditions appropriées à chaque étape et de les mettre en œuvre précisément afin d'obtenir les meilleurs résultats [71, 75] .

II.12.3.4 La limite inférieure de détection (LID) :

Le LID (limite inférieure de détection) généralement touche la plage des éléments légers que les éléments lourds dans l'échelle ppm à cause de son niveau d'énergie qu'est inférieure de 1 KeV ; Dans les cas où la densité de l'échantillon est élevée, il est difficile pour le faisceau de rayons X de le pénétrer et d'exciter ses atomes, ce peut réduire la possibilité de détection [76].

Les fabricants d'instruments d'analyse s'essaient d'améliorer les résultats afin d'abaissement de LID par diverses stratégies au niveau matériel et technologique ; la prolongation de temps d'analyse peut réduire les erreurs statistiques ; l'utilisation des standards de calibration multiples peut améliorer la sensibilité de l'instrument grâce à un étalonnage périodique afin de garantir que l'instrument est bien calibré sur une large plage de concentrations ; le développement des algorithmes et logiciels de traitement des signaux afin éliminer le bruit de fond, ce qui peut réduire artificiellement la LID [76].

II.13 La quantification des concentrations :

Les intensités des raies caractéristiques de chaque élément sont converties après leur détection en concentrations élémentaires. L'effet de matrice affecte la linéarité de la fonction qui évalue la concentration d'un élément particulier dans un échantillon en influençant l'intensité des raies détectées. Trois méthodes sont appliquées prenant en compte l'effet de matrice pour quantifier la concentration des éléments à partir des intensités des raies nettes des pics correspondants [77].

II.13.1 Méthode des standards :

Il s'agit d'une approche qui applique une calibration empirique par l'utilisation des standards référencés dont les concentrations des éléments sont connue et en les comparant aux les intensités mesurées des échantillons inconnus ; Les concentrations d'éléments dans des échantillons inconnus peuvent être déterminées en appliquant des facteurs de correction pour minimiser l'effet de matrice [77].

II.13.2 Méthode des paramètres fondamentaux :

La seconde méthode connue sous le mon paramètres fondamentaux (FB) ; prennent en compte les paramètres physiques et instrumentaux qui interviennent au cours de l'expérience dans la mesure de la quantité de rayonnement émis. Il utilise des algorithmes mathématiques pour corriger les effets qui prennent en considération l'absorption et la diffusion des rayons X dans l'échantillon. Ces modèles utilisent la structure générale de l'échantillon pour calculer les corrections nécessaires pour chaque élément. Les teneurs des éléments sont quantifiées en utilisant les l'intensité mesurée et les paramètres fondamentaux, à l'aide de l'équation suivante [73, 75]:

$$C_i = \frac{I_i}{A_i * K_i}$$

C_i : Concentration de l'élément i

I_i : Intensité mesurée de la raie caractéristique de l'élément i

K_i: Facteur de calibration spécifique à l'élément i

A_i : Correction de l'effet de matrice pour l'élément i

II.13.3 Simulations Monte-Carlo :

Cette méthode a été introduite en 1949 dans les études de Nicolas Metropolis et Ulam Stan comme cadre pour une approche statistique visant à employer des algorithmes de simulation numérique pour modéliser le comportement des photons dans l'échantillon. Prise en compte des interactions complexes entre photons et matière, incluant de multiples effets de diffusion et d'absorption. Elle simule le plus grand nombre de trajectoires de photons pour estimer statistiquement avec précision l'intensité des raies caractéristiques et déduire les concentrations d'éléments en prenant en considération l'effet de matrice [78] .

Chapitre III:

Modalisation des données

III.1 Introduction :

Selon de nombreux chercheurs [79] L'intelligence artificielle (IA) est une branche de l'informatique qui vise à développer des systèmes et des programmes capables d'imiter les capacités mentales humaines. Cela inclut la capacité d'apprendre, de penser, de prendre des décisions et d'interagir avec l'environnement d'une manière qui imite la pensée humaine. L'intelligence artificielle se caractérise par sa capacité à traiter et analyser très rapidement de grandes quantités de données, ce qui lui permet de tirer les leçons des expériences antérieures et d'améliorer ses performances au fil du temps.

Les domaines d'utilisation de l'intelligence artificielle sont très variés à l'ère moderne, car elle fait désormais partie intégrante de notre vie quotidienne et professionnelle. L'un des domaines les plus importants de son emploi récent est le domaine de la recherche scientifique.

Dans ce chapitre, nous tentons d'évaluer quelques méthodes de l'intelligence artificielle pour la prédiction des teneurs de ETM dans les sols étudiées à l'aide de l'apprentissage automatique l'un des de plus importants outils de AI, qui utilise sr les réseaux de neurones pour classer ou évaluer les informations et prendre les décisions appropriées.

Nous n'étions pas les premiers à suivre cette tendance. De nombreux chercheurs se sont appuyés sur des méthodes d'intelligence artificielle pour déterminer les niveaux de métaux dans les sols. y compris ceux qui ont utilisé les caractéristiques du sol comme des entres , telles que :

- Lhuaku Anagu et autres dans Estimation de la sorption des métaux lourds dans les sols allemands à l'aide de réseaux de neurones artificiels [80].
- Murat Sari et autres dans Déterminer les niveaux de métaux lourds dans le sol en fonction de diverses informations écologiques grâce à l'artificiel Modélisation du renseignement [81].
- Ahmad Bazoobandi et Samad Emamgholizadeh dans Estimation de la quantité de cadmium et de plomb dans les milieux pollués sol à l'aide de modèles d'intelligence artificielle [82].

Ces méthodes permettent d'économiser beaucoup d'efforts, d'argent et de temps, et elles peuvent être utilisées pour faire des prévisions futures sur l'expansion des zones de pollution et évaluer les méthodes de traitement utilisées. Elles peuvent également contribuer à la collecte et à l'organisation des données en vue de leur utilisation dans d'autres domaines.

III.2 Définition de l'apprentissage automatique :

L'apprentissage automatique en anglais (Machine Learning) est une branche de l'intelligence artificielle (IA) qui se concentre sur le développement d'algorithmes et de modèles permettant aux systèmes informatiques d'apprendre et d'améliorer automatiquement leurs performances au fil du temps, grâce à l'utilisation de données. Au lieu que le système soit explicitement programmé pour effectuer certaines tâches, le système est entraîné à l'aide de réseaux de neurones en saisissant un ensemble de données afin de pouvoir reconnaître des modèles et prendre des décisions basées sur ces données [83].

Parmi les diverses taches d'utilisation de l'apprentissage automatique, on trouve la classification et la régression des données.

III.2.1 La Classification en Apprentissage Automatique:

La classification est un processus de base dans le domaine de l'apprentissage automatique, qui vise à classer les données en catégories ou groupes spécifiques en fonction de certaines caractéristiques. Dans ce domaine, différents algorithmes sont utilisés pour apprendre des modèles à partir des données d'entraînement, puis appliquer ces modèles à de nouvelles données pour prédire les classes correctes.

Le processus de classification utilisant l'apprentissage automatique comprend des étapes de base qui commencent par la préparation des données en les collectant et en les nettoyant pour garantir leur qualité, suivies par la division des données en deux groupes : l'ensemble d'entraînement et l'ensemble de test. Après cela, l'algorithme approprié est choisi pour entraîner le modèle, tel que l'algorithme. Le modèle est ensuite entraîné à l'aide de l'ensemble d'entraînement et ses performances sont évaluées à l'aide de métriques telles

que la précision et le rappel sur l'ensemble de test. Enfin, le modèle est amélioré en ajustant les paramètres, puis déployé pour être utilisé dans la prédiction de classe pour de nouvelles données [84].

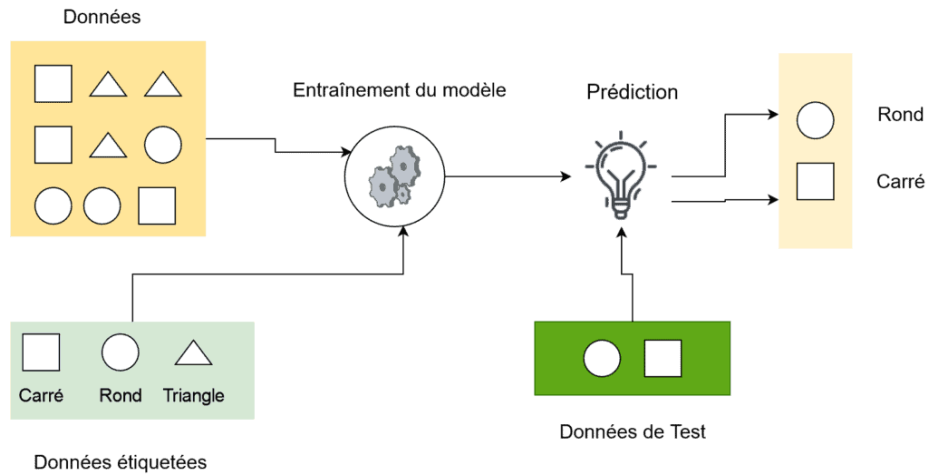


Figure III.1: Le processus de classification utilisant l'apprentissage automatique.

III.2.2 La régression en apprentissage automatique

La régression est l'une des méthodes de base pour l'apprentissage automatique qui vise à prédire une valeur numérique continue basée sur un ensemble d'entrées ; Cela se fait en modélisant la relation entre la variable dépendante (sortie) et une ou plusieurs variables indépendantes (entrée). Le but du modèle de régression est la formulation d'une fonction ou une équation capable a prédire la valeur de sortie en fonction des valeurs d'entrée [83].

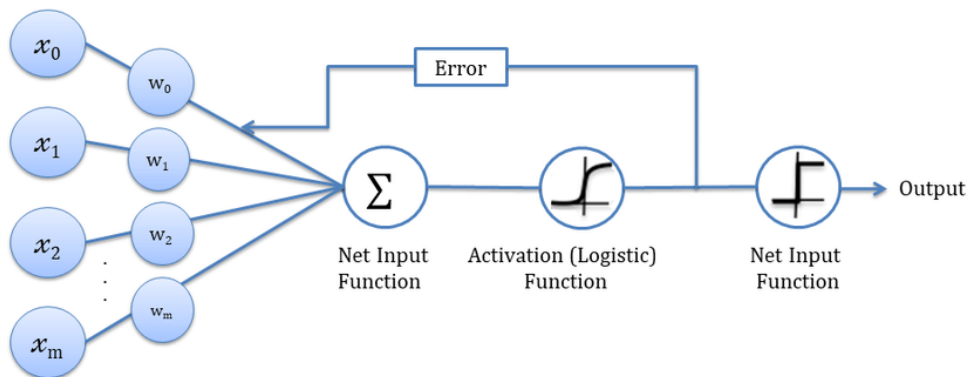


Figure III.2 : Le processus de régression utilisant l'apprentissage automatique.

III.2.3 Types d'analyse de régression :

En raison de la large connaissance et de leur facilité d'application les types de régression les plus courants sont la régression linéaire et logistique. Nous mentionnons ici les types de régression les plus importants.

III.2.3.1 La régression linéaire :

- **Régression linéaire simple :**

Implique une seule variable indépendante, car le modèle tente de trouver une ligne droite qui représente la relation entre la variable indépendante et la variable dépendante.

Pour deux mesures (x, y) sur une unité statistique, afin de créer une fonction linéaire entre les mesures x_i et y_i . Le modèle linéaire qui détermine la relation entre ces deux variables est donné par l'équation suivante : $y = \beta_0 + \beta_1 x$ où les coefficients β_0 et β_1 sont respectivement les coordonnées à l'origine et la pente de la droite [85].

- **Régression linéaire multiple :**

La régression linéaire multiple est un type d'analyse de régression qui est utilisé pour étudier la relation entre une variable dépendante (le résultat que nous voulons prédire) et plusieurs variables indépendantes. Contrairement à la régression linéaire simple, qui traite une variable dépendante et une variable indépendante, la régression linéaire multiple peut inclure plusieurs variables indépendantes dans le modèle. Son équation prend la formule suivante [85]:

$$y = a + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_n X_n + \epsilon$$

Où :

y : La variable dépendante.

a : valeur constante

b_1, b_2 et b_n : Les coefficients associés à chaque variable indépendante

X_1, X_2 et X_n :

Variables indépendantes (facteurs qui influencent y).

ϵ : Erreur aléatoire ou résiduelle .

III.2.3.2 Régression polynomiale :

La régression polynomiale est un type d'analyse de régression utilisé pour modéliser la relation non linéaire entre la variable dépendante et la variable indépendante (ou les variables indépendantes). La régression polynomiale est représentée par une fonction courbe plutôt que par la ligne droite représentée par la régression linéaire. Elle est représentée par l'équation suivante [86] :

$$y = a + b_1X + b_2^2 X + b_3^3 X + \dots + b_n^n X_n + \epsilon$$

Où :

y : La variable dépendante.

a : valeur constante

b_1, b_2 et b_n : Les coefficients associés à chaque variable indépendante

X : Variable indépendante.

ϵ : Erreur aléatoire ou résiduelle .

III.2.3.3 La régression logistique

La régression logistique est un type d'analyse de régression utilisé pour modéliser une variable dépendante qui est binaire ou catégorielle (c'est-à-dire qu'elle ne prend que deux valeurs, telles que 0 ou 1), elle est utilisée pour prédire la probabilité qu'un événement particulier entre dans une catégorie particulière. La formule d'équation qui représentante ce type de régression est la suivante [87]:

$$Y = 1 = \frac{1}{1 + e^{-(a+bx)}}$$

y : La variable dépendante (égal à 1 c'est - à - dire l'occurrence de l'événement).

a : valeur constante

b : Coefficient de régression (indique l'effet de (x) sur probabilité).

x : Variable indépendante.

- **Régression Ridge (ou régression à crête) :**

La régression Ridge est l'une des méthodes de régression linéaire utilisée lorsqu'il existe une multicolinéarité entre les variables indépendantes du modèle. Cela peut entraîner une exagération des variances et affecter les valeurs des coefficients de la régression linéaire traditionnelle. Cette inflation conduit à une instabilité du modèle et entraîne une faiblesse dans la prévision des nouveaux résultats.

Pour résoudre ce problème, la régression Ridge ajoute un terme à la fonction de coût dans la régression linéaire traditionnelle. Ce terme est appelé terme de régularisation et est représenté par le carré de la norme L2 des coefficients, multiplié par un facteur de restriction (λ) [86][87].

$$J(w) = \sum_{i=1}^n (y_i - w x_i)^2 + \lambda \|w\|^2$$

y_i : La vraie valeur de la variable dépendante.

$w x_i$: La valeur prédite à l'aide du modèle.

λ : Facteur de restriction qui détermine le montant de la restriction ajoutée .

- **Régression Random Forest :**

Random Forest est un modèle d'apprentissage automatique qui utilise des échantillons aléatoires de données et des caractéristiques aléatoires à chaque nœud pour former un ensemble d'arbres de décision créés par le modèle . Cette méthode renforce la précision du modèle, notamment lorsqu'elle est utilisée avec des interactions non linéaires entre variables ou lorsqu'il existe des variables non significatives.

Le modèle est flexible et capable de fournir des résultats stables même avec des données contenant de l'hétérogénéité ou des variables manquantes, ce qui le rend approprié pour prédire des valeurs continues telles que les concentrations de métaux.

L'équation suivante représente la formule de prédiction finale qu'est la moyenne des prédictions réalisées par chaque arbre individuel de la forêt [87]:

$$\hat{y} = \frac{1}{B} \sum_{b=1}^B \hat{y}^{(b)}$$

\hat{y} : La prédiction finale.

B : le nombre total d'arbres dans la forêt .

$\hat{y}^{(b)}$: la prédiction faite par b arbre.

La différence quadratique moyenne entre les valeurs réelles et les valeurs prédites est mesurée à l'aide de l'erreur quadratique moyenne (MSE) via l'équation suivante :

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$$

N : est le nombre de points de données.

y_i : la valeur réel pour i nombre point de données.

\hat{y}_i : la valeur pridite pour i nombre point de données.

Dans notre étude nous avons utilisée deux modèles, les réseaux de neurones artificiels (ANN) et le système d'inférence neuronale floue adaptatif (ANFIS) qui sont des outils avancés utilisés dans la prédiction et l'analyse des données, en particulier lorsque la relation entre les entrées et les sorties est complexe et non linéaire[88][89].

III.3 Réseaux de neurones artificiels (ANN) :

Un réseau neuronal artificiel est un modèle informatique inspiré de la structure neuronale du cerveau humain, utilisé pour traiter les informations de manière à imiter le fonctionnement du cerveau. Ces réseaux effectuent des tâches complexes telles que la classification, la prédiction et la reconnaissance de formes en étant formés sur de grands ensembles de données [83].

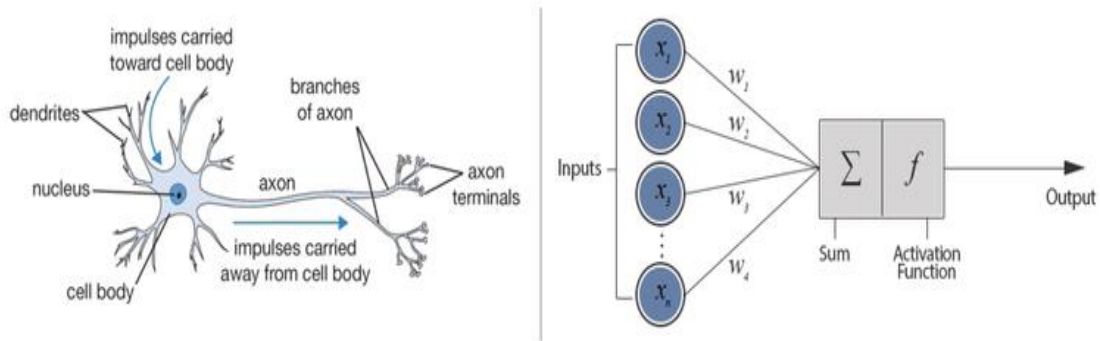


Figure III.3 : Comparaison d'un réseau de neurones biologiques avec un réseau artificiel

Les neurones sont les principaux composants d'un réseau de neurones ; Le processus commence par l'introduction de données dans le réseau neuronal via la couche d'entrée. Chaque neurone de cette couche représente une caractéristique spécifique des données d'entrée, Les données sont représentées sous forme numérique afin que le réseau puisse les traiter. Toutes les données pertinentes sont saisies pour traitement grâce à la création de plusieurs couches cachées. Ces couches cachées effectuent les opérations mathématiques nécessaires pour extraire les modèles et propriétés cachés dans les données. Les calculs sont basés sur les entrées qu'il reçoit et les poids associés à ces entrées. Une fonction d'activation est appliquée aux sorties afin de les convertir en valeurs pouvant être utilisées par les neurones des couches suivantes (Figure III.4). Ce processus est reproduit entre plusieurs couches cachées afin d'obtenir les sorties, qui représente le résultat final du traitement des données d'entrée via l'équations suivantes[83] :

$$y(X + W) = W_0 + W_1 X_1 + \dots + W_f X_f \dots \dots \dots (A)$$

$$y(X + W) = W_0 + \sum_{j=1}^{M-1} W_j \phi_j(X) \dots \dots \dots (B)$$

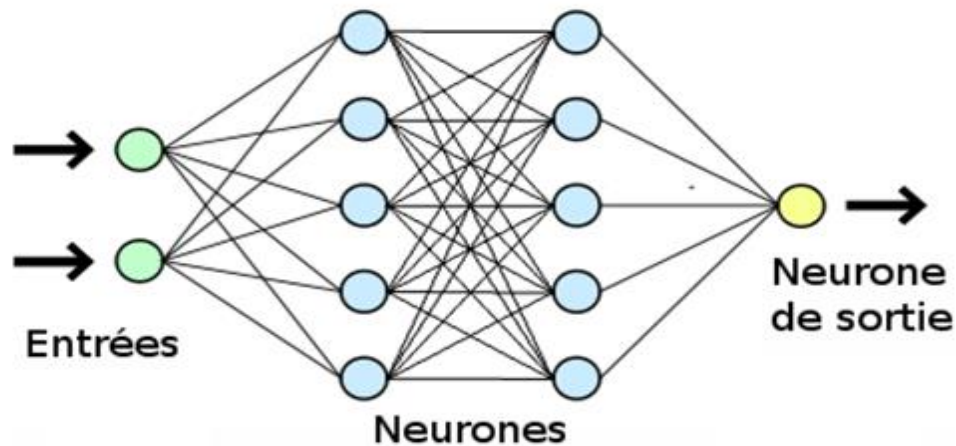


Figure III.4 : l'architecture d'un réseau artificiel.

III.4 LightGBM (Light Gradient Boosting Machine) :

Est un modèle l'apprentissage automatique basé sur un algorithme d'amplification (Gradient Boosting) de gradient qui utilise les arbres de décision de boosting de gradient (GBDT) dans sa structure [90]. Ces arbres divisent les données en fonction des entrées pour donner une valeur numérique à la prédiction, qui est utilisée soit dans la régression, soit dans la classification. LightGBM adopte un ensemble d'arbres de décision pour éviter le surajustement résultant d'un seul arbre. Ce modèle a été développé par Microsoft pour augmenter la vitesse et améliorer l'efficacité des modèles de prédiction avec une grande précision[91].

Il se caractérise par des performances rapides et surpasse plusieurs autres modèles en termes de durée d'entraînement. Il est également évolutif, tant au niveau de la base de données que du nombre de variables. Il présente également une grande précision dans les modèles de prévision grâce à un réglage précis des paramètres. En effet, il utilise une stratégie de croissance des arbres basée sur les feuilles, qui protège le modèle du risque de débordement de couche qui se produit dans d'autres modèles similaires[92].

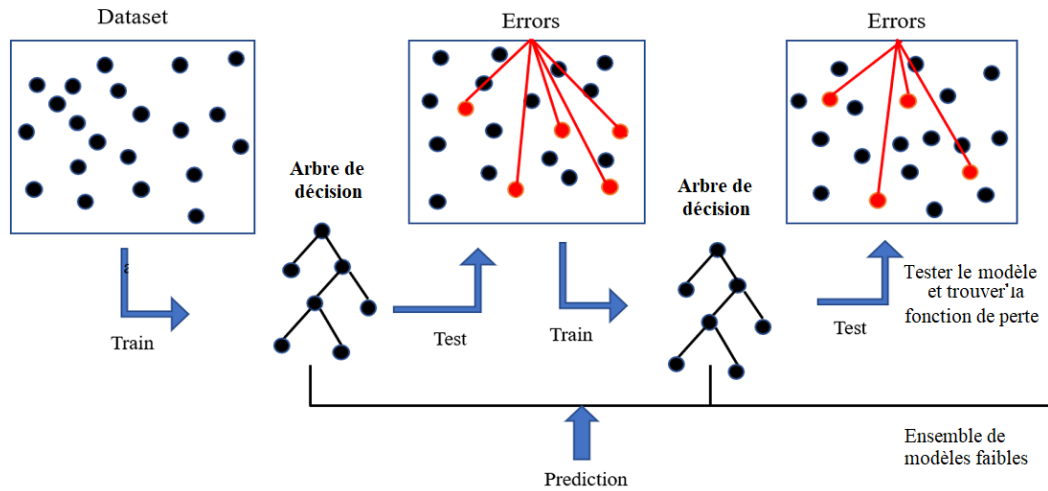


Figure III.5 : Une illustration du processus de création d'un modèle LightGBM[93].

Le modèle construit des arbres successivement et, à chaque étape, ajuste les prédictions pour réduire l'erreur résiduelle. Basé sur l'équation générale suivante[94]:

$$y = \sum_{t=1}^T f_t(x) + \epsilon$$

- y : est la valeur prédite.
- $f_t(x)$: est la fonction correspondant à l'arbre de décision à l'étape t .
- ϵ : représente l'erreur résiduelle

La fonction de décision $f_t(x)$ [94] représente un arbre de décision dans la structure générale de modèle contient un nombre de feuilles l où :

$$f_t(x) = \sum_{j=1}^L \omega_j \cdot x(x \in R_j)$$

Avec :

- L : nombre de feuilles dans l'arbre.
- ω_j : score assigné à la feuille j .
- R_j : la région de la feuille j .

- x : la fonction indicatrice qui vaut 1 si l'observation appartient à la région R_j et 0 sinon.

III.5 Optimisation de modèle :

Afin d'améliorer le mécanisme de l'entraînement et les performances du modèle LightGBM, il est nécessaire de moduler quelques paramètres clés comme le nombre d'arbres (`n_estimators`) et le taux d'apprentissage (`learning_rate`) pour améliorer la précision des résultats et la rapidité d'achèvement. Pour contrôler et réduire la complexité du modèle, il est recommandé d'adapter la taille des feuilles (`num_leaves`) et la profondeur maximale (`max_depth`) en employant des techniques de régularisation telles que la fraction de l'ensembles des données (`bagging_fraction`) et (`feature_fraction`) . La création d'un idéale modèle pour un projet donnée peut être effectuer en exploitant l'optimisation via l'utilisation les meilleurs configuration des hyperparamètres clés.

III.6 Evaluation de la performance des modèles :

L'exactitude des prédictions générées par les deux modèles proposés (ANN et LGBM) est examinée. Après avoir divisé les données en ensembles d'apprentissage et un ensemble de test, les données de test sont utilisées pour générer des prédictions. Les performances sont ensuite évaluées en calculant des mesures d'erreur telles que [95] :

- Erreur absolue moyenne (MAE).
- Erreur quadratique moyenne (MSE).
- Racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE).
- Coefficient de détermination (R^2).

Les courbes de comparaison, telles que la régression réelle et prédite et la courbe d'apprentissage, peuvent également être utilisées pour visualiser l'ajustement du modèle.

Enfin Les résultats de l'ANN sont comparés aux résultats de LGBM pour déterminer lequel des deux modèles fournit la pertinence et la précision nécessaires à cette étude.

Chapitre IV:

Partie

expérimentale

IV.1 L'étude préliminaire :

IV.1.1 Choix de la zone d'étude :

La zone d'étude a été sélectionnée selon des critères précis en fonction des objectifs de l'étude, notamment :

- La présence d'une source industrielle ou naturelle de pollution métallique dans la zone.
- Histoire de la région en termes de début de l'exploitation industrielle de ses ressources
- Possibilité de transition de la contamination métallique aux sols urbains ou agricoles voisins.
- L'impact du type de sol étudié et du climat et d'autres paramètres sur la mobilité des ETM dans la région.
- L'influence de la gestion des déchets et des rejets sur la disponibilité des ETM dans la région.

L'études antérieures [96] a démontré que ces critères sont présents dans sol ou il y a une activité humaine telle que les sites industriels, des sites miniers, ou des zones agricoles intensivement fertilisées, ainsi que les décharges urbaines.

La zone que nous avons choisis pour cette étude est l'une des ancienne zone d'exploitation minière dans l'Algérie , ce qui a fait l'objet de plusieurs études antérieures comme Mindja Ndjole 1969 ; Attoucheik, Lynda 2016 et 2017 ; Hassina Louha 2021.

Afin d'évaluer les teneurs de quelques ETM dans les sols de la région et déduire leurs influences sur l'écosystème nous révélons dans cette partie les caractéristiques physiques et géologiques de la zone.

IV.1.2 Situation géographique :

La zone d'étude est située au nord du territoire de la wilaya de Tissemsilt, exactement dans la commune de Bou Caïd, à environ 62 km du chef-lieu de la wilaya et 45 de wilaya de Chlef (Figure IV.1), A une distance d'environ 250 Km au sud-ouest de la

capitale algérienne, Le chef-lieu de la commune se caractérise par une altitude de 1200 mètres, ce qui en fait l'une des communes les plus hautes d'Algérie. cette région est une partie du grand massif de l'Ouarsenis, qui connu par ses richesses minières, l'exploitation de ces richesses a commencée pendant la période coloniale par la production du Zn et Pb et s'est poursuivie après l'indépendance avec la production de barytine.. Ces ressources ont été découvertes en 1842 par F .Fourne [97].

