

1. Brigden, K., Stringer, R., & Santillo, D. (2002) - Heavy metal and radionuclide contamination of fertilizer products and phosphogypsum waste produced by the Lebanese Chemical Company, Tech. Rep. 13/2002, Greenpeace Research Laboratories,
2. Kassir, L. N. (2012) - Les métaux lourds dans les engrais phosphatés et les sulfates rejetés par les industries des fertilisants: Recherche sur leur transfert et leur mobilité dans les sols libanais. [Thèse de doctorat, spécialité Géosciences]. Institut national polytechnique de lorraine, Nancy. Liban, 16 p.

*Chapitre I*

*Etat*

*Des*

*Connaissances*

# I. Généralités sur le sol

## 1. Définition du sol

Le mot « sol » est un mot banal que chacun utilise très fréquemment, sans être nécessairement conscient de sa signification. Il faut dire qu'elle peut être très différent selon les préoccupations, les culture, les connaissances et les époques [Joffe, 1949 ; Simonson, 1968 ; Buol et al., 1973 ; Boulaine ,1989].

Selon Joffe [1949], "le sol est un corps naturel de constitution minérale et organique, différencié en horizons d'épaisseur variable, qui diffère du matériau sous-jacent par sa morphologie, ses propriétés physiques et chimiques, sa composition et ses caractéristiques biologiques ".

D'après Calvet [2003], le sol est considéré comme la partie superficielle des roches altéré par les agents climatiques, biologiques et anthropiques. C'est le produit de l'altération, du remaniement et d'organisation des couches supérieures de la croûte terrestre sous l'action de la vie, de l'atmosphère et des échanges d'énergie [Aubert et Boulaine, 1980, in Lozet et Mathieu, 1997].

Gobat [1998], définit le sol comme la couche la plus externe, marquée par les être vivants de la croûte terrestre. Il est le siège d'un échange intense de matière et d'énergie entre l'air, l'eau et les roches. Le sol, en tant que partie de l'écosystème, occupe une position clé dans les cycles globaux des matières.

## 2. Propriétés du sol

### 2.1. Propriétés physiques

#### 2.1.1. La texture

La texture reflète la part respective des constituants triés selon leur taille. On distingue la texture minérale qui est la proportion des sables, limons et argiles mesurée par l'analyse granulométrique, et la texture organique qui reflète la proportion de fibres et matériels fin micro agrégés dans les matériaux holorganiques [Gobat, 1998].

#### 2.1.2. La structure

La structure est un état du sol variant à court terme par exemple selon les saisons, elle dépend directement de la texture, on l'observe aux échelles microscopiques ou microscopique ; on parle dans ce cas de microstructure [Gobat, 1998].

La solidité de la structure, sa résistance aux agents de dégradation, est évaluée par des tests de stabilité structurale.

Selon leur taille, les structures agrégées se divisent en quatre types, reflétant des propriétés physiques ou chimiques différentes [Wilson, 1991 ; Elliott et al., in Powlson et al., 1996] :

- Micro-agrégats de 2 à 20 $\mu\text{m}$ , très stables, formés de matière organique fortement aromatique liée aux argiles et au limon fin, et de polysaccharides bactériens [Gobat, 1998].
- Micro-agrégats de 20 à 250 $\mu\text{m}$ , contenant des limons grossiers et des sables, agrégés par des polysaccharides bactériens [Gobat, 1998].
- Macro-agrégats de 250 à 2000  $\mu\text{m}$  formés des précédents et de sables grossiers reliés par des polysaccharides, des cellules bactériennes et du mycélium [Gobat, 1998].
- Macro-agrégats supérieurs à 2000  $\mu\text{m}$ , composés des précédent associés a des particules de matière organique libre, des racines et du mycélium, ces derniers consolidant le tout [Gobat, 1998].

### 2.1.3. La porosité

Selon le degré d'humectation, les vides du sol sont occupés en majeure partie soit par l'eau soit par l'air. Leur ensemble représente la porosité. Cette dernière donne une bonne idée de l'état structurale avec, avantage certain, la possibilité de mesure comparative. Selon la taille des pores, elle se subdivise en macroporosité (vide > 50 $\mu\text{m}$ , peuvent être remplis par l'eau de gravité rapidement drainée et souvent colonisé par les racines moyennes), en méso porosité ou porosité capillaire, constituée des vides de 0.2 à 50  $\mu\text{m}$  retenant l'eau utile aux plantes, et en microporosité, dont des vide inférieures à 0,2  $\mu\text{m}$  retiennent l'eau inutilisable [Gisiet al., 1997].

## 2.2. Propriétés physico- chimiques du sol

### 2.2.1. Le pH

Le pH est l'unité de mesure de la concentration en ions hydrogènes, permettant d'évaluer l'acidité ou la basicité d'un milieu. Il existe plusieurs méthodes de mesure du pH [Dajoz, 1985]. C'est un paramètre physico-chimique jouant un rôle sur la sorption/désorption des métaux. [Kassir, 2012], La diminution du pH de la solution du sol est accompagnée par un accroissement du nombre de protons dans la solution, qui entrent en compétition avec les cations métalliques adsorbés sur la CA et provoquent finalement leur libération dans la phase aqueuse [Davies et Leckie, 1978 ; Strumm et Morgan, 1981 ; Sposito, 1989 ; Swift et McLaren, 1991].

### 2.2.2. La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations [Meunier, 2003]. Elle est peut être considérée comme un estimateur des propriétés de rétention en eau dans les horizons profonds de sols argileux [Bruand et Zimmer, 1992].

### 3. Particularités des sols agricoles

Selon Bur [2008], outre l'intérêt évident des sols dans le fonctionnement des écosystèmes, ils présentent des utilités diverses pour les sociétés humaines : support des individus et des constructions, production de nourriture et bois, ressources en matériaux divers, épuration et stockage de déchets, production d'énergie, protection contre les radiations, puits de carbone....etc.

Parmi ces usages la production de nourriture est certainement celle qui concerne la part la plus importante des surfaces anthropisées de la planète. Les modes de production sont variés et nous nous focaliserons sur les pratiques agricoles des pays occidentaux développés qui affectent le sol et les écosystèmes qui y sont établis par différentes voies :

- ✓ maîtrise de la couverture végétale
- ✓ travail régulier du sol (généralement labour)
- ✓ apport d'amendements, de fertilisants, de produits phytosanitaires et des substances associées
- ✓ export de tout ou partie des végétaux cultivés.

Nous nous focaliserons, sur leur importance vis-à-vis de l'apport de substances potentiellement toxiques pour ces milieux. Plus particulièrement, nous envisagerons l'effet des apports en ETM sur les sols agricoles.

## 4. La pollution du sol

### 4.1. Définition

La pollution désigne la présence d'une substance au-delà d'un seuil pour lequel des effets négatifs sont susceptibles de se produire [Ramade, 2000].

Selon Koller [2004], la pollution du sol peut se présenter sous des aspects très variés, essentiellement ponctuelle ou locale.

La nature des sites pollués est très hétérogène, de quelques mètres carrés pollués par un épandage accidentel jusqu'à une superficie de plusieurs dizaines d'hectares. Elle est avant tout une conséquence de l'expansion de certaines techniques agricoles modernes: engrais, pesticides.... Même dans les régions les plus reculées, il n'existe pas de sols intacts.

D'après [Mackenzi et ball \[2000\]](#), la pollution du sol désigne sa dégradation par l'introduction, des substances chimiques ou organiques, gènes ou de radiations (radioactivité, lumière artificielle), altérant de manière plus ou moins important le fonctionnement de l'écosystème.

## **4.2. Les origines de la pollution du sol**

La pollution du sol peut être diffuse selon l'origine des substances polluantes, on distingue :

### **4.2.1. La pollution industrielle**

Elle provient des usines et elle est caractérisée par la présence d'une grande diversité de polluants, selon l'utilisation tels que [\[Calvet et al., 2005\]](#):

- ✓ Les hydrocarbures (raffinerie).
- ✓ Les métaux (traitement de la surface).
- ✓ Les acides, les bases, les produits chimiques divers (industries chimique).
- ✓ L'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques).
- ✓ Les matières radioactive (traitement des déchets radioactifs) [\[Calvet et al., 2005\]](#).

### **4.2.2. La pollution agricole**

La pollution agricole s'est intensifiée depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation [\[Grosclaude, 1999\]](#). La pollution d'origine agricole peut se présenter sous deux formes :

#### **4.2.2.1. Les pollutions diffuses**

Se développant sur de grandes surfaces de sols, elles proviennent généralement d'épandages de produits solides ou liquides (emploi d'engrais ou de pesticides en agriculture) ou de retombées atmosphériques. La dispersion puis l'accumulation de substances dangereuses sur ces sols donne ainsi des « sites uniformément contaminés » [\[Carnicer et Victoria, 2007\]](#).

#### **4.2.2.2. Les pollutions ponctuelles**

A l'inverse des pollutions diffuses, elles se distinguent par la présence ponctuelle dans les sols et sous-sols de substances dangereuses provenant généralement de déversements, de fuites ou de dépôt de déchets. Non confinées et en fortes concentrations, ces substances donnent naissance à des « sites localement contaminés » [\[Carnicer et Victoria, 2007\]](#).

Généralement, la pollution agricole provient des fermes ou des cultures et elle se caractérise par les fortes teneurs en sels minéraux (NO<sub>2</sub>, P, K,...) et la présence de produits chimiques du traitement [\[Grosclaude, 1999\]](#).

## 5. Les principaux contaminants des sols

### 5.1. Les fertilisants

Les matières fertilisantes regroupent :

- les engrais.

- les amendements.

- tous les autres produits dont l'emploi est destiné à assurer ou à améliorer la nutrition des végétaux ainsi que les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol.

- Certains des produits qui résultent de l'association des produits entrant dans les catégories précédentes.

- les supports de culture.

Certains types d'engrais, obtenus à partir de la transformation de produits de gisement tels que les phosphates renferment, en fonction de la localisation géographique de ces derniers, des teneurs en micro éléments souvent très supérieures à celles de la matrice de la majorité des sols . Leur épandage provoquera donc à terme un enrichissement inéluctable.

C'est le cas notamment du cadmium, mais aussi du zinc, de manganèse, de fer, du cobalt, qui à l'état d'impuretés dans les engrais représentent une source d'apport notable aux sols.

En fait, les engrais minéraux ne représentent pas le seul mode d'enrichissement en micro polluant du sol. En particulier, les résidus de l'activité urbaine tels que les composts d'ordures ménagères et les boues résiduaires provenant des stations d'épuration, qui sont utilisé comme des matières fertilisantes, représente une source reconnue d'éléments métallique qui en limite quelquefois l'utilisation. Il convient de remarquer cependant que les amendements minéraux ou organiques plus traditionnels peuvent contribuer aussi, à l'accroissement de la teneur en micro éléments du sol.

Il en va ainsi, entre les autres, des lisiers et du fumer dont la richesse moyenne en zinc, en cuivre, en cadmium est souvent supérieure aux teneurs des sols considérés comme non pollués. En outre, dans le cas général, des amendements organiques, la disparition à terme, par dégradation microbienne de la matrice organique de ces derniers, se traduit par un accroissement net de la concentration en micropolluants métalliques du sol [Christian et al .,1995].

#### 5.1.1. Les engrais azotés

Parmi les engrais chimiques les plus utilisés nous citons le nitrate d'ammonium, le nitrate de calcium, le sulfate d'ammonium et l'urée. Les nitrates proviennent essentiellement de la minéralisation des matières organiques du sol et des apports d'engrais minéraux azotés [Conrad, 1999].

La lixiviation a lieu lorsque la couche du sol atteint l'humidité à la capacité au champ, le drainage reprend et les pertes vont dépendre du stock d'azote minéral présent et de la pluviométrie hivernale [Conrad, 1999]. Les dégagements d'ammoniac [NH<sub>3</sub>] sont issus principalement de l'élevage. Actuellement, environ 40 % de l'azote ingéré par les animaux sont perdus et rapidement transformés en ions [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] surtout lors du stockage et l'épandage des déjections animales. L'utilisation de l'ammoniac anhydre et de l'urée engendre également des pertes qui peuvent atteindre 15 à 35%, en particulier, lors d'apports superficiels en sol calcaire [Danish, 1999].

### 5.1.2. Les phosphates

Les phosphates sont surtout dispersés sous forme de superphosphates (ortho phosphates solubles). La majorité du phosphore utilisé comme engrais chimiques est immobilisé dans les sols à cause de leur richesse en azote, en aluminium et en fer qui fixent ces éléments [Danish, 1999]. Les engrais phosphatés contiennent divers métaux et métalloïdes constituent un très sérieux risque potentiel de contamination des terres cultivées. Certains sont essentiels à la vie alors que, leur excédent (Cd, Hg, Pb, ...) est toxique pour l'homme [Bouchon, 2003].

## 6. Les effets et les conséquences de la pollution agricole

Le problème principal lié aux industries des engrais est la présence des impuretés, comme les ETM. La plupart des ETMs sont des oligoéléments, comme le cuivre et le zinc qui sont indispensables au déroulement des processus biologiques des végétaux, des animaux et des êtres humains. S'ils sont présents en trop faible concentration dans l'alimentation des organismes vivants, il y a risque de carence.

Inversement, à trop forte concentration, ils peuvent être toxiques. Les besoins des organismes en oligo-éléments sont compris dans l'intervalle entre le seuil de carence (la teneur minimale dans le milieu) et le seuil de toxicité [Bach et Starmans, 2005]. Pour certains éléments, la différence de concentration entre un effet bénéfique et toxique est étroite. D'autres ETM, comme le cadmium, le plomb et le mercure ne jouent pas de rôle essentiel dans les organismes vivants. Ceux-ci peuvent présenter des risques de toxicité pour les organismes vivants, même lorsqu'ils sont exposés à des très faibles concentrations [Nicholson et al., 2003].

De plus ils peuvent avoir tendance à s'accumuler progressivement dans les tissus vivants avec comme conséquence une augmentation de concentration le long de la chaîne alimentaire (la bioamplification) pouvant à long terme atteindre des niveaux de teneur correspondant à la toxicité [Anonyme, 1998]. Les engrais chimiques tels que le nitrate d'ammonium, de calcium, de sulfate d'ammoniac, le superphosphate, etc., nécessaires, à la production croissante



d'aliments, sont devenus une source importante de pollution des sols. Ils provoquent un déséquilibre de certains cycles biogéochimique et la dégradation du sol [\[Adriano, 2001\]](#).

La contamination de divers milieux par ETM va se traduire par leur transfert dans les êtres vivants (biomasse), lorsque la substance est biodégradable, les micro-organismes joueront un rôle actif dans sa décomposition, mais malheureusement, il existe toute une série de composés qui ne le sont pas, comme les substances organochlorées et les ETM. Leur grande persistance dans la nature favorise leur passage dans les communautés végétales, puis animales, et le jeu trophique conduira à leur accumulation dans les pyramides écologiques [\[Koller, 2004\]](#).

## II. Les éléments traces métalliques (ETM)

### 1. Définitions

Les éléments traces métalliques (ETM), sont les 68 éléments chimiques constituant la croûte terrestre. La concentration de ne dépasse pas 0.1%. L'ensemble de ces éléments constitue seulement 0.6% du total, tandis que les 12 éléments majeurs, (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P, Mn) représentent 99,4 % [Baize, 1997]. Pour les chimistes «*éléments traces métalliques*» désigne des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à  $5\text{g/cm}^3$  et qui forment des sulfures insolubles. Le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont les métaux les plus souvent rencontrés dans les sols [Lemiere et al., 2001].

Les éléments sont dits traces par rapport à leur concentration massique dans certain milieu. Lorsque leur teneur est inférieure à un pour mille en moyenne dans la croûte terrestre, ce sont des éléments traces de la croûte [Tremel et Feix, 2005]. La plupart des éléments traces métalliques ne sont que très faiblement volatils et ne sont pas biodégradables. Ces deux principales caractéristiques confèrent aux éléments traces métalliques un grand pouvoir d'accumulation dans tous les compartiments de la biosphère [Baize, 1997].

Selon Lydia [2010], un métal est un élément chimique issu souvent d'un minerai doté d'un éclat particulier. C'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité. Leur association avec d'autres éléments forment facilement des alliages (fig. 01).

