

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Université Abdelhamid Ibn
Badis-Mostaganem
Faculté des Sciences de la
Nature et de la Vie



جامعة عبد الحميد بن باديس
مستغانم
كلية علوم الطبيعة و الحياة

DEPARTEMENT D'AGRONOMIE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par

FEDDA AICHA

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER EN AGRONOMIE

Spécialité : GESTION DURABLE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

**Evaluation de la biodisponibilité des contaminants
dans les sols**

Soutenue publiquement le 14 /06 /2016

DEVANT LE JURY

Président Mr. BEKADA A. Prof. Centre Universitaire de Tissemsilt

Encadreur Mr. NEMMICHE S. MCA Université de Mostaganem

Examineur Mr. BENKHELIFA M. Prof. Université de Mostaganem

Thème réalisé au Laboratoire régionale de l'I.N.S.I.D EL Matmar-Rélizane

Remerciements

Toute notre parfaite gratitude et remerciement à ALLAH le plus puissant qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour élaborer ce travail.

J'adresse mes sincères gratitudes et mes plus profonds remerciements à Mr Nemmiche Said, mon enseignant et encadreur dans ce projet de fin d'étude, de m'avoir aidé, orienté, conseillé et soutenu pendant toute la durée de ce travail.

Je remercie Mr Kradia, le directeur de l'institut national des sols de l'irrigation et de drainage (INSID), et Mr Karim de m'avoir aidé à réaliser une grande partie d'analyses du sol.

Je remercie également monsieur le Professeur Benkhelifa, université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie aussi, Mr Aziz, Mr kheir-eddine ainsi que les ingénieurs de la station de l'INRA – Hmadna.

Je remercie aussi tous mes professeurs du cycle primaire jusqu'à l'université, surtout les enseignants du département de l'Agronomie de l'université de Mostaganem qui ont participé à ma formation.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel de laboratoire INSID qui m'a apporté l'aide et l'assistance nécessaire dans l'accomplissement de ce travail, spécialement Mohamed El Amine.

Merci à vous tous pour votre soutien, votre aide et votre compréhension.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail aux deux bougies qui
ont éclairé ma vie.*

*À la plus tendre et la plus caressante mère dans le
monde, à maman.*

*À celui qui m'a toujours encouragé et qui m'a
appris le sens de la vie, à papa Missoume*

Je dédie ainsi ce travail à :

Mes chers frères Mostapha.

Mes chères sœurs Anfale et Kaoutar.

À toute ma famille.

À tous les habitants de la cité Chamouma.

*À tous mes amis (es) Nour el Houda , Aïcha, Amel,
Hania, Kanza, Lamia, Djehad, Fatima , zoubida ,*

Islem ,sid Ahmed ,Nour el Din, et Diaa.

Sommaire.....	1
Liste des abréviations.....	4
Liste des figures.....	5
Liste des tableaux.....	7
Introduction.....	8

Partie I synthèse bibliographique

Chapitre I : le sol

I. Le sol et ses constituants.....	9
I.1. Qu'est qu'un sol.....	9
I.2. Structure du sol.....	9
I.3. Les différents types du sol.....	10
I.3.1. Le sol brun.....	10
I.3.2. Le sol brun lessivé.....	11
I.3.3. Sols bruns acides.....	11
I.3.4. Sols à Gley.....	12
I.4. Caractéristiques physico – chimiques des sols.....	12
I.4.1. Texture.....	12
I.4.2. L'acidité des sols.....	13
I.5. La composition du sol.....	14
I.5.1- Composition physique du sol.....	14
I.5.1.1. Les constituants minéraux.....	14
I.5.1.1.1. Les minéraux primaires.....	14
I.5.1.1.2. Les minéraux secondaires.....	14
a- Les argiles.....	14
b- Les oxydes et hydroxydes.....	15
c- Les carbonates, phosphates, sulfates, sulfures et les chlorures.....	15
I.5.1.2. La matière organique.....	15
I.5.1.3. L'eau dans le sol.....	16

Chapitre II : les polluants

1. Définitions d'un sol pollué ou contaminé.....	17
1. Pollution des sols.....	17
1. Définitions.....	17
1.2. Formes de pollution.....	17
2. Micropolluants des sols.....	18
2.1. Micropolluants organiques.....	18
2.1.1. Polychlorobiphényles (PCB).....	18
2.1.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	18
2.1.3. Les composés organiques volatils (COV).....	18
2.1.4. Phénols et dérivés.....	18
2.1.5. Pesticides.....	19
2.1.6. Devenir des micropolluants organiques dans le sol.....	20
2.1.7. Rétention des composés organiques xénobiotiques.....	20
2.1.7.1. Adsorption.....	20
2.1.7.2. Volatilisation.....	21
2.1.7.3. Dégradation.....	21
2.1.7.3.1. Dégradation abiotique.....	21
2.1.7.3.1.1. Hydrolyse.....	21
2.1.7.3.1.2. Les réactions de réduction et d'oxydation.....	21
2.1.7.3.1.3. Les réactions de dégradation photochimique.....	22
2.1.7.3.2. Dégradation biologique.....	22
2.2. Micropolluants inorganiques.....	22
2.2.1. Les métaux lourds.....	23
2.2.1.1. Origine des métaux lourds.....	24
2.2.1.1.1. Origine naturelle.....	24
2.2.1.1.2. Origine anthropique.....	24
2.2.2. Distribution des ETM dans les constituants des sols.....	24
2.2.2.1. Phyllosilicates.....	24
2.2.2.2. Oxyhydroxydes de fer et manganèse.....	25
2.2.2.3. Les carbonates et les phosphates.....	25
2.2.2.4. Les matières organiques.....	25
2.2.3. Mobilité et biodisponibilité des métaux lourds.....	25
2.2.3.1. La teneur en argile.....	26
2.2.3.2. Le pH.....	26
2.2.3.3. Le potentiel redox (Eh).....	27
2.2.3.4. L'activité biologique.....	27
2.2.4. Les métaux lourds: nature, toxicité et caractéristiques générales.....	28