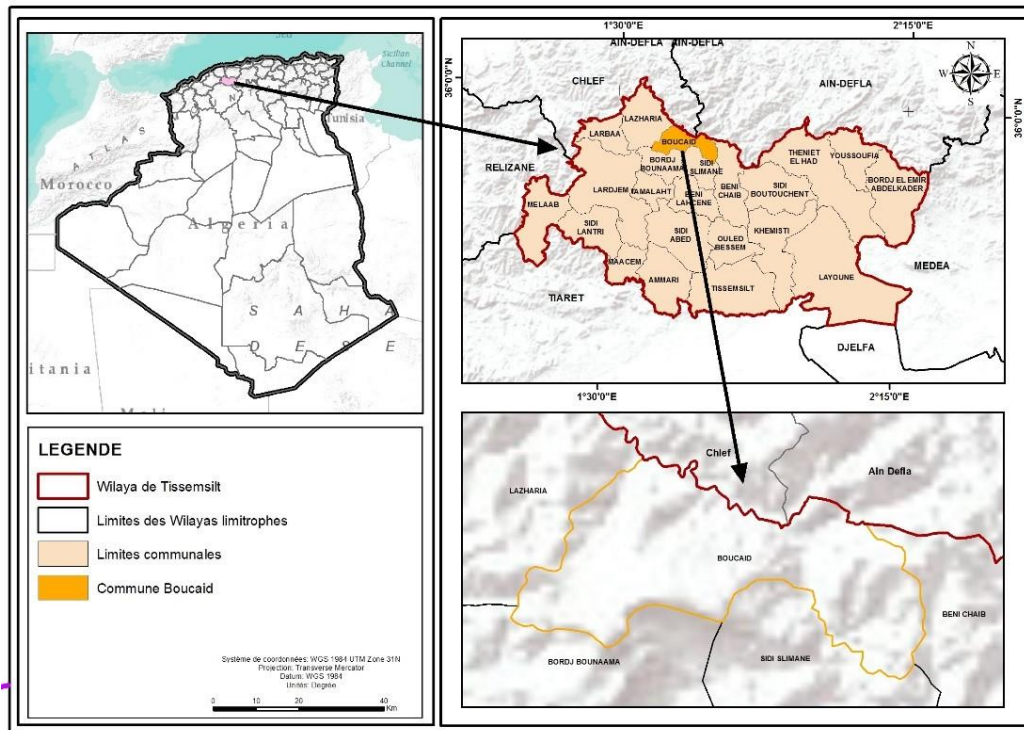


Figure IV.1 : Situation géographique de la zone d'étude

IV.1.3 Relief :

Boucaïd est une partie de la région supérieure orientale de l'Ouarsenis qui appartient à la chaîne de montagnes de l'Atlas tellien qui occupe l'Algérie occidentale. Le relief de la région est accidenté et escarpé, constitué par des montagnes compactes en forme d'immense cône aux flancs abrupts avec un longueur d'environ 5 km de long. Son sommet est le pic Sidi Ammar (1985 m) , Les massifs montrent une faible couverture de bois et la végétation n'est observée que dans les sommets des montagnes (Grand Pic, Sra Abdel Kader et Rockba -) Figure IV.2[98, 99] .



Figure IV.2 : Une image de Google Earth du relief de la zone.

IV.1.4 Aperçu général de la vie populaire :

La commune de Boucaïd été formée suite au découpage administratif de 1984, lors de sa séparation de la commune de Bordj Bounaama , avec une superficie de 67 km². La population de la commune est de 9188 habitants selon les statistiques de 2023 , dont 67 % vivent dans le centre et le reste dans les zones rurales avec une densité d'environ 160 Hab/km² [100].

L'activité économique et financière de la population de Boucaïd repose principalement sur trois secteurs principaux [100]:

- **Secteur minier (mines de baryte) :**

Ce secteur emploie une grande partie de la population locale, car la société des mines de baryte d'Algérie (SOMIBAR) est active dans la région depuis près de 40 ans.

- **Secteur agricole :**

La superficie utilisée pour l'activité agricole est d'environ 675 hectares. Les principales cultures comprennent les oliviers, les fruits et légumes. Les agriculteurs n'intéressent pas des cultures céréalières en raison de la nature accidentée des terres et de la difficulté de la récolte. L'élevage bovin contribue également à améliorer l'économie locale. Les forêts occupent une vaste superficie

de terres agricoles environ 3927 hectares, constitués principalement de pins d'Alep, de pins et de chênes.

- **Secteur du tourisme :**

La région a été classée zone touristique selon le décret n° 370-98 du 23/11/1998. Les magnifiques paysages, le climat estival doux et la passion pour l'escalade des montagnes de l'Ouarsenis attirent de nombreux visiteurs locaux, Le tourisme représente une source croissante de revenus pour la région (Direction du Tourisme et de l'Artisanat Tissemsilt).

IV.1.5 Contexte climatique :

Les paramètres météorologiques ont une significative influence sur la mobilité des ETMs dans le sol, ce qui nous amène à leur accorder une grande importance dans cette étude, notamment (précipitations, température et vent)

Le climat dominant dans la région de Boucaïd est un climat typiquement méditerranéen avec des hivers caractérisés par une fortes précipitations varie de 50 à 60 mm ,et une baisse significative de température , atteignant leurs niveaux les plus bas en janvier et fluctuant entre 4°C et 9°C , L'été de cette région est caractérisé par des températures élevées dépassant les 40 °C en juillet et de faibles précipitations comprises entre 5 mm et 10 mm (Figure IV.3) [99].

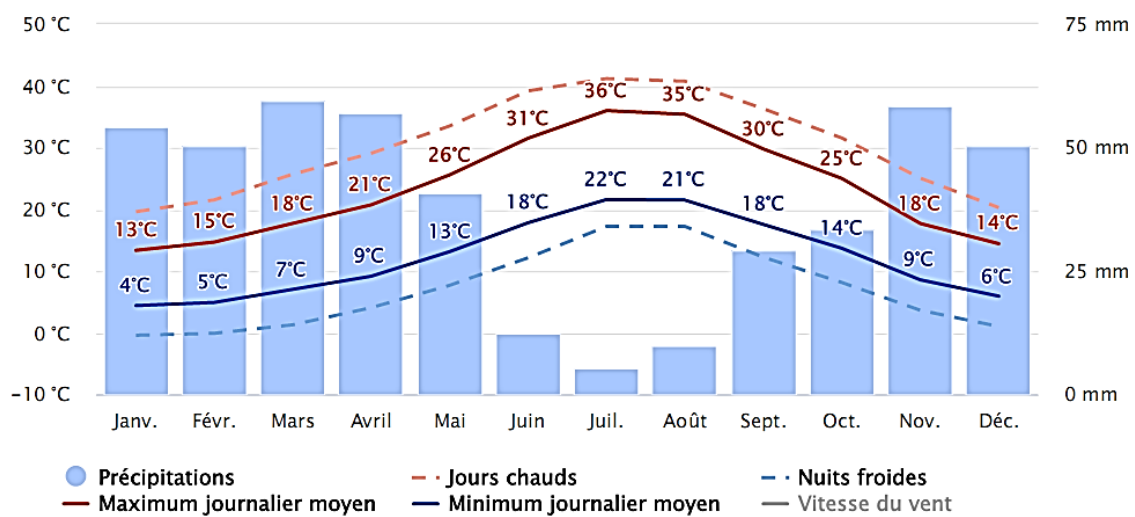


Figure IV.3 : Précipitations et températures annuelles de la région de l'Ouarsenis

Les vents soufflent dans la région dans la direction W/WN et S/SE d'une moyenne de 30 jours /ans avec une vitesse de 20 à 30 km / h, leur vitesse dans les autres directions ne dépasse pas 20 km /h, L'intensité de ces vents s'accroît, en hiver jusqu'en mars, et diminue en été jusqu'au début de l'automne [99]. Comme le montre la rose des vents (Figure IV.4).

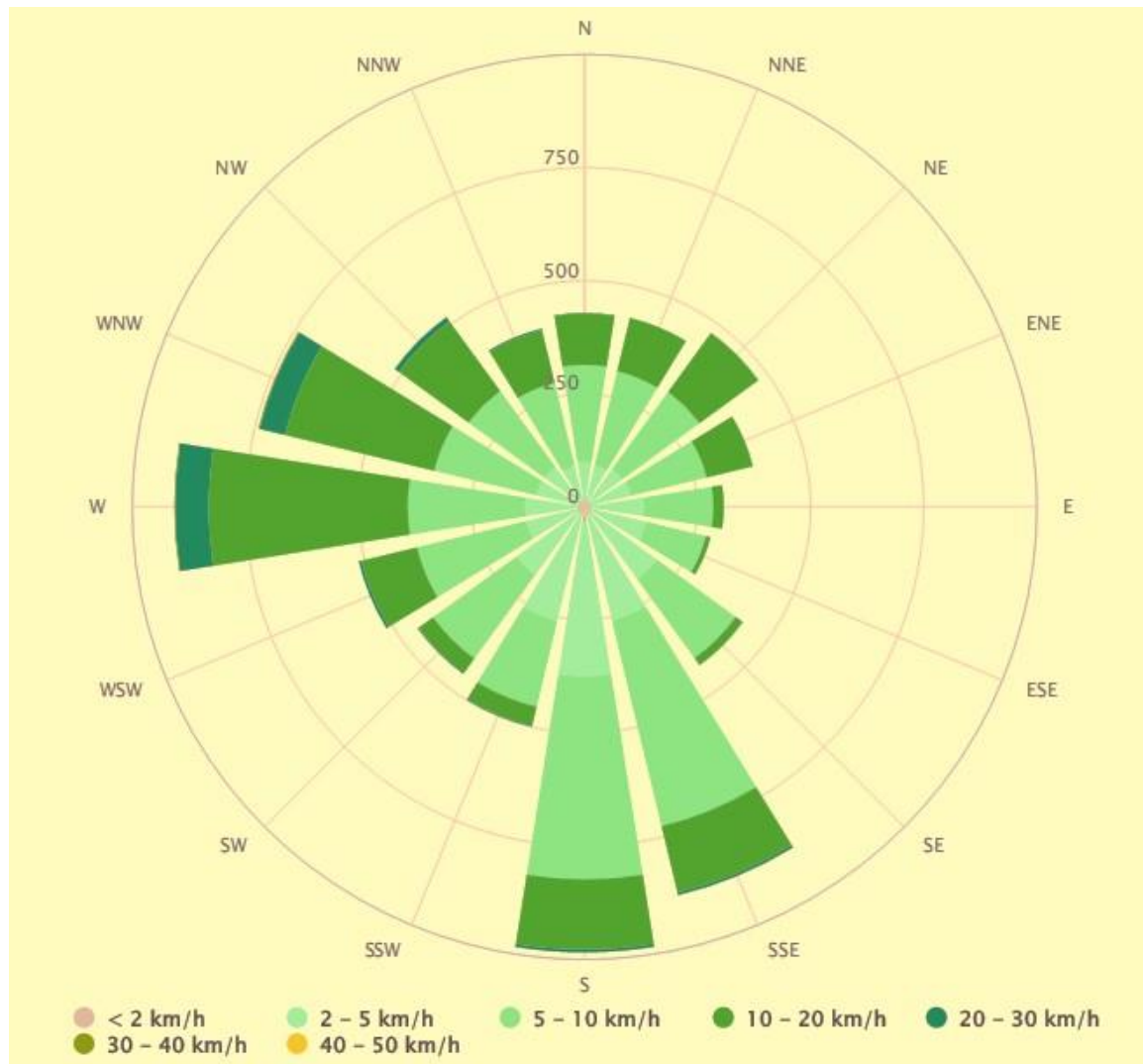


Figure IV.4 : la rose des vents représente la direction des vents dans la région

IV.1.6 Structure géologique :

Le cadre général identifié dans les études géologiques est le massif de l'Ouarsenis , qu'a un profil plissé et faillé, caractéristique des région de convergence tectonique. Elle est constituée principalement de roches sédimentaires, de roches calcaires, de marnes et de

quelques schistes. Age de sa formation est principalement due à l'ère Mésozoïque (ère secondaire) et Cénozoïque (ère tertiaire), Il peut atteindre l'ère Paléozoïque antique dans certaines régions. Les environnements marins peu profonds à profonds sont les environnements dans lesquels les roches sédimentaires se sont formées[101].



Figure IVIV.5 : secteur géographique du massif de l’Ouarsenis[102]

Parmi les unités structurales les plus importantes qui constituent le massif géologique de la région en retrouve :

- **L’autochtone :**
Elle est constituée par des lignes convexes généralement orientées Est-Ouest dont la structure est simple. Cette unité est asymétrique, avec de nombreuses failles sur le côté nord-Est, tandis que le côté ouest marqué par une faille nord-sud et une faille subméridionale à l’Est [97].
- **Le complexe A :**
Située Entre l’autochtone et la nappe B. Elle est caractérisée par une tectonique complexe avec des injections triasiques détendant sur des terrains plus jeunes d’une façon insolite [97].

- **L'allochtone (Nappe B) :**

cette nappe est formée de l'époque crétacé supérieur, Oligocène et Éocène, avec des faciès différents de ceux des habitants d'origine[97].

- **Nappe C :**

Connue sous le nom de « nappe numide », il s'agit d'une surface de contact compacte et basale, souvent entrecoupée de fragments jurassiques, non déformés. a stratigraphie comprend un Crétacé à faciès flyschoïdes des régions littorales, un Oligocène à faciès 'numidien' et un Miocène en galets [97].

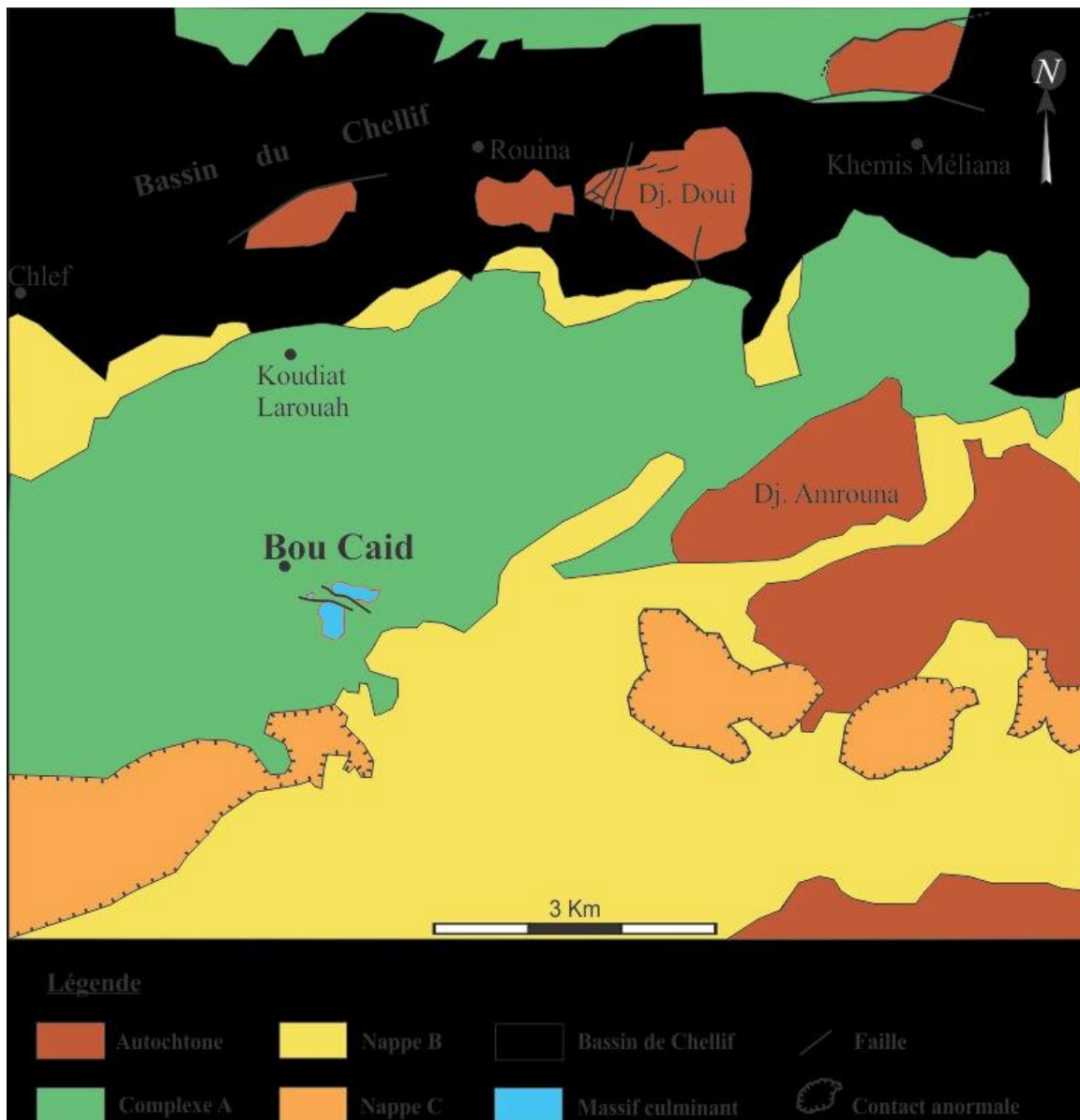


Figure IV.6 : Les unités structurales géologiques du massif de l'Ouarsenis [103]

IV.1.7 Cadre litho-stratigraphique :

Selon leur structure litho-stratigraphique les séries de massif de l'Ouarsenis se répartissent en trois groupes principaux :

IV.1.7.1 Le Paléozoïque :

Inclus les plus anciennes formations généralement constituées de roches argileuses, de quartzites et d'autres roches métamorphiques. Il n'y a aucune trace de Paléozoïque dans la région de Boucaïd. Mais elle est visible dans les massifs de Doui, Zaccar et Rouina . Ces séries sont recouvertes de calcaires jurassiques sous la forme de grès et de conglomérats à la base. Il s'agit de séries schisto-gréseuses et conglomératiques qui surmontent le complexe volcano-sédimentaire acide d'âge Westphalien [97].

IV.1.7.2 Le Mésozoïque (ère secondaire) :

Il s'agit d'une ère géologique, de 185 millions d'années, intermédiaire entre le Paléozoïque et le Cénozoïque ; Elle est remarquable par :

IV.1.7.3 Le Trias :

Le trias dans Boucaïd ne présente aucune déviation avec ce qui a été observé dans d'autres régions du tell. Il semble souvent en emplacement anormal, le chose qui indique qu'il a changé sa position d'origine sous l'influence de processus tectoniques. Il se caractérise par la présence de gisements d'évaporites et de carbonates[104].

IV.1.7.4 Le Jurassique :

La série jurassique apparaît tectoniquement à l'envers en raison des affleurements ; Ces affleurements jurassiques sont caractérisés par des dépôts carbonatés et détritiques de plate-forme de faible profondeur à profonde[104].

IV.1.7.5 Le Crétacé :

ses dépôts inclus des grés-marneux à flysch d'âge Albo-aptien entourés de roches calcaires à lits. Il est généralement constitué de dépôts marneux, avec des intrusions de bancs calcaires datant de l'ère Valanginienne[105].

IV.1.7.6 Le Cénozoïque :

Le Cénozoïque s'est constitué dans la région au cours des 66 derniers millions d'années à partir de gisements de différentes unités géologiques (calcaires, marnes, grès, conglomérats ...) .La nature des sédiments a été affectée par les événements tectoniques qui ont joué un rôle important dans la formation des bassins sédimentaires. Les sédiments de cette époque ont été formés à partir des sédiments de deux périodes principales, le Paléogène et le Néogène. Les caractéristiques lithologiques et paléontologiques des formations ont été déterminées par divers environnements de dépôt, allant des environnements marins peu profonds aux plaines alluviales et aux lacs continentaux [105].

Stratigraphie		Dépôts et faciès	Auteurs	
Quaternaire		Alluvions et cailloutis	Mattauer (1958), Polvéche (1960)	
Cénozoïque	Pliocène	Cailloutis et replats tufacés		
	Miocène	Sup	Gypse, grès-marnes, conglomérat (continental)	Belkébir et Bessedik (1992), Guardia (1975), Delteil (1974), Dalloni (1952)
		Inf.	Marnes, marno-calcaires, grès-calcaires, conglomérats	Bessedik et al. (2002), Polvéche (1960), Mattauer(1958), Cheylan et al. (1955)
	Oligocène	Boghari (Oranais), Numidien	Polvéche (1960), Mattauer (1958)	
	Éocène	Marnes, marno-calcaires grès glauconieux, faciès phosphatés	Polvéche (1960) Mattauer(1958),	
	Paléocène	Marnes	Flandrin (1948) Dalloni (1936)	
Mésozoïque	Crétacé	Sup	Marnes à boules calcaires, microbrèches, argiles (flysch), marno-calcaires, marnes, calcaires à niveaux siliceux.	Mattauer (1958), Polvéche (1960)
		Inf.	Marno-calcaires Flysch schistes à lit calcaires-grès, marno-calcaires, marno-calcaires ammonitico-rosso	Tchoumatchenco et al. (1995) Benyoucef (2006) Chérif (2009), Tchoumatchenco et Krischev (1992a), Polvéche (1960), Mattauer (1958), Calembert (1952), Dalloni (1936).
	Jurassique	Malm	Ammonitico-rosso, calcaires-marno-calcaires,	Atrops et al. (1991a et b), Benhamou (1996), Tchoumatchenco (1984-1986a- 1987) Kirèche (1977-1993), Farès- Khoudja (1968); Calembert (1937-1952),
		Dogger	grès-grès calcaires, marno-calcaires	Caire, Glangeaud, Mattauer (1950 , 1952), Geoffroy (1936), Gentil (1902-1904), Pomel (1875)
		Lias	carbonates ,dolomies	
	Trias	Gypse, grès, argiles versicolores, dolomies cargneules, et bréchiqes, blocs primaires	Trümpy (1983), Mattauer (1958) Dalloni (1952), Fallot (1942 a, b) Gentil (1902), Nicaise (1870)	
Paléozoïque		Conglomérats (<i>ferrucano</i>) Série volcano-sédimentaire Série schisto-gréseuse Socle cristallophyllien	Mattauer (1958), Caire, Glangeaud, Mattauer (1950, 1952), Glangeaud et Bétier (1935, 1937), Géoffrey (1933), Glangeaud (1932), Gentil (1904), Pomel (1856-1859)	

Figure IV.7 : la série synthétique du bassin de l’Ouarsenis (sans échelle)[106].

IV.1.8 Hydrologie et Hydrogéologie :

La structure géologique de la zone, constituée principalement de calcaire, facilite la perméabilité à l'eau et le taux de précipitations élevé en fait un important réservoir d'eau souterraine.

IV.1.9 Ressources superficielles :

La région est considérée comme l'une des ressources en eau superficielles les plus importantes du pays en raison de ses caractéristiques géologiques et de son altitude, avec une pluviométrie moyenne saisonnière qui varie entre 300 et 500 mm d'un volume de 23,8 milliard m³/ans [107], notamment à l'automne et en hiver, plusieurs rivières et oueds dans la région sont alimentés par les montagnes de l'Ouarsenis, telles que (Oued Chlef, Oued Ataba et Oued Beni Boudjema, Oued Bahr et Oued Beni Boukhnos...) [108].

IV.1.10 Ressources souterraines :

La zone d'étude est une partie du bassin de l'Ouarsenis, l'un des plus grands bassins d'eau souterraine en Algérie (Figure IV.8). Il assemble essentiellement des aquifères qui sont principalement constitués de calcaires karstiques et de formations alluviales. Les aquifères karstiques qui possèdent une grande capacité de stocker et de transporter les eaux souterraines. Les puits et les nappes naturelles telles que Ain Tolba et Ain Khadra représentent un autre moyen pour l'accès à l'eau souterraine [109]. Selon l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH), il existe environ 2,7 milliards de m³ d'eau souterraine exploitable dans la région du nord du pays.

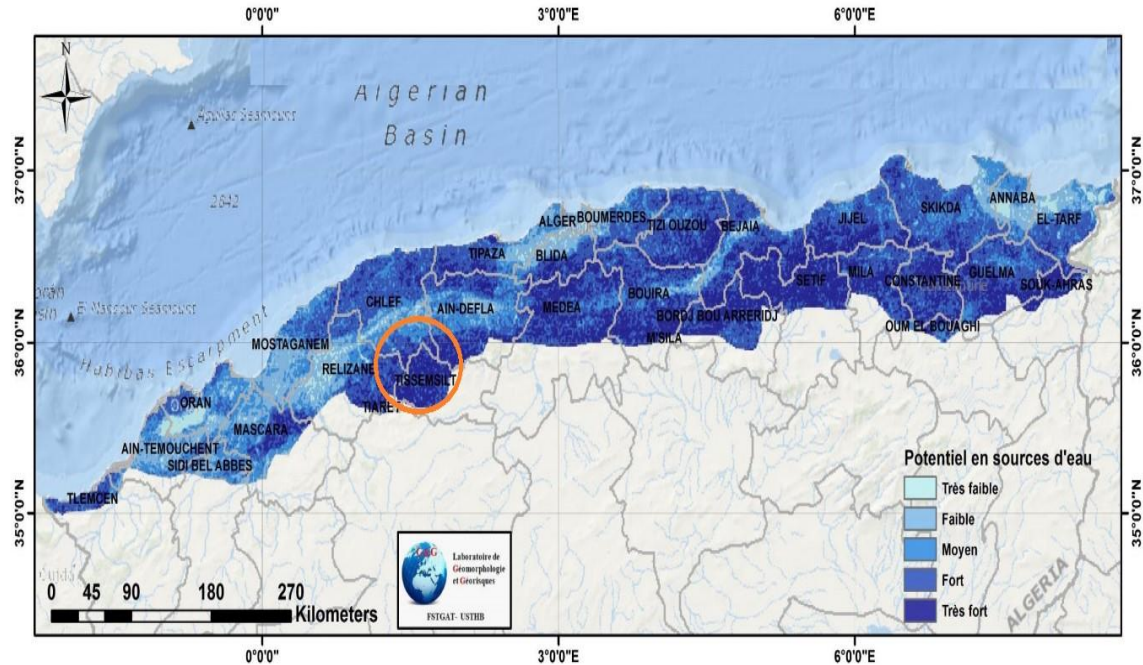


Figure IV.8 : le potentiel en sources D'eau dans le nord algérien [110].

IV.2 L'exploitation des richesses minière dans la zone de Boucaïd :

Les premiers gisements dans la région ont été découverts en 1856 dans un lieu connu sous le nom de Grand PIC, les autres gisements ont été trouvés respectivement en 1860 et 1863 à Sra Abdelkader et Rouckba (Figure IV.9). Le colonialisme français a commencé l'épuisement de ces ressources minérales de zinc et de plomb en 1947 par une teneur moyenne de 20% pour le zinc et 15 % pour le plomb jusqu'à 1967 d'une durée de 86 ans, après l'épuisement des réserves de Pb –Zn l'état algérienne a engagé la société SOMIBAR représenter par son filiale ENOF pour commencer l'exploitation de barytine en 1976 et les travaux se prolonge à ce jour [97].