1																		18																	
1																		2																	
H																		He																	
3		4														5		6		7		8		9		10									
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne																
11		12														13		14		15		16		17		18									
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar																
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																		
55	56	57 *	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	En																		
87	88	89 **	104	105	106	107	108	109																											
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																											
* Lanthanide series																																			
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																						
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																						
** Actinide series																																			
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																						
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																						

Figure 01. La classification périodique des ETM [Kabata, 2011].

## 2. Origines de contamination des sols par les ETM

Le problème principal avec les ETM comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropique [Krika, 2014].

### 2.1. Origine naturelle

La plupart des ETM sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique [Bourrellet et Berthelin, 1998].

Selon Baize (1997) " le fond géochimique naturel comme la concentration d'un élément chimique dans un sol, résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine". La concentration naturelle des ETM dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge [Robert et Juste, 1999].

Les sols situés dans des zones rurales, éloignées de toutes activités industrielles ou anthropiques, actuelles ou passées, peuvent présenter des teneurs en métaux largement supérieures à celles communément rencontrées en substances de contamination [Krika, 2014].

Ces « contaminations naturelles » se rencontrent au niveau d'accidents géologiques ayant entraîné l'affleurement de couches riches en minerais : les processus pédogénétiques ont alors enrichi naturellement les horizons de surface [Baize, 1997]. Cependant, la majeure source des ETM est d'origine anthropique.

### 2.2. Origine anthropique

Les ETM provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait, des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [Mckenzie, 1997].

Si une partie des ETM part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments [Dietrich, 1998].

Les concentrations mesurées dans les sols sont liées, pour l'essentiel, à des émissions d'origine humaine [Wu et al., 2011]. Certaines pratiques agricoles sont à l'origine de l'introduction des ETMs dans le sol. Les produits destinés à améliorer les propriétés physico-chimiques du sol sont souvent plus riches en métaux lourds que le sol lui-même par exemple les engrais, les composts et les boues de station d'épuration [Robert et Juste, 1999]. Il existe 3 sources des ETM d'origine anthropiques.

### 2.2.1. Les sources agricoles

Correspondent aux impuretés présentes dans les produits phytosanitaires, les lisiers (Cu, Zn, Cd) ou engrais. La contamination provient d'apports directs gérés au niveau de la parcelle ou de son environnement proche par les eaux de ruissellement [Shah et al., 2010 ; Sekomo et al., 2011].

### 2.2.2. Les sources urbaines

Regroupent l'épandage des boues de station d'épuration ou des boues de curage (apport de Cr, Cu, Pb), l'incinération de déchets domestiques (Cd) ou le trafic routier (apport de Zn, de Cd lors de la combustion des carburants ou de Pb utilisé comme antidétonant) [Li et al., 2009b ; Janos et al., 2010 ; Rodriguez et al., 2011 ; Yang et al., 2011].

### 2.2.3. Les sources industrielles

Tous les éléments traces métalliques dans l'environnement émettent par les activités métallurgiques telles que le traitement des minerais, l'exploitation minière, le raffinage, l'élaboration d'alliages ou d'acier mais aussi lors de processus industriels plus élaborés comme le recyclage du plomb des batteries [Khlifi et hamza-Chaffai, 2010 ; Min et al., 2013].

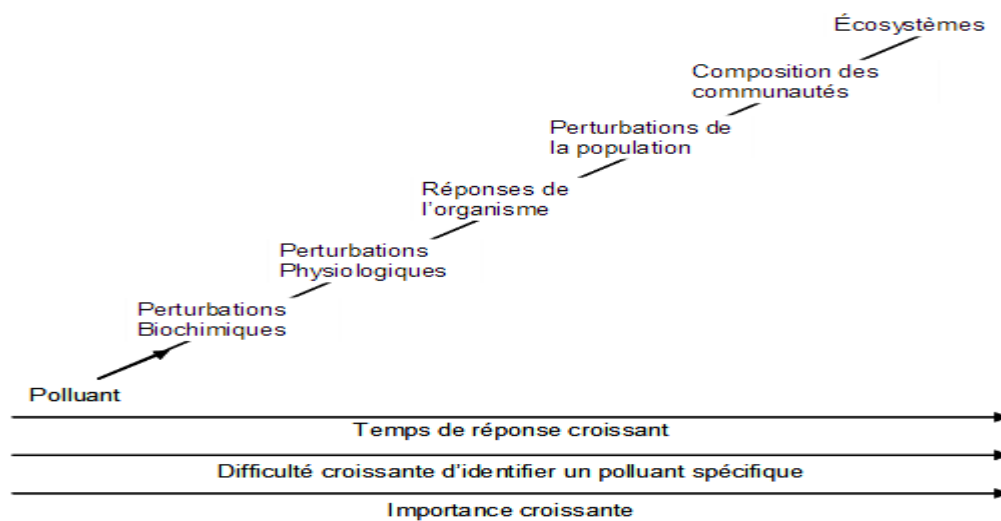
D'une manière général, les sources urbaines et industrielles entraînent une contamination en éléments traces métalliques à la fois diffuse, avec les retombées atmosphériques lointaines, et locale par les retombées atmosphériques proches [Viard et al., 2004].

## 3. Mécanisme de toxicité des éléments traces métalliques (ETM)

La toxicité d'un ETM dépend de sa spéciation autant que des facteurs environnementaux, le type de sol et la disponibilité de chaque métal, de l'état physiologique des micro-organismes [Baath, 1992 ; Babich, 1980]. La toxicité des ETM pour les micro-organismes des sols est principalement due à leur capacité à établir des complexes stables avec les protéines ce qui peut altérer les sites [Bernard, 1997]. Certaines activités enzymatiques microbiennes du sol sont particulièrement sensibles à l'apport de métaux: l'activité nitrogénases des bactéries fixatrices d'azote, les enzymes impliquées dans la biodégradation de composés organiques [Giller, 1995]. Les ETM sont généralement absorbés par les êtres vivants que se soit des végétaux, animaux (sauvages ou domestiques), et même les êtres humains, l'eau et l'air sont aussi renfermer des ETM. La concentration des certains de ces ETM peut augmenter lorsque les animaux (prédateurs) mangent d'autres animaux (proies), d'un maillon à l'autre de la chaîne alimentaire (la *bioamplification*).

Certains métaux comme le fer, le chrome et le cuivre sont nécessaires en petite quantité pour assurer la santé des êtres humains et des animaux. Mais, lorsqu'absorbés en grande

quantité, ces métaux occasionnent divers problèmes [Anonyme, 2008 b]. La contamination métallique est connue pour provoquer des effets dommageables, à court ou long terme, aux systèmes vivants (écosystèmes terrestres et aquatiques). Cependant, ces effets sont difficilement quantifiables car ils affectent des systèmes présentant des seuils de fragilité variables [Gombert et al., 2005]. La toxicité des ETM affecte plusieurs niveaux d'organisation, s'étendant de la molécule à l'écosystème. Chaque niveau organisationnel est influencé par les perturbations se déroulant au niveau inférieur (Figure 02). L'étude des effets d'un polluant est de plus en plus difficile lorsque l'on se rapproche des niveaux organisationnels supérieurs [Bur, 2008].



**Figure 02.** Représentation schématique des liaisons entre les réponses à différents niveaux organisationnels [d'après Walker et al., 1996].

## 4. Mobilité et biodisponibilité des éléments traces métalliques

### 4.1. La mobilité des ETM

La mobilité d'un élément dans les sols désigne l'aptitude de celui-ci à passer d'une forme où il est retenu avec une certaine énergie dans une autre où il est de moins en moins énergiquement retenu, pour aboutir dans la solution du sol [Mench, 2004]. Deux compartiments peuvent être décrits dans le sol : la matrice solide formée par la fraction minérale et organique et la solution du sol, une phase aqueuse, constituée par des ions et des colloïdes organiques et inorganiques [Juste, 1988].

La fraction minérale du sol étant composée par les minéraux primaires, les minéraux secondaires, oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. La fraction organique ou matière organique du sol est constituée par des substances complexes et

biodégradables dont la majorité comprend les acides humiques et les acides fulviques différenciés par leur taille et leur solubilité à différents pH [Juste, 1988].

La mobilité des éléments traces dépend de leur interaction avec les compartiments du sol : la matrice solide et la solution du sol. Leur distribution entre la phase solide et la phase liquide ou leur solubilisation (leur passage de la phase solide à la phase liquide) constitue la clé pour mieux comprendre leur sort et leur transport dans le sol [Ross 1994; Adriano 2001].

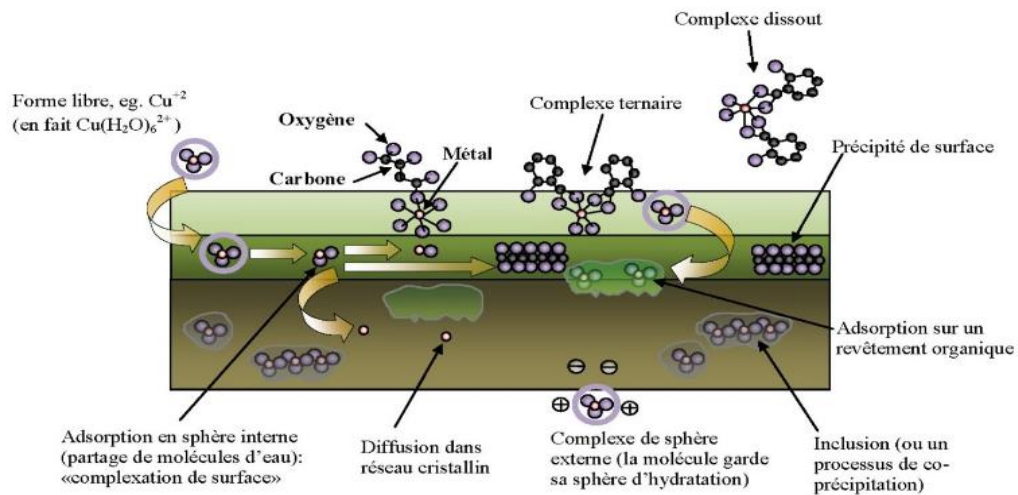
La mobilité des éléments traces dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, le potentiel redox, la teneur en matière organique, leurs formes physico-chimiques ou spéciation, les fertilisants ou amendement du sol [Carrillo-Gonzalez et al., 2006].

#### **4.1.1. Evaluation de la mobilité des ETM**

La localisation des éléments traces dans les différentes phases organiques ou minérales est indispensable à évaluer, afin de prévoir leur mobilité dans le sol du fait que la concentration totale est un indicateur médiocre de la mobilité des éléments traces [Tessier et al., 1979; Ure et al., 1993; Chopin et al., 2008]. Identification de différentes phases porteuses des ETM dans le sol se référant au terme de « spéciation géochimique ». Pour évaluer la mobilité des ETM on utilise des approches chimiques en littérature: les extractions sélectives et les extractions séquentielles. Dans les extractions sélectives, l'échantillon du sol est soumis à un seul réactif. Ce type d'extraction est plutôt utilisé dans le but d'estimer la fraction biodisponible des ETM dans le sol [Tack et Verloo 1996]. Elle est plus rapide qu'une extraction séquentielle [Menzies et al., 2007]. Cette dernière est souvent critiquées en littérature par le manque de sélectivité des réactifs [Kim et Fergusson 1991], la réadsorption et la redistribution des ETM solubilisés durant l'extraction [Kheboian et Bauer 1987; Belzile et al., 1989; Raksataya et al., 1996; Burnett et al., 1999; Chopin et al., 2008].

#### **4.1.2. Interaction entre les phases minérales et les ETM**

Les oxydes et hydroxydes, la matière organique du sol et les minéraux secondaires aluminosilicatés sont les principaux minéraux sorbant les métaux dans le sol. On appelle sorption l'ensemble des mécanismes réversibles qui engendrent le transfert d'une espèce métallique de la phase aqueuse vers la phase solide [Kassir, 2012]. Selon le même auteur, il existe 4 mécanismes de sorption des ETMs sur les phases minérales du sol (Fig03).



**Figure 03.**Processus de sorption des métaux lourds sur des phases minérales [Dubertret, 1953].

1. L'adsorption non spécifique des métaux à la surface des minéraux ou échange ionique provient des interactions électrostatiques des cations en solution. Dans ce mécanisme, l'espèce métallique forme avec la surface un complexe de sphère externe.
2. L'adsorption spécifique où le métal est saisi plus fortement à la surface des ligands du sol par une liaison covalente, ce qui résulte à la formation des complexes de sphère interne ou adsorption spécifique.
3. L'absorption du métal à l'intérieur des particules qui implique la diffusion du métal par exemple dans le réseau cristallin.
4. La précipitation de surface est caractérisée par la croissance d'une phase tridimensionnelle se produisant à la surface d'une phase solide minérale préexistante.

#### 4.2. La biodisponibilités des ETM

Généralement, la biodisponibilité des ETM définit par l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol à un être vivant (végétal, animal, bactérie)[Kassir, 2012]. La biodisponibilité d'un élément peut être évaluée par la mesure de sa concentration dans les plantes [Baize, 1997] qui représentent effectivement le réactif d'extraction qui traduit le mieux la biodisponibilité réelle, car elle intègrerait tous les facteurs liés aux sols et à l'élément [Juste, 1988].

#### 4.2.1. Les facteurs influençant la biodisponibilité

La biodisponibilité et la mobilité des ETM varient à la fois selon leurs concentrations et leur spéciation dans les sols. Elles sont contrôlées par les paramètres physico-chimiques des sols (pH, potentiel redox, capacité d'échange cationique, teneur en matières organiques,... etc.) [Hough et al., 2003; Tazisong et al., 2004]. Les facteurs les plus influant sur la biodisponibilité et la mobilité des ETM dans les sols sont :

##### 4.2.1.1. Le pH

De nombreuses études ont mise en évidence l'influence de pH sur la mobilité des éléments métalliques dans le sol [Zhao et al., 2010] donc sa toxicité [Babich et Stotzky, 1977 a et b]. Quand le pH diminue d'une unité, la concentration des cations métalliques libres augmente dans la solution de sol et par conséquent améliore la phytoextraction [Christensen, 1984; Sanders, 1983; Sanders et al., 1986]. L'augmentation du pH provoque l'immobilisation des éléments métalliques par la formations de composés insolubles [Du Laing et al., 2007].

Les organismes et les microorganismes eux-mêmes peuvent influencer la disponibilité des ETM dans leur environnement proche par acidification locale lors d'une réaction métabolique ou par la production de composés complexant les ETM [Giller et al., 1998].

Peakall et Berger [2011] ont montré que, pour un pH compris entre 4 et 7,7, la capacité d'absorption du cadmium d'un sol est multipliée par 2 ou 3 pour chaque augmentation d'une unité de pH : la mobilité du Cd diminue donc.

##### 4.2.1.2. Le potentiel redox (Eh)

Le potentiel redox (Eh) permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les faibles valeurs d'Eh favorisent la dissolution des hydroxydes et entraînent une augmentation de la concentration des métaux associés avec des composants [Chaignon, 2001]. De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des ETM. Par exemple, en conditions réductrices, les sulfates sont réduits en sulfure qui piègent volontiers les éléments métalliques tels que Pb, Cd, Zn [Deneux-Mustin et al., 2003]. Bien que l'influence des conditions oxydoréductrices du sol semble très importante au regard de la mobilité des éléments métalliques, il n'en demeure pas moins que ce facteur apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH [Deneux-Mustin et al., 2003].

La solubilité de Cd, Pb et Zn est affectée indirectement par l'Eh et le pH, notamment avec la dissolution des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn en conditions réductrices.



A un pH stable, il a été montré que les conditions réductrices entraînaient la dissolution des oxydes Fe-Mn, ce qui a augmenté la mobilité de Cd, Pb et Zn [Tina-Frohneet al., 2011].

#### 4.2.1.3. La capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC constitue un paramètre de contrôle la mobilité des éléments traces métalliques. Dans ce contexte, plusieurs auteurs ont montré que l'accumulation des ETM dans les plantes est élevée au niveau des sols à capacité d'échanges cationiques faibles. La concentration maximale qu'un sol peut contenir devrait être fonction de sa CEC, C'est-à-dire de sa capacité de retenir les ions des ETM [Krika, 2014].