2.2.4.1. Le plomb.....	28
2.2.4.1.1. Origine.....	28
2.2.4.1.2. Le plomb dans le sol.....	28
2.2.4.1.3. Comportement du plomb dans le sol: spéciation et mobilité.....	29
2.2.4.1.4. Biodisponibilité du plomb.....	30
2.2.4.1.5. Toxicité.....	30
2.2.4.2. Zinc.....	30
2.2.4.2.1. Origine.....	30
2.2.4.2.2. Le zinc dans le sol.....	30
2.2.4.2.3. Comportement du zinc dans le sol: spéciation et mobilité.....	31
2.2.4.2.4. Biodisponibilité.....	31
2.2.4.2.5. Toxicité.....	31
2.2.4.3. Le cadmium.....	32
2.2.4.3.1. Origine.....	32
2.2.4.3.2. Le cadmium dans le sol.....	32
2.2.4.3.3. Comportement du cadmium dans le sol: spéciation et mobilité.....	32
2.2.4.3.4. Biodisponibilité du cadmium.....	33
2.2.4.3.5. Toxicité du Cd.....	33
2.2.4.4. Le chrome.....	34
2.2.4.4.1. Origine.....	34
2.2.4.4.2. Le chrome dans le sol.....	34
2.2.4.4.3. Comportement du chrome dans le sol : spéciation et mobilité.....	34
2.2.4.4.4. Bio et phytodisponibilité.....	35
2.2.4.4.5. Toxicité.....	35
2.2.4.5. Le cuivre.....	35
2.2.4.5.1. Origine.....	35
2.2.4.5.2. Comportement du cuivre dans le sol : spéciation et mobilité.....	35
2.2.4.5.3. Le cuivre dans le sol.....	36
2.2.4.5.4. Bio- et phytodisponibilité.....	36
2.2.4.5.5. Toxicité – phytotoxicité.....	36
2.2.4.6. Le nickel (Ni).....	37
2.2.4.6.1. Origine.....	37
2.2.4.6.2. Le nickel dans le sol.....	37
2.2.4.6.3. Comportement du nickel dans le sol : spéciation et mobilité.....	38
2.2.4.6.4. Biodisponibilité.....	38
2.2.4.6.5. Toxicité.....	39
Chapitre III: concept de la biodisponibilité	
1. Définition de la (bio) disponibilité.....	40
2. Les outils d'évaluation de la (bio) disponibilité.....	42
2.1. Généralités.....	42
2.2. Outils mathématique.....	43
2.3 Outils physico-chimiques.....	43
2.3.1 Avantage / inconvénients.....	44
2.4 Outils biologiques.....	45
2.4.1 Généralités.....	45
2.4.2 Outils de mesure des effets.....	45
2.5 Outils de mesure de la bioaccumulation.....	45
2.5.1 Avantages /inconvénients.....	45
Partie II expérimentale	
Chapitre I : présentation de la zone d'étude	
1. Présentation générale de la wilaya de Relizane.....	50
1.1. Situation géographique.....	50
1.2. Altitude et pente.....	50
1.3. Les ressources hydriques à travers la wilaya.....	50
1.3.1. Eaux souterraines.....	50
1.3.2. Eaux superficielles.....	50
1.4. Irrigation.....	51
1.5. Le sol.....	51
1.5.1. Caractéristiques des sols.....	51
1.5.2. Types du sol.....	51
1.6. Le milieu agricole.....	52
1.6.1. La superficie agricole.....	52
1.6.2. Répartition de la superficie utile par culture.....	52
1.7. Climatologie.....	52
Chapitre II: matériel et méthodes	
1. Objectif.....	53