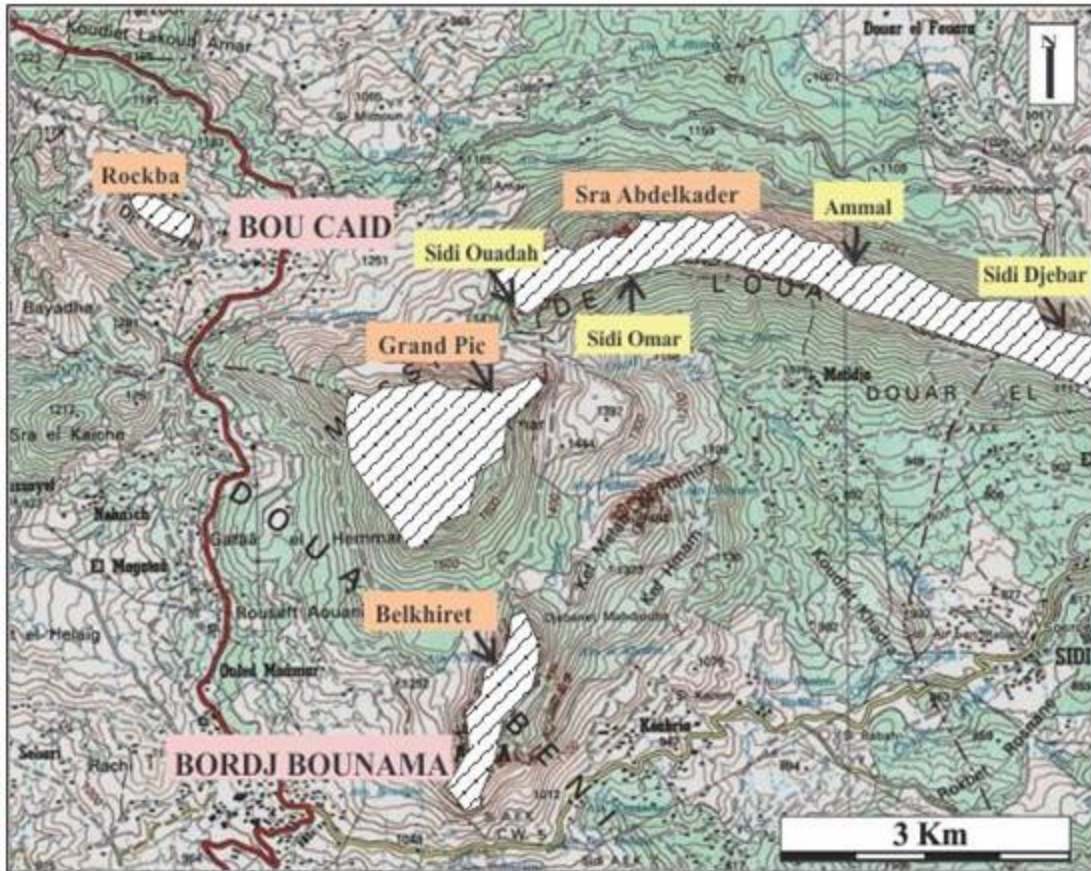


Figure IV.9 : La situation géographique des principaux gisements minéraux découverts dans la région de Boucaïd [97].

IV.2.1 Processus d'exploitation :

Les processus de enrichissement, de traitement et de transformation de la barytine extraite de différents quartiers (Figure IV.10) sont réalisés dans l'unité de Boucaïd, en utilisant les mêmes étapes précédemment adoptées pour l'extraction et le traitement du zinc et du plomb. Cela se fait en quatre stations globales [97] :

- **Station de concassage :**

Dans cette étape, la matière première est concassée afin de réduire sa taille, étape préparatoire aux différents procédés à venir.

- **Station de traitement gravimétrique :**

Dans cette station, les minerais lourds sont séparés des minerais plus légers en matériaux concassés par l'application d'un traitement gravimétrique.

- **Station de pulvérisation et de conditionnement :**

Dans cette dernière station, Le produit lourd final est stocké dans une aire de stockage pouvant contenir jusqu'à 8000 tonnes. Après avoir été pulvérisé et conditionné. Le produit léger (rejet) est mélangé avec l'eau est orienté vers une digue où il subit une décantation pour séparer les solides de l'eau. L'eau clarifiée est ensuite recyclée.

- **Le traitement final dans l'usine :**

Pour Obtenir d'un produit facile à commercialiser et conforme aux normes internationales, le tout-venant subit différents procédés dans l'unité industrielle située dans la ville de Boucaïd ; Cela commence par une préparation mécanique à sec afin de réduire la taille du tout de 350 mm à 80 mm ; Elle est suivie d'un broyage pour réduire la granulométrie à une échelle fine et se termine par une flottation et une filtration pour obtenir un produit pur et propre.

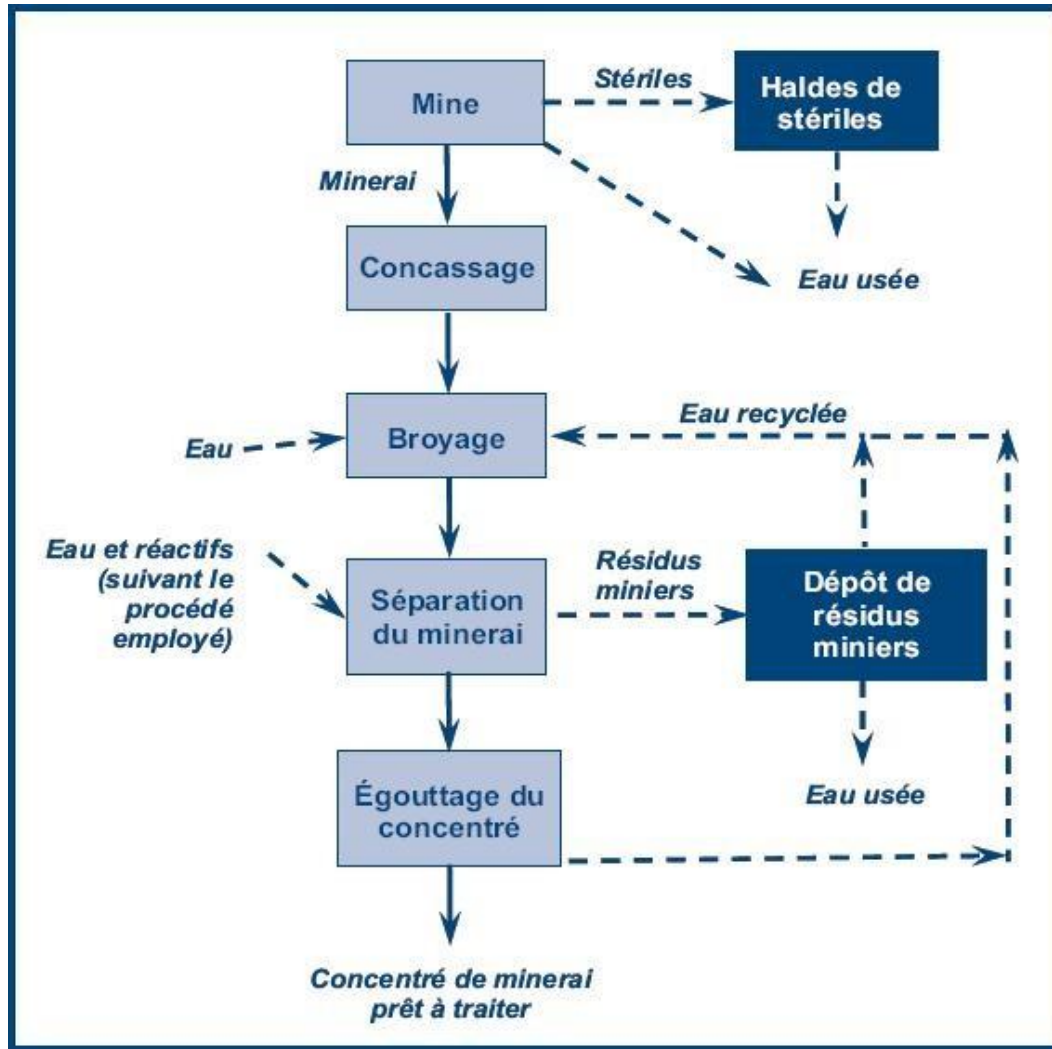


Figure IV.10 : L'organigramme présente les principales étapes de la phase d'exploitation de la mine.

IV.3 Matériel et méthodes

IV.3.1 Méthodologie de l'échantillonnage :

Selon la convention de partenariat signé entre l'université Mustapha Stambouli de Mascara et la Direction de l'Environnement de la Wilaya de Tissemsilt nous avons effectué des visites sur le terrain et établi une stratégie d'échantillonnage basée sur l'arpentage des zones peuplées pour ce la quatre parcelles ont été choisies, dans la ville (zone urbaine), deux parcelles touristiques dans la forêt (parc Ain Antar)et (Sultan et Sultana) , et une autre dans les terres péri- urbaines (proche de l'ancien décharge de Zn-Pb) .

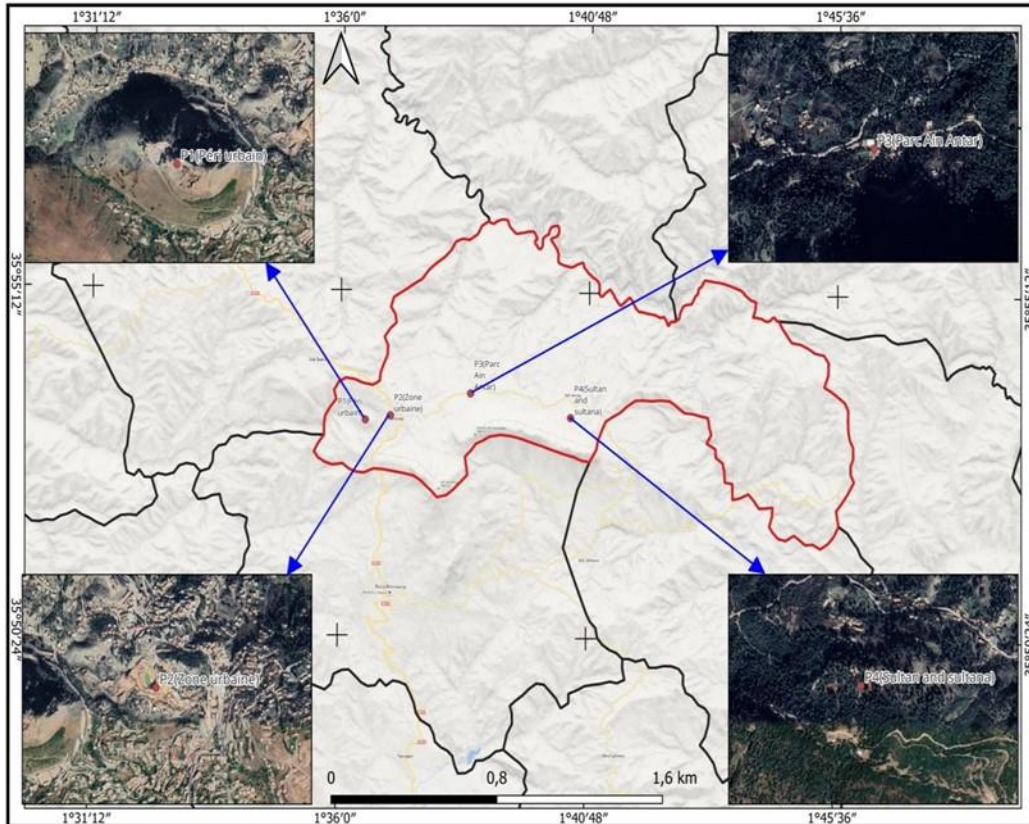


Figure IV.11 : Localisation des parcelles d'échantillonnage.

Afin de déterminer les impacts environnementaux des anciens rejets miniers, notamment l'exploitation du zinc et du plomb, et actuellement l'extraction et le traitement de la barytine, et d'évaluer la dispersion des ETMs dans la zone d'étude. 40 échantillons de sol ont été prélevés dans quatre parcelles différentes avec un total de 10 échantillons par parcelle (Figure IV.12), à une distance d'environ 2 km.

L'échantillonnage se fait d'une manière aléatoire systématique, nous avons utilisé la technologie GPS pour localiser l'emplacement de chaque échantillon ; l'aide d'une tarière manuelle nous avons prélevé les sols superficiels d'une profondeur de 30 cm et les avons stockés dans une sac en plastique bien fermis et apposé une étiquette appropriée après l'homogénéisation in situ [109].



Figure IV.12 : Localisation des points de prélèvement dans chaque parcelle (Google Maps 2022).

IV.3.2 Processus de travail :

L'organigramme ci-dessous présente toutes les étapes réalisées sur les échantillons afin d'obtenir les résultats définitifs de l'étude.

IV.3.3 Préparation des échantillons :

Pour la caractérisation physico-chimique du sols étudiés des échantillons ont été homogénéisés manuellement et séchés dans une étuve à une température de 60°C jusqu'à poids constante .Ensuite une partie de chaque échantillon a été envoyée au laboratoire régionale des travaux publics (L.T.P.O) unité de Tiaret pour soumis aux analyses de l'usage (granulométrie , PH, conductivité, carbonate, azote total , matière organique) [109].

L'autre partie a été stockée dans des sacs en plastique et transporté vers le laboratoire de chimie physique des macromolécules et interfaces biologiques (LCPMIB) pour effectuer le dosage des éléments traces métalliques ETMs par EDXRF.

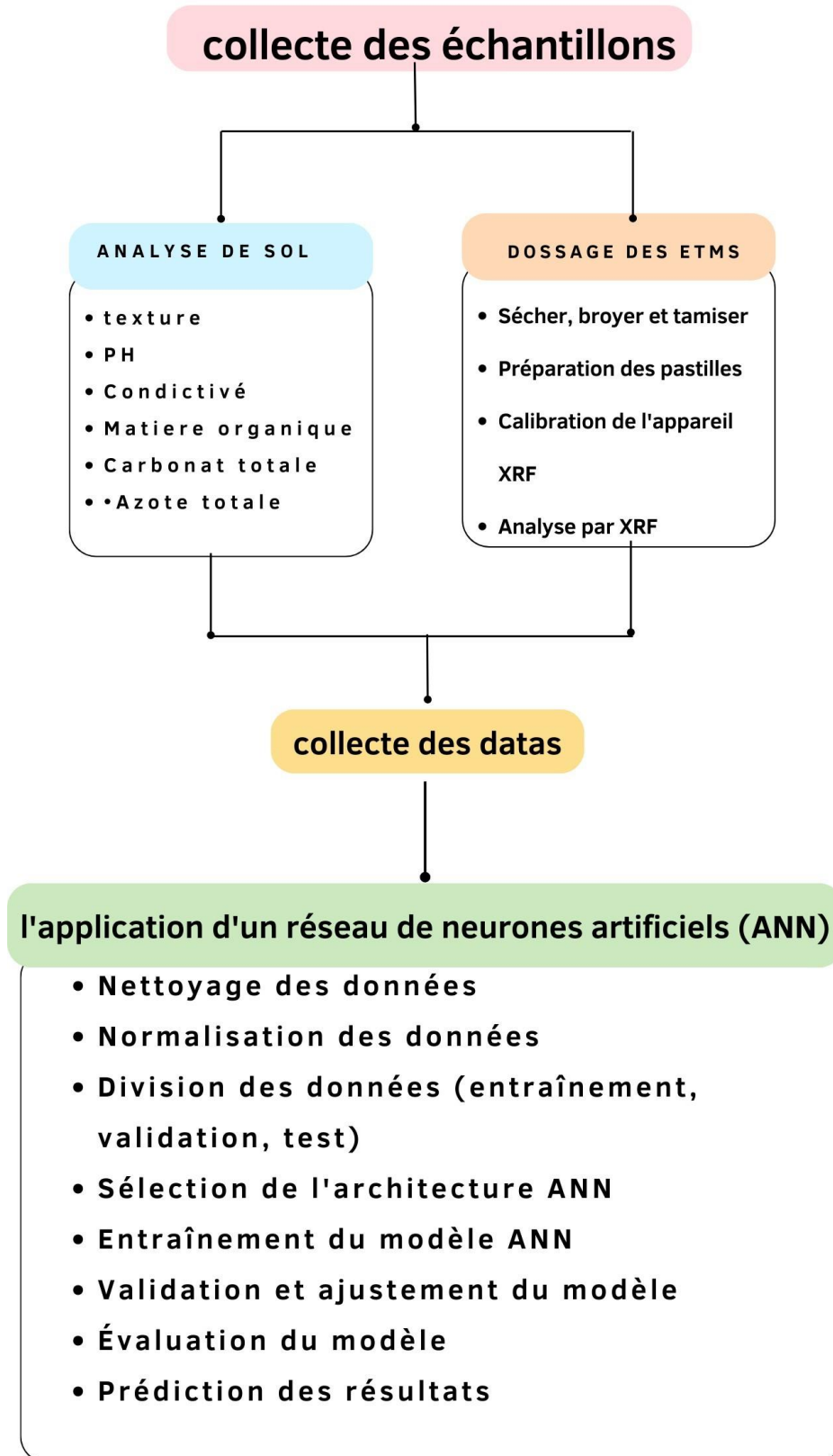


Figure IVIV.13 : L'organigramme illustre les étapes générales suivies dans cette étude.

IV.3.4 Les analyses physico-chimiques :**IV.3.4.1 La granulométrie :**

L'analyse granulométrique utilisée dans cette étude est l'analyse par tamisage ,Il est basé sur la séparation de la fraction du sol par vibration sur une série de tamis de différents diamètres et ensuite pesé le retenue du sol dans chaque tamis et celle collectée dans le tamis inférieure [111] .

Le pourcentage de chaque fraction (C) du sol est déterminé par l'équation suivante :

$$C = \frac{\text{Masse retenue du sol dans le tamis}}{\text{masse totale initiale}} \times 100$$

Matériel utiliser :

- 500 g de sol séché.
- Série de tamis de différents diamètres.
- Agitateur mécanique.
- Four à séchage.

Protocole de travail :

Nous avons séché l'échantillon de sol dans un Four sous une température de 110°C pour éliminer complètement l'humidité ; 500 g de sol sont bien pesés et passés à travers une série de tamis par ordre décroissant de tailles et puis mis sous agitation mécanique pendant 15 minutes[111].



Figure IV.14 : préparation de l'analyse granulométrique

IV.3.4.2 Détermination des valeurs du PH :

20 g de sol de chaque échantillon ont été introduits dans un bécher avec 50 ml de l'eau déminéraliser, le mélange a été agité trois fois durant pendant 1mna la fois entrecoupée de 20 minutes de repos à chaque.

Avant chaque opération le pH-mètre a été calibré avec les solutions tampons (pH 4 et pH 7), selon les instructions du fabricant.

Nous avons mesuré le pH en plongeant l'électrode dans la solution après une agitation vigoureuse. Les valeurs ont été prises une fois que la lecture est stable.



Figure IV.15 : Détermination des valeurs du PH du sol

IV.3.4.3 Mesure de la conductivité électrique :

La conductivité du sol est une évaluation de la quantité d'ions présents dans le sol qui peuvent se dissoudre dans l'eau. C'est une diagnostique de la salinité du sol , peut être rapportée en mS/cm [112].

La méthode électrométrique a été employé pour déterminer la conductivité des sols étudiés [113]

Mode opératoire :

- 20 g de sol bien séché et tamis a été pesé et mis dans un erlenmeyer avec 100ml d'eau distillé.
- Le mélange a subi une agitation magnétique pendant 30 mn.
- Après une filtration de la solution nous avons ajouté 2 gouttes d'hexamétaphosphate de sodium à 0,1 %.

- La conductivité a été mesurée nous avons utilisé un conductimètre de marque HANNA.

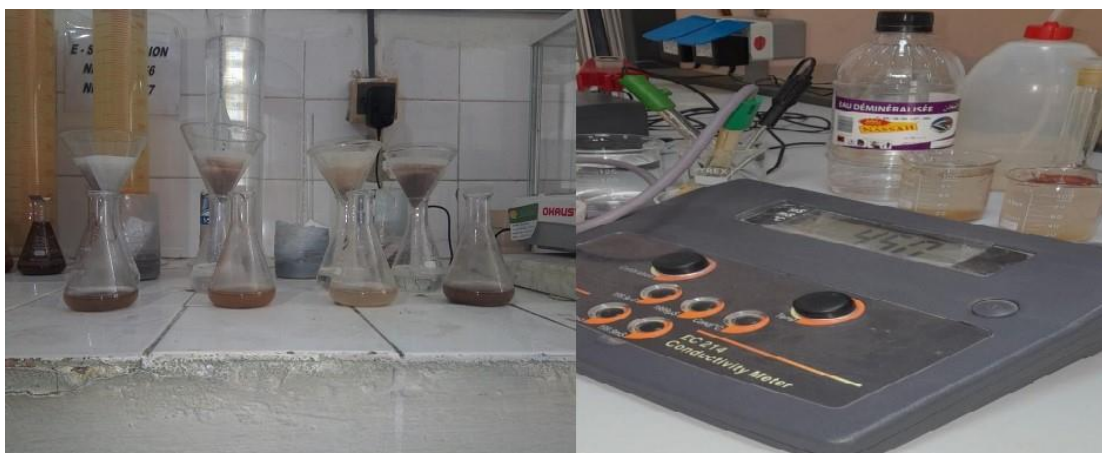


Figure IV.16 : Quelques étapes de détermination de la conductivité des sols

IV.3.4.4 Matière organique (MO) :

Elle est d'une grande importance pour la fertilité des sols et sa capacité à soutenir la vie végétale. La méthode de calcination a été employée pour déterminer le teneur Matière organique[114].

Mode opératoire :

- 10 g de chaque échantillon de sol ont été placés dans un creuset propre et pré-pesé.
- Les creusets ont été placés dans un four à moufle à une température de 500°C Pendant 6 heures.
- Après refroidissement, nous l'avons pesé de nouveau le creuse contenant l'échantillon calciné.
- La perte de poids après calcination représente le teneur de MO. Il est calculé par la formule suivante :

$$MO(\%) = \frac{\text{Poids initial} - \text{Poids apres calcination}}{\text{Poids initial}} \times 100$$

IV.3.4.5 La capacité d'échange cationique (CEC) :

CEC est l'une des propriétés physiques et chimiques du sol qui donne un aperçu de la capacité du sol à retenir les cations et à les libérer dans le sol. C'est un indicateur important de la fertilité du sol. Un potentiel CEC élevé indique une grande capacité du sol à retenir les éléments nutritifs. La méthode utilisée pour déterminer la CEC potentielle à pH 7 est la CEC Metson liée à des actions échangeables avec de l'acétate d'ammonium [110].

Mode opératoire :

- Les échantillons de sol ont été séchés à 105 °C jusqu'à atteindre un poids constant. Ils ont ensuite été broyés et tamisés à travers un tamis de 2 mm de diamètre pour obtenir une poudre homogène.
- Les échantillons ont ensuite été lavés cinq fois avec une solution de 50 ml d'acétate d'ammonium 1 M à pH 7.
- Afin d'éliminer l'excès d'ammonium, le sol a été lavé avec 50 ml de chlorure de calcium 1 M.
- Pour extraire l'ammonium échangeable, nous avons ajouté environ 50 ml de chlorure de potassium (1 M) à l'échantillon.
- Afin d'obtenir la concentration en ammonium dans la solution résultante, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV.
- La formule suivante a été utilisée pour calculer la CEC :

$$CEC(meq/100g) = \frac{\text{Concentration d'ammonium extraite(mg/L)} \times \text{Volume de la solution extraite(L)}}{\text{poids du sol (g)}} \times 100$$

IV.3.4.6 Azote total :

La mesure de l'azote total du sol est importante pour déterminer la fertilité du sol et la disponibilité des substances nutritives. La méthode de Kjeldahl est la méthode la plus largement utilisée pour déterminer l'azote total (N) dans le sol [114].

Cette méthode repose sur la digestion de l'échantillon de sol pour décomposer la matière organique qu'il contient et convertir son azote organique en ammonium (NH₄⁺).

Mode opératoire (chemistry/kjeldahl-method, 2024) :

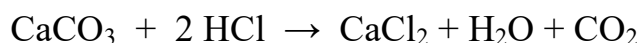
- La digestion de l'échantillon a été réalisée dans une fiole contient 1 g de sol bien sécher et tamis et 10 ml d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄).
- Pour accélérer la réaction nous avons ajouté un volume de mélange de sulfate de potassium et de sélénium.
- Le mélange a été chauffée à une température de 400°C pendant 2 heures jusqu'à que la d'une solution devienne claire.
- Après le refroidissement de la solution digérée, on la dilue en ajoutant de l'eau distillée et on neutralise l'acide sulfurique qu'elle contient en ajoutant de la soude caustique (NaOH), dans cette étape l'ammoniac (NH₃) a été libéré.
- Dans un appareil de distillation Kjeldahl nous avons Distillé l'ammoniac libéré dans une solution d'acide borique (H₃BO₃).
- Le distillat (la solution d'acide borique contenant l'ammoniac) a été titrée par une solution standard d'acide sulfurique (H₂SO₄), la détermination de volume équivalent a été réalisé à l'aide d'un indicateur de pH .
- Le pourcentage d'azote a été déterminé à l'aide de la formule suivant :

$$N \text{ total}(\%) = \frac{1,4 \times \text{volume d'acide utilisé dans le titrage(ml)} \times \text{normalité de l'acide standard}}{\text{poids de l'échantillon (g)}}$$

IV.3.5 Calcaire total (carbonates totaux) :

Le carbonate de calcium (CaCO₃) joue un rôle important dans le sol, parmi ses fonctions les plus importantes est de fournir du calcium aux plantes et de réguler le pH du sol. La concentration de carbonate de calcium affecte également la structure et le comportement chimique du sol.

La détermination de la teneur en carbonate dépend de la mesure quantitative du volume de dioxyde (CO₂) produit par la réaction du carbonate de calcium (CaCO₃) avec l'acide chlorhydrique (HCl), Cette méthode est connue sous le nom de calcimétrie (Figure IV.17) .



Mode opératoire (PLAIS., 1997) :

- 1 g d'échantillon séché et finement broyé a été placé dans une l'erenmeyer avec un tube contenant de l'acide chlorhydrique concentré (le système est bien fermé pour éviter la perte du gaz résultant)
- Nous avons ajusté la hauteur de l'ampoule du calcimètre pour que l'eau salée soit au même niveau dans l'ampoule et le tube gradué.
- Nous avons incliné l'erenmeyer afin de mettre l'acide en contact avec l'échantillon.
- le mélange a subi une agitation vigoureuse de temps en temps jusqu'à la fin de la réaction.
- Une fois la réaction terminée, nous avons noté le nouveau gradient de volume du liquide sur le tube gradué. Il représente le volume (V) de CO₂ dégagé.

Le calcul de pourcentage de carbonate totaux a été réalisé par l'application des étapes suivantes :

- Calcule de m_1 la masse de CaCO₃ équivalant de volume observé :

$$m_1 = \frac{V(ml) \times 100(g/mol)}{22400(ml)}$$

- Calcule de pourcentage de CaCO₃ dans l'échantillon :

$$\text{Taux de calcaire total \%} = \frac{m_1 \times 100}{\text{la masse de l'échantillons}}$$



Figure IV.17 : La détermination de la teneur en carbonate a l'aide d'un calcimètre

IV.3.6 Dosage des élément traces métalliques :

Nous avons visé dans cette étude les éléments extraits auparavant (le Zinc et le Plomb) et actuellement (le Baryum), dont des recherches précédentes ont montré la présence en concentrations élevées dans les zones d'activité minière de la région. Nous avons employé la technique EDXRF.

Avant d'évaluer les teneurs en Zn, Pb et Ba des échantillons, nous avons effectué plusieurs tests sur la méthode utilisée pour déterminer les meilleures conditions et paramètres expérimentales afin améliorer la fiabilité du procédé. Parmi ces tests on trouve :

- Calibration par MCA.
- Test sur des éléments majeurs.
- Calibrage par des standards certifiés.
- Des courbes de calibration.

IV.3.6.1 Calibration :

- **Aperçu sur L'appareil EDXRF :**

L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie à haute résolution (EDXRF) de marque NEX QC+ QuantEZ fourni par le groupe Rigaku (Figure IV.18). Il est équipé d'un tube à rayons X avec une tension de 50 kV associée à plusieurs filtres automatisés et un détecteur à dérive au silicium (SDD) haute performance, Il comprend également un passeur d'échantillons automatique avec centrifugeuse d'échantillons et une purification à l'hélium pour améliorer la sensibilité aux photo-éléments. Livré avec le logiciel QuantEZ pour gérer et contrôler les fonctions du spectromètre et l'analyse des données avec un logiciel de paramètres fondamentaux avancés RPF-SQX qui n'exige pas des courbes de calibrage, Il est utilisé pour l'analyse de tout type d'échantillons solides, liquides, poudres et alliages et pour une large gamme des éléments de Na à U.



Figure IV.18 : Spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie à haute résolution (EDXRF) de marque NEX QC+ Quant EZ.