La CEC augmente avec la teneur en argile du sol, il est logique donc que les concentrations maximales des éléments traces soient plus élevées dans le cas des sols à texture fine que dans celui des sols à texture grossière [Webber et Singh, 1999].

#### 4.2.1.4. La matière organique

Selon Singh et al.,[1997],la matière organique joue un rôle dans la mobilité et la biodisponibilité des ETM dans le sol. Les matières organiques présentent différents groupes fonctionnels qui permettent la complexation des ETM avec des substance humiques insolubles intégrées à la matrice du sol [Madejon et al., 2010].

La matière organique augmenterait la rétention préférentielle du plomb à celle du cuivre et celle du cadmium à celle du zinc. De ce fait, La diminution de la matière organique du sol entraîne la réduction de l'adsorption des quatre métaux cités précédemment, par contre elle favorise leur disponibilité [Eliot et al., 1986].Selon [Almas et al., 2000], un ajout de matière organique au sol contribue à augmenter la mobilité de Cd et Zn exogènes via la formation de complexes dissous. Cependant, la diminution des teneurs en matières organiques dans le sol peut conduire à une augmentation des concentrations en ETM solubles [Zhou and Wong, 2003].

#### 4.2.1.5. Les argiles

Les minéraux secondaire, comme les argiles issus directement ou indirectement des minéraux primaires de la roche mère sont considérés comme les principaux constituants minéralogiques des sols qui contribuent au piégeage des polluants métalliques comme Zn, Cu et Pb [Kabata- Pendias et Pendias, 1992 ; Alloway, 1995]. L'adsorption des ETM sur l'argile est influencée par différents facteurs. D'une part, les minerais qui constituent l'argile adsorbent les différents ETM avec des affinités différentes. Ainsi, en présence d'autres cations ayant une meilleure affinité, le métal concerné ne peut pas être adsorbé, mais il reste en solution. Le pH du milieu influence aussi l'adsorption des ETM sur les argiles [Krika , 2014].

En général, l'adsorption augmente de façon proportionnelle, pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 7 et décroît à des pH alcalins, pour lesquels les métaux sont précipités [Krika, 2014].

Li et Li, [2000] ont montré que les ETM peuvent être absorbés et immobilisés par les minéraux argileux ou également être complexés par la matière organique du sol en formant alors un complexe organométallique.

Tack et Verloo, [1996] ont montré que lorsque les teneurs en argile et en matière organique augmentent, la phytodisponibilité des éléments traces diminue : la présence de minéraux argileux (teneur > 10%) et de matière organique (Corg > 3%) abaisse la mobilité et la disponibilité du zinc et du manganèse.

#### 4.2.1.6. L'activité biologique

La compréhension globale des phénomènes biologiques jouant sur la solubilité des ETM dans les sols est rendue difficile par la multiplicité des actions et interactions à tous les niveaux. Parmi les microorganismes on retrouve de nombreuses populations bactériennes et fongiques dont les activités métaboliques influencent la mobilité des ETM. Cependant, beaucoup de ces phénomènes sont également communs aux plantes. Les principaux modes d'action sur la mobilité des polluants métalliques sont la solubilisation, l'insolubilisation et la volatilisation [Kebir, 2012].


#### 4.2.1.7. Les carbonates

Les carbonates jouent un rôle très important vis-à-vis des ETM, du fait de leur réactivité à l'hydratation de surface qui conduit à la formation de groupements  $-CaOH$  [Bataillard et al., 2010]. La dissociation de ces composés entraîne l'adsorption des ETM à leur surface. La calcite est parmi les carbonates celui qui a été le plus étudié pour sa capacité à fixer les ETMs, et notamment les cations divalents [KriKa, 2014].

### 5. Les éléments traces métalliques étudiés

#### 5.1. Le plomb (Pb)

**Tableau 01.** Propriétés physico-chimiques du plomb [Lenntech, 2007a].

Symbole chimique	<b>Pb</b>	
Numéro atomique	82	
Masse volumique	11.34 g/cm <sup>3</sup> à 20°C	
Masse atomique	207.2g/mol	
Etat d'oxydation	+2	
Température de fusion	327.4°C	
Température d'ébullition	1740°C	

### 5.1.1. Origine géogène

Les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de  $32\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  et varient entre 2 et  $200\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dans les sols agricoles [Pais et Benton, 2000]. Le plomb existe à l'état naturel principalement sous forme de sulfures. D'autres formes relativement courantes sont les carbonates de plomb (cérusite), les sulfates de plomb (algésite) ou les chlorophosphates de plomb (pyromorphite) [Pitt et al., 1994].

### 5.1.2. Le plomb dans le sol

Le plomb est le micro-polluant métallique le moins mobile dans le sol [Juste et al., 1995]. Son comportement dépend de différents facteurs comme sa dynamique mais également des caractéristiques pédologiques et physico-chimiques du sol [Baize, 1997].

L'argile et surtout la matière organique représentent les phases d'adsorption dominantes du plomb [Juste et al., 1995]. Les sols non contaminés contiendraient de 10 à 30 mg/kg tandis que les sols situés loin des centres urbains et industriels mais affectés par des contaminations diffuses présenteraient des concentrations comprises entre 30 et 100 mg / kg [Juste et al., 1995].

### 5.1.3. Teneurs limites en plomb dans le sol

Les teneurs limites en plomb acceptables dans les sols sont variables suivant les sources:

- ☞ 300 ppm [FAO, 1975 ; in Cottenie, 1977].
- ☞ 300 ppm [OMS, 1975].
- ☞ 150-300 ppm [UNEP, 1994].
- ☞ 100 ppm [AFNOR, 1998 ; in Baize, 2000].

### 5.1.4. Biodisponibilité du plomb

Les teneurs naturelles en plomb des végétaux sont comprises entre 0.5 et 5ppm [Bonte et Cormis, 1979]. Le plomb est l'un des métaux les moins facilement transférés dans les parties aériennes des plantes [Baize, 1997]. Cependant, la quantité de métal présente dans les divers organes d'une plante dépend du transport de l'extérieur des racines vers l'intérieur, puis de sa translocation des racines vers les feuilles [Patra et al., 2004]. Mais, la majorité du plomb absorbé réside dans les racines, et seulement une faible proportion est transloquée vers les parties aériennes [Briat et Lebrun, 1999]. En effet, le coefficient de transfert du sol vers les plantes est de l'ordre de 0.01 à 0.1 [Manceau et al., 1996].

### 5.1.5. Toxicité du plomb


Le plomb est un élément chimique toxique, par effet cumulatif, pour l'homme, la faune et la flore [Chassard-Bouchaud, 1995].

Chez les végétaux, le plomb affecte les membranes cellulaires et certains systèmes enzymatiques perturbant le flux des électrons dans les chaînes de transfert [Miles et al., 1972].

Le plomb peut être absorbé par l'organisme par inhalation, ingestion, contact cutané (principalement lors d'une exposition professionnelle) [Moore et al., 1980] ou par transmission à travers le placenta [Angell et Lavery, 1982]. La présence de plomb dans l'organisme peut provoquer des troubles tels que le saturnisme, des crises d'épilepsie voire même des troubles nerveux et psychiques. Pour les personnes les plus exposées, il existe un risque d'avortement spontané, et d'accroissement du nombre de cancers du poumon ou du tractus gastro-intestinal [Chassard-Bouchaud, 1995].

## 5.2. Le cadmium (Cd)

**Tableau 02.** Propriétés physico-chimiques du cadmium [Lenntech, 2007b].

Symbole chimique	<b><i>Cd</i></b>	
Numéro atomique	48	
Masse volumique	8.65 g/cm <sup>3</sup> à 20°C	
Masse atomique	112,41g/mol	
Etat d'oxydation	+2	
Température de fusion	321°C	
Température d'ébullition	767°C	

### 5.2.1. Origine géogène

Présent naturellement dans la croûte terrestre à une concentration moyenne de 0.2 mg.kg<sup>-1</sup>, les plus faibles teneurs en cadmium sont trouvées dans les sols issus des roches éruptives (moins de 0.1 mg/kg sol sec). Les sols issus des roches métamorphiques ont des concentrations comprises entre 0.1 et 1 mg.kg<sup>-1</sup> alors que ceux dérivés des roches sédimentaires montrent les concentrations les plus élevées (jusqu'à 11 mg.kg<sup>-1</sup>) [Juste et al., 1995 ; Baize, 1997].

### 5.2.2. Le cadmium dans le sol

Les concentrations naturelles dans les horizons supérieurs des sols cultivés sont comprises entre 0,2 et 0,4 mg.kg<sup>-1</sup> [Bourrelrier et Berthelin, 1998 ; Alloway, 1990].

Elles peuvent atteindre des valeurs supérieures à 150 mg.kg<sup>-1</sup> sur certains sites pollués suite, par exemple, à l'épandage de boues contaminées [Jackson et Alloway, 1992]. Dans les sols, le cadmium est considéré comme un élément relativement mobile par rapport à d'autres

métaux en traces tels que le cuivre ou le plomb [Bourrelrier et Berthelin, 1998]. En condition de forte oxydation, le cadmium forme des oxydes (CdO) ou des carbonates (CdCO<sub>3</sub>) [Kabata-Pendias et Pendias, 1992]. Dans la solution du sol, seul 10 à 20 % de cet élément sont associés aux composés organiques sous une forme stable. Il est plus facilement retenu par les oxydes de fer et par la matière organique que par les argiles. Sa rétention par la phase solide croît exponentiellement avec le pH [Alloway, 1995].

### 5.2.3. Teneurs limites en cadmium dans le sol

Les teneurs limites en cadmium acceptables dans les sols varient suivant les organismes internationaux :

- ☞ 05 ppm [FAO, 1975 ; inCottenie, 1977].
- ☞ 03 ppm [OMS, 1975].
- ☞ 1-3 ppm [UNEP, 1994].
- ☞ 02 ppm [AFNOR, 1998 ; in Baize, 2000].

### 5.2.4. Biodisponibilité du cadmium

Le comportement du métal dans la solution du sol (disponibilité au transport ou immobilisation) et aux interfaces solution/solide et solution/plante (phytodisponibilité) dépend d'un grand nombre de paramètres bio-géochimiques liés à la nature du sol et aux formes chimiques du métal dans la solution du sol.

Le transfert vers la plante dépend principalement du pH et de la concentration du métal dans le sol [Tudoreanu et Phillips, 2004], de la présence/absence d'autres cations, du zinc en particulier [Nan et al., 2002], de la quantité de carbone organique dissout : le cadmium peut en effet être phytoaccumulé sous forme de complexe cadmium-acide organique à faible poids moléculaire [Cieslinski et al., 1998]. En plus de ces différents facteurs, la biodisponibilité peut être modifiée lors de l'ajout d'amendements variés [Kirkham, 2006].

### 5.2.5. Toxicité du cadmium


Le cadmium est présent dans l'eau de boisson, les aliments, la fumée de cigarette. Il présente de fortes capacités à se retrouver dans les fumées et s'accumule après inhalation [Krika, 2014]. Le cadmium s'accumule dans des organes tels que la rate, le cerveau, les poumons, le muscle, le sang. La toxicité du cadmium est liée à la perturbation du métabolisme du zinc et secondairement d'autres éléments essentiels tels que le calcium, le fer et le cuivre.

Le cadmium est aussi considéré comme un agent carcinogène [Waalkes, 2000]. Chez les végétaux, des inhibitions de croissance peuvent apparaître pour des concentrations variant de 1 à 5 mg.kg<sup>-1</sup> [Bourrelrier et Berthelin, 1998].

En effet, l'exposition des plantes à de fortes doses de cadmium entraîne une inhibition de la croissance et une chlorose des feuilles, liées à un dysfonctionnement de l'équilibre hydrique (perturbation de l'ouverture des stomates et interférences avec le transport d'éléments essentiels), de la machinerie photosynthétique et des enzymes du métabolisme [Das et al., 1997 ; Clemens, 2006].

### 5.3. Le zinc (Zn)

**Tableau 03.** Propriétés physico-chimiques du zinc [Lenntech, 2007c].

Symbole chimique	<b>Zn</b>	
Numéro atomique	30	
Masse volumique	7.11 g/cm <sup>3</sup> à 20°C	
Masse atomique	65.37g/mol	
Etat d'oxydation	+2	
Température de fusion	420°C	
Température d'ébullition	907°C	

#### 5.3.1. Origène géogène

La teneur moyenne en zinc dans la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg [Baize, 1997]. Les roches mafiques contiennent toutefois un peu plus de Zn (80 à 120 mg/kg) que les roches acides (40 à 60 ppm). Les roches des sédiments argileux et les schistes renferment comme les roches mafiques 80 à 120 mg/kg de Zn. Les roches carbonifères et les grès en sont pauvres, ne contenant que 10 à 30 mg/kg [Kabata-Pendias et Pendias, 1992].

#### 5.3.2. Le zinc dans le sol

Les teneurs en zinc dans les sols varient entre 10 et 300 mg.kg<sup>-1</sup> et sont en moyenne de 50 mg.kg<sup>-1</sup> [Adriano, 1986; Pais et Benton, 2000]. Le zinc est lié dans le sol aux oxydes de fer hydratés et Aluminium (14 à 38 % de Zn total) et aux argiles (24 à 63 %) [Kabata-Pendias et Pendias, 1986].

Le zinc existe dans le sol comme composant de la structure minérale, en particulier dans les silicates ferromagnésiens sur les complexes adsorbants, en complexes organiques solubles et insolubles, et sous forme ionique dans l'eau du sol [Lozet et Mathieu, 1997].

Il est lié dans le sol aux oxydes de fer hydratés et d'aluminium (14 à 38 % de Zn total) et aux argiles (24 à 63 %) [Kabata-Pendias et Pendias, 1986]. La diminution du pH réduit son adsorption et sa mobilisation [Cottenie, 1983].

Les différentes sources du zinc dans le sol sont l'industrie principalement sous forme de sulfures (ZnS), l'épandage agricole d'effluents d'élevage ou de boues urbaines, l'activité urbaine et le trafic routier. Les apports par voie atmosphérique ont été estimés entre 80 et 500 g/ha/an [Baize, 1997].

### 5.3.3. Teneurs limites en zinc dans le sol

Les teneurs limites en zinc acceptables dans les sols sont comparables entre les organismes:

- ☞ 300 ppm [FAO, 1975 ; in Cottenie, 1977].
- ☞ 300 ppm [OMS, 1975].
- ☞ 150-300 ppm [UNEP, 1994].
- ☞ 300 ppm [AFNOR, 1998 ; in Baize, 2000].

### 5.3.4. Biodisponibilité du zinc

Les formes les plus mobiles du zinc seraient facilement adsorbées par les constituants organiques et minéraux des sols, de sorte que le zinc tendrait à s'accumuler dans les horizons de surface de la plupart des sols [Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Juste et al., 1995]. Selon Baize [1997], la dynamique du zinc pourrait être modifiée en milieux carbonatés.

Dans les sols lessivés acides, le zinc accompagne l'argile dans sa migration et s'accumule au sein de l'horizon Bt [Duchaufour, 2001]. Il est considéré comme facilement soluble, comparé aux autres éléments métalliques du sol. Il serait très mobile et disponible dans les sols légers acides [Juste et al., 1995].

### 5.3.5. Toxicité du zinc

La toxicité du zinc vis-à-vis des plantes se traduisant par une chlorose en fer pouvant aller jusqu'à la nécrose des tissus, se situe vers des teneurs dans les sols de 150 mg/kg. Cette phytotoxicité est accrue par la pollution en cadmium qui accompagne celle du zinc. Cependant les seuils de toxicité sont variables en fonction de variétés et des substrats de culture [Adriano, 2001]. Chez l'homme, l'intoxication par inhalation peut entraîner des troubles pulmonaires graves (œdème) [Bourellet et Berthelin, 1998]. Cependant, une forte carence en zinc est responsable de maladies graves: l'acrodermatite entéropathique et la drépanocytose [Martin, 1996].