2. Lieu de l'expérimentation	53
3. Dispositif expérimentale.....	54
4. Prélèvement et échantillonnage	55
4.1. La période de prélèvement	55
4.2. La profondeur des sols à prélever	55
4.3. La méthode d'échantillonnage	55
4.4. La préparation des échantillons du sol.....	55
4.5. Conditionnement des échantillons.....	55
4.6. Analyses de laboratoire.....	55
4.7. Analyses physico-chimiques.....	56
4.7.1. Granulométrie.....	56
4.7.2. Acidité du sol.....	56
4.7.3. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	56
4.7.4. Dosage du calcaire total.....	57
4.7.5. Dosage du calcaire actif	57
4.7.6. Dosage de la matière organique par calcination	57
4.7.7. Dosage de phosphore assimilable Méthode	58
4.7.8. Mesure de la conductivité électrique.....	58
4.7.9. Mesure de l'azote total par la méthode kjeldahl	58
4.8. Les Plantes.....	58
4.8.1. Techniques de prélèvement de plantes étudiées.....	58
4.8.2. Préparation des échantillons des plantes étudiés.....	59
4.8.3. Minéralisation et mise en solution.....	59
4.8.4. Analyses des métaux lourds.....	60
Chapitre III : Résultats et discussion	
1.1 Etude des paramètres physiques et physico-chimiques du sol.....	62
1. Analyse de la texture.....	62
2. Analyses de la matière organique (M.O).....	63
3. Analyses du carbone organique.....	64
4. Analyses du potentiel Hydrogène.....	65
5. Analyses du calcaire totale.....	66
6. Analyses du calcaire actif.....	67
7. Analyses de l'Azote total.....	67
8. Analyses du phosphore Assimilable P2O5 (ppm).....	68
9. Analyse de la capacité d'échange cationique.....	69
10. Analyse de la conductivité électrique.....	70
2. Etude des analyses des contaminants dans le sol et les racines.....	71
2.1 Analyse de Zn.....	71
2.2 Analyse de Cu	71
2.3 Analyse de Pb.....	72
2.4 Analyse de Cr.....	72
2.5 Analyse de Cd dans les racines.....	73
Conclusion.....	74
Référence bibliographique.....	75
Les annexes.....	86

Résumé

ETM : Les éléments traces métalliques.

PCB : Polychlorobiphényles.

HAP : Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

COV : Les composés organiques volatils.

SAA : Spectrophotomètre absorption atomique.

PCH : Parcelle Cultivée Hmadna.

PNCH : Parcelle Non Cultivée Hmadna.

PCM : Parcelle Cultivée EL MATMAR.

PNCM : Parcelle Non Cultivée EL MATMAR.

- Figure 1** : Structure d'un sol.
- Figure 2** : Profil d'un sol brun.
- Figure 3** : Profil d'un sol brun lessivé.
- Figure 4** : Profil d'un sol brun acide.
- Figure 5** : Profil d'un sol à Gley.
- Figure 6** : Le triangle textural de Henin.
- Figure 7** : Mobilité des métaux dans le sol.
- Figure 8** : Modèle conceptuel de la biodisponibilité.
- Figure 9** : Méthode d'évaluation de la biodisponibilité, relation entre essais biologiques, bioaccumulation et essais chimiques.
- Figure 10** : Capacité de différents extractants chimiques à extraire les ions des différents pools de métaux (ETM, élément trace métallique) du sol.
- Figure 11** : Procédure expérimentale du RHIZO test en deux étapes successives.
- Figure 12** : Sélection et développement d'approche de mesure de la bio-disponibilité pour les métaux lourds.
- Figure 13** : Carte des zones homogènes de la wilaya de Relizane.
- Figure 14** : Situation géographique de la zone d'étude.
- Figure 15** : Occupation du sol de la parcelle d'étude.
- Figure 16** : Sédimentation des particules inférieures à 0,08 mm des huit échantillons.
- Figure 17** : Spectrophotomètre à Absorption Atomique de type Perkin Elmer PinAAcle™ 900H.
- Figure 18** : Représentation graphique de la répartition de la MO entre les parcelles.
- Figure 19** : Représentation graphique de C(%).
- Figure 20** : Représentation graphique de pH.
- Figure 21** : Représentation graphique de CaCO₃(%).
- Figure 22** : Représentation graphique de CaCO₃ Actif (%).
- Figure 23** : Représentation graphique de N total (%).
- Figure 24** : Représentation graphique de P₂O₅ assimilable (ppm).
- Figure 25** : Représentation graphique de CEC (meq/100).
- Figure 26** : Représentation graphique de CE 1/5(ds /m).
- Figure 27** : Représentation graphique de la teneur Zn (ppm) présente dans le sol et racine.
- Figure 28** : Représentation graphique de la teneur Cu (ppm) présente dans le sol et racine.

Figure 29 : Représentation graphique de la teneur Pb (ppm) présente dans le sol et racine.

Figure 30 : Représentation graphique de la teneur Cr (ppm) présente dans le sol et racine.

Figure 31 : Représentation graphique de la teneur du cadmium (ppm) dans les racines.

Tableau 1 : Classification en fonction de l'affinité des ions métalliques pour différents Ligands.

Tableau 2 : Paramétrage du Perkin Elmer AA pour le plomb et cadmium.

Tableau 3 : Résultats de la texture des différents sols prélevés. D'après le triangle de texture américain

Tableau 4 : Résultats de texture d'après le triangle de texture américain.

Tableau 5 : Résultats de texture d'après le triangle de texture américain.

Tableau 6 : Résultats de texture d'après le triangle de texture américain.

Tableau 7 : Résultats de la matière organique.

Tableau 8 : Résultats du carbone organique (C%).

Tableau 9 : Résultats du pH.

Tableau 10 : Résultats du calcaire total (CaCO_3 %).