- **Calibration par MCA :**

Le fabricant de l'appareil offre sa propre perle de calibrage appelé MCA R-1876 (Multi-Element Calibration Analysis) qui permet d'ajuster et de faire correspondre les canaux de données spectrales avec l'énergie des rayons X de fluorescence. Il est généralement utilisé une à deux fois par semaine et doit également être utilisé lors du fonctionnement de l'appareil après une longue période de repos.



Figure IV.19 : Le calibrage standard par MCA calibre.

- **Calibrage par des standards certifiés :**

Cette étape est très importante pour tester la fiabilité de la méthode. On compare les concentrations de l'analyse avec l'appareil aux concentrations références de l'échantillon standard. Afin d'accomplir cela nous avons utilisé les standards références 880-1 et 884-1 fournis par la cimenterie Lafrage SIG – mascara.

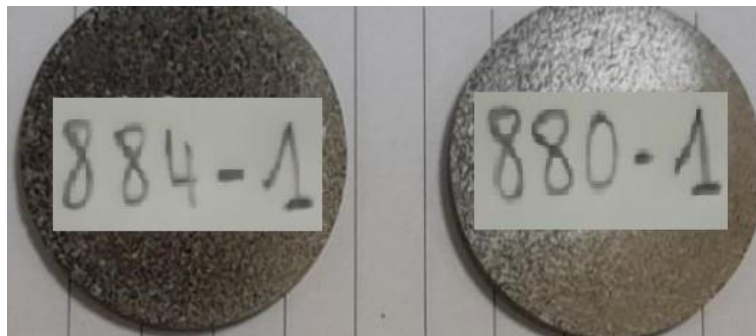


Figure IV.20 : Pastilles préparées à partir des standards références .

- **Des courbes de calibration :**

Afin de déterminer les meilleurs paramètres de fonctionnement de l'appareil, nous avons élaboré des courbes d'étalonnage pour certains métaux toxiques et des mélanges d'entre eux à différentes concentrations (Tableau IV.1 et Tableau IV.2). Nous avons également utilisé de l'acide borique pur comme dispersant et liant solide pour préparer les pastilles.

Cobalt	Nickel	Cuivre	Argent	Chrome
0,001	0,05	0,001	0,05	0,001
0,0025	0,1	0,005	0,1	0,01
0,005	0,25	0,01	0,25	0,05
0,008	0,5	0,05	0,5	0,1
0,01	/	0,1	/	/

Tableau IV.1 : Les concentrations (g) des métaux prises pour étalonnage l'appareil.

Mélange 1			Mélange 2		
Cu	Co	Cr	Cu	Co	Cr
0,05	0,05	0,05	0,15	0,10	0,05
Mélange 3			Mélange 4		
Cu	Co	Cr	Cu	Co	Cr
0,15	0,05	0,10	0,10	0,05	0,15

Tableau IV.2 : Les concentrations (g) de mélanges prises pour étalonnage l'appareil.

IV.3.6.2 Préparation de pastille :

Pour former des pastilles à partir des échantillons sol, nous avons broyés et tamisés les échantillons avec un tamis de 140 μm jusqu'à l'obtention d'une poudre fine et homogène [115]. Ensuite 2 g de chaque échantillon a été mélangé avec 1 g d'acide borique pour augmenter la corrélation de mélange sous pression, à l'aide d'une pastilleuse le mélange est soumis à une pression de 25 tonnes/cm² pendant une minute afin de former une pastille d'une hauteur de 3 mm. Ce procédé permet d'augmenter la durée de vie des échantillons[116].

IV.3.6.3 Teneur en ETMs :

Les échantillons pastilles ont été circulées dans un passeur automatique du spectromètre XRF (NEXQC+) l'un après l'autre d'environ 3min /échantillons. Les résultats ont été traités par la méthode paramétrique a l'aide de logiciel Quant EZ fournis avec l'appareil EDXRF. L'ordre global du processus est présenté dans le diagramme ci-dessous .

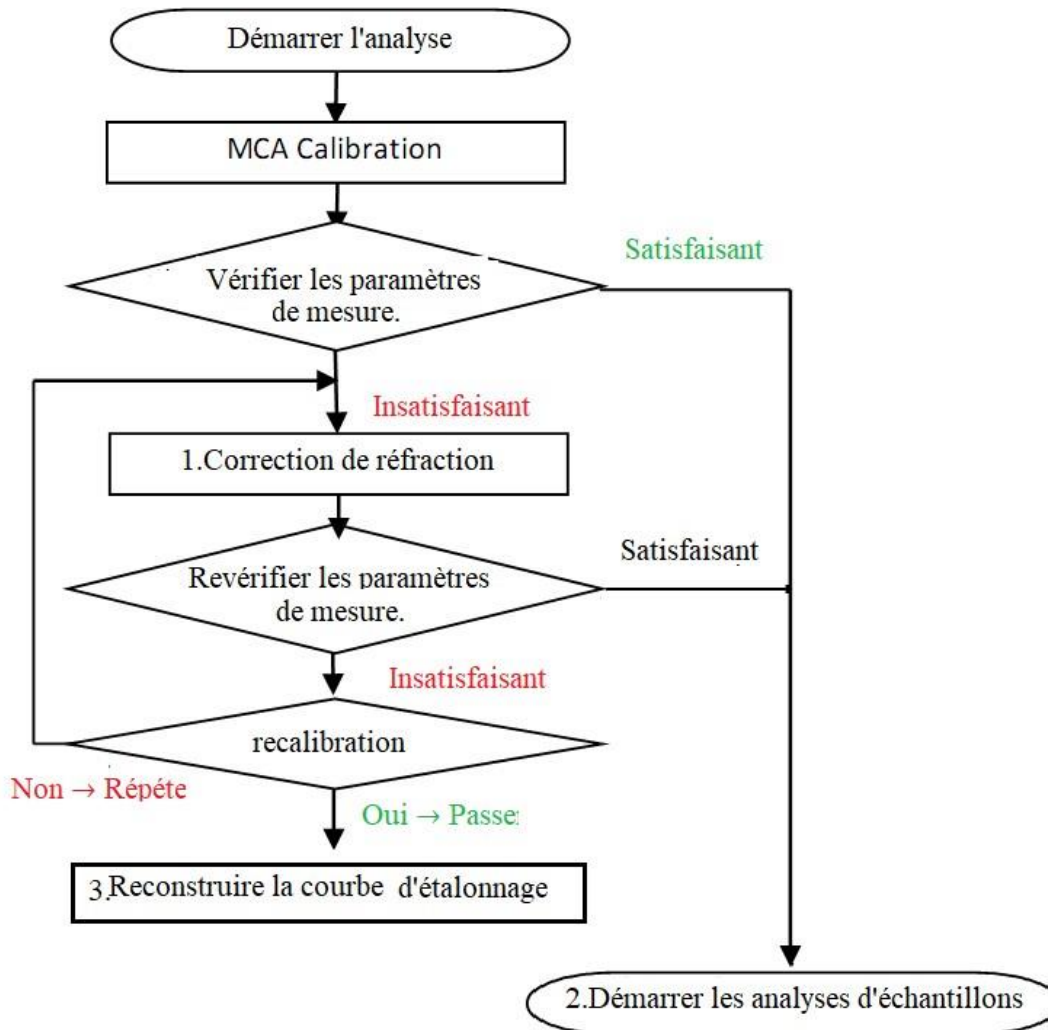


Figure IV.21 : Un diagramme révélant les différents processus de Calibration.

IV.3.7 Calcul de l'indice de pollution (IP) ETM dans les sols :

Il s'agit d'un indicateur qui détermine la valeur d'une contamination multiple par des métaux lourds à la surface du sol, étant donné que la surface du sol contient un mélange de métaux au lieu d'un seul métal, notamment dans les zones minières (Lee et al., 2001). Par conséquent, le concept d'indice de pollution des sols (IP) a été intégré dans de nombreuses études de recherche comme moyen de détecter la pollution multi-élément contribuant à une toxicité accrue des métaux. Ceci est évident dans les études menées par Chon et al. (1998), Smouni et al. (2010), et Tankari Dan-Badjo et al. (2013). Le SPI sert de critère d'évaluation essentiel pour évaluer la toxicité globale d'un sol contaminé[117].

Selon Chun et al. (1998), l'indice de contamination du sol est calculé sur la base des ratios moyens des concentrations de métaux dans les échantillons de sol par rapport aux valeurs seuils indicatives. Ces valeurs seuils correspondent aux niveaux admissibles supposés dans le sol [117]. Et donc nous avons utilisé l'équation suivante pour calculer l'indice de pollution dans les sols examinés :

$$IP = \frac{\left[\frac{X}{VL_X} + \frac{Y}{VL_Y} + \frac{Z}{VL_Z} + \dots n \right]}{n}$$

- X, Y, Z : Concentrations de métaux dans les échantillons de sol.
- VLX, VLY, VLZ : Valeurs limites de teneurs de ces métaux dans le sol.
- n : Nombre total de ETM présents dans l'échantillon.

Il est important de noter que si la valeur IP est supérieure à 1, cela indique une contamination métallique dans la zone d'étude.

IV.3.7.1 Analyse statistique des résultats :

Nous avons utilisé Microsoft Excel pour l'analyse descriptive des données et pour évaluer les corrélations entre les variables. Et logiciel Origin pour créer des représentations graphiques des données. Nous avons également utilisé le programme de cartographie ArcGIS pour schématiser les cartes géographiques et cartes de la répartition spatiale des concentrations de métaux traces dans la zone d'étude.

IV.4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :

IV.4.1 La fiabilité de la technique EDXRF

IV.4.1.1 Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage (Annexe 23, 24 ,25et 26) préparées pour un métal spécifique à différentes concentrations ont montré une grande fiabilité de la technique utilisée avec un Coefficient de détermination (R^2) très proche de 1.

Les courbes d'étalonnage (Annexe 27 ,28,29 et 30) pour le mélange préparé dans le (Tableau IV.3) ont montré une différence entre les pourcentages réels en masse et les

pourcentages mesurés par EDXRF pour chaque métal dans un mélange. Cependant la répartition des métaux en fonction de leurs concentrations dans le chaque mélange était acceptable par rapport à leurs répartitions réelles. Cette différence est principalement due à l'interférence entre les raies des éléments qui se produit lorsque deux raies caractéristiques des éléments ou plus sont proches en énergie ce qui constitue une difficulté pour le détecteur du dispositif de les distinguer correctement, comme dans notre cas où les raies $K\beta$ du Cr (5.95 keV) et $K\alpha$ du Co (6.93 keV) et Les raies $K\beta$ du Co (7.65 keV) et $K\alpha$ du Cu (8.05 keV) sont relativement proches en énergie [118].

L'effet de matrice peut provoquer des effets d'absorption croisée ou de diffusion qui modifient l'intensité des raies, conduisant à des erreurs de quantification [119]. Sans oublier les conditions de préparation du comprimé à l'analyse, comme le tamisage, le broyage, l'homogénéité du mélange avec le liant utilisé et la pression, qui ont un impact significatif sur les résultats analytiques [120].

IV.4.1.2 Les résultats de calibrage par les références standards :

Les résultats que nous avons obtenus par l'analyse des échantillons de référence 880-1 et 884-1 fournies par le laboratoire de la Cimenterie Lafarge montrent des quelques différences entre les concentrations de référence et les concentrations obtenues par analyse selon la technique EDXRF (Figure IV.22 et Figure IV.23). Les raisons de ces différences peuvent être classées en deux facteurs principaux :

Le premier facteur est la méthode de préparation de l'échantillon. Dans la cimenterie, l'échantillon est utilisé sous la forme d'une perle, où l'échantillon est fondu à l'aide d'un flux (généralement du borate de lithium) pour former une perle vitrifiée homogène. Cela réduit les effets de matrice, fournit des surfaces analytiques uniformes et améliore la précision des mesures car la répartition des éléments est idéale dans la matrice. Contrairement à la méthode de préparation des pastilles, qui utilise la pression pour préparer l'échantillon, ce chemin est influencé par plusieurs facteurs tels que l'hétérogénéité, l'effet de la texture de l'échantillon sur la taille des particules et la distribution aléatoire des éléments, certains éléments légers sont négligés en raison de la

différence de porosité. et densité, ce qui peut perturber les résultats de l'analyse EDXRF [119].

Le second facteur est l'effet de matrice et l'interférence entre les raies.

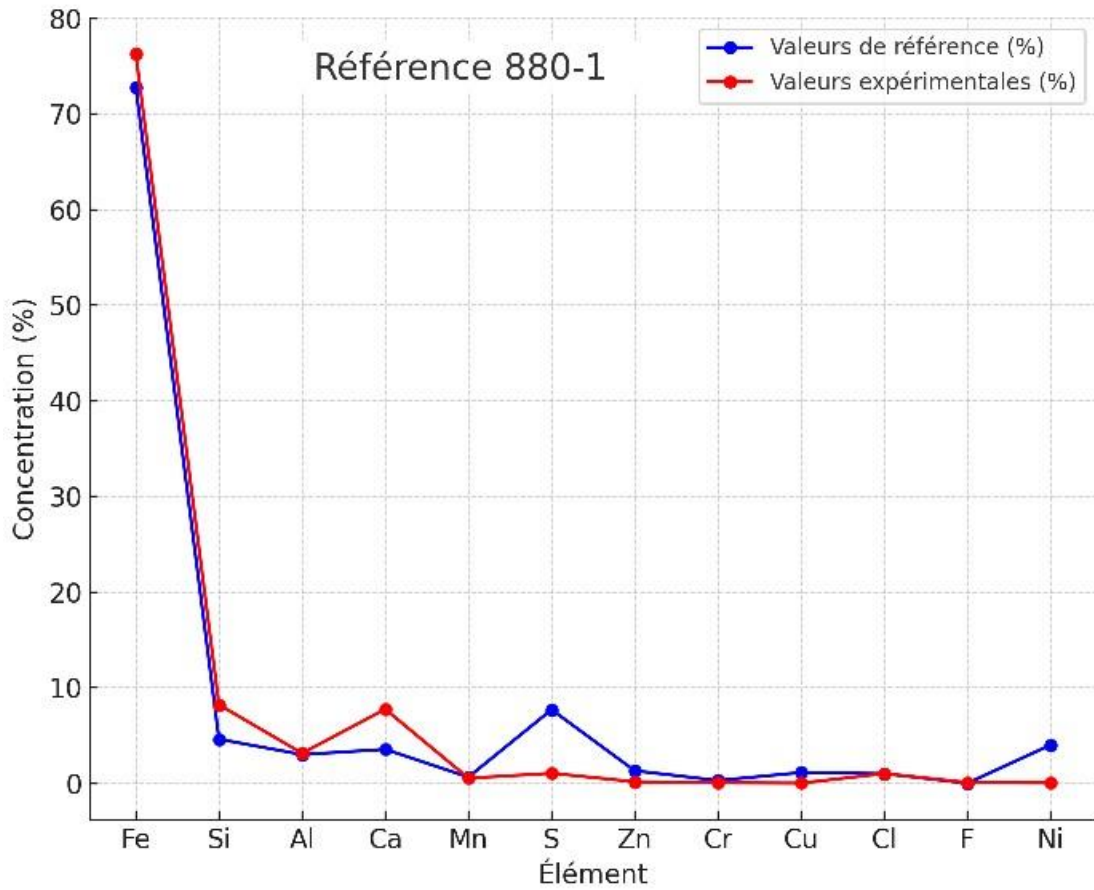


Figure IV.22 : Une courbe montre la différence entre les résultats d'analyse référenciés et expérimentaux de la référence 880-1

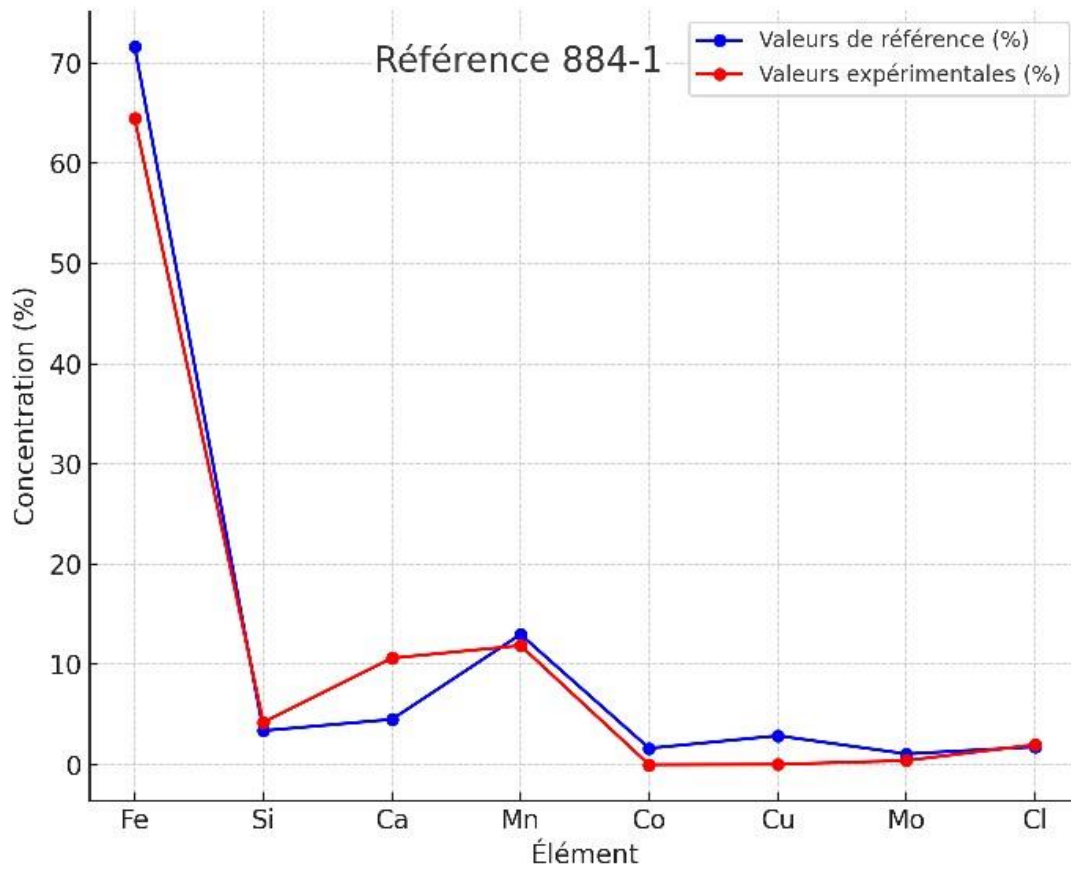


Figure IV.23 : Une courbe montre la différence entre les résultats d'analyse référenciés et expérimentaux de la référence 884-1.

IV.4.2 Caractérisation des sols :

Les résultats des analyses granulométriques (Tableau IV.3) ont montré que la texture argileuse prédomine dans les sols étudiés avec une moyenne d'environ de 70 % comme le confirme le triangle de texture du sol présenté sur la (Figure IV.24). Il est important de noter que toutes les zones étudiées avaient environ 20 % de limon. Les sols ayant cette texture sont souvent considérés comme de bonne qualité, notamment pour les activités agricoles, en raison de leur texture équilibrée, de leur capacité de rétention d'eau et de leur fertilité[121].

	P1	P2	P3	P4
Argile (%)	57- 82	51 - 77	53 - 82	61 - 87
Sable (%)	4 - 12	7 - 19	4 - 13	09 - 21
Limon (%)	24 - 31	14 - 30	24 - 31	21- 30
PH _{Eau}	7,3 - 8,5	7,6 - 8,3	6,8 - 8,1	6,8 - 8,5
CE (ds/m)	0,7-1,3	0,6-1,5	0,7-1,6	0,5-1,6
Organic Matter (%)	2,7 - 3,9	2,6 - 3,4	4 ,4-5,7	3 ,1 - 5,9
Total nitrogen (%)	0,11 - 0,12	0,07 - 0,12	0,19-0,21	0,16 - 0,21
CEC (mécq/100g)	21 ,09 - 23,31	18 ,54 - 21,31	19 ,6 - 22,37	18 ,54 - 21,31
CaCO ₃ (%)	4-9	8-12	3-11	3-12

Tableau IV.3 : Propriétés physico-chimiques des sols étudiés

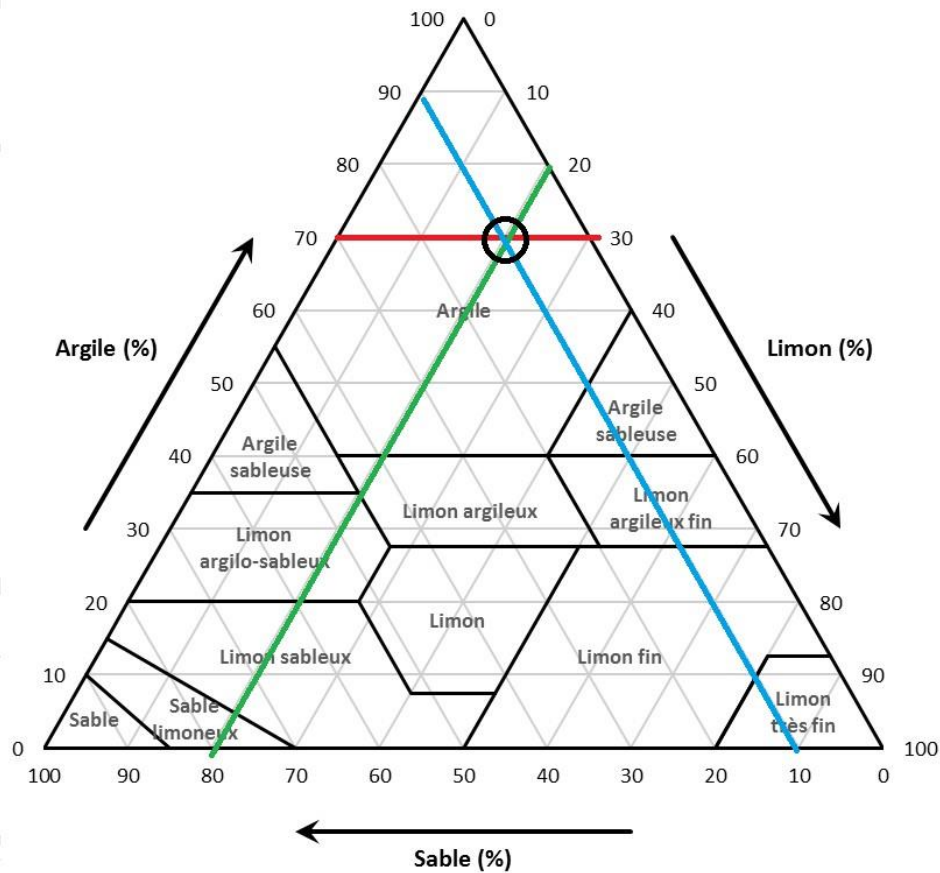


Figure IV.24 : Triangle de texture pour les sols étudiés

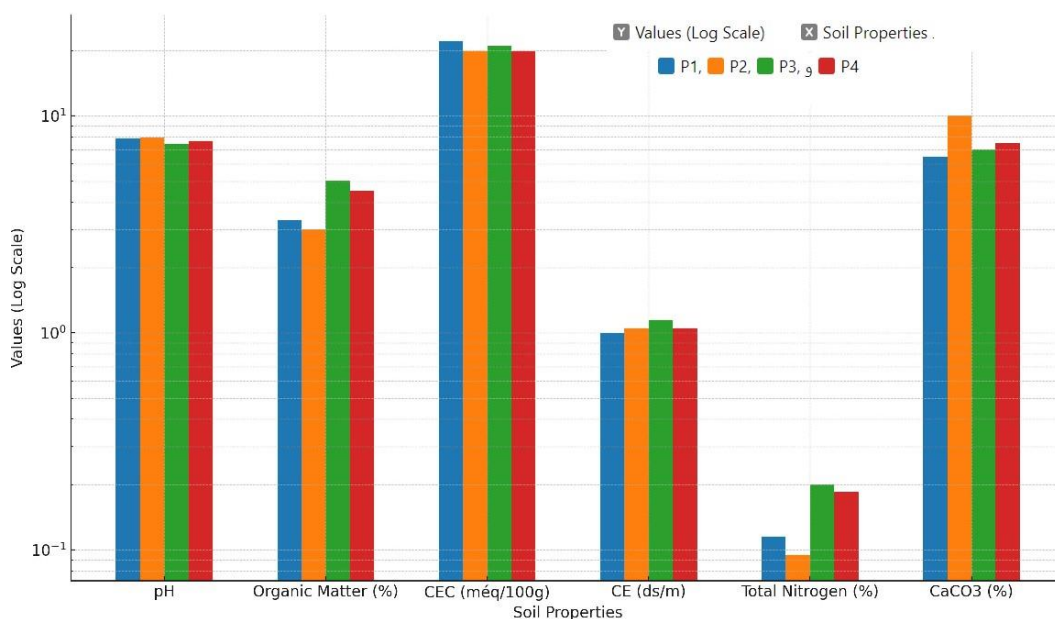


Figure IV.25 : Graphique à barres groupées présente des propriétés du sol dans les parcelles P1, P2, P3, P4 .

Les valeurs de pH observées sont supérieures à 7 indiquent un caractère alcalin du sol. Les valeurs de conductivité électrique comprises entre 0,5 et 1,6 ds/m montrent que cette zone est modérément saline à relativement élevée, ce qui est cohérent avec les valeurs de PH observées. Sur la base des résultats présentés, on peut dire qu'il existe un bon accord entre les valeurs CEC avec le pH et le CE dans les sols étudiés car les sols alcalins peuvent retenir un plus grand nombre de cations en raison de la charge accrue de particules d'argile et de matière organique et les valeurs faibles à modérées de CE signifient que le sol n'est pas trop salé, permettant aux plantes de bénéficier de nutriments sans l'impact négatif de la salinité. Ceci est cohérent avec une CEC élevée, où le sol peut retenir les nutriments et les fournir aux plantes sans être gêné par une salinité élevée. Les valeurs élevées de CEC indiquent que le sol des quatre parcelles a une bonne capacité à retenir les nutriments nécessaires à la croissance des plantes Tels que le calcium et le magnésium, qui améliorent la fertilité du sol et réduisent le besoin d'ajouter fréquemment des engrais.

Une CEC élevée confère au sol une bonne capacité à retenir les oligo-éléments. Cependant, l'alcalinité du sol (pH élevé) peut affecter négativement la disponibilité de certains oligo-éléments tels que le fer et le zinc. Un niveau de salinité (CE) faible à modéré

indique que le sol ne présente pas de problèmes de sel importants, ce qui permet aux oligo-éléments d'être mieux disponibles pour les plantes, à condition que le pH se situe dans une plage appropriée pour l'absorption de ces minéraux[122].

Les valeurs de matière organique varient entre 2,6 % et 5,9 %. Les parcelles situées en zone forestière comme P3 et P4 ont un pourcentage de matière organique plus élevé car elles sont plus fertiles, ce qui améliore la structure du sol et augmente sa capacité à retenir l'eau et les nutriments. Les valeurs d'azote total enregistrées dans ces deux zones, comprises entre 0,16% et 0,21%, ont contribué à soutenir une bonne croissance des plantes et des cultures agricoles sans nécessiter d'apports importants d'engrais azotés. Mais les pourcentages d'azote total étaient faibles à modéré dans les deux autres parcelles P₁ et P₂.

L'augmentation de la proportion de matière organique et les valeurs de PH dans le sol contribuent à augmenter la fixation et la stabilisation des métaux lourds ce qui réduit son mouvement et les rendre moins solubles lorsqu'ils sont liés à la matière organique. Cela signifie qu'un sol riche en matière organique peut réduire l'effet nocif des métaux lourds sur les plantes et le risque de leur lessivage dans les eaux souterraines[122].