*Références*

*Bibliographiques*



**A**

1. Adriano, D. C. (2001) - Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals (2nd ed.). New York: Springer-Verlag.
2. Alloway, B.J., (1990) - Heavy Metals in Soils: Their Origins, Chemical Behaviour and Bioavailability. Wiley, John and Sons, London, 339 p.
3. Alloway, B. J. (1995) - Heavy metals in soils-2<sup>ème</sup> Ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow UK.
4. Almas, A.R., Salbu, B., Singh, B.R. (2000) - Changes in partitioning of Cadmium<sup>-109</sup> and Zinc<sup>-65</sup> in soil as affected by organic matter addition and temperature. Soil. Sci. Soc. Am. J, 64 (6):1951-1958.
5. Angell, N.F., Lavery, J.P. (1982) - The relationship of blood lead levels to obstetric outcome. Am. J. Obstet. Gynecol, 142: 40p.
6. Anonyme. (1998)-*Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion*. Rapport de l'académie des sciences, TEC-DOC, Paris, France.
7. Anonyme.(2008b)-Les métaux lourds, feuillet d'information sur les contaminants dans les territoires du Nord-ouest du Canada. Division des contaminants, Québec, Canada.

**B**

8. Baath, E. (1992) - Measurement of heavy metal tolerance of soil bacteria using thymidine incorporation into bacteria extracte dafter homogenization-centrifugatio, J. Soil Biology and Biochemistry. 1167-1172.
9. Babich, H. and Stotzky, G. (1977a) -Effect of cadmium on fungi and on interactions between fungi and bacteria in soil: influence of clay minerals and pH. Appl. Environ. Microbiol. 33, 1059-1066.
10. Babich, H. and Stotzky, G. (1977b) - Sensitivity of various bacteria, including actinomycetes and fungi to cadmium and the influence of pH on sensitivity. Appl. Environ. Microbiol., 33, 681-695.
11. Babich, H. and Stotzky, G. (1980)-Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, Crit. Rev. Microbiol. 8, 99-145.
12. Bach J., Starmans D. (2005)- *Heavy metals in publish and dictionary agronomy: actual state and previsions for the future of agriculture, ecosystems and environment*. 107 (4), 309-316.
13. Baize, D. (1997) -Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Editions Quae, 401-408 pages.

14. Baize, D. (2000) - Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français, résultats généraux du programme APITET. *Le courrier de l'environnement*.p9-35.
15. Bataillard, P., Cambier, P., Picot, C. (2010) - Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination. *Eur. J. Soil. Sci*, 54: 365-376.
16. Belzile, N., Lecomte, P., & Tessier, A. (1989)- Testing re-adsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1015-1020.
17. Bernard, A.M. (1997)- Effects of heavy metals in the environment on human health. In: Contaminated soils-3rd International conference on the biochemistry of trace elements. Paris, France: INRA. p21-34.
18. Bonte, J., Cormis, L. (1979) - Etude bibliographique des risques de contamination des plantes par le plomb du sol et de l'atmosphère, qu'il soit naturel ou d'origine anthropique. *Rev. Pollut. Atmos*, 81: 9-14.
19. Bouchon C., Lemoine S. (2003)- Niveau de contamination par les pesticides des chaînes trophiques des milieux marins côtiers de la Guadeloupe et recherche des bio marqueurs de génotoxicité, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Guadeloupe. France. 265p.
20. Boulaïne, J. (1989) - Histoire des pédologues et de la science des sols. Institut National de la Recherche Agronomique, Paris.
21. Bourrelier, P. H., Berthelin J. (1998) - Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Rapport n°42, Académie des Sciences. (Ed). Lavoisier, 300p.
22. Briat, J.F., Lebrun, M. (1999) - Plant responses to metal toxicity. *Plant Biology and Pathology*, Académie des Sciences, Elsevier, Paris, 322: 43-54.
23. Bruand, A., Zimmer, D. (1992)- Relation entre la capacité d'échange cationique et le volume poral dans les sols argileux : incidence sur la morphologie de la phase argileuse à l'échelle des assemblages élémentaires. *C.R. Acad. Sci, Paris*, V. 315, n. 2, pp. 223-229.
24. Buol, S. W., F. D. Hole & Mc Cracken R.J. (1973) - Soil genesis and classification. Iowa state University press.
25. Bur, T. (2008) - Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Médi-Pyrénées. Implication en termes de limites et de charges critiques. Thèse de Doctorat en hydrogéochimie, Université de Toulouse, 374p.
26. Burnett, W. C., Schaefer, G., & Schultz, M. K. (1999)-Fractionation of <sup>226</sup>Ra in Florida phosphogypsum. In G. W. A. Newton (Ed.), *Environmental Radiochemical Analysis* London: Royal Society of Chemistry. P 1-20.

## C

27. Calvet, R. (2003)- Le sol: Propriétés et fonctions. Editions France Agricole, p 27.
28. Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y. (2005)- Les pesticides dans le sol :Conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole, 637 p.
29. Carnicer. P., Victoria. M. (2007)-La pollution ponctuelle des sols : le cas des stations-service dans la région de Bruxelles-capitale, p 15.
30. Carrillo-Gonzalez, R., Simunek, J., Sauve, S., & Adriano, D. C. (2006)-Mechanisms and Pathways of Trace Element Mobility in Soils. In D. L. Sparks (Ed.), *Advances in Agronomy*. San Diego: Academic Press. Vol. 91, pp. 111-178.
31. Chaignon, V. (2001) - Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille.
32. Chassard-Bouchaud, C. (1995) - L'écotoxicologie. Que sais-je? Paris: PUF. 128p.
33. Chopin, E. I. B., Marin, B., Mkoungafoko, R., Rigaux, A., Hopgood, M. J., Delannoy, E., et al. (2008)- Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera* L.) in the Champagne region of France. *Environmental Pollution*, 156, 1092-1098.
34. Christian, S., Palmgren, M.G., Krämer, U. (1995) - A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends. Plant. Sci*, 7, 7 : 309-315.
35. Christensen, T.H. (1984) - Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water Air Soil Pollut.* 21, 105-114.
36. Cieslinski, G., Van Rees, K.C.J., Szmigielska, A.M., Krishnamurti, G.S.R. (1998) - Low molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. *J. Plant. Soil*, 203: 109-117.
37. Clemens, S. (2006) - Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 88: 1707-1719.
38. Conrad, J. E., Colvin C., Sililo O., Gørgens A., Weaver J., Reinhardt C. (1999)-Assessment of the Impact of Agricultural Practices on the Quality of Groundwater Resources in South Africa. Water Research Commission, Pretoria, South Africa. Report 641/1/99. 86P.
39. Cottenie, A. (1977) - le sol comme réservoir et tampon naturel dans l'environnement. *Pédologie*, 27 (1): 105-109.

40. Cottenie, A. (1983) - Trace element in agriculture and the environment. *Lab. Anal. Agrochemistry*, S.U.G. Gent, 74p.

## D

41. Dajoz, R. (1985)-Les indicateurs du statut acido-basique des sols. « Station agronomique de l'Asine ».p. 25-96.
42. Danish, E.P.A.(1999)-DAISY: Soil-Plant-Atmosphere System Model. DanishResearch; ProgramonNitrogen, Phosphorus and OrganicMatter, Copenhagen, Denmark, ReportA10. 236p.
43. Das, P., Samantaray, S., Rout, R. (1997) - Studies on cadmium toxicity in plants: areview. *Environ. Pollut*, 98: 29-36.
44. Davies, J.&Leckie, J. (1978) – Surface ionization and complexation at the oxide / water interface ; II. Surface properties of amorphousironoxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.*, vol 67 p 90-107.
45. Deneux-Mustin, S., Roussel-Debet, S., Mustin, C., Henner, P., Munier-Lamy, C., Colle, C., Berthelin, J., Garnier-Laplace, J., Leyval, C. (2003)-Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. TEC et DOC, Paris.
46. Dietrich, M. (1998)- Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence, l'école polytechnique de Zurich.
47. Dubertret, L. (1953)-GeologicalMap of Syria and Lebanon to 1/50000. In D. o. P. Works (Ed.), (pp. 21 sheetswith instructions). Beirut: Catholic Printing.
48. Duchaufour, P. (2001) - Introduction à la science du sol: Sol, végétation, environnement. Paris : DUNOD, 331p.
49. Du Laing, G., Vanthuyne, D.R.J., Vandecasteele, B., Tack, F.M.G., Verloo, M.G. (2007)- Influence of hydrologicalregime on pore water metal concentrations in a contaminatedsediment-derivedsoil. *Environ. Pollut*, 147: 615-625.

## E

50. Elliot, H. A., Liberaty, M. R., Huang, C. D.(1986) - Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual*,15: 214-219.

## G

51. Giller, K., S. P. McGrath., A. M.Caudri. (1995)- Long-termeffects of metal in sewagesludge on soils, microorganisms and plants.*Journal of Industrial Microbiology*14 : 94-104.

52. Giller, E., K., Witter, Ernst. and Mcgrath, P.S. (1998)-Toxicity of heavymetals to microorganisms and microbialprocesses in agricultural soils. *Soil. Biol. Biochem.*30, 1389-1414.
53. Gisi, U., Schenker, R., Schulin, R., Stadelmann, F.X., Sticher, H. (1979)- *Bodenökologie*. Georg ThiemeVerlage, Stuttgart.
54. Gobat, J. M., Aragno, M., Matthey, W. (1998) - Le sol vivant, bases de pédologie, biologie des sols.*Collection gérer l'environnement* .Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne. Vol 14,p 4-50.
55. Gombert, S., Galsomiès, L., Rausch de Traubenberg, C., Leblond, S., Losno, R., Colin, J. &Charré, B. (2005)- Pollution atmosphérique par les métaux, Biosurveillance des rétombeées. EDP Sciences / ADEME. p 53.
56. Grosclaude, G.C.(1999) - L'eau, Tome II, usage et polluants, Institut national de la recherche agronomique. Paris, France. 210p.

## H

57. Hough, R. L., Young, S. D., Crout, N. M. J., (2003)- Modelling of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn uptake, by winterwheat and forage maize, from a sewage disposal farm. *Soil Use Manage.* 19, 19-27.

## J

58. Janoš, P., Vávrová, J., Herzogová, L., Pilařová, V. (2010) - Effects of inorganic and organicamendments on the mobility (leachability) of heavymetals in contaminatedsoil: A sequential extraction study. *Geoderma*, 159: 335-341.
59. Jackson, P., alloway, J., (1992) - Effects of inorganicandorganicamendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminatedsoil: A sequentialextractionstudy. *Geoderma*, 159 : 335-341.
60. Joffe, J.S. (1949) – *Pedology*. Somerset Press, New Brunswick, New Jersey.
61. Juste, C. (1988)- Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Science du sol*, 26/2, 103-112.
62. Juste, C. (1995) - Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. Convention ADEME-INRA, ADEME (ed), 209p.

## K

63. Kassir, L. N. (2012) -Les métaux lourds dans les engrais phosphatés et les sulfates rejetés par les industries des fertilisants: Recherche sur leur transfert et leur mobilité dans les sols libanais. [Thèse de doctorat, spécialité Géosciences]. Institut national polytechnique de lorraine, Nancy. Liban, 16 p.

64. Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1986) - Trace Elements in Soils and Plants, 6<sup>th</sup> Ed. CRC Press, inc, USA: 1-315.
65. Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1992) - Trace Elements in Soils and Plants, 6<sup>th</sup> Ed. CRC Press, Ed., Boca Raton, NW, USA: 360-380.
66. Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001)-Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton: CRC Press.
67. Kabata-Pendias, A. (2004)-Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. *Geoderma*, 122, 143-149.
68. Kabata-Pendias, A. (2011) -Trace éléments in soils and plants, Fourth Edition CRC press.
69. Kebir, T. (2012)- Etude de contamination, d'accumulation et de mobilité de quelques métaux lourds dans les légumes, des, des fruits des sols agricoles situés près d'une décharge industrielle de l'usine Alzinc de la ville de Ghazaouet. [Thèse de doctorat, spécialité chimie de l'environnement]. Université AboubekerBelkaid, Fac, sci. 18-19p.
70. Kheboian, C., & Bauer, F. (1987)-Accuracy of selective extraction procedures for metalspeciation in model aquaticsediments. *Anal. Chem.*, 59, 1417-1423.
71. Khelifi, R., Hamza-Chaffai, A. (2010) - Head and neck cancer due to heavymetalexposure via tobacco smoking and professionalexposure: A review. *Toxicol. App. Pharm*, 248 :71-88.
72. Koller, E. (2004) - Traitement des pollutions industrielles; eau, air, déchets, sols, boues, édition Dunod, Paris.
73. Kim, N. D., & Fergusson, J. E. (1991)-Effectiveness of a commonlyusedsequential extraction techniques in determining the speciation of cadmium in soils. *Sci Total Environ*, 105, 191-209.
74. Kirkham, M.B. (2006) - Cadmium in plants on pollutedsoils: effects of soilfactors, hyperaccumulation, and amendements. *Geoderma*, 137: 19-32.
75. Krika, A. (2014) - Etude de la distribution des métaux lourds dans les ripisylves de l'oued Rhumel. [Thèse de doctorat, spécialité Pollution et Ecotoxicologie]. Université Constantine, Fac.sci.22-27p.

## L

76. Lamand M. (1991a)- Les oligoéléments dans la biosphère. In: Chappuis P. (ed.). Les oligoéléments en médecine et biologie. SFERETE, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 25-39.

77. Lemiere B., Seguin J.J., GuernC., Guyoneret D., Baranger P.H.(2001)-*Guide sur lecomportement des polluants dans les sols et les nappes*. Document du BRGM. Ed BRGM, Paris, France.
78. Lenntech, (2007a) - Plomb (Pb). Propriétés chimiques-Effets du plomb sur la santé- Effets du plomb sur l'environnement. <http://www.lenntech.com/français/data-perio/Pb.htm>
79. Lenntech, (2007b) - Cadmium (Cd). Propriétés chimiques-Effets du plomb sur la santé- Effets du plomb sur l'environnement. <http://www.lenntech.com/français/data-perio/Cd.htm>
80. Lenntech, (2007c) - Zinc (Zn). Propriétés chimiques-Effets du plomb sur la santé- Effets du plomb sur l'environnement. <http://www.lenntech.com/français/data-perio/Zn.htm>
81. Li, J.L., He, M., Han, W., Gu, Y.F. (2009b). Analysis and assessment on heavymetal sources in the coastalsoilsdevelopedfrom alluvial depositsusingmultivariatestatisticalmethods. *J. Hazard. Mater*, 164:976-981.
82. Li, LY., Li, R.S. (2000) - The role of clayminerals and effect of H<sup>+</sup>ions on removal of heavymetal (Pb<sup>2+</sup>)fromcontaminatedsoil. *Can. J. Geotech/Rev*, 37: 296-307.
83. Lozet,J., Mathieu, C.(1997)- Dictionnaire de science du sol. Coll .Tec & Doc, Lavoisier, paris
84. Lydia, N. (2010)- Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique. Magister en médecine vétérinaire, Univ. Mentouri de Constantine, Fac. Sci., Algérie, 103 p.

## M

85. Mackenzi, A., Ball, A.S. (2000) – Ecologie, Berti édition, Paris. p 332-342.
86. Madejón, P., Pérez-de-Mora, A., Burgos, P., Cabrera, F., Lepp, N.W., Madejón, E. (2010) - Do amended, polluted soils require re-treatment for sustainable risk reduction?Evidence from field experiments. *Geoderma*, 159, 174-181.
87. Manceau, A., Boisset, M.C., Sarret, J.L., Hazemann, J.L., Mench, M., Cambier, P. (1996)- Direct determination in contaminatedsoils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol*,30: 1540-1552.
88. Martin, A. (1996) - La toxicité du sélénium. *CahNutrDiét*, 31, 6: 348-53.
89. Mckenzie, A B. (1997)- Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesuim in swttishombrophicpeats. *The s ciencia of the total environment*, 115-127.
90. Mench M., Baize T. (2004) - Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale : mesure pour réduire l'exposition. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, n°52.
91. Menzies, N. W., Donn, M. J., & Kopittke, P. M. (2007). Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. . *Environ. Poll.*, 145(121-130).

92. Meunier, A. (2003). Argiles, CPI. Paris, France.
93. Michalzik, B., Stadler, B. (2005) - Importance of canopy herbivores to dissolved and particulate organic matter fluxes to the forest floor. *Geoderma*, 127 (3-4): 227-236.
94. Miles, C.D., Brandle, J.R., Daniel, D.J., Chuder, O., Schanare, P.D., Uklik, D.J. (1972) - Inhibition of photosystem II in isolated chloroplasts by lead plants. *Plant. Physio*, 49: 820p.
95. Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W., Park, J.K. (2013) - Improvement of cadmium ion removal by base treated juniper fiber. *Water. Res*, 38: 1289-1295.
96. Moore, M.R., Meredith, P.A., Watson, W.S., Sumner, D.J., Taylor, M.K., Goldberg, A. (1980) - The percutaneous absorption of lead-203 in humans from cosmetic preparation containing lead acetate, as assessed by whole-body counting and other techniques. *Food. Cosmet. Toxicol*, 18: 399p.