Tableau 11 : Résultats du calcaire actif (CaCO_3 %).

Tableau 12 : Résultats de l'Azote total (%).

Tableau 13 : Résultats du phosphore Assimilable P_2O_5 (ppm).

Tableau 14 : Résultats de la capacité d'échange cationique CEC (meq/100).

Tableau 15 : Résultats de la conductivité électrique CE 1/5(ds /m).

INTRODUCTION

Les métaux et les métalloïdes sont présents naturellement dans les sols. Le développement de l'activité industrielle (industries métallurgiques et chimiques) et de l'activité agricole (emploi de pesticides et d'engrais) depuis le siècle dernier a entraîné des apports parfois intensifs de ces éléments qui deviennent des polluants pour l'environnement. Même à faibles concentrations, ils peuvent constituer un sérieux problème environnemental du fait de leur toxicité et de leur caractère bio-accumulatif (**Sterckemanet *al.*,2008**).

La contamination métallique des sols, suite aux retombées atmosphériques locales(industrielles et urbaines) et à des apports divers (boues de stations d'épuration, composts,engrais...) anciens ou actuels, explique notamment dans les horizons de surface, les teneurs actuelles en éléments traces métalliques (ETM) tels que cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn) et plomb (Pb)(**Goulding et *al.*, 1998**).Cependant, malgré un effet d'accumulation évident, le transfert de métaux vers la profondeur est également noté, le plus souvent déduit à partir de comparaisons des teneurs totales en métaux dans les différents horizons d'un sol (**Droogers et *al.*,1997**).Parmi les éléments métalliques cités, certains sont des oligo-éléments comme le Zn et le Cu, mais deviennent toxiques à fortes concentrations (**VanOortetal.,2002**).D'autres comme le Pb ou le Cd sont toxiques dès l'état de trace. Leur accumulation et leur transfert constituent donc un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble (**Blum and Brandstetter,1997**).

La prévention de ce risque passe ainsi par une meilleure compréhension du milieu naturel(sol, eau) et du devenir de ces polluants dans ce milieu. Aujourd'hui, de nombreuses études environnementales ayant pour but d'évaluer les risques cherchent donc à déterminer la dynamique à plus ou moins long terme des contaminants métalliques de la surface vers la nappe (mobilité) ou vers l'homme, la faune du sol, les microorganismes et les plantes (biodisponibilité). L'objectif de notre travail est de contribuer à évaluer cette biodisponibilité dans des sols inconnus. Ainsi, le présent manuscrit comporte deux parties. Un volet théorique qui présente des généralités sur les caractéristiques du sol, les ETM ainsi que des données concernant le concept de la biodisponibilité.La seconde partie regroupe matériel et méthodes suivi par un chapitre des résultats et discussion.

Partie I
Synthèse
bibliographique

Chapitre I

LE SOL

I. Le sol et ses constituants

I.1. Qu'est qu'un sol

Le sol provient en général de l'altération de la roche mère sous-jacente, appelée sous-sol. La pédologie décrit les différents types de sols ainsi formés, en distinguant la couche arable et le sol sous-jacent. L'agriculture travaille la couche arable, plus riche en matières organiques. L'horizon sous-jacent, entre la couche arable et la roche mère, contribue aussi à la nutrition de la plante en éléments minéraux et en eau (**Fig. 1**).

L'agronomie s'intéresse à ces deux horizons à travers le profil cultural (**Cornu and Clozel, 2000**).

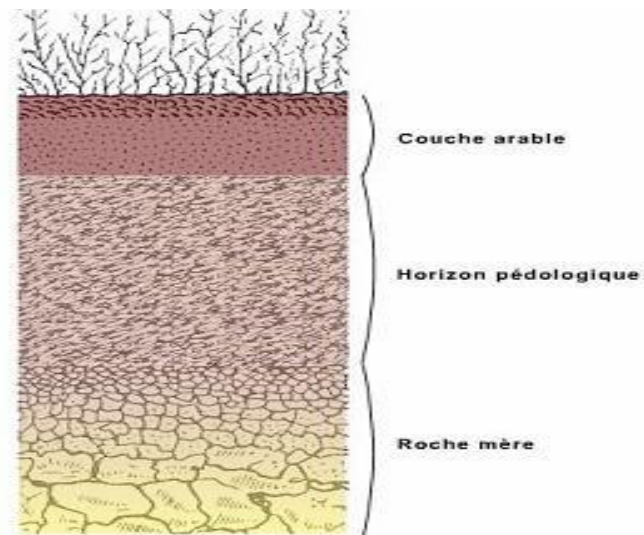


Figure 1: Structure d'un sol.

I.2. Structure du sol :

La structure du sol est le résultat, à un moment donné, de l'équilibre entre les phénomènes de tassement (par le passage d'engins agricoles, conditions humides d'intervention), de fragmentation (par le climat, la faune (**Oorts, 2006**) et/ou le travail du sol), d'agrégation (par des compactations modérées ou par le climat et/ou la faune) et de déplacement du sol par le travail du sol (**Roger-Estrade et al., 2000 ; Boizard et al., 2004**).