Les résultats présentés pour le carbonate total (CaCO₃) dans les sols étudiés varient entre 3 % et 12 % sur les parcelles P1, P2, P3 et P4. Ces valeurs augmentent l'alcalinité du sol, ce qui entraîne la stabilisation des métaux lourds comme le plomb et le cadmium, et réduit leur dissolution et leur mouvement. En conséquence, ces minéraux deviennent moins disponibles pour les plantes, réduisant ainsi les risques de toxicité et de pollution. Grâce à ces quantités de carbonates, le sol a une bonne capacité à empêcher le transfert de métaux lourds dans les eaux souterraines ou dans la chaîne alimentaire[121].

IV.4.3 Les résultats de dosage de éléments trace métalliques ETMs :

Afin de faciliter la lecture des résultats de l'analyse des teneurs des ETMs étudiés dans les sols P1, P2, P3 et P4 et de déterminer les procédures et les causes de leur propagation dans la zone d'étude, nous les avons organisés dans le tableau ci-dessous et nous avons également créé des cartes de répartitions des teneurs des éléments évaluées en surface des parcelles étudiées.

Métal	Zone	Min (ppm)	Max (ppm)	Moy (ppm)	Médiane (ppm)	V.limite (ppm)
Ba	P1	3940,91	1622,73	2525,00	2434,09	2000**
	P2	2786,36	1486,36	2264,6	2340,91	
	P3	2422,73	1404,55	1947,98	1972,73	
	P4	2381,82	1213,64	1961,36	2004,55	
Pb	P1	383,18	69,55	215,5	201,59	100*
	P2	305,45	172,27	228,91	220,00	
	P3	228,64	150,91	187,47	194,55	
	P4	261,36	147,27	198,5	185,91	
Zn	P1	495,91	104,09	255,27	249,09	300*
	P2	242,73	194,09	219,49	221,82	
	P3	242,73	194,09	219,49	221,82	
	P4	283,18	183,64	227,64	222,5	
Indice de pollution PI	P1	2,49	0,62	1,42	1,35	1
	P2	1,75	1,04	1,38	1,37	
	P3	1,44	0,95	1,19	1,22	
	P4	1,58	0,90	1,24	1,20	

Tableau IV.4 : Teneurs (ppm) en éléments traces métalliques (Zn ; Pb ; Ba) selon les parcelles étudiées

(Zn) Zinc ; (Pb) Plomb ; (Ba) Baryum ; Min (Valeur minimale) ; Max (Valeur maximale).

- * : Les valeurs limites mentionnées sont basées sur les normes AFNOR UN 41-044.
- **: Les valeurs limites mentionnées sont basées sur les normes Quebec RPRT.

Les résultats montrent que les teneurs en Zn-Pb et Ba des sols étudiés varient selon l'élément métallique et les types de sols ainsi que les sources de contamination (naturelle ; industrielle). Ces valeurs confirment les résultats obtenus par des études similaires [123]

Les graphiques à barres (Figure IV.26 et Figure IV.27 et Figure IV.28) montrent les variations de teneur de chaque élément en fonction de la parcelle étudiée, tandis que les cartes de répartition spatiale complétées (Figure IV.27) illustrent leur répartition en fonction de concentrations sur les zones de chaque parcelle.

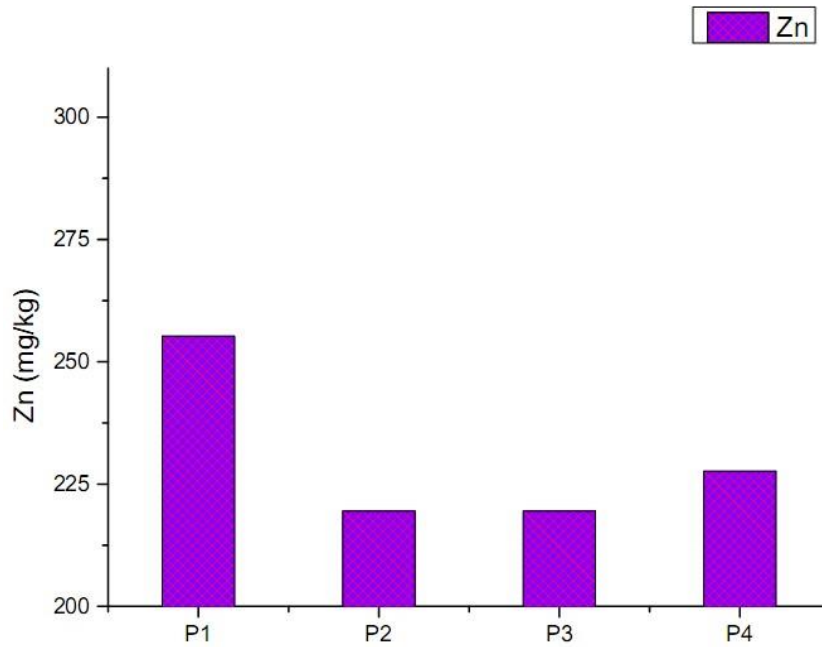


Figure IV.26 : graphique à barres présentant les concentrations de Zn dans les parcelles étudiées

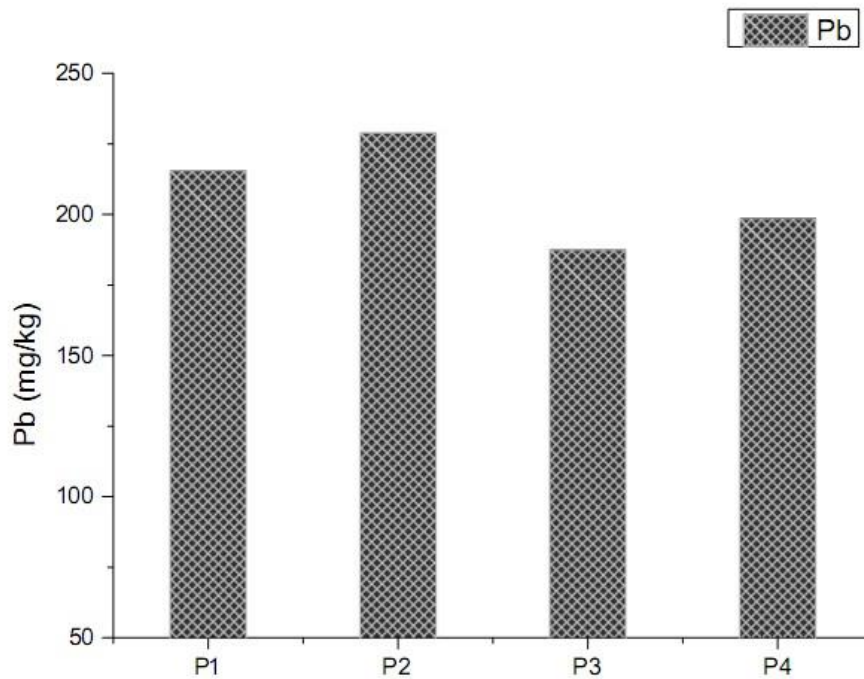


Figure IV.27 : graphique à barres présentant les concentrations de Pb dans les parcelles étudiées.

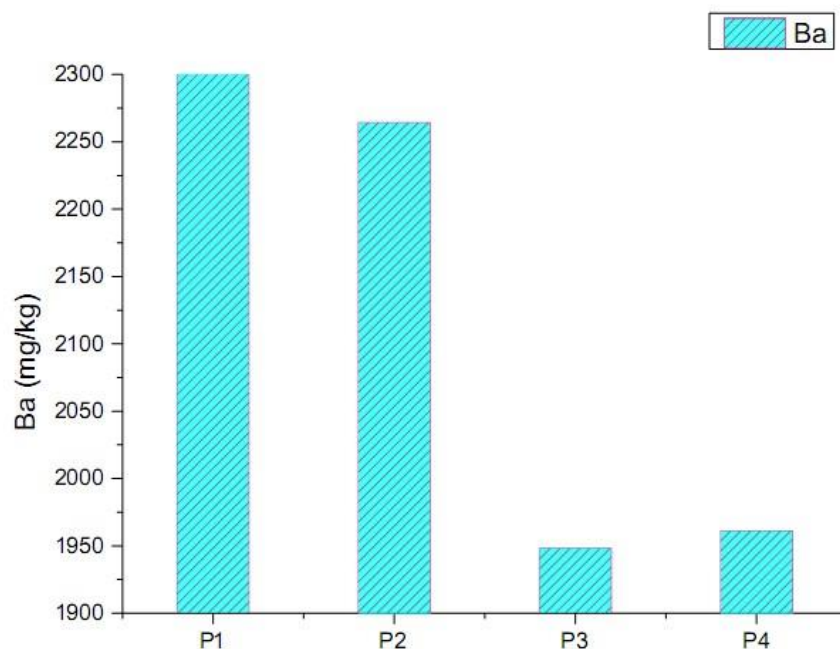


Figure IV.28 : graphique à barres présentant les concentrations de Ba dans les parcelles étudiées

Les résultats montrent clairement que l'activité minière antérieure et actuelle dans la région de Boucaïd est la principale source de contamination par le plomb, le zinc et le baryum des sols situés à proximité de la zone d'activité minière. Ainsi, les éléments étudiés peuvent être classés en deux catégories : la catégorie contenant des ETMS précédemment exploités (rejets de l'ancienne mine de Zn-Pb) et la catégorie des ETMs actuellement exploités (mine de barytine).

Bien qu'il existe peu de recherches disponibles pour établir une valeur seuil définitive pour les concentrations de baryum (Ba) dans le sol afin de déterminer la contamination. Certaines sources comme le Guide d'intervention pour la protection des sols et la réhabilitation des terres contaminées en Québec (RPRT 2021) indiquent un seuil de 2 000 ppm, les concentrations de baryum enregistrées dans les parcelles P1 et P2 variaient entre 1 200 ppm et 3 900 ppm, avec une moyenne de 2 525 ppm pour P1 et de 2 264 ppm pour P2.

Il est nécessaire de noter que toutes les valeurs enregistrées dans ces deux parcelles dépassent les normes établies, avec un indice de pollution moyen supérieur à 1,42 pour la

parcelle P1 et à 1,38 pour la parcelle P2. La (Figure IV.29) confirme ce résultat, où les barres représentant les teneurs de baryum dans les parcelles P1 et P2 semblent presque la même taille. Par ailleurs, les résultats dans les parcelles P3 et P4, relativement éloignées de la zone d'activité minière, ont présenté des variations allant environ 1 404ppm à 2 422 ppm. La parcelle P3 (zone touristique d'Ain Antar) avait une moyenne approchant les 1948 ppm, tandis que la parcelle P4 (zone touristique du Sultan et Sultane) avait une moyenne de 1961 ppm. Les deux parcelles présentaient un indice de pollution supérieur à 1,20.

Ces résultats suggèrent une contamination généralisée des sols par le baryum, s'étendant au-delà d'un rayon de 1 km autour de l'activité minière. Cela pourrait être attribué au climat pluvieux de la région, qui facilite la propagation et l'expansion de la contamination par cet élément.

Les concentrations de plomb (Pb) dans la zone dépassent généralement la limite acceptable fixée par la norme AFNOR UN 44-041 [53] dans les quatre parcelles. Ces concentrations varient de 69 ppm à 383 ppm, avec une moyenne comprise entre 150 ppm et 282 ppm. La parcelle P1, située à proximité d'un ancien bassin minier Zn-Pb, présente des teneurs en plomb extrêmement sévères, dépassant plus de trois fois la limite AFNOR.

D'autres parcelles ont dépassé également deux fois les valeurs limites autorisées dans certains échantillons, comme la montre là (Figure IV.30).

Concernant le zinc, les teneurs enregistrées ne dépassent pas la valeur limite acceptable spécifiée par la norme AFNOR UN 44-041, sauf pour certains échantillons de la parcelle P1. Les concentrations de zinc varient de 104 ppm à 496 ppm, avec une moyenne dépassant 255 ppm. L'histogramme du zinc de la figure 25 indique que la parcelle P1, située à proximité de l'ancienne zone des rejets minière, a enregistré les valeurs les plus élevées. En revanche, les autres parcelles (P2, P3, P4) ont enregistré des teneurs en zinc similaires, toutes inférieures à la valeur limite AFNOR, allant de 183 ppm à 283 ppm, avec une moyenne environ 230 ppm.

Nous pouvons affirmer que tous les sols analysés présentent une contamination par des éléments traces métalliques étudiés, comme le confirment les valeurs de l'indice de pollution (PI). La majorité de ces valeurs dépassent le seuil de 1, ce qui, selon la littérature

disponible, indique un état de contamination des sols. Les valeurs de l'indice de pollution varient de 0,62 à 2,42, tandis que les valeurs les plus élevées étant observées dans les parcelles P1 et P2, avec des moyennes de 1,42 et 1,38 respectivement. En revanche, les parcelles restantes ont enregistré un indice de pollution moyen d'environ 1,20.

Les cartes de répartition des concentrations des éléments étudiés à la surface des sol analysés (Figure IV.29 et Figure IV.30) révèlent que le déterminant principal des tendances observées de ces valeurs est la distance entre le secteur de résidus Zn-Pb et les parcelles P1, P2, P3 et P4. La parcelle P4 enregistre les niveaux les plus bas, principalement en raison de sa grande distance par rapport à la zone minière et de la zone des rejets historiques remontant à l'époque coloniale.

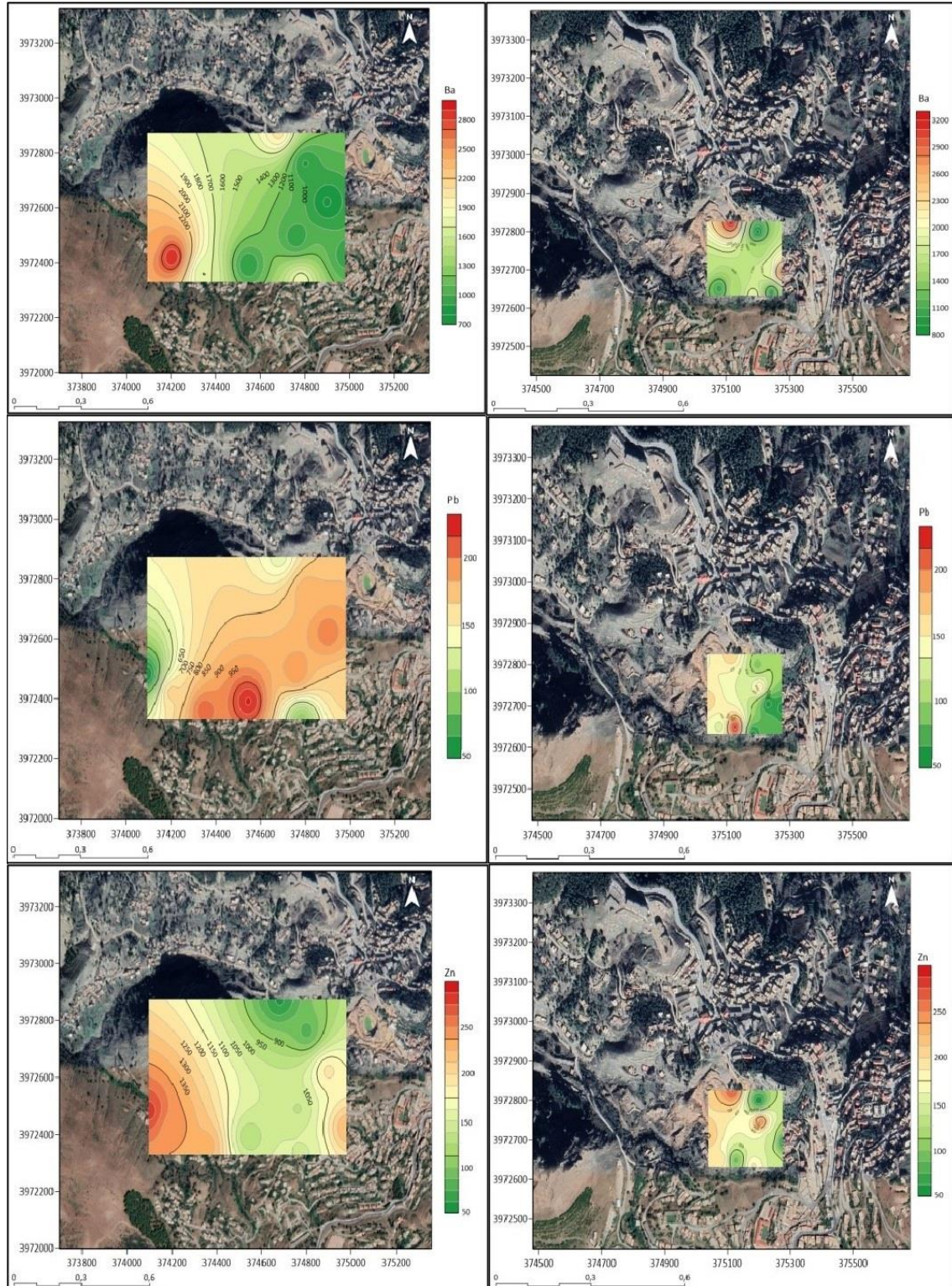


Figure IV.29 : Cartes de répartition des concentrations d'éléments évaluées en surface dans les parcelles P1 et P2.

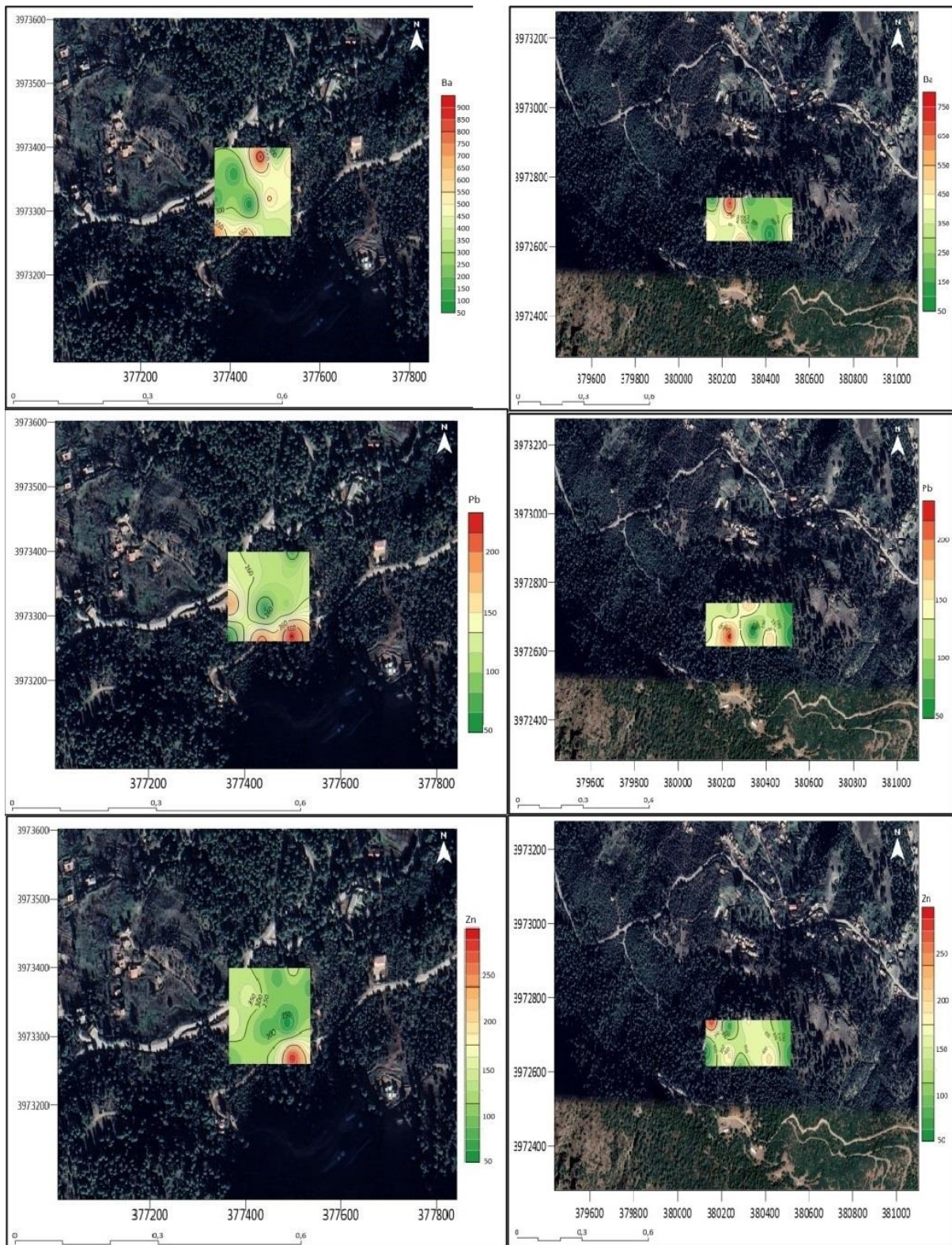


Figure IV.30 : Cartes de répartition des concentrations d'éléments évaluées en surface dans les parcelles P3 et P4.

Cette situation suscite de grandes inquiétudes, notamment la possibilité de la propagation de la contamination par ces éléments ETMs au fil du temps. Cette dernière peut être affectée par divers facteurs, notamment les facteurs climatiques telles que la pluie, la neige et le vent, les facteurs industriels telles que le stockage, le transport et la transformation, ainsi que les facteurs humains telles que les utilisations des engins et les pratiques agricoles.

L'absence d'un plan de réhabilitation des sols dans cette région exacerbe les risques associés à la propagation de ces éléments [124].

IV.5 2- L'utilisation de l'apprentissage automatique dans la prédiction des ETMs ciblés dans le sol étudié :

IV.5.1 2 -1 Traitement et nettoyage de données

IV.5.1.1 L'augmentations des données :

Avant de commencer à utiliser le modèle, nous avons augmenté le nombre des échantillons de 40 à 100 échantillons en exploitant l'algorithme (Augmentation datas), afin d'améliorer les performances du modèle. Cette technique génère des données supplémentaires en générant des variables de composition pour les échantillons existants, ce qui augmente la taille de l'ensemble de données et réduit le risque de surajustement.

Il existe une relation proportionnelle entre le nombre des échantillons et la capacité du modèle à prédire avec précision les concentrations de métaux. En effet, plus le nombre d'échantillons est grand, plus le modèle augmente le potentiel de l'entraînement, ce qui l'aide à découvrir des relations non linéaires idéales entre les entrées et les sorties [126].

IV.5.1.2 L'optimisation des modèles :

- **Mise à l'échelle des données (scale_data) :** L'algorithme ajuste les valeurs des données en les multipliant par un facteur aléatoire proche de 1 pour augmenter la diversité de l'échantillon en créant des échantillons supplémentaires. Cela simule de petites différences dans les mesures [125].

- **Injection de bruit** (Inject_noise) : l'ajout de bruit gaussien aux données contribue à rendre le modèle plus robuste et plus précis en lui apprenant à ignorer les petites différences qui peuvent apparaître dans les données réelles
- **Permutation des lignes** (Permute_rows) : l'algorithme mélange les lignes de données, de manière à rompre tout ordre séquentiel ou dépendances potentielles pouvant exister dans les données d'origine [126].

IV.5.1.3 Normalisation des données :

Nous avons effectué une opération de normalisation des données à l'aide de la méthode min-max afin de les utiliser pour entraîner le modèle (ANN) :

$$x_n = \frac{x - x_{min}}{x_{min} - x_{max}}$$

x_n : la valeur normalisée.

x_{min} : la plus petite valeur .

x : la valeur réel.

x_{max} : la plus grande valeur .

Après la normalisation des données, les valeurs de toutes les variables deviennent comprises entre 0 et 1 sur la même échelle, ce qui aide et améliore les performances de certains algorithmes d'apprentissage automatique [126].

IV.5.1.4 Division de données :

Les données sont divisées en deux ensembles l'un pour l'entraînement et autre pour le test. Il est recommandé de mélanger les données (Shuffling) avant de les diviser, afin de garantir que les données de formation et de test sont réparties sur toute la plage des données, ce qui améliore la capacité et la fiabilité du modèle à faire des prédictions [127].

- **Ensemble d'Entraînement :**

Occupe généralement 70 à 80 % de l'ensemble de données total. Il est utilisé pour entraîner un modèle, afin de réduire l'erreur entre les prédictions du modèle et les valeurs réelles en ajustant parfaitement les poids des connexions neuronales avec les valeurs d'entrée [126].

- **Ensemble de test :** Prend 20 % à 30 % de l'ensemble de données que le modèle n'est pas utilisé lors de la formation. Il est utilisé comme standard pour évaluer les

performances du modèle afin de garantir sa capacité à normaliser les données, ce qui permet de généraliser l'utilisation de modèle [126].

- **Validation Croisée :**

La validation croisée est une méthode utilisée pour tester la fiabilité de modèle en divisant l'ensemble de données en sous-ensembles appelés " folds " sur lesquels le modèle utilise pour s'entraîner, à l'exception d'un seul fold qui reste pour vérifier la validité du modèle (James.G, Witten.D, & Hastie.T&Tibshirani.R, 2009).

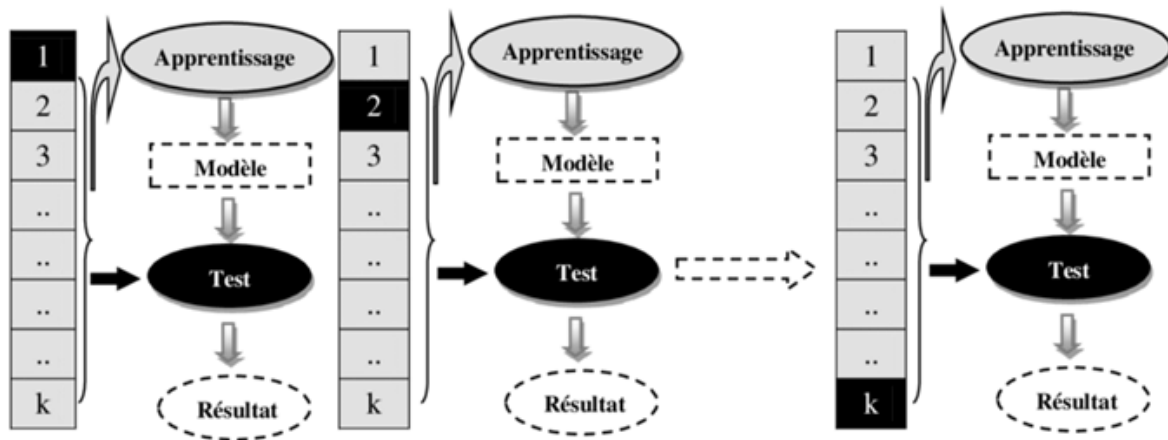


Figure IV.31 : Schéma de la Validation Croisée en utilisant la méthode K-Folds.

IV.5.2 Evaluer l'importance des variables (Feature Importance):

Cette étape permet de déterminer l'importance relative de chaque variable et d'identifier les variables qui ont le plus grand impact sur le modèle à l'aide des algorithmes spéciaux qui déterminent l'importance du poids de chaque réseau neuronal et analysent la sensibilité pour comprendre comment les changements d'entrée affectent les prédictions finales.

IV.5.2.1 Coefficient de corrélation (r) :

Est une Mesure statistique qui exprime la relation entre deux variables continues en déterminant la force et la direction de la relation linéaire entre elles. Le plus largement utilisé est le coefficient de corrélation de Pearson, qui détermine (R) par l'équation suivante [129]:

$$R = \frac{\sum(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum(X_i - \bar{X})^2 \sum(Y_i - \bar{Y})^2}}$$

Où :

X_i et Y_i représentent respectivement les valeurs individuelles des variables X et Y .

\bar{X} et \bar{Y} représentent respectivement les moyennes X et Y .

Il est important de noter que :

- Les deux variables augmentent ensemble en cas de corrélation positive (proche de 1).
- L'une des deux variables augmente et l'autre diminue en cas de corrélation négative (proche de -1).
- Absence de relation linéaire entre les variables en cas de corrélation proche de 0.