## N

97. Nan, Z., Li J., Zhang, J., Cheng, G. (2002) - Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions. *Sci. Total. Environ*, 285: 187-195.
98. Nicholson F., Smith S., Alloway B., Calton S., Chambers B. (2003) - *An inventory of heavy metals input to agricultural soils in England and Wales*. The science of the total environment, 311 (1-3), 205-211.

## O

99. O.M.S "Organisation Mondiale de la Santé" (1975) - Bulletin des sols-27<sup>ème</sup> éd. OMS, 55p.

## P

100. Pais, I., Benton, J. (2000) - The handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press 223p.
101. Patra, M., Bhowmick, N., Bandopadhyay, B., Sharma, A. (2004) - Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environ. Exp. Bot*, 52 : 199-223.
102. Peakall, D., Berger, J. (2011) - Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotox Environ. Safe*, 56: 110-121.
103. Powelson, D.S., Smith, P., Smith, J.U. (1996) – Evaluation of soil organic matter models. NATO ASI Series, series I ; Global Environmental Change, Vol.38. Springer Verlag, Berlin.



- 104.** Pitt, R., Clark, S., Parmer, K. (1994) - Potential groundwater contamination from intentional and no intentional stormwater infiltration. Springfield (USA) : U.S. Environmental Protection Agency, 187p.

## **R**

- 105.** Raksasataya, M., Langdon, A. G., & Kim, N. D. (1996). Extractable trace elements in sediment following a sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 332, 1.
- 106.** Ramade, F. (2000) - Dictionnaire encyclopédique de la pollution. Edition internationale. Paris. 755p.
- 107.** Robert, M., Juste, C. (1999) - Enjeux environnementaux et industriels - Dynamique des éléments traces dans l'écosystème sol. In : Spéciation des métaux dans le sol., Les Cahiers du Club Crin, Paris, pp. 15-37.
- 108.** Rodriguez, J.H., Wellern S.B., Wannaz, E.D., Klumpp, A., Pignata, M.L. (2011) - Air quality biomonitoring in agricultural areas nearby to urban and industrial emission sources in Cordoba province, Argentina, employing the bioindicator *Tillandsia capillaris*, *Ecol. Indic.*, 11: 1673-1680.
- 109.** Ross, M. S. (1994). Sources and form of potentially toxic metals in soil-plant systems. In M. S. Ross (Ed.), *Toxic Metals in Soil-Plant Systems* (pp. 3-25). Chichester: John Wiley.

## **S**

- 110.** Sanders, J.R. (1983) - The effect of pH on the total and free ionic concentrations of manganese, zinc and cobalt in soil solutions. *J. Soil Sci.* 34, 315-323.
- 111.** Sanders, J.R., McGrath, S.P., and Adams, T.M. (1986) - Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH. *J. Sci. Food Agr.* 37, 961-968.
- 112.** Sekomo, C., Nkuranga, E., Rousseau, D. P. L. Lens, P. N. L. (2011) - Fate of heavy metals in an urban natural wetland: The Nyabugogo swamp (Rwanda). *Water, Air, Soil Poll.*, 214(1): 321-333.
- 113.** Shah, K., Nongkynrih, J.M., Mistry, C.B. (2010) - Metal hyperaccumulation and bioremediation. *Biol. Plant*, 51:618-634.
- 114.** Shang, J., Liu, C., Aang, Z. (2011) - Effect of grain size on Uranium(VI) surface complexation kinetics and adsorption additivity. *J. Environ. Sci. Technol.*, 45 (14):6025-6031.
- 115.** Simonson, R.W. (1986). Concept of soil. In : *Advances in Agronomy*, Academic Press, New York, London.

- 116.** Singh, R. Tripathi, R. Sinha, S. Maheshwari, R. & ,Srivastava, H (1997)- Response of higher plants to lead contaminated environnement , *Chemosphere*, vol 34,pp2467-2493.
- 117.** Sposito, G. (1989) – *The Chemistry of soils*. New York. 277p.
- 118.** Strumm, W. & Morgan , J.J. (1981)- *Aquatic Chemistry, An Introduction Emphasizing Chemical Equilibra in Natural Waters*, 2<sup>nd</sup> Edition., John Willey and Sons, Inc., New York, 583p.
- 119.** Swift, R & McLaren, R (1991)- Micronutrient adsorption by soils and colloids. In Bolt, G.H. ; Boodt, M.F. ; Hayes, M.H.B. ; McBride, M.B. (Ed) *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. Dordrecht : Kluwer Academic Publications, pp 257-292.

## **T**

- 120.** Tack, F. M., & Verloo, M. G. (1996)- Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis. A review. *Int. j. Environ. Chem.*, 59, 225-238.
- 121.** Tazisong, A., Senwo, Z. N., Taylor, R. W., Mbila, M. O., Wang, Y., (2004)- Concentration and distribution of iron and manganese fractions in Alabama ultisols. *SoilSci.* 489-496.
- 122.** Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979)- Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851.
- 123.** Tina Frohne, T., Rinklebe, J., Diaz-Bone, R.A, Du Laing, G. (2011) - Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma*, 160: 414–424.
- 124.** Tomlinson, D., Wilson, J., Harris, C. and Jeffrey, D. (1980). Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer. Meeresun.*, 33(1-4), 566-575.
- 125.** Tremel-Schaub, A., Feix, I. (2005) - *Contamination des sols*. EDP Sciences & ADEME Edition, p10-12.
- 126.** Tudoreanu, L., Phillips C.J.C. (2004) - Empirical models of cadmium accumulation in maize, rye grass and soya bean plants. *J. Sci.. Food .Agri*, 84 : 845-852.

## **U**

- 127.** U.N.E.P "Programme des Nations Unies pour l'Environnement" (1994) - Application de la décision 1/19 de la première réunion de la conférence des parties sur la directive technique

pour la gestion écologiquement naturelle des déchets dangereux visés par la convention de bale. Apport de secrétariat, 215p.

- 128.** Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H., & Griepink, B. (1993)-Speciation of heavymetals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 135-151.

## V

- 129.** Viard, B., Maul, A., Pihan, J. C. (2004)-Standard use conditions of terrestrial gastropods in active biomonitoring of soil contamination. *J. Environ. Monit.*, 6:103-107.

## W

- 130.** Waalkes, M.P. (2000) - Cadmium carcinogenesis in review. *J. Inorg. Biochem.*, 79: 241-244.
- 131.** Walker, C., Hopkin, S., Sibly, R. & Peakall, D. (1996)- Principles of ecotoxicology. Taylor & Francis.
- 132.** Webber, M.D., Singh, S.S. (1999) - Towards sustainable agriculture in Canada. In: Acton DF, Gregorich LG (eds) The health of our soils. Center For Land and Biological Research. *Agri. Agrifood*, 1906: 87-96.
- 133.** Wilson, W.S. (1991) – *Advances in soil organic matter research : The impact on agriculture and the environment*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- 134.** Wu, C.F., Luo, Y.M., Zhang, L.M. (2010) -Variability of copper availability in paddy fields in relation to selected soil properties in southeast China. *Geoderma*, 156: 200-206.

## Y

- 135.** Yang, Z.P., Lu, W.X., Long, Y.Q., Bao, X.H., Yang, Q.C. (2011) - Assessment of heavymetals contamination in urban topsoil from Changchun City, China. *J. Geochem. Explor* 108: 27-38.

## Z

- 136.** Zhao, K.L., Liu, X.M., Xu, J.M., Selim, H.M. (2010) - Heavy metal contaminations in a soil-rice system: identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields. *J. Hazard. Mater.*, 181: 778-787.

- 137.** Zhou, L.X., Wong, J.W.C. (2003) - Behavior of heavymetals in soil: effect of dissolved organicmatter. In: Geochemical and hydrologicalreactivity of heavymetals in soils. Eds Selim HM, Kingery WL, CRC Press, Boca Raton, 245-270.

*Chapitre II*

*Matériels*

*Et*

*Méthodes*

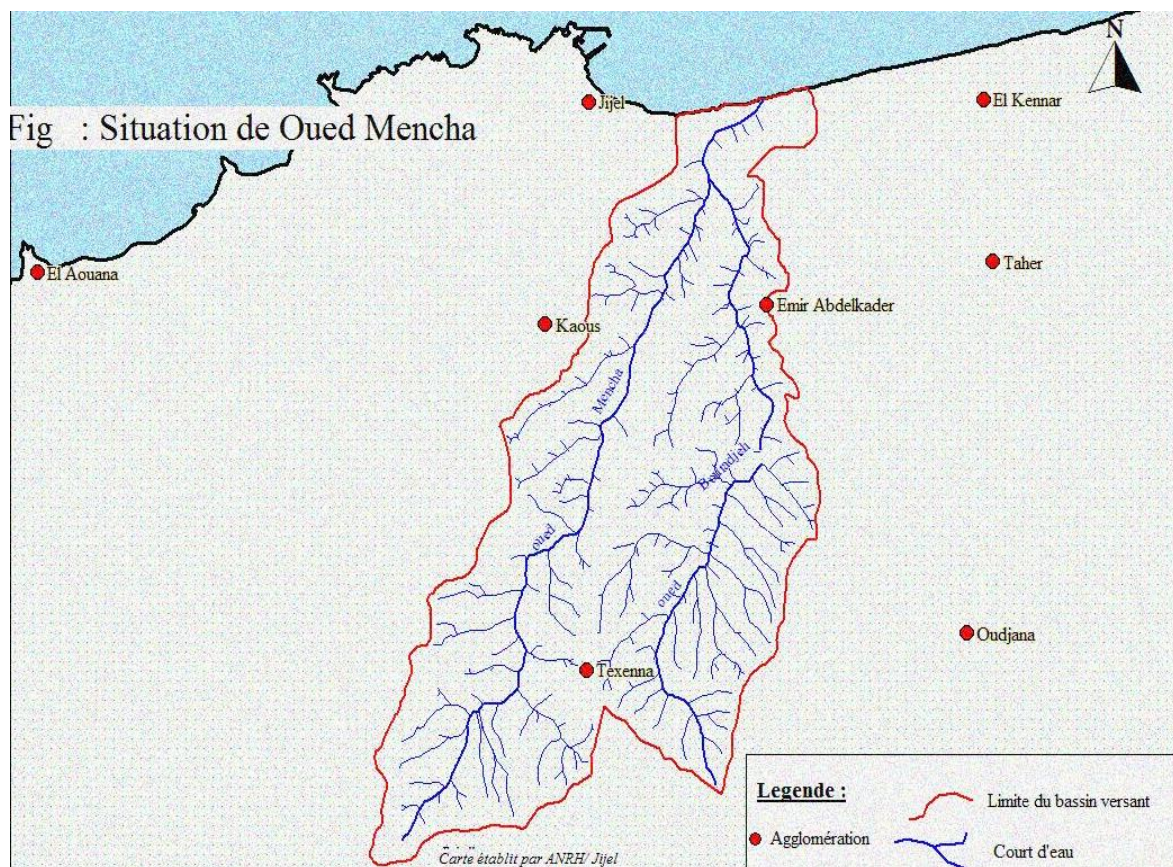
## 1. Présentation de la zone d'étude

### 1.1. Situation géographique de la zone d'étude

La région de Jijel fait partie du Sahel littoral de l'Algérie, elle est située au Nord-Est entre les latitudes  $36^{\circ} 10'$  et  $36^{\circ} 50'$  Nord et les longitudes  $5^{\circ} 25'$  et  $6^{\circ} 30'$  Est. Le territoire de la wilaya dont la superficie s'élève à  $2396 \text{ km}^2$  est bordé:

- ✚ Au Nord par la méditerranée.
- ✚ A l'Est par la wilaya de Skikda
- ✚ A l'Ouest par la wilaya de Bejaia
- ✚ Au Sud par les wilayas de Mila et Sétif

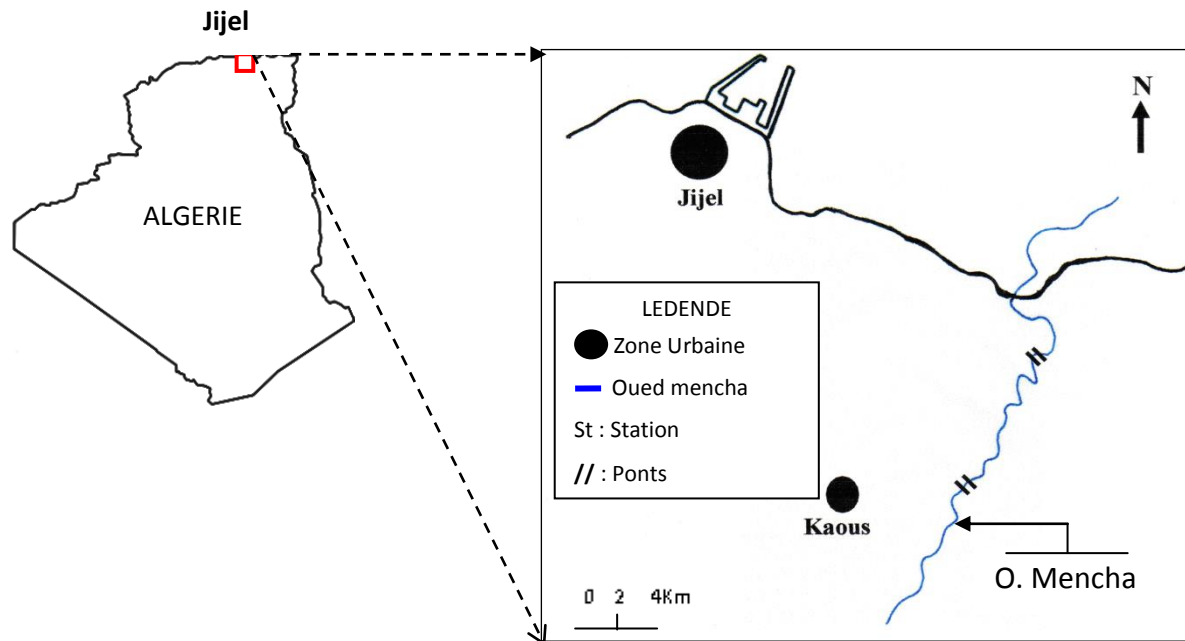
Le bassin versant de l'Oued Mencha (fig. 04) fait partie de l'ensemble du bassin côtier de Jijel, il prend sa source dans le massif d'Elma El Bared dans le massif de Texenna, il est allongé Nord-sud et s'étend sur une superficie de  $123.6 \text{ km}^2$ . Il possède plusieurs affluents dont le chevelu couvert entièrement la plaine [A.N.R.H, 2017].



**Figure 04.** Le bassin versant de l'oued mencha [A.N.R.H, 2017].

L'Oued Mencha proprement dit avec son affluent oued Bou-Radjah convergent au bas de la plaine de Kaous pour constituer un seul et même cours d'eau se jetant à la mer à 5Km à l'Est de Jijel [A.N.R.H, 2017].

La zone d'étude, se situe dans la plaine de Kaous, cette dernière est située au Nord Est de la ville de Jijel, Les coordonnées géographiques sont [36° 49 '0' N et 5°49 '0' E]. Cette zone est caractérisé par des dépôts de charriages, alluvions d'argiles et de limons du quaternaire [OFEEP, 2016].



**Figure 05.** Situation géographique de la zone d'étude.

## 1.2. Aperçue géologique et pédologique

La géologie de la région se caractérise par un édifice géologique beaucoup plus complexe, constituée de nombreuses séries empilées au cours des phases tectoniques successives.

Elle présente deux principaux types de sols :

- ✓ Sols bruns calcaires sur marne, de texture lourde, généralement peu épais, caractérisés par une bonne capacité de rétention.
- ✓ Sols d'apports alluviaux profonds, de texture variables, plus riches en éléments fertilisants [OFEEP, 2003].