La structure d'un sol labouré est extrêmement hétérogène. Elle est composée de l'assemblage de sol fin, de mottes compactées ou non (décimétriques), de résidus de cultures répartis le long de la bande de labour, de vides et de fissures issus de l'action de retournement,

de déplacement et de fragmentation de la charrue sur la couche de sol labourée (**Roger-Estrade et al., 2004b**).

A l'inverse, la structure d'un sol non travaillé est plus homogène et présente souvent une structure plus massive composée de macro-pores d'origine biologique. Les fissures et les vides sont en général moins importants dans les sols non travaillés ou dans les systèmes de travail du sol réduit du type chisel (**Rasmussen, 1999**). Par ailleurs, les résidus de cultures ne sont pas enfouis en profondeur et sont concentrés en surface ou dans les premiers centimètres de sol, améliorant la stabilité structurale du sol (**Tebrügge and Düring, 1999**).

I.3. Les différents types de sol

Le choix des types de sol à étudier repose sur deux principaux critères: leurs intérêts pour l'agriculture donc leur localisation sur le plateau ; l'importance de leur surface (superficie) (**Alaoui and Weingartner, 2009**). Tenant compte de ses deux critères, quatre types de sol sont retenus, à savoir : le sol brun, le sol brun lessivé, le sol brun acide et le sol à Gley (**Alaoui and Weingartner, 2009**) :

I.3.1. Le sol brun

Les sols bruns sont la forme classique des sols évolués que l'on rencontre sous forêt feuillue en zone tempérée. Ils présentent un aspect brun à brun foncé dû aux hydroxydes ferriques individualisés lors de l'altération des minéraux silicatés. Ils portent généralement un humus de type mull, avec un pH de l'horizon A entre 5 et 6. On observe la présence d'un complexe argilo-humique bien structuré (le fer constitue l'élément de liaison entre l'argile et l'humus). Ils ont une capacité d'échange élevée et se situent sur des roches silicatées et carbonatées (**Fig. 2**) (**Alaoui and Weingartner, 2009**).



Figure 2: Profil d'un sol brun (**Alaoui and Weingartner, 2009**).

I.3.2. Le sol brun lessivé

Leur couleur brun clair est dû à la migration de l'argile dans les couches inférieures (Bt). Se sont des sols fertiles et constituent de précieuses surfaces cultivables. On les trouve sur les formations morainiques décarbonatées, neutres et acides du Plateau, du Jura et des contreforts des Préalpes (**Fig. 3**) (**Alaoui and Weingartner, 2009**).



Figure 3 : Profil d'un sol brun lessivé (**Alaoui and Weingartner, 2009**).

I.3.3. Sols bruns acides :

Ils se développent sur des roches altérées en profondeur. Ils sont moins fertiles et constituent le soubassement des principales hêtraies du Plateau. Ils se situent sur les formations morainiques riches en roches cristallines, sur certains versants à basse altitude des Alpes (roches cristallines et mixtes) (**Fig. 4**) (**Alaoui and Weingartner, 2009**).



Figure 4 : Profil d'un sol brun acide (**Alaoui and Weingartner, 2009**).

I.3.4. Sols à Gley

De couleur gris-bleu, ils se forment dans des dépressions ou plaines alluviales recelant une nappe phréatique, sont souvent proches des rives ou sur des cuvettes inondées. La fluctuation de la nappe engendre la formation d'un horizon à humidité variable aéré, situé sur des horizons saturés (roches mixtes). Ils sont fréquemment peu acides et riches en calcium (Fig. 5) (Alaoui and Weingartner, 2009).



Figure 5 : Profil d'un sol à Gley (Alaoui and Weingartner, 2009).

I.4. Caractéristiques physico – chimiques des sols :

I.4.1. Texture :

La texture des sols varie de sableuse à limono – argilo – sableuse selon le triangle textural de Henin (Fig. 6). Globalement elle est sablo – limoneuse dans les zones légèrement en pente pour la plupart en milieu périurbain ou rural. Ces sols contiennent 70-85% de sable, 15-30% de limon, 10-15% d'argile. Les sols de topographie quasi – plate ou plate localisés en zones périurbaine et urbaine sont de texture sableuse (85-100% de sable, 0-15% de limon, 0-10% d'argile). La texture limono – argilo – sableuse (50-70% de sable, 30-50% de limon, 15-25% d'argile) caractérise les sols des zones voisines de cours d'eau pour la plupart localisées en milieux ruraux. Ce sont des sols alluvionnaires hydro-morphes, ferrugineux tropicaux ou ferralitiques hydro-morphes (Amadji, 1999).

I.4.2. L'acidité des sols :

Le pH des échantillons varie dans l'ensemble entre 5,76 et 7,7. Ainsi, on distingue : des sols franchement acides ($5,0 < \text{pH} < 6,0$), légèrement acides ($6,0 < \text{pH} < 6,6$), légèrement neutres ($6,6 < \text{pH} < 7,4$) et des sols basiques ($7,4 < \text{pH} < 7,8$). Les sols les plus basiques sont localisés en zone urbaine et périurbaine où sont épandues des ordures ménagères riches en cendres et où il y a succession de cultures exigeantes (maïs, manioc, ...) et de cultures améliorantes (Mallouhi, 1997).