IV.5.3 Les paramètres d'évaluation des modèles [126]:

Paramètre	Abréviation	Formule
Coefficient de corrélation	R^2	$R^2 = \frac{[\sum_{i=1}^N (y_{oi} - \bar{y}_o) \sum_{i=1}^N (y_{mi} - \bar{y}_m)]^2}{\sum_{i=1}^N (y_{oi} - \bar{y}_o)^2 \sum_{i=1}^N (y_{mi} - \bar{y}_m)^2}$
Erreur absolue moyenne.	MAE	$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_{oi} - y_{mi} $
Erreur quadratique moyenne.	MSE	$MSE = \frac{1}{n} \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$
Racine de l'erreur quadratique moyenne	RMSE	$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{oi} - y_{mi})^2}{N-1}}$

Où

- N est le nombre de données,
- y_{oi} sont les valeurs observées,
- y_{mi} sont les valeurs prédites
- Les valeurs barre indique la moyenne de la variable.

IV.5.4 L'utilisation de Réseau de Neurones Artificiels (ANN) :

Nous avons utilisé un réseau neuronal artificiel (ANN), qui est une technique de modèle neuronal pour l'apprentissage automatique inspirée du cerveau humain, où nous nous sommes appuyés sur les propriétés du sol comme entrées pour prédire les concentrations des métaux étudiés (sorties). Le modèle forme un réseau neuronal artificiel composé de plusieurs couches de neurones interconnectés. Il utilise les données existantes pour l'apprentissage automatique en modifiant ses paramètres d'entrée afin de réduire les erreurs de prédiction. Une fois entraîné, il peut prédire avec précision les concentrations en fonction de nouveaux apports. Cette méthode est particulièrement recommandée dans les cas où les relations entre les variables sont non linéaires et difficiles à modéliser à l'aide des méthodes traditionnelles, et offre ainsi une grande adaptabilité et précision [126].

L'architecture de modèle ANN :

La structure du modèle utilisé se compose de trois couches cachées. Les première et deuxième couches contiennent respectivement 128 unités et 64 unités, tandis que 32 unités constituent la troisième couche.

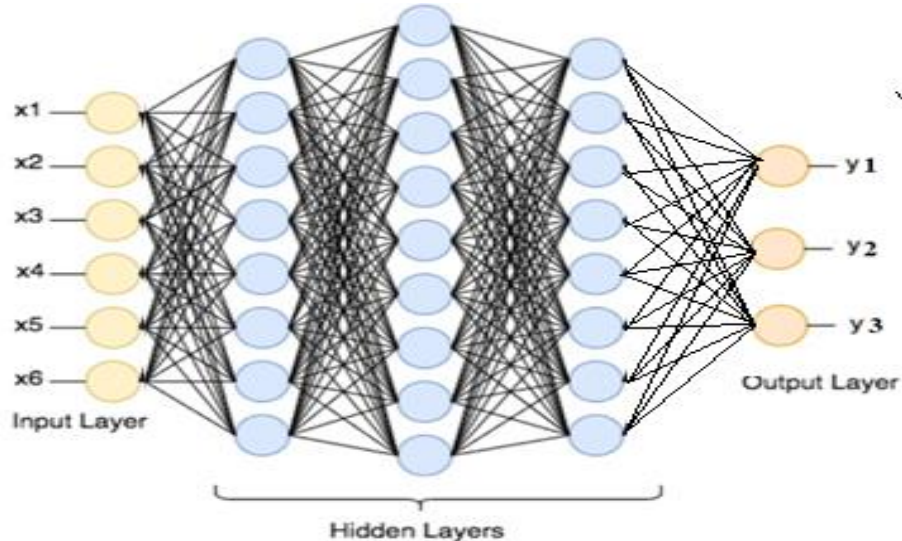


Figure IV.32 : Structure du modèle ANN utilisé pour prédire les valeurs des ETM étudiés.

IV.5.5 L'utilisation de LightGBM (Light Gradient Boosting Machine) :

Le modèle a été construit en important les bibliothèques nécessaires, dont la plus importante est la bibliothèque d'amplification de gradient LightGBM, responsable de l'entraînement du modèle, et la bibliothèque NumPy pour les calculs et les fonctions mathématiques. La bibliothèque scikit-learn a également été importée pour la séparation des données et l'évaluation des performances.

Les arbres de décision (GBDT) ont été utilisés pour améliorer le gradient Boosting dans la construction du modèle. Ce type de Boosting repose sur la formation d'une série d'arbres de décision, chaque nouvel arbre corrige de manière répétée les erreurs commises par l'arbre précédent. Ce qui améliore progressivement les processus de prévision.

Afin d'éviter un surajustement des données, le modèle s'est appuyé sur des ajustements plus petits et plus progressifs, en utilisant un taux d'apprentissage (0,05), qui détermine la rapidité avec laquelle le modèle ajuste ses prédictions. Le modèle utilise 31 comme un nombre maximum de feuilles (nœuds finaux) dans chaque arbre de décision.

IV.5.6 Résultats et discussion :

Une analyse de corrélation a été réalisée pour examiner la relation entre le baryum (Ba), le Zinc (Zn) et le Plomb (Pb) dans le sol étudié et les variables indépendantes telles que : argile, PH, MO, TN, CEC et Carbonate total [130]. Cette analyse nous permet de comprendre l'influence de chaque variable du sol sur les ETMs étudiés et de déterminer quelles variables doivent être utilisées comme données d'entrée dans les modèles ANN et LGBM.

Les résultats (figure 32) présente une corrélation presque parfaite (0,98) entre le Ba et l'argile. Ces valeurs indiquent que les sols argileux ont tendance à contenir des concentrations importantes de baryum, ou que le sol riche en argile retient ou absorbe fortement le baryum (Ba) [131]. La présence d'une corrélation faiblement positive (0,15) avec la CEC indique que la capacité du sol à retenir les cations peut légèrement augmenter la concentration de Ba. Les autres variables présentent des corrélations très faibles positives avec le Ba.

Les résultats de mesure des corrélations indiquent une forte relation positive entre le Pb et le CaCO₃. Cela peut être dû au fait que les deux éléments ont des liaisons chimiques dans le sol ou sont affectés par les mêmes processus [130].

Il ressort des résultats de corrélation que la matière organique joue un rôle important dans la rétention ou l'apport de zinc dans le sol [132], car elle présente une corrélation très positive(0,96) avec la matière organique.

IV.5.6.1 Le Modèle ANN :

Les résultats (Tableau 08) ont montré que le modèle de réseau neuronal artificiel (ANN) offre de très bonnes performances pour prédire les concentrations de Ba, Zn et Pb, avec un coefficient de corrélation de R² supérieur à 0,93 et un RMSE de 0,10 pour Ba et Zn, tandis que le RMSE pour le plomb était de 0,29 (figure31,32,33) . Cela peut être dû à la présence de différences significatives entre les valeurs de prédiction attendues et les valeurs observées pour cet élément. La chose qui nécessite des travaux d'optimisation dans le modèle afin de d'améliorer l'écart entre les concentrations observées et les valeurs de prévision pour le plomb.

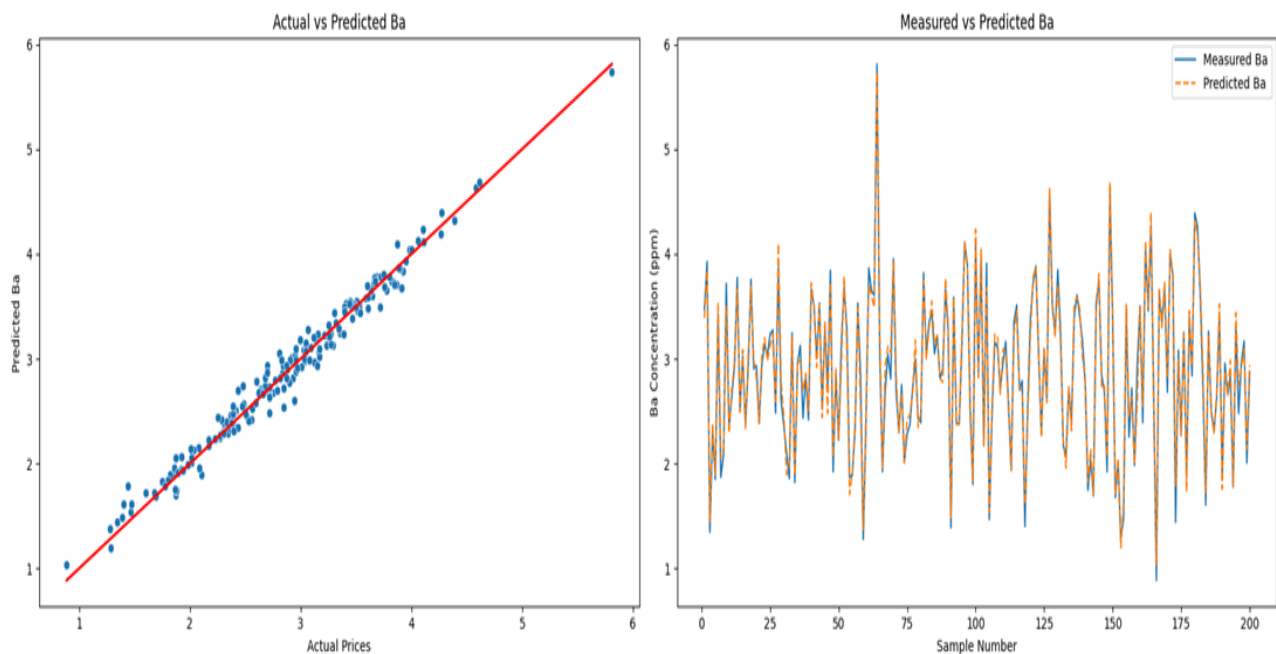


Figure IV.32 : La courbe de comparaison, entre les valeurs réelles et prédites pour le Ba.

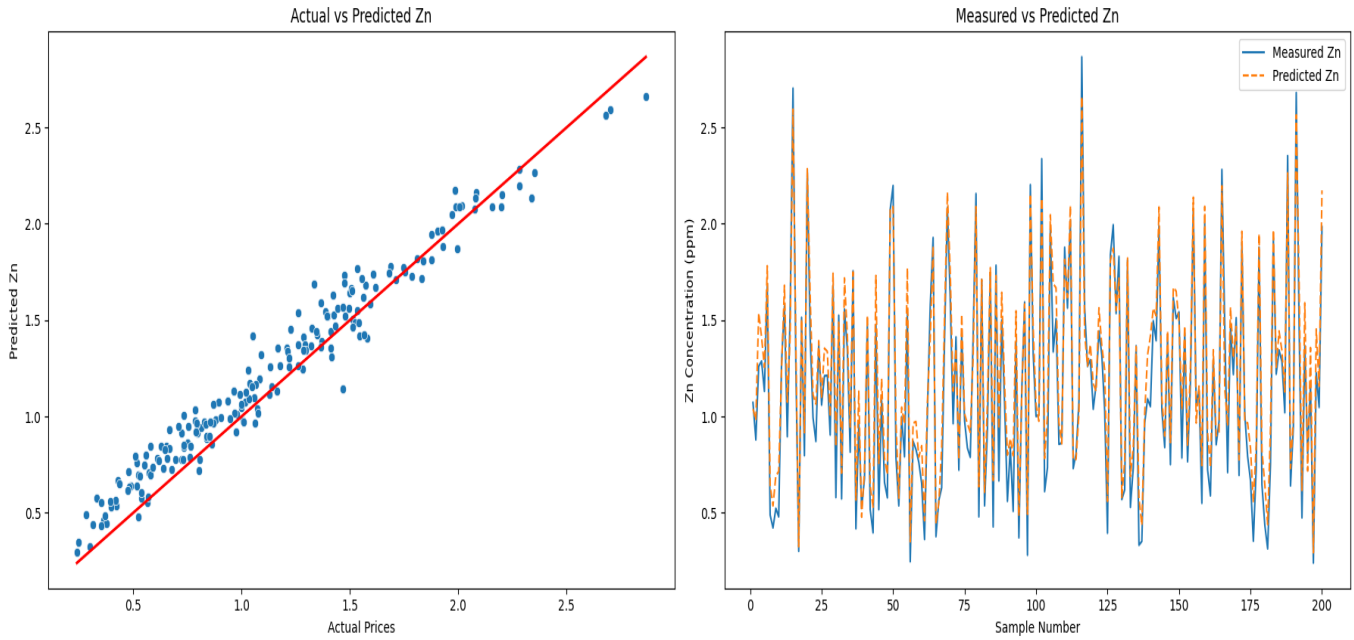


Figure IV.33 : La courbe de comparaison, entre les valeurs réelles et prédites pour le Zn.

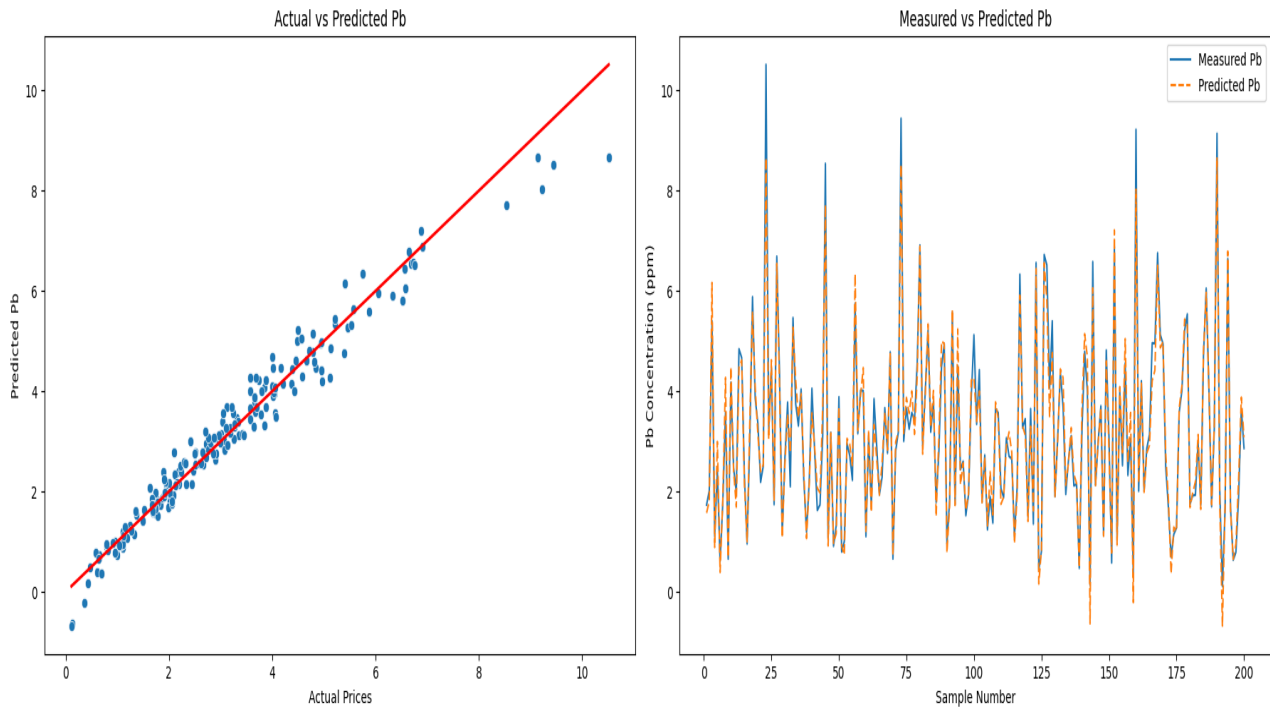


Figure IV.34 : La courbe de comparaison, entre les valeurs réelles et prédites pour le Pb.

Tableau IV. 05 : Résultats du calcul de différentes mesures d'erreur pour le modèle ANN.

	R ²	RMSE	MAE	MSE
Ba	0.97	0.10	0.08	0.01
Zn	0.93	0.11	0.13	0.01
Pb	0.97	0.34	0.24	0.11

Pour le Ba le coefficient de corrélation (R^2) atteignant une valeur de 0,97 indique que le modèle est efficace pour bien prédire les concentrations de Ba. L'efficacité du modèle en termes de précision a également été améliorée par la diminution des valeurs des erreurs de mesure tel que le RMSE (0,10), MAE (0,08) et MSE (0,01). Cela signifie que les valeurs générées par le modèle sont très proches des valeurs réelles, ce qui indique que les paramètres du sol (entrées du modèle) ont un effet linéaire ou quasi-linéaire sur la concentration de Ba.

Pour le zinc, le R^2 indique que plus de 93 % de la variance est expliquée par le modèle ; c'est une valeur inférieure à celle du baryum et du plomb, mais elle est très acceptable compte tenu du nombre limité d'échantillons, les valeurs de RMSE. (0,11) et MAE (0,13) révèlent également une légère augmentation des erreurs. Cela peut être s'expliquer par la complexité légèrement plus grande de la relation entre les paramètres du sol et le Zn, qui nécessite plus de données pour entraîner le modèle et améliorer ses performances.

Le plomb a enregistré une complexité remarquable. Malgré la bonne valeur R^2 , qui a atteint le seuil de 0,97, les valeurs d'erreur de prédiction étaient relativement élevées, avec une valeur de 0,34 pour le RMSE, une valeur de 0,24 pour le MAE et 0,11 pour le MSE, ce qui complique le processus de prévision et disperse les prévisions. Cela peut être dû à la présence d'une relation non linéaire significative entre la concentration de plomb en fonction des paramètres du sol, ou au fait que les variables que le modèle n'a pas réussi à

capturer ont des interactions complexes. La raison de ces résultats peut également être due au fait que le modèle n'est pas compatible avec ce métal ou à la présence d'un bruit important dans les données d'apprentissage du plomb. Les résultats du modèle peuvent être améliorés par une exploration approfondie des paramètres d'optimisation du modèle ou par l'ajout de nouvelles données d'entraînement.

IV.5.6.2 Le Modèle LGBM :

Il ressort des résultats (tableau 06) généraux que les performances du modèle LGBM sont presque parfaites, le coefficient de corrélation R^2 atteignant respectivement 0,99 et 0,97 notamment pour le plomb et le zinc, Cependant, les erreurs de prédiction sont restées similaires à celles de l'ANN pour le plomb.

Tableau IV.06 : Résultats du calcul de différentes mesures d'erreur pour le modèle LGBM.

	R^2	RMSE	MAE	MSE
Ba	0.95	0.15	0.10	0.02
Zn	0.97	0.08	0.05	0.006
Pb	0.99	0.34	0.24	0.11

Les résultats de performance du modèle LGBM obtenus avec Ba (figure 34) ont été largement acceptables avec un R^2 de 0,95, mais il n'a pas atteint les valeurs attendues. Cela signifie que le modèle explique bien la variation des données, mais cette performance reste inférieure à celle obtenue avec le modèle ANN, qui a atteint un R^2 de 0,97, ce qui indique que le LGBM est moins efficace pour capturer la structure des données. Ce résultat est confirmé par les valeurs de RMSE à 0,15 et de MAE à 0,10, qui ont montré une augmentation des erreurs de prédiction tandis que la valeur élevée de MSE à 0,02 a renforcé la confirmation que les prédictions du modèle LGBM pour Ba sont moins précises.

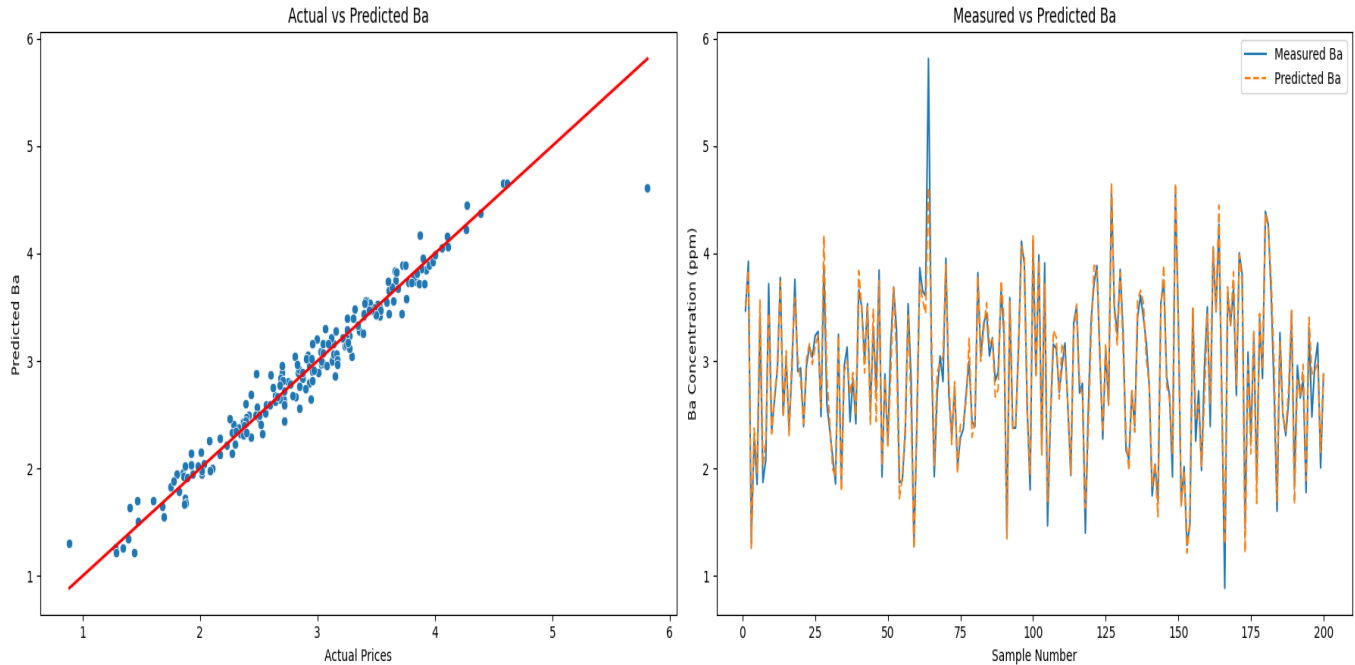


Figure IV. 35 : La courbe de comparaison entre les valeurs réelles et prédites de Ba pour modèle LGBM

Les performances du modèle LGBM avec Zn ont montré des résultats très prometteurs et sa prédiction des concentrations de zinc a été excellente (figure 36), car elle a fourni une explication de la variance des données qui a atteint une valeur de 97 % avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,97, les faibles valeurs de RMSE de 0,08 et MAE de 0,05 confirment que les erreurs absolues moyennes du modèle ont atteint leur minimum . De plus, le MSE atteignant la valeur de 0,006, indique que le modèle LGBM a une capacité significative à prédire les concentrations de zinc en capturant les différences subtiles dans les données tout en réduisant considérablement les erreurs par rapport au modèle ANN.

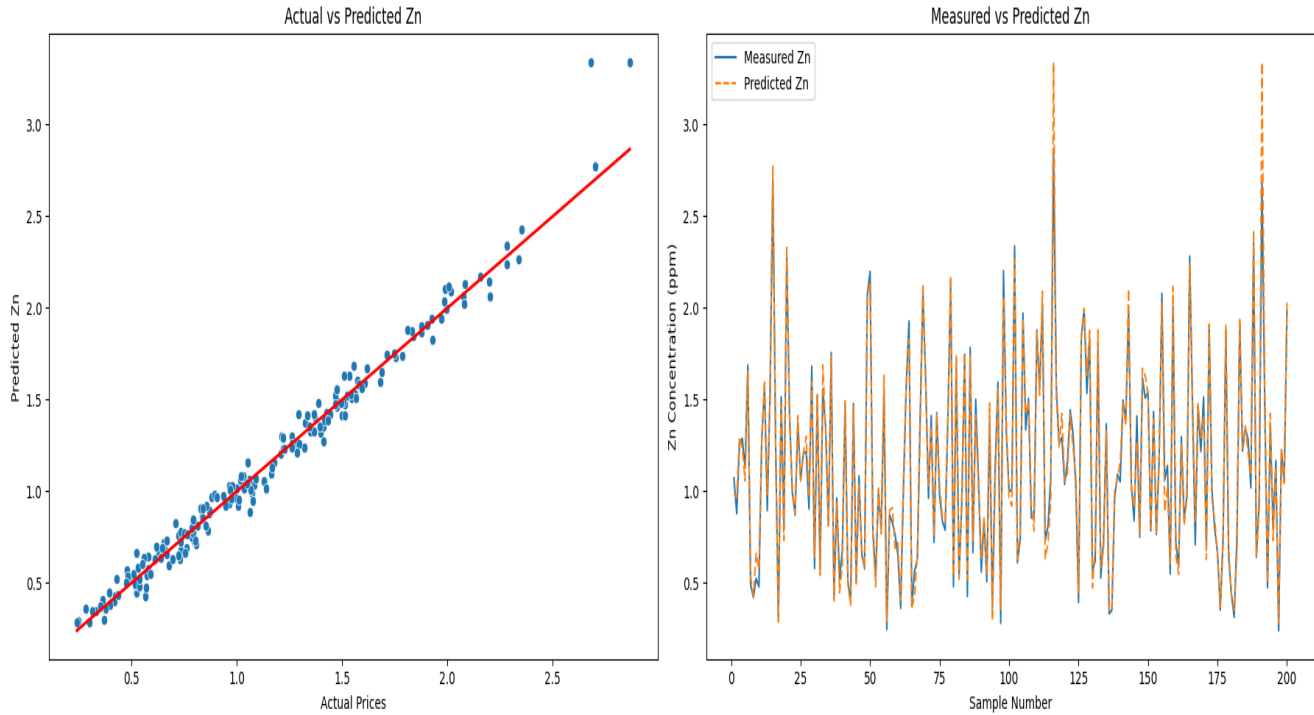


Figure IV. 36 : La courbe de comparaison entre les valeurs réelles et prédites de Ba pour modèle LGBM.

Les résultats de performance du modèle LGBM avec Pb étaient idéaux(figure 37) en termes d'ajustement des données, puisque R^2 a atteint une valeur de 0,99. Cela indique que le modèle capture parfaitement la variation des données, et on peut déduire que ce modèle est très efficace pour prédire les concentrations de plomb en fonction des propriétés du sol incluses dans les entrées ; Cependant, malgré cette efficacité dans les performances du modèle, les mesures d'erreur tel que le RMSE et le MAE sont restées similaires, avec celles observées pour le modèle ANN , Cela indique que LGBM n'a pas été efficace pour minimiser les valeurs d'erreur de prédiction individuelles, même s'il comprenait bien la structure des données , Cette tendance est confirmée par la valeur MSE de 0,11. On peut donc conclure que le modèle a atteint ses limites en termes d'amélioration des erreurs de prédiction pour le Pb.

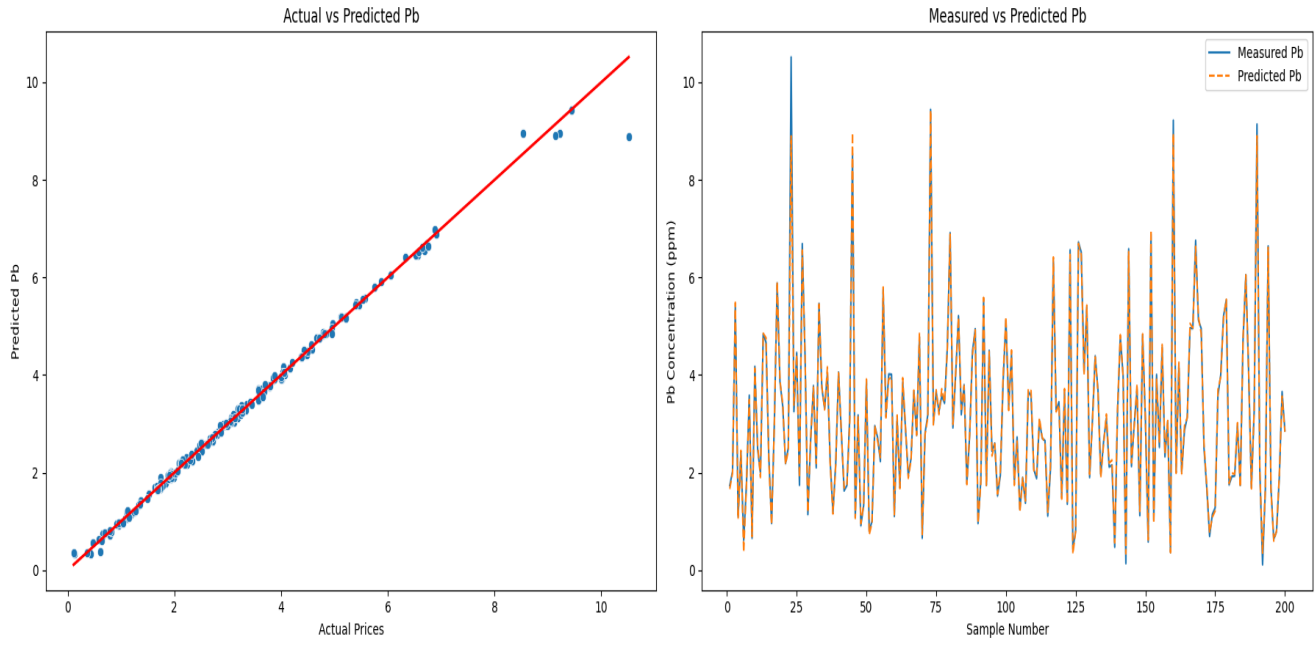


Figure IV.37: La courbe de comparaison entre les valeurs réelles et prédites de Pb pour modèle LGBM.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a été menée initialement pour évaluer la teneur en certains éléments traces métalliques (ETMs) notamment en zinc (Zn) ; Plomb (Pb) et baryum (Ba) dans la région de Bou Caïd – province de Tissemsilt – afin de déterminer l'impact de l'activité minière sur les sols de cette région et deuxièmement pour étudier l'efficacité de l'apprentissage automatique pour prédire les concentrations des métaux étudiés en fonction de certaines propriétés de sols .