### 1.3. Synthèse climatique

Le climat de la wilaya de Jijel est de type méditerranéen, il comporte des étés secs et tempérés et des hivers doux et humides. Les températures saisonnières varient comme suit: la saison la plus froide correspond à l'hiver avec une valeur moyenne de 12.55 °C et la saison la plus chaude correspond à l'été avec une valeur moyenne de 24.81°C. Les précipitations sont de l'ordre de 1015,61mm/an [A.N.R.H, 2015].

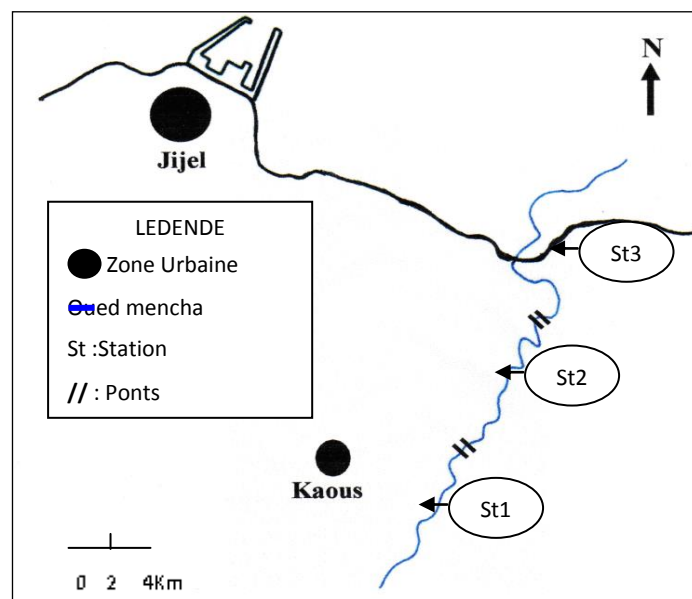
### 1.4. Végétation et agriculture

La plaine de Kaous est caractérisée par une couverture forestière peut abondante constituée en majeure partie de chêne liège en amont. Généralement la partie avale est occupée en majeure partie par des fruits et légumes localement consommés [A.N.R.H, 2017].

## 2. Présentation des sites de prélèvement et échantillonnage

### 2.1. Choix des sites de prélèvement

Trois (03) points de prélèvement ont été choisis en fonction de l'usage du sol, l'intensité des pratiques agricoles et de l'accessibilité du terrain (fig 6a-b).



**Figure 6a.** Localisation des points de prélèvement.





**Figure 6b.** Illustrations des trois stations de prélèvement (**a**: station1, **b**: station2 et **c**: station3).

## 2.2. Le Prélèvement des échantillons du sol

Au niveau de chaque station, les échantillons sont prélevés avec une tarière à une profondeur de 0-40 cm en deux répétitions. Nous avons prélevé ainsi 06 échantillons de sols au total. En effet, le choix de la profondeur des échantillons était conditionné par la nature texturale du sol, ainsi que la présence de la roche mère sous-jacente. Les échantillons ont été prélevés le 09/04/2017 en temps pluvieux et orageux.

## 2.3. Analyse physicochimique du sol

### 2.3.1. Le pH

La mesure du pH est effectuée par voie électrométrique sur une prise d'échantillon mise en solution dans de l'eau distillée ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) et dans les rapports pondéro-volumétriques de 1/5 [Aubert, 1978].

### 2.3.2. La conductivité électrique (CE)

La mesure de la conductivité électrique permet d'obtenir rapidement une estimation de la teneur globale en sels dissous. Elle est mesurée dans l'extrait de sol à température donnée dans le rapport sol /eau de 1/5.

La valeur de la conductivité électrique du milieu est lue directement sur l'écran digital du conductimètre. Elle est exprimée en mS/cm [Aubert, 1978].

### 2.3.3. Le calcaire total (CaCO<sub>3</sub>)

Le calcaire total est déterminé à l'aide du calcimètre de Bernard, par dosage du CO<sub>2</sub> provenant de la réaction du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) avec l'acide chlorhydrique. Le volume de CO<sub>2</sub> dégagé est proportionnel à la quantité de carbonates présents et donc du calcaire. La quantité de carbonates est déduite de la courbe d'étalonnage effectuée avec une série de quantités connues de carbonate de calcium [Duchaufour, 1979].

### 2.3.4. La matière organique (MO)

Le dosage de matière organique est réalisé à partir de l'un de ces constituants les plus importants : le carbone. Le dosage de ce dernier est effectué par la méthode de Walkley et Black [1974]. Celle-ci se base sur l'oxydation du carbone par le bichromate de potassium en milieu acide.

Le résultat est exprimé en % de sol sec en carbone organique (C) ou de matière organique (MO) selon la relation suivante :

$$\text{MO (\%)} = 1.725 \times (\text{C})\%$$

### 2.3.5. La granulométrie

Les analyses granulométriques ont porté sur l'ensemble des stations étudiées au niveau du périmètre d'étude. La méthode utilisée pour la détermination des fractions granulométriques est la méthode internationale, à la pipette de Robinson, améliorée par [AFNOR, 1994]. Elle consiste à séparer la partie minérale du sol en fractions selon le diamètre des particules et déterminer, les proportions relatives à ces fractions.

Les fractions grossières, sables grossières et fins, sont séparées par tamisage, tandis que les fractions fines, limons et argiles, sont séparées par sédimentation. Le prélèvement de ces dernières se base sur la relation liant le temps de sédimentation et le diamètre des particules, donne par la loi de Stocks. On prélève un petit volume connu de suspension dont on pèsera le résidu solide après évaporation du liquide.

Il est noter, qu'avant toutes analyse granulométrique, on doit procéder à :

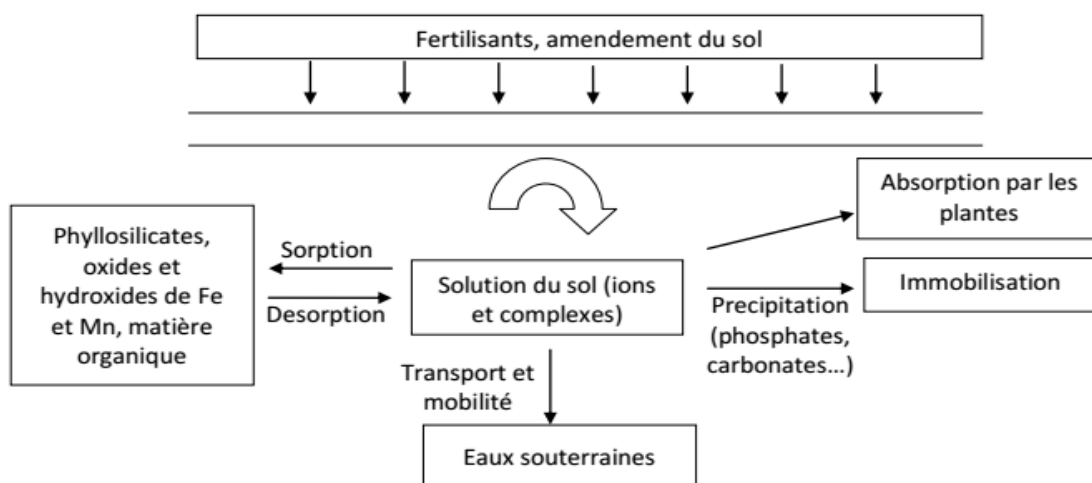
- ✓ une destruction de la matière organique ainsi que celle du calcaire.
- ✓ une dispersion des colloïdes par l'adjonction d'un agent de floculant (l'hexamétaphosphate).

### 3. Justifications de choix

Le choix des ETMs retenus dans notre étude était guidé suite à une enquête de terrain préliminaire menée auprès des agriculteurs de la région, où ils ont confirmés que l'application des engrais phosphatés (TSP et MAP) a été largement utilisée ces dernières décennies.

En effet, l'application des engrais phosphatés peut perturber le cycle des éléments traces et par suite modifier leur spéciation du fait qu'ils contiennent des quantités significatives des métaux dépendant de l'origine de la roche phosphate et du processus utilisé [Perez-Lopez et al., 2007 ; Kirkham 2006]. Selon Adler [2001], la concentration des éléments traces dans les engrais phosphatés peut varier entre 50-600 mg/kg; 0,5-40 mg/kg; 9-100 mg/kg; 10-60 mg/kg; 5-70 mg/kg pour Zn, Pb, Cd, Cr, Cu et Ni respectivement. Par ailleurs, c'est le Cd, le Pb et le Zn qui ont pris le plus grand intérêt en terme de leur accumulation dans les cultures provenant des fertilisants et de l'amendement du sol [McLaughlin et al., 1999].

Une fois déposés sur le sol, les éléments traces ou contaminants peuvent s'accumuler dans le sol par les mécanismes de sorption diminuant ainsi leur mobilité ou passer dans la solution du sol constituant un risque pour les eaux souterraines et la flore. Ils peuvent aussi être immobilisés par précipitation en sels (Fig.07).



**Figure 07.** Le sort des ETM déposés sur le sol suite à l'amendement du sol par les fertilisants phosphatés et le phosphogypse [Morvedt, 2005].

### **3.1. Méthodes de dosage des ETM étudié dans le sol**

#### **3.1.1. Préparation des échantillons du sol**

Les préparations effectuées avant le dosage des métaux ont été réalisées au Laboratoire de Biologie et Environnement (L.B.E, Université Constantine 1).

Pendant toutes les étapes de préparation des échantillons, les consignes pour éviter une éventuelle contamination ont été respectées. Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique reconnue (Merck, Suprapur ou ProAnalysis).

La verrerie et les équipements en contact avec les échantillons, ont été préalablement nettoyés avec des solutions d'acide nitrique à 10% puis rincés à l'eau pure.

Les échantillons de sol ont été séchés à l'air libre. Une fois secs, les échantillons ont été désagrégés avec un mortier en porcelaine puis tamisés à 2 mm.

#### **3.1.2. Préparation des extraits de sol**

La méthode retenue est une digestion humide à l'eau régale (aqua regia), mélange d' $\text{HNO}_3$  et d' $\text{HCl}$ , dans les proportions 1:3 (1V/3V). Cette méthode permet aussi la détermination de la quantité totale de toute une série d'éléments majeurs et traces.

Le procédé d'extraction décrit par [Hoening et al. \[1979\]](#), consiste à ajouter ,1g de sol, de l'eau régale, constituée de 3ml d' $\text{HCl}$  concentré et 1ml de  $\text{HNO}_3$  concentré, dans un erlenmeyer rodé de 250ml, fixé sous réfrigérant et chauffé jusqu'à ébullition durant 2heurs. Après refroidissement et rinçage du réfrigérant par quelques ml d'eau déminéralisée. Le contenu de l'erlenmeyer est filtré sur papier filtre sans cendre, lavé aux acides à vitesse moyenne de filtration, dans un ballon jaugé de 50 à 100ml selon le besoin.

Le dosage est effectué par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

#### 4. Analyse statistique

Les résultats obtenus ont fait l'objet des traitements suivants :

- 1- l'analyse de la variance à 1 facteur (ANOVA) permet de comparer des moyennes sur plusieurs échantillons. Elle est suivie par un test post hoc de Newman-Keuls mettant en évidence les différences dans les comparaisons et spécifiant le ou les groupes responsables d'une ou plusieurs différences. Cette analyse de la variance vise à mettre en évidence l'effet des variables étudiées lorsque celles-ci sont significatives aux seuils de 0.1%, 1% et 5%.
- 2- L'analyse statistique utilisée vise à étudier les relations existantes entre les propriétés physico-chimiques des sols et les teneurs en éléments traces métalliques. Pour cela, nous avons fait appel à des corrélations linéaires simples basées sur le calcul du coefficient de Pearson. Cette méthode statistique permet d'étudier l'intensité de la liaison qui peut exister entre deux variables. Elle est représentée par une matrice de corrélation globale. En effet, seules les corrélations significatives ont été retenues.
- 3- Les analyses descriptives ont été réalisées afin d'obtenir les moyennes, les écart-types, les maxima et les minima des différents paramètres étudiés dans l'ensemble des échantillons analysés. Les résultats des paramètres sont illustrés sous forme d'histogrammes.

Tous les traitements statistiques ont été effectués à l'aide du logiciel STATISTICA (version 8.0).

*Références*

*Bibliographiques*

## **A**

1. Adler (2001)- Boues d'épuration et métaux lourds. Hexagone Environnement, 36, 27-29.
2. AFNOR, (1994)- Qualité des sols-Recueil des normes Françaises ,3<sup>ème</sup> (ED).Paris ,534p.
3. ANR H. (2015)-Agence National des Ressources Hydraulique
4. ANRH. (2017)-Agence National des Ressources Hydraulique
5. Aubert, G. (1978) - Méthode d'analyse des sols. Centre national de documentation pédologique. Marseille, 191p.

## **D**

6. Delaunois, A. (1976)-Travaux pratiques de pédologie générale .pp2-86.
7. Duchauffour, P. (1979) - Pédologie: I. Pédogénèse et classification. Paris :Masson. 477pp.

## **H**

8. Hoening,M ,Dupire S, Wollast R.(1979)- L'atomisation électrothermique en spectroscopie d'absorption atomique et son application dans les études de l'environnement. ED Technique et Documentation. Paris.

## **K**

9. Kirkham,M.B.(2006)-Cadmium in plants on polluted soils: Effect of soil factors,hyperaccumulation, and amendments. Geoderma, 137, 19-32.

## **M**

10. McLaughlin, M. J., Parker, D. R., &Clarke, J. M. (1999) -Metals and micronutrients: Food safety issues. Fiels Crops Res, 60, 143-163.
11. Miquel, G. (2001) - Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Sénat - office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 352p.
12. Morvedt, J. J. (2005) - Heavy metals in fertilizers: their effects on soil and plant health. The International Fertilizer Society, Proceedings, no 575, York, UK.

## **O**

13. OFEP. (2003)-Rapport d'office fédérale de l'environnement des forets et de paysage DERN, 18p.

***P***

- 14.** Perez-Lopez R., Alvarez-Valero, & J.M., N. (2007)- Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizerindustry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsumwastes. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 745-750.

***W***

- 15.** Walkley, A., Black, A. (1974) - A critical examination of rapid methods for determining organic carbon in soils. *Soil.Sci*, 62: 251-254.



*Chapitre III*

*Résultats*

*Et*

*Discussions*

## 1. Distribution spatiale des paramètres physico-chimiques et des éléments traces métalliques

Les différents résultats obtenus à partir des analyses physico-chimiques des sols sont représentés par leurs éléments statistiques dans le tableau (04).