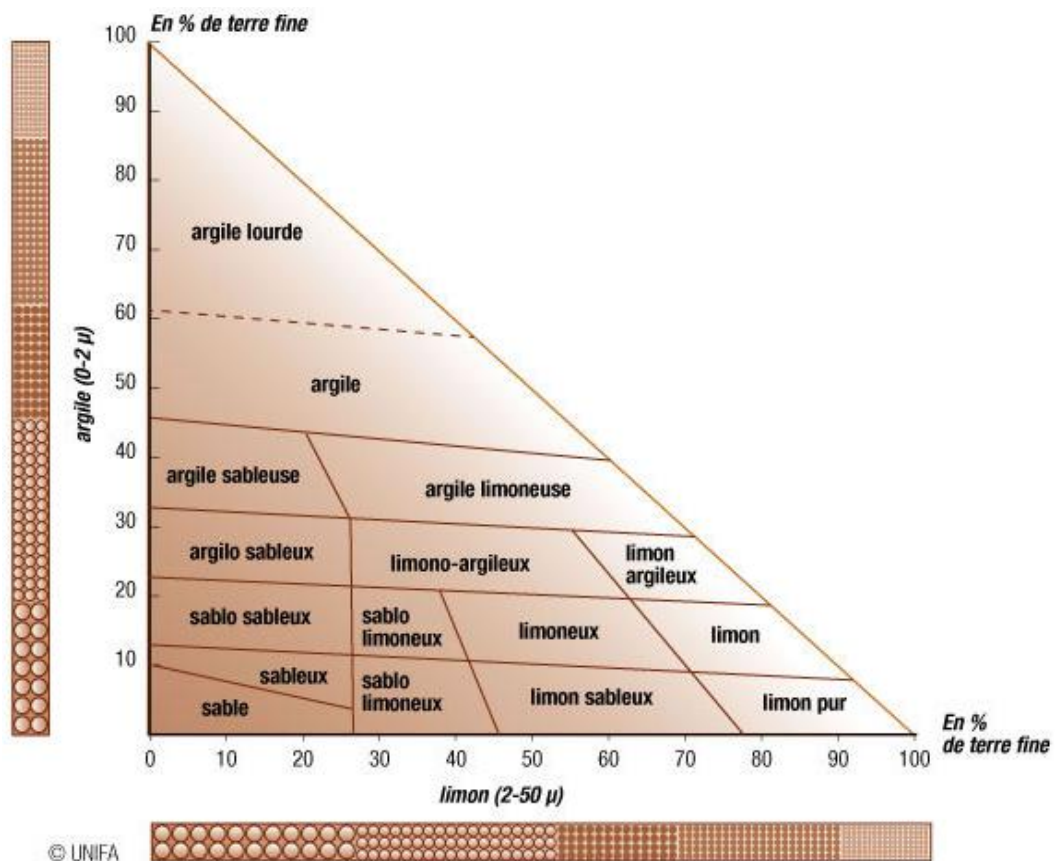


Figure 6. Le triangle textural de Henin (Richer, 2010).

I.5. La composition du sol

I.5.1- Composition physique du sol

Le sol comprend quatre éléments principaux: l'air, l'eau, les constituants minéraux et la matière organique.

I.5.1.1. Les constituants minéraux

I.5.1.1.1. Les minéraux primaires

Les minéraux primaires des sols tels que quartz, feldspaths, micas..., sont hérités de la roche mère, grâce aux processus de désagrégation mécanique (**Duchaufour, 1997**).

Les argiles sont décrites en termes pédologiques et granulométriques comme les particules du sol dont le diamètre est inférieur à 2 μm . Ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, à structure en feuillets (phyllithes), provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol dépourvus de divers éléments tels que le fer, le magnésium et le calcium (**Duchaufour, 1997**).

I.5.1.1.2. Les minéraux secondaires

a- Les argiles

Les argiles présentent surtout deux caractéristiques essentielles qui en font des minéraux diversement réactifs:

D'une part, les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets (silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins) qui leur confère une surface spécifique interne très variée (**Duchaufour, 1997**).

D'autre part, les argiles se caractérisent par une surface électrique non neutre, qui détermine leurs capacités d'échanges ioniques. Ces minéraux portent en fait deux types de charges. La première, de signe négatif, elle est liée aux substitutions Al^{3+} - Si^{4+} ou Mg^{2+} , Fe^{2+} - Al^{3+} dans les feuillets de l'argile. La seconde, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux, est une charge de surface variable en fonction du pH du milieu (**Alloway, 1995**).

b- Les oxydes et hydroxydes

Les hydroxydes de fer et d'aluminium, sous forme amorphe ou cristalline, sont des constituants communs dans les sols naturels. Les hydroxydes de fer sont les plus abondants (Fe_2O_3 : hématite et maghémite; FeOOH : goethite).