Les résultats analytiques des ETM étudiés ont prouvé que les activités minières sont la principale source de propagation de la pollution dans les sols de la région. Les niveaux de contamination varient en fonction de la proximité des sites miniers et du type d'exploitation minière, les parcelles les plus proches des mines actives présentant des indices de pollution plus élevés. Par exemple, les concentrations de baryum dans les parcelles P1 et P2 dépassent largement le seuil recommandé de 2000 ppm, avec des valeurs moyennes de 2525 ppm pour P1 et 2264 ppm pour P2, indiquant une contamination sévère et un indice de pollution supérieur à 1, ce qui confirme un état de contamination selon à la littérature existante. La propagation de ces éléments au-delà d'un rayon d'un kilomètre suggère que les conditions climatiques locales, notamment les précipitations, facilitent l'expansion des zones contaminées, amplifiant ainsi l'impact environnemental.

La répartition spatiale des contaminants montre une corrélation entre les concentrations élevées de métaux et la proximité des parcelles avec la zone minière, particulièrement dans les parcelles les plus proches des résidus miniers de Zn-Pb et du site d'extraction de barytine. À l'inverse, les parcelles plus éloignées (telles que P3 et P4) présentent des concentrations relativement plus faibles, même si elles dépassent toujours les normes

Conclusion générale

acceptables, ce qui indique que la contamination s'est propagée même aux zones de loisirs comme les zones touristiques d'Ain Antar et de Sultan et Sultana. Cette diffusion à longue distance suscite des inquiétudes quant à l'impact à long terme de ces métaux lourds sur l'environnement et la santé humaine, compte tenu notamment de l'absence d'un plan de réhabilitation efficace pour cette région.

Pour la modélisation prédictive, deux modèles d'IA ont été employés afin d'estimer les concentrations de métaux : le modèle Artificial Neural Network (ANN) et le modèle Light Gradient Boosting Machine (LGBM). Les résultats montrent que le modèle ANN fonctionne bien pour prédire le baryum et le zinc, avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,93, indiquant que ce modèle capture efficacement la relation quasi-linéaire entre les paramètres du sol et les concentrations de Ba et de Zn. Cependant, l'ANN présentait des limites en matière de prédiction des plombs, avec des erreurs de prédiction plus élevées (RMSE de 0,34 pour le plomb), probablement dues à des interactions complexes et non linéaires que le modèle ne pouvait pas capturer avec précision. Cela suggère qu'une optimisation plus poussée des paramètres du modèle ou l'ajout de données de formation seraient nécessaires pour réduire ces écarts dans les prévisions des prospectes.

Le modèle LGBM, en revanche, a démontré une précision quasi parfaite pour le plomb et le zinc, atteignant un R^2 de 0,99 pour le plomb, confirmant sa capacité à saisir la structure des données et les variations complexes entre les paramètres du sol et ces concentrations de métaux. Cependant, même si le LGBM a montré d'excellentes performances globales, sa précision prédictive pour le baryum était légèrement inférieure à celle de l'ANN, avec un R^2 de 0,95 et des erreurs de prédiction relativement plus élevées (RMSE de 0,15). Ce résultat suggère que le modèle LGBM est moins sensible aux variations subtiles des

données sur le baryum, probablement en raison de la complexité de la relation entre le baryum et des paramètres spécifiques du sol.

En résumé, les deux modèles démontrent des capacités distinctes qui pourraient être utilisées de manière complémentaire pour améliorer la précision des prévisions sur les contaminants du sol. Ces observations soulignent l'importance d'une approche modulaire dans l'analyse prédictive de la contamination des sols, prenant en compte les caractéristiques spécifiques de chaque élément et ajustant les modèles en conséquence pour relever les défis posés par les diverses interactions entre sol et contaminants. Des recherches plus poussées, intégrant de nouveaux paramètres environnementaux et des techniques de modélisation avancées, seraient essentielles pour développer des solutions de réhabilitation efficaces adaptées aux caractéristiques locales de la région.

Cette étude offre une base pour de futures recherches axées sur l'optimisation des modèles prédictifs et le développement de stratégies efficaces de réhabilitation des sols adaptées aux caractéristiques régionales spécifiques.

Références

- [1] Weil.R.R. and Brady.N.C., *The NaTure aNd ProPerTies of soils*. pearson, 2016.
- [2] Bolan.N.S., Adriano.D.C, et Mani.S., *Environmental Chemistry of Soils (2nd ed.)*. Garrison Sposito. p. cm., 2011.
- [3] kabata-pendias.A, *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC press, 2011.
- [4] Clément Mathieu, "La dégradation des sols en France et dans le monde, une catastrophe écologique ignorée," *Planet-Vie*, May 2020.
- [5] Doris Leuthard et al *Richesses du sol*. suisse de la recherche scientifique et de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV), 2015.
- [6] R. Hbaieb, "Restauration de friches minières: phytomanagement et voie d'inertage," Université de Limoges; Université de Sfax, 2018.
- [7] Amin Laafar, "Etude de la dépollution des sols par extraction multiphasique (MPE) sur Pilote 2D," L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2022.
- [8] S. Nortcliff *et al.*, "Soil," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [9] D. Soltner, *Constitutions de sol*,1992.
- [10] E. A. C. Costantini et S. Mocali, Soil health, soil genetic horizons and biodiversity , *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 185, no. 1, pp. 24–34, Feb. 2022.
- [11] Christine COUDURIER, "Guide pédagogique (les sols)," France, 2012.
- [12] R. Calvet, *Le sol - Propriétés et fonctions*. paris: La France agricole, 2003.
- [13] K. CHAOUICHE, "Etude saisonnière de la variation du niveau de contamination des sols dans les régions Sahariennes Algériennes (31-33° N; 4-9° E) par les polluants chimiques et microbiologiques.« Géo-référencement des teneurs en polluants»," UNIVERSITÉ KASDI MERBAH-OUARGLA, 2020.
- [14] M. E. Parent et D. Velegol, "E. coli adhesion to silica in the presence of humic acid," *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 39, no. 1–2, pp. 45–51, 2004.
- [15] J-M Gobat, M. Aragno, W. Matthey, *Le sol vivant: bases de pédologie, biologie des sols*, 2010th ed., vol. 14. France, 2010.
- [16] D.G. Strawn, L. H. Bohn, G.A. O'Connor, *Soil Chemistry* , 4th ed. 2015.

Références

- [17] M. Bartoli, "L'air du sol, c'est la vie de la forêt," 2009.
<https://www.researchgate.net/publication/44449969>.
- [18] D. Hillel, "Soil Physics," in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, 2003.
- [19] Baxter, Nathalie, and J. Williamson, *Introduction to Soils Agriculture*. Centre for Land Protection Research, 2001.
- [20] R. Jeannot, B. lumiere, and S. chiton, *Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués*. france: BRGM, 2001.
- [21] F. Ramade, *Dictionnaire encyclopédique des pollutions : les polluants de l'environnement à l'homme*. Paris: Édiscience international, 2000.
- [22] Brian J. Alloway, *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* , 3rd ed., vol. 22. 2012.
- [23] J.-M. COSTES et V. Druelle, *LES HYDROCARBURES, L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE* ,1997.
- [24] R. K. Mishra, N. Mohammad, et N. Roychoudhury, "Soil pollution: Causes, effects and control," *Van Sangyan*, pp. 3–7, 2016.
- [25] E.D. Okoffo, S. O'Brien, F. Ribeiro, et S.D. Burrows, Plastic particles in soil: state of the knowledge on sources, occurrence and distribution, analytical methods and ecological impacts, *Environmental*, 2021.
- [26] J. Baj et J. C. Dring, Derivatives of Plastics as Potential Carcinogenic Factors, *MDPI*, 2022.
- [27] S. Keerthanan, C. Jayasinghe, J.K. Biswas et M. Vithanage, "Pharmaceutical and Personal Care Products," *Environmental Science* , 2020.
- [28] S .Aniket, S. Nihal, B. Prasad , "Advances in Soil Science," *Soil Pollution and Environmental Health*, vol. 1, 2023.
- [29] R. Dixit *et al.*, "Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes," *Sustainability*, vol. 7, no. 2, Feb. 2015.
- [30] X. Zhang, L. Yang, Y. Li, H. Li, W. Wang, and B. Ye, "Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China," *Environ Monit Assess*, vol. 184, no. 4, Apr. 2012.

Références

- [31] J. O. Duruibe, M. O. Ogwuegbu, et J. N. Egwurugwu, "Heavy Metal Pollution and Human Biotoxic Effects," *International Journal of Physical Sciences*, vol. 2, no. 5, 2007.
- [32] S. J. Hawkes, "What Is a 'Heavy Metal'?" *J Chem Educ*, vol. 74, no. 11, Nov. 1997.
- [33] D. Baize, *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France): Références et stratégies d'interprétation. Programme ASPITET*. Paris .France, Editions INRA, 1997.
- [34] B. Hussein Qasim, "Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols," Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, 2015.
- [35] B. H. Qasim, "Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols," Université d'Orléans, France, 2015.
- [36] X.-Y. Zhou and X.-R. Wang, "Impact of industrial activities on heavy metal contamination in soils in three major urban agglomerations of China," *J Clean Prod*, vol. 230, Sep. 2019.
- [37] R. Karna and al, "A review on heavy metal contamination at mining sites and remedial techniques," in *Earth and Environmental Science*, india: IOP Publishing, 2021, p. 4.
- [38] Y. Pan and t al, "Bulk Deposition and Source," *Atmosphere (MDPI)*, 2021.
- [39] P. Perrono, Les micro-polluants métalliques et les sols amendés par des boues résiduelles urbaines, Mém. D.U.E.S.S., D.E.P., Univ. Picardie, Amiens,1999.
- [40] J. Wiley, *Trace Elements in Soils*. London: Kingston University London, UK, 2010.
- [41] P. Perrono, *Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole*. Amiens: Univ. Picardie, 1999.
- [42] A. Liénard and G. Colinet, Review of the Mobility of Trace Elements in Soils and of the Use of Physico-Chemical Stabilization as an In Situ Management Strategy for Contaminated Sites, *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment*, Jan. 2014.
- [43] D. Baize, *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols ...* Paris: Institut National de la Recherche Agronomique, 1997.

Références

- [44] G. Cloutier, "Les sols contaminés par des métaux lourds : Distribution géochimique et techniques de restauration," *victeur environnement*, 2005.
- [45] H.Ammar, "Etude de la spéciation des métaux lourds (Pb, Cr, Cd et Zn) dans le sol de la zone humide « Ghedir Béni Hamza, El Kennar » à la wilaya de Jijel," Université de Jijel, 2012.
- [46] R. Calvet, *Le sol: propriétés et fonctions. Constitution, structure*. paris: France Agricole Editions, 2003.
- [47] D.Thomas, B.Mostafa, B.Bruno, B.Tikou, and M.Mamert, "Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels," *Vertigo - La revue électronique en sciences de l'environnement*, 2006.
- [48] T. Ben Seghier, " Evaluation de la contamination métallique dans des sols agricoles situés à Maghnia (Hammam Boughrara)," Université de Tlemcen, 2012.
- [49] R. N. Yong and Y. Phadungchewit, "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils," *Canadian Geotechnical Journal*, 1993.
- [50] Md. Alamgir, *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils*. Bangladesh: Springer Japon, 2016.
- [51] C. Aydinalp, "Distribution and Forms of Heavy Metals in Some Agricultural Soils," *Pol J Environ Stud*, 2003.
- [52] P. Chappuis, *Les oligo-éléments en médecine et biologie*. paris: Editions médicales internationale, 1991.
- [53] F. Kessasra, "Exploitation et Environnement."université de Jijel, janvier 2016. <https://www.researchgate.net/publication/317167624>
- [54] W. L. Lindsay, *Zinc in Soils and Plant Nutrition*. Fort Collins, Colorado, , Colorado State University, 2008.
- [55] gouvernement du Canada, "Canada.ca," <https://ressources-naturelles.canada.ca>.
- [56] X.-Y. Zhou and X.-R. Wang, "Impact of industrial activities on heavy metal contamination in soils in three major urban agglomerations of China," *J Clean Prod*, vol. 230, pp. 1–10, Sep. 2019.
- [57] A. Licinio, "Phyto-extraction du zinc et de l'arsenic par différentes espèces de plantes," Université de Montréal, 2017.

Références

- [58] O. Chanel and et al, *Plomb dans l'environnement : quels risques pour la santé*, INSERM, 1999, 2017.
- [59] S.K. KHATIK, R.THAKUR AND G.D. SHARMA, "LEAD: THE HEAVY METAL IN SOIL WATER AND PLANT ENVIRONMENT," *Jr. of Industrial Pollution Control*, 2006.
- [60] V. Laperche, M.C. Dictor, B. Clozel-Leloup, and P. Baranger, "Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués Rapport final," Paris, 2004.
- [61] G. M. Hettiarachchi and G. M. Pierzynski, "In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus and Manganese Oxide," *Journal of Environment Quality*, vol. 31, no. 2, , 2002.
- [62] OMS, "Environmental Health Criteria 107," Geneva, 1990.
- [63] A. Kabata-Pendias , *Trace Elements in Soils and Plants*, london: Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2010.
- [64] M. Å. Gencturk, "Barium in the O horizon of soils near Sundsvall, northern Sweden:," *Degree project in Earth science*, 2023.
- [65] Ministers of the Environment "Barium," Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health , 2013.
- [66] M.T. Brondeau and et al., "Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES ; Baryum et composés" Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles(INRS),2012.
- [67] L.Gjyli and G. Matta, *Inorganic Toxicity: Environmental and Human Health*. Lambert Academic Publishing, 2018.
- [68] Manual ,Proprietary and Confidential, *Rigaku Applied Rigaku Technologies NEX QC+ QuantEZ User Manual*, Rev1.2. Rigaku Applied Rigaku Technologies, 2017.
- [69] T. D. T. Oyedotun, "X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview," *Geology, Ecology, and Landscapes*, vol. 2, no. 2,. 2018.
- [70] A. Tuisku, "Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Method Development for Asphaltene Samples," Metropolia University of Applied Sciences, 2018.
- [71] V. Thirion and Merle, "Spectrométrie de fluorescence X," *Archéométrie et archéologie*, Maison de l'Orient et de la Méditerranée, Université de Lyon,2016.

Références

- [72] G. Pierre, *introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 2012.
- [73] A. Mansouri, "Détermination du Taux des Oligoéléments Sélénium et Zinc dans le Cheveu des Patients Atteints par le Psoriasis au Moyen de la Spectrométrie par Fluorescence X et de l'Activation Neutronique Instrumentale," Université Ferhat Abbas - Sétif 1, 2014.
- [74] L. Kouadri, "Évaluation des Métaux Lourds au Moyen de la Technique XRF," Université de Blida 1, 2020.
- [75] R. M. Rousseau, "Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis—A tutorial," *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, vol. 61, no. 7, 2006.
- [76] M. Richard Rousseau, "Detection Limit and Estimate of Uncertainty of Analytical XRF Results," *The Rigaku Journal*, vol. 18, 2001.
- [77] T. Sokoltsova, "Development of a Standardless Miniature XRF Setup for the Analysis of Actinides: Coupling MC Methods with Fundamental Parameters," Université Paris-Saclay, 2021.
- [78] S. Bauters, "Development and Applications of Monte Carlo Based XRF Quantification Algorithms for the Elemental Analysis of Cosmic Particles," Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, X-Ray Microspectroscopy and Imaging, University of Ghent, 2013.
- [79] S. Russell and P. Norvig, *Artificial Intelligence: A Modern Approach*. USA: Pearson, 2010.
- [80] L. Anagu, "Estimation of heavy metal sorption in German soils using artificial neural networks," *Geoderma*, 2009.
- [81] Sari. Murat, T. Cosgun, I. E. Yalcin, Taner. Mahmut, and I. I. Ozyigit, "Deciding Heavy Metal Levels in Soil Based on Various Ecological Information through Artificial Intelligence Modeling," *Applied Artificial Intelligence*, Taylor and Francis, 2021.
- [82] A. Emamgholizadeh, B. Samad, and G. Hadi, "Estimating the amount of cadmium and lead in the polluted," *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2020.
- [83] M. Christopher Bishop, *Pattern Recognition and Machine Learning*, Michael Jordan, Department of Computer Science and Department of Statistics, University of California, USA, 2006.

Références

- [84] I. Goodfellow, Y. Bengio, and A. Courville, *Deep Learning*. MIT Press, 2016.
- [85] D. C. Montgomery and G. C. Runger, *Applied Statistics and Probability for Engineers (5th ed)*. Printed in the United States of America, 2010.
- [86] J.- Jang, "ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system," *IEEE Trans Syst Man Cybern*, vol. 23, no. 3, 1993.
- [87] J. Gareth, T. Hastie, and R. Tibshirani, *An Introduction to Statistical Learning with Applications in R*. Springer Texts in Statistics, 2013.
- [88] S. Haykin, *Neural Networks: A Comprehensive Foundation (2nd ed.)*. Prentice Hall, 1999.
- [89] J.Jyh , R. Shing, *ANFIS Adaptive-Network-based Fuzzy Inference System*. California: IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, 1993.
- [90] T. Chen and C. Guestrin, "XGBoost: A scalable tree boosting system," in *Proceedings of the ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, Association for Computing Machinery, Aug. 2016.
- [91] Microsoft.Corporation, "LightGBM," <https://lightgbm.readthedocs.io/en/stable/2025> .
- [92] M.Alkasassbeh and M. Ali Abbadi, "LightGBM Algorithm for Malware Detection," 2021.
- [93] G.Rohit, "LightGBM - Another gradient boosting algorithm ," 2019 , <https://rohitgr7.github.io/lightgbm-another-gradient-boosting/>.
- [94] C. Tianqi, "Introduction to Boosted Trees," *university of washington, USA, washington* ,2014.
- [95] T. Elsken, J. H. Metzen, and F. Hutter, "Correction to: Neural Architecture Search," , *The Springer Series on Challenges in Machine Learning*, 2019.
- [96] D. Baize and M. Mench, "contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces," *INRA, unité de Science du sol, centre d'Orléans, Ardon*, 2004.
- [97] L. Attoucheik *et al.*, "Soil metal pollution from former Zn–Pb mining assessed by geochemical and magnetic investigations: case study of the Bou Caid area (Tissemsilt, Algeria)," *Environ Earth Sci*, vol. 76, no. 7,. 2017.

Références

- [98] A. Ali Zerrouki and M. Melila, "Evaluation of Soil Contamination by Heavy Metals in the Vicinity of Boucaid Mine, Ouarsenis (N.O. Algeria)," *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, vol. 30, no. 8 Nov. 2021.
- [99] Meteoblue, " Simulated historical climate & weather data for Djebel Ouarsenis "2025.
https://www.meteoblue.com/en/weather/historyclimate/climatemodelled/djebel-ouarsenis_algeria_2485775.
- [100] A P C BouCaid, "الموقع الرسمي لبلدية بوقايد," Algérie ,Tissemsilt, BouCaid, Jan. 2016.
- [101] P. TCHOUMATCHENKO and K. Khrichev, *Le Jurassique dans les Monts de Tiaret et de l'Ouarsenis occidental (Algérie). II. Paléogéographie*. Institut géologique, Académie bulgare des sciences, 1991.
- [102] B . Venis, "alger-roi.fr/Alger/ouarsenis/ouarsenis.htm," 2023 .<https://alger-roi.fr/Alger/ouarsenis/ouarsenis.htm>.
- [103] M. Mattauer, *Étude géologique de l'Ouarsenis oriental*. paris: univ-l'Est, 1958.
- [104] P. Tchoumatchenco and Kh. Khrichev, "Le Jurassique dans les Monts de Tiaret et de l'Ouarsenis occidental (Algerie). II. Paleogeographie," *GEOLOGICA BALC.\NICA*, 1992.
- [105] A. Cherif, "Trace fossils from the Berriasian–Valanginian of the Ouarsenis Range (northwestern Algeria) and their paleoenvironmental implications," *Journal of African Earth Sciences*, 2021.
- [106] A. ZEGHARI, "Etude des "blocs diachrones "resédimentés dans les flyschs alboaptiens (Grand Pic de l'Ouarsenis): Cartographie et aspects sédimentologiques," Université d'Oran 2, Oran , 2013.
- [107] الامكانيات (دراسة تحليلية للموارد المائية: اقتصاديات الموارد المائية في الجزائر, "خيرة مغربي مجلة نفاتر بوادكس", 2016, الجزائر, p. والتحديات
- [108] Z. Mansour, B. Miloud, F. Donzé, R. Soraya, and H. Abderahmane, "Morphometric analysis of landslides in the Ouarsenis area (west Algeria): implications for establishing a relationship between tectonic, geomorphologic, and hydraulic indexes," *Arabian Journal of Geosciences*, vol. 8, no. 9, 2014.
- [109] Gouvernement du Québec, *Cahier 5 Échantillonnage des sols : Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2010.

Références

- [110] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, *Méthodes d'analyse : Détermination de la granulométrie*. 2015.
- [111] D. BAIZE, *Guide des analyses en pédologie*. Paris: Éditions Quæ, 2000.
- [112] Canadian Soil Quality Guidelines, "Barium," Gatineau, 2013.
- [113] M. TOLEDO, *Guide des mesures de conductivité*. Nänikon, Suisse: Marketing pH Lab / MarCom Analytical, 2022.
- [114] D. Baize, *Guide des analyses en pédologie: 3e édition revue et augmentée*. Paris: amazone france, 2018.
- [115] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, *Cahier 5 échantillonnage des sols : Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*, 2008 ,Révisé 5 février2010
- [116] S. Naili, A. NAIT MERZOUG, G. Denes, H. Merazig, and A. Lakehal, "Détermination des teneurs en éléments traces métalliques des sols cultivés dans la région de Constantine par spectrométrie XRF," in *Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution (ICEMAEP2016)*, Constantine, Algeria, 2016 .
- [117] O. Z. Ibrahim *et al.*, "Distribution spatiale des éléments traces métalliques dans les sols de la zone aurifère de Komabangou au Niger," *International Journal of Biological and Chemical Sciences (Int. J. Biol. Chem. Sci.)*, vol. 13, no. 1, Feb. 2019.
- [118] R. Jenkins, R. W.Gould, and D. Gedcke, *Quantitative X-ray Spectrometry second edition*. florida: Ubrary of Coqress CataJoling-la-Publkatioa Data, 1995.
- [119] B. Beckhoff, B.Kanngießler, N.Langhoff, R.Wedell, and H.Wolff, *Handbook of X-ray Spectrometry: Methods and Techniques*. Berlin: Springer is a part of Springer Science+Business Media, 2001.
- [120] K.NORRIS and J.T.HUTTON, *An accurate X-ray sptdmgraphic method for the analysis d a*. Northern Ireland: C2eobidcaetCoemochimica Acta, 1968.
- [121] R. R.Weil and N. C.Brady, *THE NATURE AND PROPERTIES OF SOILS 15th edition*. Maryland: Pearson Education, 2008.
- [122] D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry 2nd Edition*. new worck: Copyright © 2003 Elsevier Inc, 2002.

Références

- [123] A. Lynda, B. Boualem, and A. Boutaleb, "CONTRIBUTION DES METHODES MAGNETIQUES A L'ETUDE DE LA POLLUTION METALLIQUE DES SOLS DE LA REGION DE BOUCAID (TISSEMSILT), ALGERIE." Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement SIHE , Ouargla, 2013.
- [124] A. Dube, R. Zbytniewski, T. Kowalkowski, E. Cukrowska, and B. Buszewski, " Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil," *Pol J Environ Stud*, vol. 10, no. 1, 2001.
- [125] S. Yang, W. Xiao, M. Zhang, S. Guo, J. Zhao, and F. Shen, "Image Data Augmentation for Deep Learning: A Survey," Apr. 2022.
- [126] I. Goodfellow, Y. Bengio, and A. Courville, *Deep Learning*. MIT Press, 2016.
- [127] T. Hastie, R. Tibshirani, and J. Friedman, " The Elements of Statistical Learning Data Mining, Inference, and Prediction." Springer Series in Statistics ,2009.
- [128] G. James, T. Hastie, and R. Tibshirani, *An Introduction to Statistical Learning with Applications in R*. Springer Texts in Statistics, 2013.
- [129] D. Mohamed and A. Zaid, "OIC ACCREDITATION CERTIFICATION PROGRAMME FOR OFFICIAL STATISTICS ,Correlation and Regression Analysis TEXTBOOK, 2015. [Online]. Available: www.sesric.org
- [130] K. G. Scheckel and J. A. Ryan, "Spectroscopic Speciation and Quantification of Lead in Phosphate-Amended Soils," *J Environ Qual*, 2002.
- [131] S. Garrison, *The Chemistry of Soils*. New York: OXFORD university press, 2008.
- [132] R. R. Weil and N. C. Brady, *THE NATURE AND PROPERTIES OF SOILS* 15th edition. Maryland: Pearson Education, 2008.