**Tableau 4.** Résultats des propriétés physicochimiques des sols étudiés.

<i>Paramètres</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Ecart-type</i>
pH	7.62	8.23	<b>07.88</b>	0.51
CE ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	70.3	91.7	<b>85.13</b>	4.22
MO (%)	12.07	21.56	<b>16.95</b>	1.63
CaCO <sub>3</sub> (%)	25	53	<b>17.72</b>	4.03
Argile (%)	49	65	<b>57</b>	0.50
Limon (%)	24	30	<b>27.3</b>	0.28
Sable (%)	07	27	<b>15.33</b>	1.04

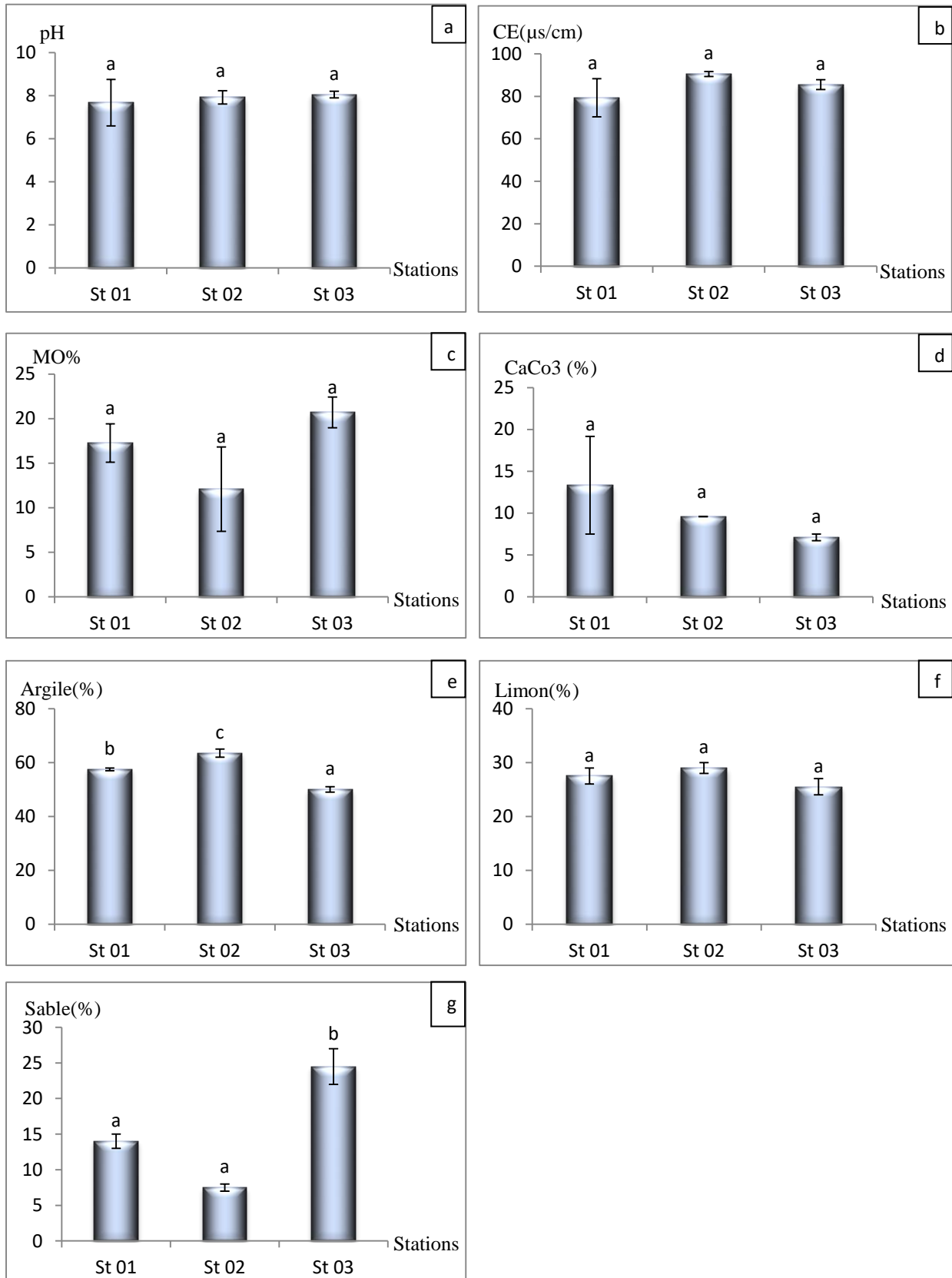
**MO** : matière organique ; **CE** : conductivité électrique ; **CaCO<sub>3</sub>** : Calcaire totale ; **pH** : potentiel hydrique

### 1.1. Le pH

Le pH des sols présente des valeurs qui varient entre un minimum de 7.62 et un maximum de 8.23 avec une moyenne de 7.88 et un écart-type 0.51. En moyenne, un tel pH est considéré selon les normes du [MFC \[1974\]](#) comme légèrement alcalin.

D'après la figure (08<sub>a</sub>), les valeurs du sol ne présentent aucune hétérogénéité entre les stations. D'ailleurs, l'analyse de la variance ne fait ressortir aucun effet station.

Le pH est un élément de grande importance car il contrôle la mobilité des métaux lourds dans le sol. D'une façon générale, et selon l'échelle de classification du pH de la solution proposé par [Le Clech, \[2000\]\(Annexe II\)](#), les sols de notre zone ont des pH basiques pour les trois stations. Ceci est apparemment dû à la nature géologique calcaire des sols du bassin versant de l'oued Mencha.



**Figure 08.** Variations spatiales des paramètres physicochimiques des sols étudiés.

## 1.2. La conductivité électrique(CE)

Selon le tableau (04), la valeur moyenne de la conductivité électrique diffère légèrement d'une station à l'autre. Un minimum 70.3 $\mu$ S et un maximum 91.7 $\mu$ S. En moyenne, elle est de 85.13 avec un écart-type de 4.22. Ces valeurs ne présentent aucune évolution spatiale significative d'une station à l'autre (fig. 08<sub>b</sub>). Ceci est confirmé par l'analyse de la variance qui ne fait apparaître aucun effet station significatif.

D'après l'échelle de la salinité des sols proposée par Gros [1979] (Annexe II), nous constatons que les valeurs de la conductivité électrique dans les sols de trois stations sont comprises dans l'intervalle de 60 $\mu$ S.cm<sup>-1</sup> et 100 $\mu$ S.cm<sup>-1</sup>, donc la conductivité électrique de nos sols est attribuée à la classe des sols légèrement salés.

## 1.3. La matière organique (MO%)

Les teneurs moyennes de la matière organique sont plus ou moins variables d'une station à une autre. Un minimum 12.07 et un maximum 21.56 avec une moyenne 16.95 et un écart-type 1.63. Par ailleurs, l'analyse de la variance ANOVA n'a révélée aucune différence spatiale significative.

Par rapport à l'échelle proposée par Baize, [2000], les valeurs moyennes de la matière organique obtenues dans les trois stations montrent que nos sols sont considérés comme très riches en matière organique.

En effet, la matière organique joue un rôle important dans la mobilité des métaux lourds dans le sol [Baize, 2000]. Il y a une grande liaison entre le taux de matière organique et la teneur totale d'éléments traces métallique qu'un sol peut contenir, puisque ces ETM sont adsorbés par la matière organique ce qui réduit leur mobilité vers les plantes et la nappe phréatique.

Ben Achiba et al. [2009], ont également montré que la richesse d'un sol en matière organique favorise la fixation des métaux lourds par la formation des complexes organométalliques insolubles.

## 1.4. Le calcaire total

Les valeurs moyennes du calcaire total mesuré dans les sols de la région d'étude sont portées dans le tableau(04).

Les taux du calcaire total des sols de la zone d'étude varient d'un minimum de 25 % à un maximum de 53 % avec une moyenne de 17.72 % et un écart-type de 4.03.

Par ailleurs, l'examen de la figure (08<sub>c</sub>) fait ressortir une faible variation des taux de calcaire total suivant les stations. Elle est confirmée par l'analyse de la variance qui ne fait apparaître aucun effet station. Ceci peut s'expliquer par la similarité de la nature géologique de la zone d'étude.

Selon Baize [1988], les sols de la zone d'étude sont attribués à la classe des sols fortement calcaires. En effet, ces valeurs trouvent une explication dans la nature texturale du sol et le climat pluvieux qui caractérise notre zone d'étude.

### 1.5. L'analyse granulométrique

L'analyse granulométrique déterminée pour les sols des trois stations montre une grande variabilité. Pour la fraction fine, les taux d'argile varient entre un minimum de 49% et un maximum de 65% avec une moyenne de 57% et un écart-type de 0.5.

Les argiles présentent une importante variation suivant les stations. En effet l'examen de la figure (08<sub>e</sub>) fait apparaître que la distribution de cette fraction varie d'une station à une autre. Ceci est confirmé par l'analyse de la variance qui révèle pour cette fraction un effet station très significative ( $F=39.21$  ;  $p<0.01^{**}$ ) (annexe IV).

Pour les limons (fins et grossiers), nous avons enregistré un minimum de 24%, un maximum de 30%, et une moyenne de 27.33% avec un écart-type de 1.97.

La représentation graphique (fig.08<sub>f</sub>) fait apparaître que les taux moyens de cette fraction varient faiblement d'une station à une autre. Ceci confirmé par l'analyse de la variance qui révèle pour cette fraction un effet station non significatif.

Pour les sables (fins et grossiers), leurs taux varient entre un minimum de 7% et un maximum 27% avec une moyenne 15.33% et un écart-type de 7.18. Cependant, la représentation graphique (fig. 08<sub>f</sub>) fait apparaître que les taux moyens de cette fraction varient significativement d'une station à l'autre. Ceci est confirmé par l'analyse de la variance qui manifeste pour cette fraction un effet station significative ( $F= 29.43$  ;  $p<0.05^*$ ) (annexe IV).

D'une manière générale, il apparaît que les Argile et les Limon constituent les fractions granulométriques les plus importantes avec des taux de 57% et 27.33% respectivement contre 15.33% seulement pour le sable.

La projection des fractions granulométriques sur le triangle textural proposé par le Ministère de l'Agriculture des Etats-Unis (USDA) [Bonneau et Souchier, 1979] (Annexe III), montre que la totalité des sols étudiés a une texture Argilo-limoneuse (tab. 05).

**Tableau 05.** Répartition granulométrique des particules (%).

Stations	Argile (%)	Limon (%)	Sable (%)	Classes texturales
<b>Station 01</b>	57.5 ± 0.5	27.5 ± 1.5	14.0 ± 1.0	<i>AL</i>
<b>Station 02</b>	63.5 ± 1.5	29.0 ± 1.0	7.5 ± 0.5	<i>AL</i>
<b>Station 03</b>	50.0 ± 1.0	25.5 ± 1.5	24.5 ± 2.5	<i>AL</i>

AL : classe texturale argilo-limoneuse

En effet, les taux plus élevés d’argile et des limons peuvent s’expliquer par la présence de la matière organique, qui favorise la sédimentation des particules fines au moment des inondations [Braskerud, 2001]. D’autre part, Il est connu que les composés organiques s’associent facilement avec les particules fines des sols et en particulier avec les argiles [Mustin, 1987].

## 2. Teneur métalliques des sols en Pb, Zn et Cd

Les résultats des teneurs totales en cadmium, en plomb et en zinc sont récapitulés par leur élément statistique dans le tableau(06).

**Tableau 06.** Teneurs métalliques moyennes en cadmium, plomb et en zinc des sols.

	Cd	Zn	Pb
Minimum	2.69	127.2	55
Maximum	03.1	148.6	72.6
Moyenne	2.83	134.15	63.08
Ecart-type	0.13	08.48	6.05
<b>IL</b>	<i>2ppm</i>	<i>300 ppm</i>	<i>100ppm</i>

IL : Intervalle limite des ETM selon (AFNOR, 1998 in Baize., 2000).

### 2.1. Le Cadmium

D’après les résultats du tableau (06), les teneurs des sols en cadmium varient entre un minimum de 2.69 µg.g<sup>-1</sup> et un maximum de 3.1 µg.g<sup>-1</sup> avec une moyenne de 2.83 µg.g<sup>-1</sup> et un écart-type de 0.13. Par ailleurs, l’examen de la figure (9a) montre que ces teneurs présentent une faible variation spatiale. En effet, cette constatation était vérifiée par l’analyse de la variance qui ne fait ressortir aucun effet station significatif.

Cependant, il s’est avéré que les échantillons de la station (St02) présentent en moyenne les teneurs les plus élevées en cadmium, 3.1 µg.g<sup>-1</sup>(annexe I).Ces dernières restent toujours en-dessus de l’intervalle des limites préconisées par la norme AFNOR [1998].

Ainsi, les résultats du tableau (07), illustrant les corrélations entre les teneurs en cadmium et les paramètres physico-chimiques du sol, montrent l’existence d’une liaison positive et significative entre le métal et la matière organique (r=0.83 ; p<0.05\*).

La corrélation significative et positive entre la matière organique et le cadmium s'explique par le rôle majeur que selon [Baize, \[2000a\]](#) la matière organique joue dans la rétention des éléments traces métalliques particulièrement le cadmium.

C'est l'une des raisons évoquées par [Fergusson et al.,\[1980\]](#) et [Baize, \[1997\]](#), pour expliquer la faible mobilité du métal dans le sol. D'ailleurs, des corrélations entre le taux de matière organique et son effet sur l'adsorption du cadmium ont été également établies par [Zimdahl et Hasset, \[1977\]](#) et [Gerritseet al.\[1982\]](#). Ceux-ci ont montré que les concentrations en cadmium trouvées dans les sols étaient étroitement corrélées aux teneurs en matière organique.

## 2.2. Le zinc

D'après les résultats du tableau (06), les teneurs totales en zinc varient entre un minimum de  $127.2 \mu\text{g.g}^{-1}$  et un maximum  $148.6 \mu\text{g.g}^{-1}$ . La moyenne enregistrée est de  $134.15 \mu\text{g.g}^{-1}$  avec un écart-type de 8.48. Les teneurs totales en zinc détectées dans la totalité des échantillons des sols sont en dessous de l'intervalle des limites préconisées par la norme [AFNOR \[1998\]](#) (tab. 00).

L'examen de la figure (09<sub>b</sub>) a mis en évidence une évolution spatiale importante des teneurs totales en zinc. En générale, C'est la station (St02) qui renferme la teneur totale en zinc la plus élevée  $145.9 \mu\text{g.g}^{-1}$ , tandis que la station (St03) renferme la teneur totale la plus faible  $127.8 \mu\text{g.g}^{-1}$  (annexe I). En effet, cette variation paraît très importante, puisque l'analyse de la variance révèle un effet station très significative ( $F= 36.40$  ;  $p < 0.01^{**}$ ) (annexe IV).

Selon les coefficients de corrélation de Pearson présentés dans le tableau (07), une corrélation positive et significative existe entre le zinc et l'argile ( $r=0.84$  ;  $p < 0,05^*$ ).

D'après [Duchaufour \[2001\]](#), dans les sols le zinc accompagne l'argile dans sa migration et s'accumule dans les horizons enrichis en argile.

De tels résultats sont similaires à ceux trouvés par [Alloway \[2013\]](#), qui rapporte que les sols ayant des teneurs élevées en argiles adsorbent fortement le zinc, en particulier pour des pH élevés.

**Tableau 07.** Matrice de corrélation du cadmium, Zinc et le plomb avec les paramètres du sol

	pH	CE	CT	MO	Argile	Limon	Sable	Cd	Zn	Pb
pH	<b>1.00</b>	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	<b>0.84*</b>
CE	-	<b>1.00</b>	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
CT	-	-	<b>1.00</b>	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
MO	-	-	-	<b>1.00</b>	ns	ns	ns	<b>0.83 *</b>	ns	ns
Argile	-	-	-	-	<b>1.00</b>	ns	ns	ns	<b>0.84*</b>	ns
Limon	-	-	-	-	-	<b>1.00</b>	ns	ns	ns	ns
Sable	-	-	-	-	-	-	<b>1.00</b>	ns	ns	ns
Cd	-	-	-	-	-	-	-	<b>1.00</b>	ns	ns
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1.00</b>	ns
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1.00</b>

ns= non significative ; \* : Significative <0.05 ;\*\* Très significative <0.01.

### 2.3. Le plomb

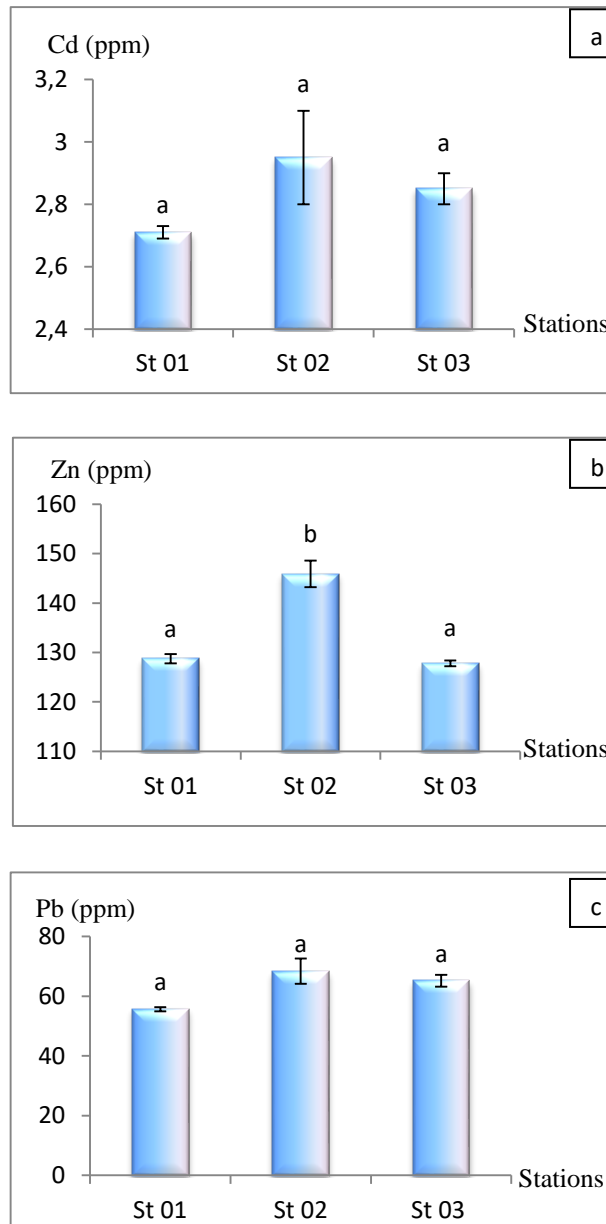
D’après les résultats du tableau (06), les teneurs totales en plomb des sols analysés varient entre un minimum de 55 µg.g<sup>-1</sup> et un maximum 72.6 µg.g<sup>-1</sup>, avec un moyenne de 63.05 µg.g<sup>-1</sup> et un écart-type 6.08.