Les hydroxydes d'aluminium sont relativement moins fréquents. Enfin les hydroxydes de manganèse, sont généralement minoritaires dans les sols naturels (**Sposito, 2000**).

c- Les carbonates, phosphates, sulfates, sulfures et les chlorures

La forme prédominante des carbonates ($\text{R}^{2+}\text{CO}_3^{2-}$; R= Ca, Mg, Fe mais aussi beaucoup de métaux divalents présents dans les sols pollués tels que Pb, Zn, Cu, etc.) dans la plupart des sols est la calcite (CaCO_3). Assez soluble, cette espèce a une influence majeure sur le pH des sols et par conséquent sur les phénomènes de sorption de métaux. En outre, les réactions de dissolution / précipitation des carbonates favorisent le piégeage des ions métalliques au sein des cristaux formés (**Blanchard, 2000**).

Les phosphates (groupement PO_4^{3-}) sont des minéraux peu abondants dans les sols, mais susceptibles, comme les carbonates, de substitution du calcium par des éléments métalliques divalents (Pb, Zn, Cu), en particulier dans des sols à tendance basique (**Kabata-Pendias, 2001**).

Les sulfates (généralement de la forme R^{2+}SO_4) et les arseniates (minéraux d'arsenic As^{+5} comprenant le groupement les ${}_2\text{AsO}_4^{-3}$ sulfures ($\text{R}^{+2}\text{S}^{-2}$), les arseniures (minéraux d' As^{+3}) et les chlorures (principalement R^{+2}Cl^-) sont des espèces présentes en quantité négligeable dans la plupart des sols, mais qui peuvent être abondantes en contexte industriel ou minier (**Kabata-Pendias, 2001**).

I.5.1.2. La matière organique

Elle se compose de deux fractions:

- La fraction vivante (micro-organisme, faune épilithique, rhizosphère des végétaux supérieurs, animaux fouisseurs). Son influence sur la fixation des éléments trace est importante, elle modifie le potentiel redox ou le pH (**Kabata-Pendias, 2001**).
- La fraction morte (débris végétaux et animaux plus ou moins décomposés en humus,

carbone rapporté) (**Kabata-Pendias, 2001**).

La matière organique est donc un facteur clef des échanges ioniques et des cycles géochimiques des éléments métalliques.

I.5.1.3. L'eau dans le sol

La réserve en eau assure la quasi-totalité des besoins en eau de la plante. L'eau dissout les éléments nutritifs pour constituer la solution du sol qui est absorbée par les racines. Plus la texture d'un sol est fine, plus sa réserve en eau est élevée. La part de l'eau qui s'infiltré dans le sol est d'autant plus importante que la surface offre plus d'obstacles au ruissellement et que la structure du sol est plus grossière. L'eau d'infiltration se charge sur son passage en oxygène, gaz carbonique et sels minéraux (**Hillel, 1988**).

Une partie de l'eau du sol est prélevée par la plante pour son alimentation mais aussi pour composer les pertes par évapotranspiration au niveau des feuilles.

Une autre partie de l'eau du sol peut être perdue par transpiration par les feuilles ou par évaporation à la surface du sol, qui peut être réduite par paillage ou brise-vent.

Chapitre II
Les polluants

1. Définitions d'un sol pollué ou contaminé

D'après Juste (1997), la « contamination » doit être employée pour les sols lorsqu'il y a des apports anthropiques importants mais sans effet apparent pour l'environnement. Par contre, il préconise le terme « pollution » lorsque des apports liés à des activités humaines ont des effets négatifs visibles sur l'environnement.

A la notion de contamination on peut associer deux idées: un accroissement des teneurs suite aux activités humaines, locales ou générales et un accroissement du risque de nuire aux fonctions des sols naturels.

Pour le polluant est défini comme un élément dangereux susceptible de présenter un risque pour les milieux et les organismes vivants (**Ramade, 1993**).

Toutefois les termes « polluant » et « contaminant » sont la plupart du temps synonymes.

1. Pollution des sols

1. Définitions

La pollution et la contamination sont deux expressions couramment employées pour désigner l'accumulation anormale et exogène, généralement due à une activité humaine, d'éléments ou de composés minéraux, organiques ou d'agents pathogènes dans un milieu donné dont la qualité se trouve affectée (**Chassin et al., 1996**).

Une substance toxique désigne une substance naturelle ou de synthèse, minérale ou organique, présentant une nocivité pour les organismes vivants, pouvant être absorbée par voie foliaire ou racinaire chez les plantes, par inhalation, ingestion ou contact chez les animaux, elle provoque une intoxication des organismes affectés en perturbant une fonction vitale pouvant entraîner la mort (**Ramade, 2000**).

1.2. Formes de pollution

On distingue deux types de pollution des sols (**Jeannot et al., 2000**).

- La pollution localisée : Elle se distingue par la présence ponctuelle dans les sols de substances dangereuses: déversements, fuites ou dépôt de déchets.

- La pollution diffuse : Elle implique des polluants à faible concentration sur de grandes surfaces, ils proviennent généralement d'épandages de produits: engrais ou pesticides, retombées atmosphériques.

Pour chacun de ces types, on distingue deux origines de pollution:

- La pollution accidentelle : Déversement ponctuel et momentané de substances polluantes.
- La pollution chronique : survenant sur de longues durées, telles que les fuites sur des conduites enterrées, les lixiviats issus de dépôts de déchets.