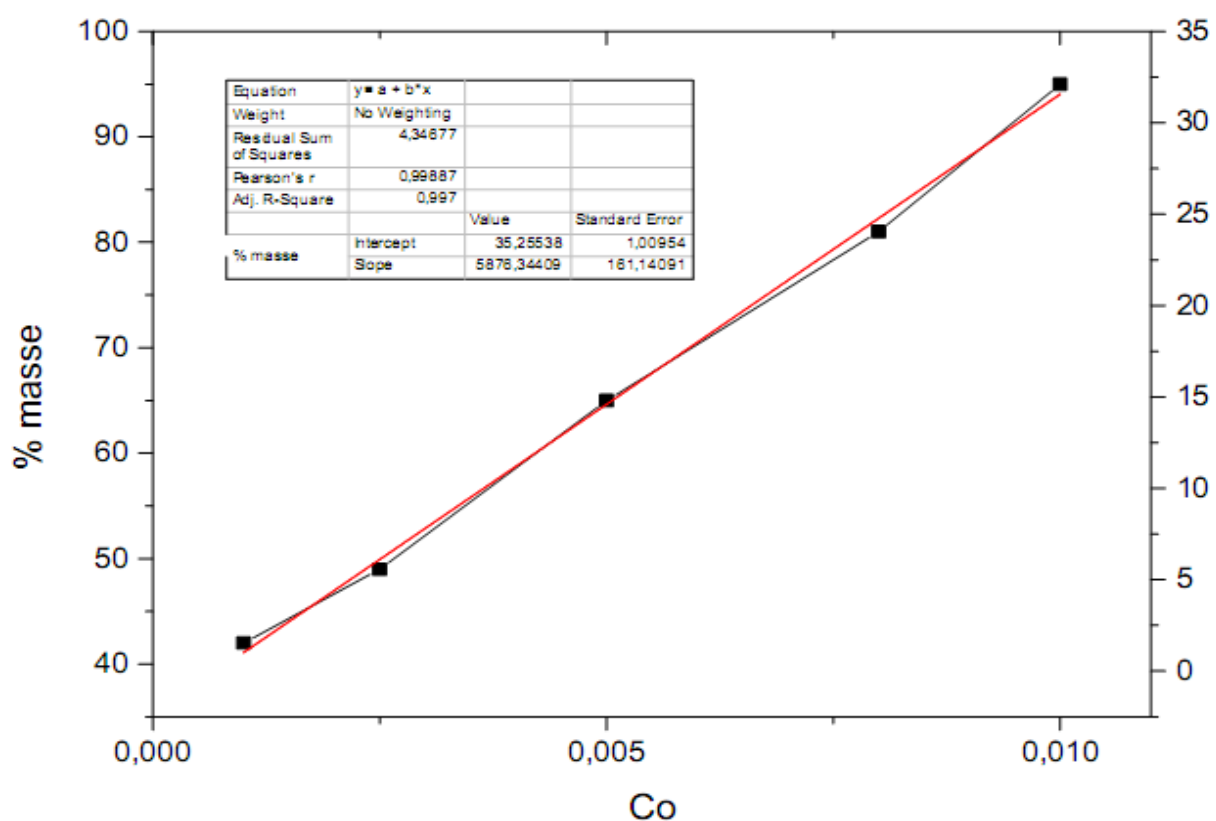
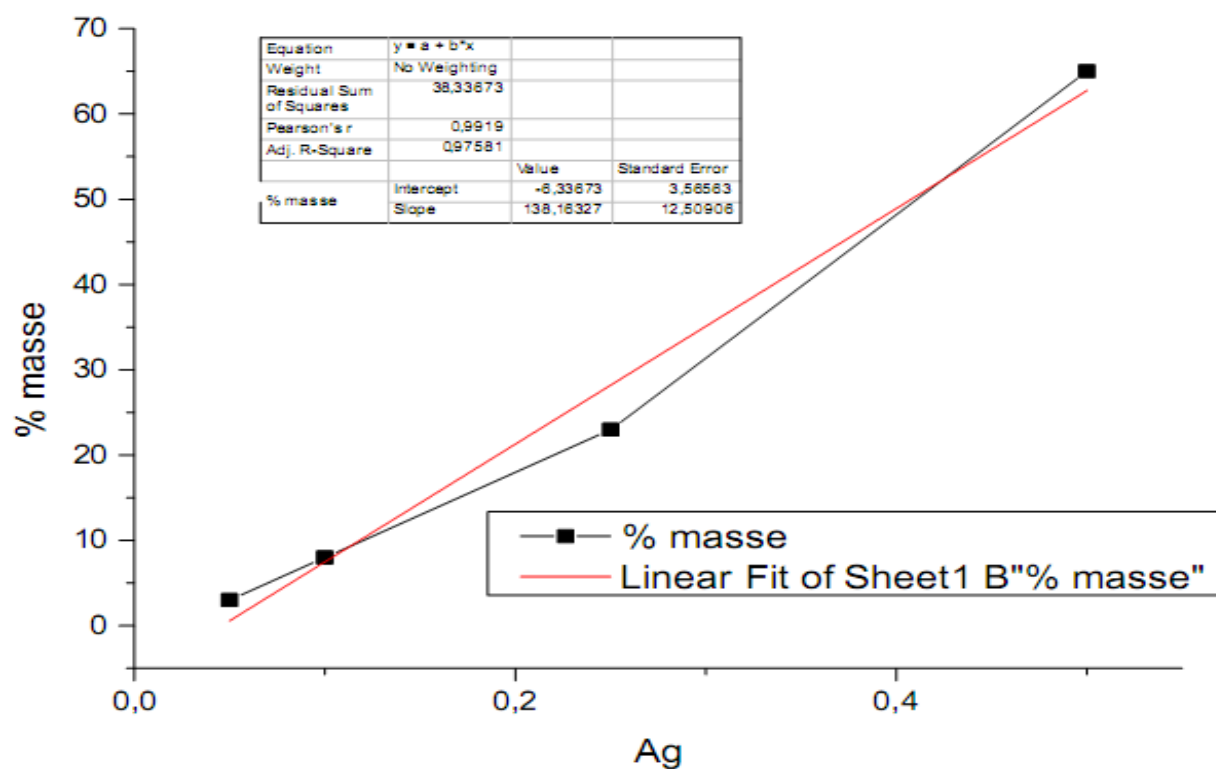
Annexe

Nom	xcoord	ycoord	
E1P1	1,605027045	35,88851968	Parcelle 01
E2P1	1,606250124	35,8879743	
E3P1	1,607857096	35,88744982	
E4P1	1,610036072	35,88775485	
E5P1	1,612674284	35,88724223	
E6P1	1,612406366	35,88868746	
E7P1	1,614863751	35,88810688	
E8P1	1,613922821	35,88987351	
E9P1	1,612828971	35,89112816	
E10P1	1,611476795	35,89211649	
Nom	xcoord	ycoord	
E1P2	1,615460617	35,89070048	Parcelle 02
E2P2	1,615897972	35,89016167	
E3P2	1,616437559	35,89014881	
E4P2	1,617090671	35,89001321	
E5P2	1,617731216	35,89009453	
E6P2	1,618092033	35,89058529	
E7P2	1,61760387	35,89067508	
E8P2	1,61730449	35,8910342	
E9P2	1,61721983	35,89151982	
E10P2	1,616289717	35,8917381	
Nom	xcoord	ycoord	
E1P3	1,641172921	35,89646814	Parcelle 03
E2P3	1,64114376	35,89599609	
E3P3	1,641925936	35,89595808	
E4P3	1,641988131	35,89641061	
E5P3	1,642611466	35,89603946	
E6P3	1,642484375	35,89649654	
E7P3	1,641610685	35,89683473	
E8P3	1,642256295	35,89708636	
E9P3	1,642599579	35,89721742	
E10P3	1,643002782	35,89697096	
Nom	xcoord	ycoord	
E1P4	1,671832691	35,89085004	Parcelle 04
E2P4	1,673018816	35,89073912	
E3P4	1,673621001	35,89048816	
E4P4	1,674200483	35,89089529	
E5P4	1,675048219	35,8906852	
E6P4	1,676183633	35,89080267	
E7P4	1,676099157	35,89165091	
E8P4	1,67400684	35,89160874	
E9P4	1,672994913	35,89146876	
E10P4	1,672125071	35,89159749	

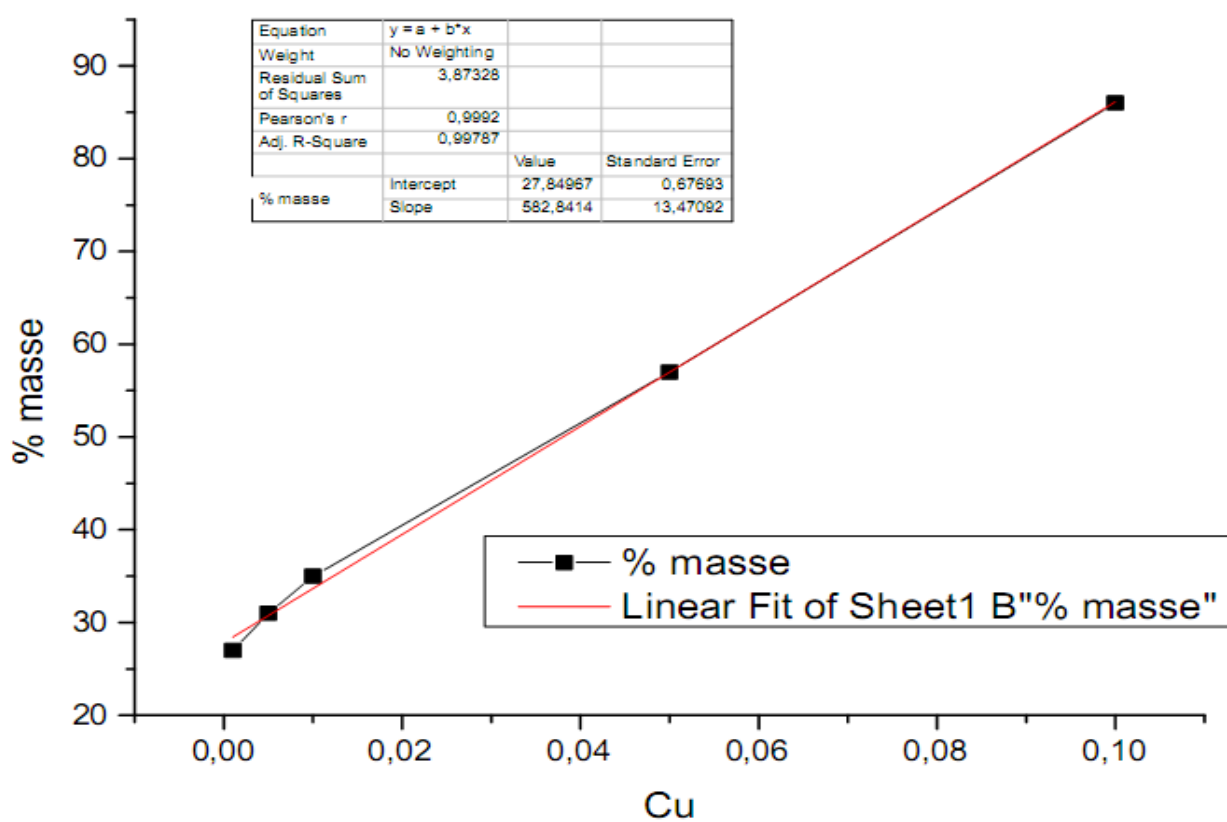
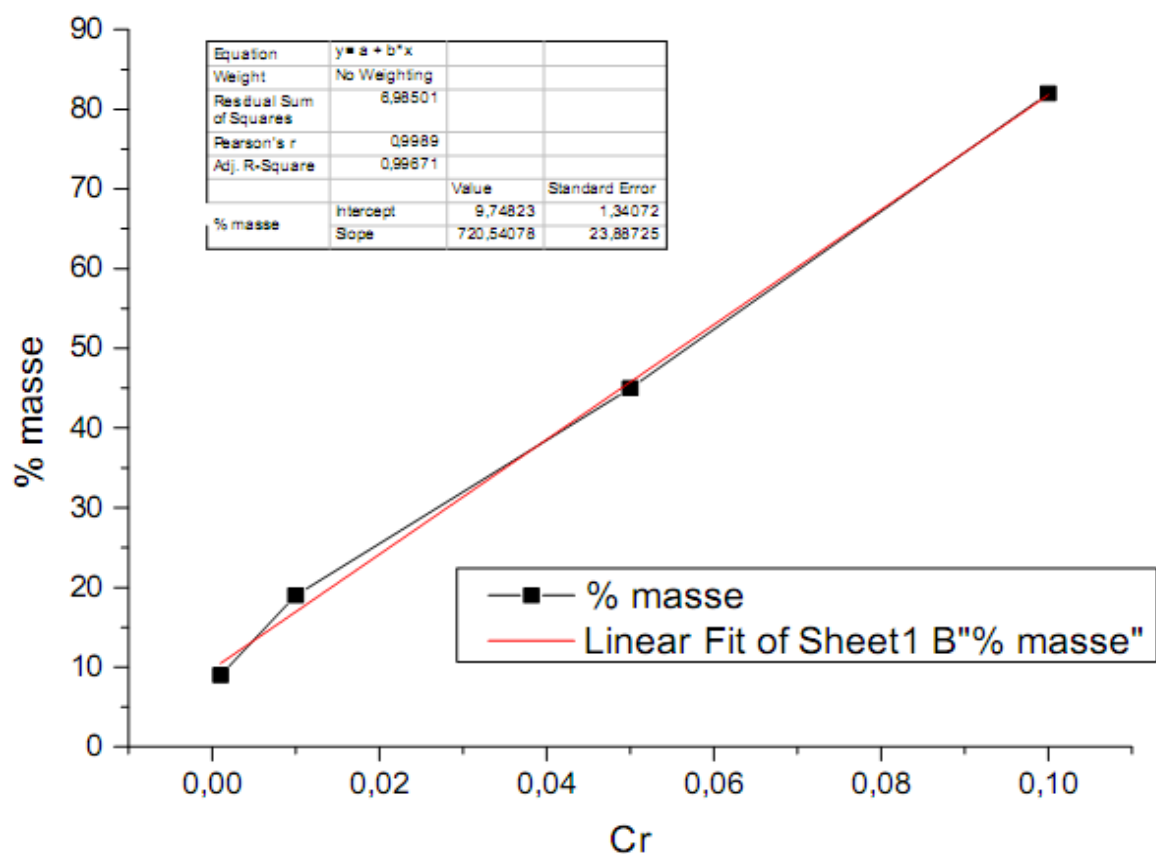
Tableau de coordonnées des points de prélèvement par GPS.

feuille d'essai								
Analyse granulométrique par tamisage à sec après lavage								
Effectuée conformément à la norme NF P 94-056								
Organisme: L.T.P.O Unité de Tiaret		Site : MINE DE BOUCAID				N° dossier :		
		Echantillon n°: E5						
		Date de prélèvement :				Date de l'essai:		
40 Masse (g) m=		Tamis		Masse refus mesuré (g)		Masse refus R cumulé (g)	Pourcentage	
		mm	µm	ri	R		Refus cumulé (%)	Tamisât cumulé(%)
Partage au tamis dc =		100						
Masse sèche du refus au tamis dc Rc=10 (g)		80						
Masse passant au tamis dc mh = 0 (g)		63						
		50						
		40						
part(1) sur tamisât au tamis dc	Masse humide(g) mh1=	31,5		0		0		100 %
		25		0		0		100 %
		20		0		0		100 %
part(2) sur tamisât au tamis dc	Masse humide(g) mh2=	16		0		0		100 %
		12,5		0		0		100 %
	500	10		1		0		99 %
	Masse sèche (g)	8		5		0		99 %
		6,3		6		0		99 %
	84	5		7		0		99 %
Masse sèche totale (g)		4		7		0		99 %
ms=Rc+mh*m #DIV/0!		3,15						
Coeff.multiplicateur sur refus au tamis 80µm b=mh/mh2 =		2,5						
		2		14		3 %		97 %
		1,6						
Rufus cumulé R=Rc+b*ri		1,25						
Masse(80µm,dc): ms4=		1		25		5 %		95 %
Masse passant à 80µm de la fraction (80µm,dc) (g)		800						
ms3=		630						
		500		40		0		8 %
Porcentage	De refus r=100*R/ms	400		45		0		9 %
	De tamisât 100*(1-R/ms)	315		50		0		10 %
		250						
Vérification		200		58		0		12 %
(ms2-ms4)/ms2 ≤ 0.01		160						
		125						
NB : Si dc = dm ; Rc=0; b=1		100		74		0		15 %
		80		79		0		16 %
Observations								
Etabli par : B / KHIALED					Date : 27/03/2022			
Signature:					Signature chef de service :			

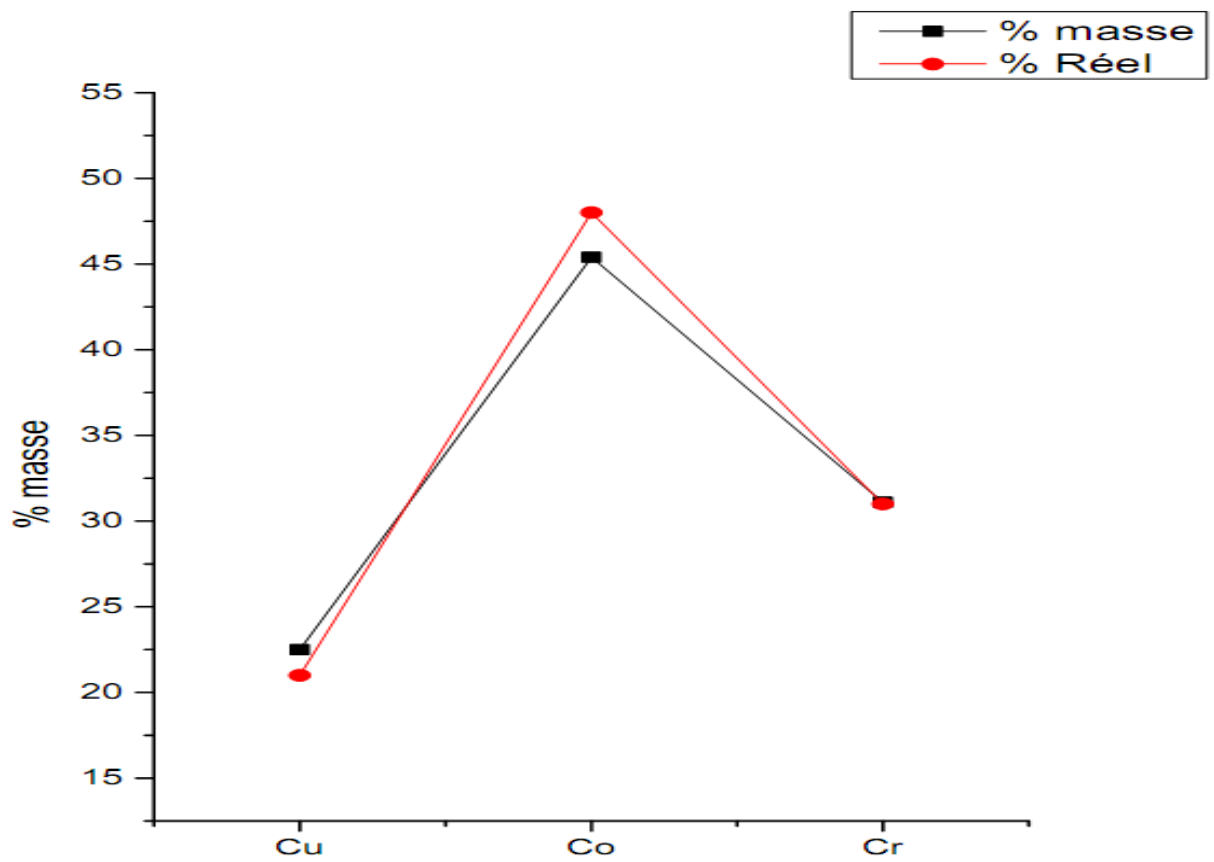
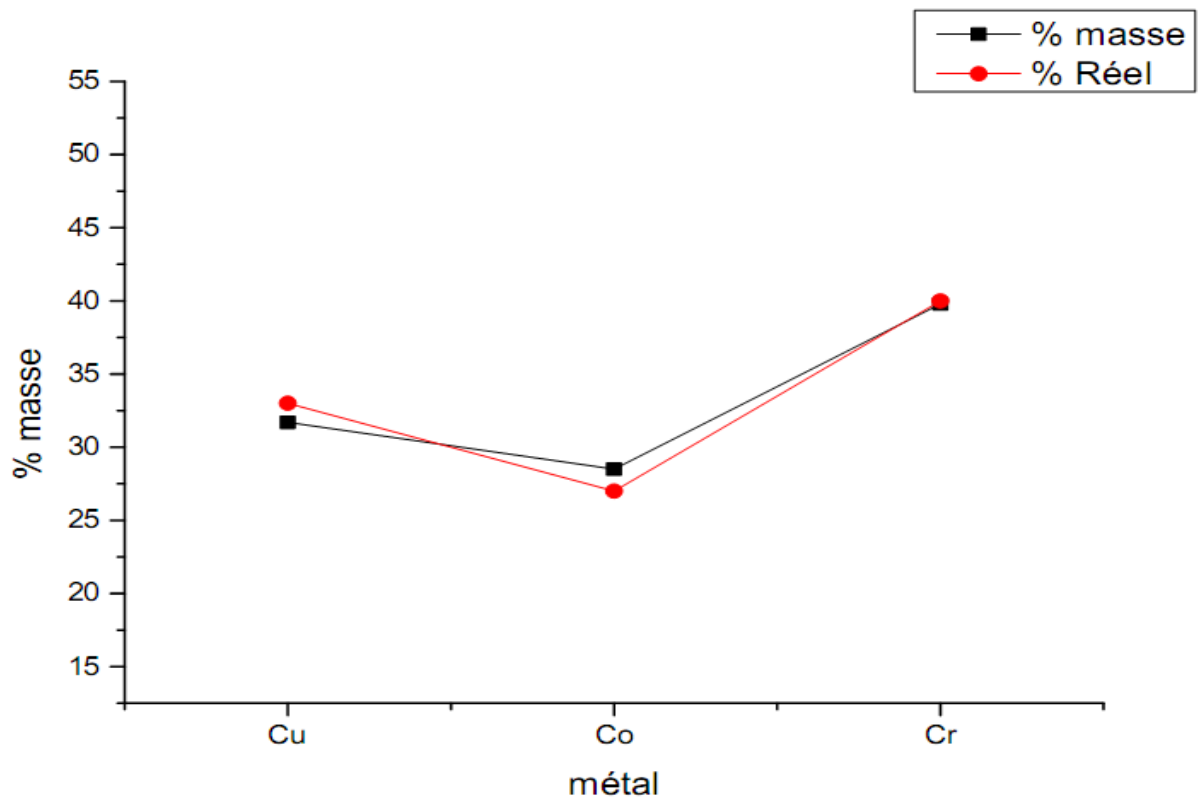
Les résultats granulométriques de l'échantillon E5.



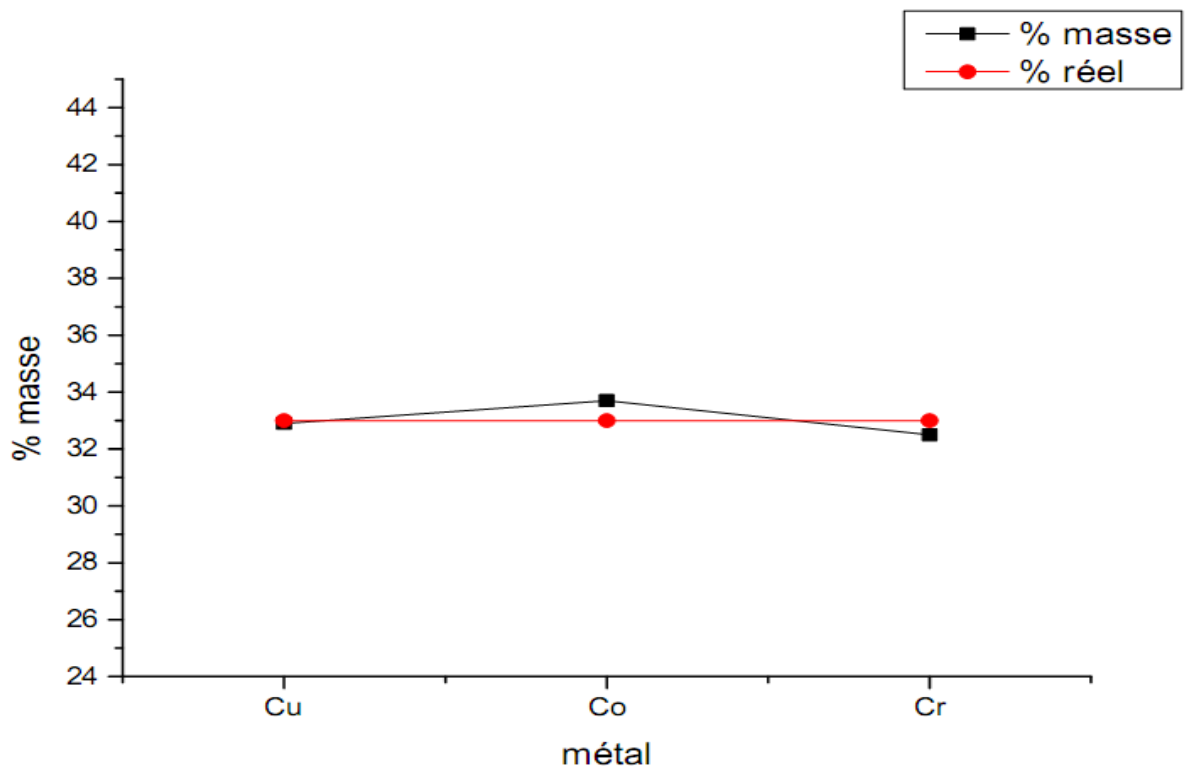
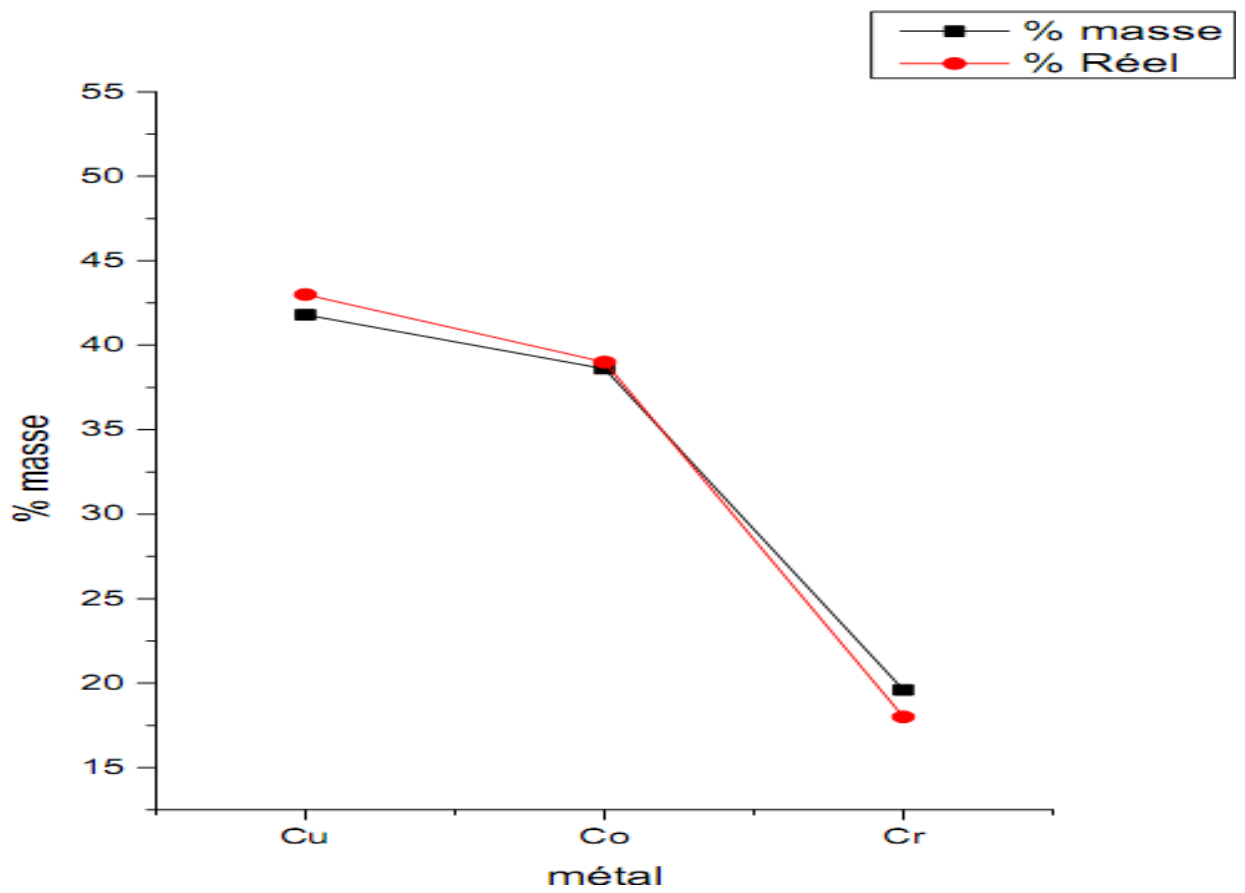
Courbes d'étalonnage de l'appareil EDXRF.



Courbes d'étalonnage de l'appareil EDXRF.



Courbes d'étalonnage de l'appareil EDXRF par un mélange de métaux.



Courbes d'étalonnage de l'appareil EDXRF par un mélange de métaux.