L’examen de la figure (09c), nous a permet de dire que l’évolution spatiales des teneurs moyennes en plomb pour les trois stations est faible. Elles passent de 55.65µg.g<sup>-1</sup> ± 0.65 au niveau de la station (St1) à 65.2µg.g<sup>-1</sup> ± 4.2 au niveau de la station (St 02) (annexe I), et que l’analyse statistique ne fait ressortir aucun effet station significatif. Cependant, ces teneurs restent toujours en -dessous de la valeur recommandées par la norme [AFNOR \[1998\]](#).

Par ailleurs, l’examen du tableau (07), a mis en relief l’existence d’une liaison positive et significative entre le plomb et le potentiel hydrogène (r=0.84 ; p<0,05\*).

En effet, le pH est l’un des facteurs qui contrôlent le plus la rétention des cations métalliques [[Kabata-Pendias, 2001](#)]. L’augmentation du pH entraîne une diminution de la solubilité du plomb, ce qui se traduit par une augmentation de sa concentration dans les sols, ce qui explique cette bonne liaison entre ces deux paramètres.





**Figure 09.** Variations spatiales des teneurs totales moyennes en ETMs étudiés.

Selon Wild [1993], lorsque le pH est proche de la neutralité ou alcalin, le plomb se précipite en  $Pb(OH)_2$ ,  $PbCO_3$  ou en plomb sulfate. Ceci entraînerait donc son accumulation dans le sol.

### 3. Evaluation de la contamination métallique par l'indice de charge de pollution (PLI)

L'évaluation du degré de contamination a été aussi réalisée en utilisant l'indice de charge de pollution (PLI). Ce dernier a été largement utilisé pour évaluer le niveau de contamination et de pollution dans les sédiments et les sols. Une valeur PLI supérieur à 1 indique la détérioration progressive de la qualité de l'écosystème [Tomlinson et al., 1980]. L'équation utilisée pour calculer PLI a été développée par Tomlinson et al., [1980].

$$FC = C_{\text{metal}} / C_{\text{background}}$$

$$PLI = \sqrt[n]{FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \times \dots \times FC_n}$$

où FC est le facteur de contamination, n le nombre d'éléments analysés,  $C_{\text{metal}}$  la concentration de l'élément dans l'échantillon de sol et  $C_{\text{background}}$  est la valeur de fond géochimique de l'élément établie par [KausKopf et bird \[1995\]](#).

Ainsi, [Kauskopf et bird, \[1995\]](#) ont définie une échelle avec cinq classes d'indice de charge de pollution.  $PLI < 1$  : pollution nulle,  $1 < PLI < 2$  : pollution modérée,  $2 < PLI < 3$  : pollution forte,  $3 < PLI$  : pollution très forte. Des valeurs plus faibles de PLI ( $< 1$ ) impliquent pas d'effet anthropique appréciable. Toutefois, la valeur de  $PLI > 1$  suggère une pollution anthropique [\[Tomlinson et al.,1980\]](#).

Les résultats de l'indice de charge de pollution sont donnés dans le tableau(08).D'après la classification de [Kauskopf et bird, 1995](#), nos résultats montrent que les sols étudiés sont très fortement pollués par le plomb, le zinc et le cadmium ce qui indique l'intervention d'une pollution anthropique attribuée dans sa majeure partie à l'épandage des engrais chimiques.

**Tableau 08.** Les valeurs de l'indice de charge de pollution.

	Station 01	station 02	station 03
PLI	4.73	5.44	5.04

*Références*

*Bibliographiques*

**A**

1. AFNOR. (1998) - Qualité du sol, description du sol .NF.31-003.
2. Alloway, B.J. (2013) - Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in soils and their Bioavailability. *Environ.Pollut*, 22:11-50.

**B**

3. Baize, D. (1997) - Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris: INRA, 401p.
4. Baize, D. (1988)- Guides des analyses courantes en pédologie ; INRA, France imprimé par Jouve, Paris, 172p.
5. Baize, D. (2000)-Guide des analyses en pédologie choix-expression- présentation – interprétation .Ed. INRA France.247-255p.
6. Baize, D. (2000a) - Guide des analyses en pédologie-2ème Ed. Paris : INRA, 257p.
7. Ben Achaïba W., Gabteni N., Lakhdar A., Du Laing G., Verloo M., Jedidi N., Gallali T., (2009)- Effects of 5-years application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil . *Agriculture, Ecosystems and Environment* , Elsevier, Oxford, vol : 130, p156-163.
8. Bonneau, M., Souchier B. (1979) - Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol. Masson, 459p.
9. Braskerud, B.C. (2001) - The influence of vegetation on sedimentation and resuspension of soil particles in small constructed wetlands. *J.Environ. Qual*, 30: 1447-1457.

**D**

10. Duchaufour, P. (2001) - Introduction à la science du sol: Sol, végétation, environnement. Paris : DUNOD, 331p.
11. DIAEA. DRHA. SEEN. (2008)- Direction de l'irrigation et de l'aménagement de l'espace Agricole, Service des Expérimentations, des Essais et de la Normalisation –Rabat.

**F**

12. Fergusson, J.E., Hayes, R. W., Yong, T. S., Thiew, S. H. (1980) - heavy metal pollution by traffic in Christchurch, New Zealand: lead and cadmium content of dust, soil and plants samples. *New. Zeal. J. Sci*, 23: 293-310.

## G

13. Gerritse, R. G., Vriesema, R., Dalenberg, J. W., De Roos, H. P. (1982) - Effects of sewage sludge on trace element mobility in soils. *J. Environ. Qual*, 11: 359-364.
14. Grose A. (1979) - Engrais guide pratique de la fertilisation. 7<sup>ème</sup> Ed. Maison rustique, 533p.

## K

15. Kabata-Pendias, A. (2001) - Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., pp 413.
16. Krauskopf K.B. Bird., D.K. (1995)- Surface chemistry : the solution –mineral interface. In : Introduction to geochemistry (EDD M .G.-H.I. Editions) Mc Graw-Hill International Editions edn, Earth Sciences and Geology Series, Ch .6, 135-163p.

## L

17. Le Clech B. (2000)- Agronomie « des bases aux nouvelles orientations ». Edition Synthèses Agricole, Bordeaux : 260.

## M

18. Mustin, M. (1987) - Le compost, gestion de la matière organique. Paris: François Dubosc, 954 p.

## T

19. Tamrabet, L. (2011)-Contribution à l'étude de la valorisation des eaux usées en maraichage. Thèse Doctorat. Sciences Hydrauliques. Institut Génie Civil Hydr. Archi. Univ. Hadj Lahkdar. Batna. 147p.

## W

20. Wild, A. (1993) - Soils and the environment: an introduction Cambridge University Press, 287 p.

## Z

21. Zimdahl, R.L., Hasset, J.J. (1977) -Lead in soil. In Lead in the environment. W.R. Boggess and B.G. Wixson Eds, 93-98.

# *Conclusion*

La présente investigation a été réalisée dans le bassin versant de l'oued Mencha, zone à vocation agricole par excellence, dans un objectif d'évaluer la contamination métallique des sols de cette zone liée à l'usage des engrais chimiques.

Ces dernières années, la région était soumise à une utilisation intensive d'engrais chimique et fertilisants, dans le but d'améliorer la production et augmenté le rendement. Pour évaluer le danger qui réside derrière ces pratiques agricoles, des analyses physico-chimiques ont été effectuées sur des échantillons du sol prélevés dans trois stations localisées dans le périmètre d'étude.

Les analyses physico-chimiques des sols étudiés montrent que :

- ✓ le pH est légèrement alcalin et rejoint les sols légèrement salés ;
- ✓ les sols renferment des teneurs très élevées en matière organique ;
- ✓ les sols sont fortement calcaires.
- ✓ Les sols sont caractérisés par la dominance de la fraction fine (argile) avec une texture argilo-limoneuse.

D'après les résultats du dosage des métaux lourds (Pb, Cd, Zn), les moyennes des teneurs métalliques sont dans l'ordre de 63.08 ppm, 2.83 ppm et 134.15 ppm pour le plomb, le cadmium et le zinc respectivement. Ces teneurs restent inférieures à la valeur limite établie par AFNOR pour le plomb et le zinc (1998), mais au-dessus de cette dernière pour le cadmium.

Par ailleurs, l'étude des corrélations entre les paramètres physico-chimiques et teneurs en métaux lourds étudiés, montre l'existence d'une bonne corrélation entre : le cadmium et la matière organique, le plomb et le pH et le zinc et la fraction argileuse.

L'indice d'évaluation de la contamination métallique PLI suggère que les taux élevés en métaux lourds sont essentiellement d'origine anthropique. En effet, la source principale de ces métaux lourds reste toujours les pratiques agricoles basées sur l'épandage des engrais chimiques à grande échelle et en grandes quantités dans le bassin versant de l'oued Mencha.

Une grande disponibilité de ces polluants en général et du cadmium en particulier dans la solution du sol présenterait un réel risque sanitaire. Le cadmium est en effet responsable de nombreuses atteintes néfastes chez l'homme (troubles de cerveau, de reproduction et de métabolisme...).

## **Perspectives**

Ce travail a mis en évidence l'impact de l'utilisation des engrais chimiques et leur amendement sur le sol. Il suggère que cette pratique est la source de pollution des sols de la zone d'étude par les métaux lourds. Ainsi, nous suggérons que l'amendement de ces produits chimiques doit être réalisé avec précaution et en quantités étudiées.

Il aurait particulièrement intéressant de faire une 'évaluation de cette contamination à des distances plus grandes, ce qui nous permet de mettre en évidence la propagation de la contamination.

Il aurait particulièrement aussi intéressant de faire un suivi de la mobilité des éléments traces métalliques dans le profil du sol à long terme (durant un temps plus long) et à une plus grande profondeur pour pouvoir mieux évaluer leur transfert dans les eaux souterraines.



# *Glossaire*

**Texture :** la texture d'un sol est la répartition granulométrique de ses constituants. C'est la proportion entre les petites particules, les argiles, les particules de taille moyenne, les limons, et particules de grande taille, les sables (dont le diamètre reste tout de même inférieur à 2 mm).

**Structure :** la structure d'un sol fait référence à la façon dont les particules de sable, de limon et d'argile sont disposées les unes par rapport aux autres.

**Porosité :** la porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide, ces vides sont remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat.

**Solum :** le profil de sol est l'ensemble des horizons d'un sol donné ; chaque horizon étant une couche repérable et distincte de ce sol. On parle aussi de solum ou des horizons du sol.

**Pollution :** est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu.

**Lixiviation :** Opération qui consiste à faire passer lentement un solvant à travers un produit convenablement pulvérisé et déposé en couche épaisse, pour en extraire un ou plusieurs constituants solubles (parfums, alcaloïdes, etc.). Entraînement des sels solubles par l'eau qui circule dans le sol de haut en bas.

**Capacité au champ :** la capacité au champ représente la quantité maximale d'eau que peut contenir le sol grâce à ses micros porosités.

**Malléabilité :** est une propriété physique servant à décrire l'aptitude qu'ont certains matériaux, et notamment les métaux, à être laminés (écrasement entre des rouleaux), martelés, façonnés et transformés en feuilles minces sans se fragmenter ni se briser.

**Contamination :** est la pénétration dans un organisme vivant par des substances (appelées contaminants) qui altèrent les réactions biologiques ayant lieu dans cet organisme.

**Élément trace :** les éléments trace qualifient des éléments nutritifs essentiels pour la vie et la croissance d'un organisme, bien qu'ils ne soient nécessaires qu'en quantités minimes.

**Fond pédo-géochimique naturel :** La concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol résultant uniquement de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique.

**Spéciation** : est, en biologie, le processus évolutif par lequel de nouvelles espèces vivantes apparaissent. Une espèce, au sens du concept biologique d'espèce, est définie comme ayant une communauté d'ascendance au sein de laquelle tout individu est interfécond avec les autres et donnera une descendance fertile.

**Bioamplification** : désigne l'augmentation cumulative, à mesure qu'on progresse dans la chaîne alimentaire (chaîne trophique), des concentrations d'une substance persistante. Se dénomme également amplification biologique ou biomagnification. C'est le cas du plomb et surtout du mercure sous la forme méthylée.

**Ecosystème** : Un écosystème est un ensemble dynamique d'organismes vivants (plantes, animaux et micro-organismes) qui interagissent entre eux et avec le milieu (sol, climat, eau, lumière) dans lequel ils vivent.

**Toxicité** : la capacité ou la propriété d'une substance de causer des effets néfastes. Plus : Une dose toxique désigne la quantité déterminée d'une substance qui peut, dans des conditions particulières, produire des dommages à un organisme vivant particulier.

**Mobilité** : élément dans les sols désigné l'aptitude de celui-ci à passer d'une forme ou il est retenu avec une certaine énergie dans un autre ou il est de moins en moins énergiquement retenu, pour aboutir dans la solution du sol

# *Annexes*

# *Annexe I*

## Analyse des sols

### 1. Résultats des analyses physicochimiques des sols

#### 1. Le pH

**Tableau 01.** Valeur de pH dans les 3 stations

Stations	Station 1	Station 2	Station 3
pH	7.67	7.62	7.90
	7.67	8.23	8.20
<b>Moyenne-Ecart type</b>	7.67±1.08	7.92±0.30	8.05±0.15

#### 2. La conductivité électrique

**Tableau 02.** Valeur de la conductivité électrique dans les 3 stations

Stations	Station 1	Station 2	Station 3
CE	88.30	91.7	83.20
	70.30	89.40	87.90
<b>Moyenne- Ecart type</b>	79.30±9	90.55±1.15	85.55±2.35

#### 3. La matière organique

**Tableau 03.** Valeur de taux de la MO de sol obtenu dans les 3 stations

Stations	Station 1	Station 2	Station 3
MO%	17.25	12.07	20.70
	12.93	21.56	17.25
<b>Moyenne-Ecart type</b>	15.09±2.17	16.81±4.74	18.97±1.72

#### 4. Calcaire total

**Tableau 04.** Valeur de calcaire total dans les 3 stations

Stations	Station 1	Station 2	Station 3
CaCO <sub>3</sub> %	53	30	7
	25	30	23
<b>Moyenne- Ecart type</b>	13.33±5.83	9.58±0	7.1±0.4

#### 5. L'analyse granulométrique

**Tableau 05.** Teneur granulométrique des particules dans les 3 stations

Stations	Argile %	Limon %	Sable %
Station 1	57	26	15
	58	29	13
Station 2	62	30	8
	65	28	7
Station 3	51	27	22
	49	24	27
<b>Moyenne- Ecart type</b>	52.83±13.06	27.33±1.97	15.33±7.18

## 2. Résultats des Les ETM (Pb, Cd, Zn) dans les sols

Tableau 06. Concentration de plomb (Pb) dans les 3 stations

Stations	Station 1	Station 2	Station 3
Pb (ppm)	56.3	64.2	63.2
	55	72.6	67.2
Moyenne- Ecart type	55.65±0.65	68.4±4.2	65.2±2

Tableau 07. Concentration de cadmium (Cd) dans les 3 stations

Stations	Station 1	Station 2	Station 3
Cd (ppm)	2.73	2.8	2.9
	2.69	3.1	2.8
Moyenne- Ecart type	2.71±0.02	2.95±0.15	2.85±0.05

Tableau 08. Concentration de Zinc (Zn) dans les 3 stations

Stations	Station 1	Station 2	Station 3
Zn (ppm)	129.7	143.2	127.2
	127.8	148.6	128.4
Moyenne- Ecart type	128.75±0.95	145.9±2.7	127.8±0.6