2. Micropolluants des sols

2.1. Micropolluants organiques :

Ce sont en grande majorité des produits de synthèse issus de l'activité anthropique (Chassin *et al.*, 1996). Ils proviennent principalement de trois ensembles d'activités industrielles (production d'énergie, métallurgie, industries chimiques), urbains (transport, traitement des déchets,...) et agricoles (utilisation de produits phytosanitaires) (Chu *et al.*, 2000).

2.1.1. Polychlorobiphényles (PCB) :

Ce sont des substances chlorées très stables, largement utilisées dans la production des condensateurs, transformateurs, fluides hydrauliques, lubrifiants, pesticides (Pramanik *et al.*, 2004.), encres d'imprimeries et dans les peintures (Barriuso *et al.*, 1996.). Ils peuvent être dégradés à haute température (1200 °C), leur combustion peut générer des dioxines et des furanes, substances cancérigènes et mutagènes. Les PCB sont insolubles dans l'eau (Pramanik *et al.*, 2004), et ont une forte affinité pour les matières en suspension et les lipides. Ils s'accumulent donc dans le milieu naturel et se bio accumulent fortement dans la chaîne alimentaire, par exemple dans les graisses des poissons et d'autres organismes vivants (Boucheseiche *et al.*, 2002.).

2.1.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP résultent de la combustion incomplète de la matière organique. Ils sont peu solubles dans l'eau et s'adsorbent fortement sur les particules organiques du sol, ce qui diminue considérablement leur biodisponibilité. Ils se bio accumulent aussi dans les graisses, notamment chez les poissons et les mollusques (Boucheseiche *et al.*, 2002).

2.1.3. Les composés organiques volatils (COV)

Le terme de composés organiques volatils (COV) englobe un grand nombre de composés appartenant à différentes familles chimiques: alcanes, alcanes substitués, alcènes, alcools, composés aromatiques (benzène), esters, cétones. Les COV font l'objet de nombreuses utilisations en tant que solvants, dégraissants, dissolvants, conservateurs, agents de nettoyage. Ils entrent donc, seuls ou en mélange, dans un grand nombre de procédés d'industries manufacturières utilisatrices de solvants, d'application et de fabrication de peinture, de préparation de caoutchouc, les imprimeries, les papeteries, la pharmacie, la parfumerie, les industries agro-alimentaires (Lalanne, 2006).

2.1.4. Phénols et dérivés :

Les phénols sont des composés aromatiques hydroxylés comprenant le phénol et ses dérivés tels que les chlorophénols (mono-, di-, tri-, tétra-, penta-), les nitrophenols, les crésols,

les diméthylphénols (**Jeannot et al., 2000**). Ils peuvent être naturellement présents dans l'eau et le sol, en tant que produit de la décomposition des végétaux ainsi que des déchets végétaux et animaux (**Dobbins et al., 1987**). Les phénols sont utilisés dans l'industrie des matières plastiques, dans l'industrie pharmaceutique ainsi que dans la fabrication de nombreux produits: adhésifs, explosifs, coke, engrais, gaz d'éclairage, peintures, caoutchouc, articles renfermant de l'amiante, agents de préservation du bois et des textiles, médicaments, préparations pharmaceutiques, parfums. Ils servent aussi à la fabrication de détergents, de colorants, de pesticides (notamment les chlorophénols) (**Boucheseiche et al., 2002**). Les phénols proviennent également de la dégradation des insecticides organophosphorés et des herbicides chlorophénoxyacides (**Jeannot et al., 2000**). Les chlorophénols sont des phénols chlorés renfermant un nombre variable de chlore dans leur molécule, depuis le monochlorophénol jusqu'au pentachlorophénol (PCP) (**Ramade, 2000**).

Dans l'environnement, les chlorophénols proviennent de sources naturelles et anthropiques. Les chlorophénols d'origine naturelle résultent de la chloration de la matière organique naturelle, de la dégradation des acides fluviqques chlorés naturels et de l'activité biologique dans certains types de sol par les champignons, les lichens et les insectes (**Matafonova et al., 2006**). Les sources anthropiques sont principalement d'origines industrielle, agricole et domestique (**ATSDR, 1999**). Les chlorophénols sont extensivement utilisés comme préservateurs des bois, insecticides, fongicides, herbicides (**Atuanya et al., 2003**). Ils peuvent aussi être générés comme sous produits dans la production industrielle et résulter de la combustion de déchets organiques (**Puhatika et al., 1992**).

2.1.5. Pesticides

Couramment appelés produits phytosanitaires. Il s'agit généralement de produits de synthèse qui sont volontairement introduits par l'homme dans l'environnement soit pour protéger les récoltes et les denrées stockées, soit pour protéger les différents secteurs de l'agriculture intensive, soit encore pour lutter contre les vecteurs de maladies (**Fdil, 2004**). Actuellement le nombre de ces composés est considérable, pour cela les producteurs et utilisateurs les classent en fonction de leur cible biologique (**Kankou Mohamed Ould Sid Ahmed, 2004**):

- Les insecticides contre les insectes.
- Les herbicides contre les mauvaises herbes.
- Les fongicides contre les champignons.

Les herbicides représentent la classe économiquement et quantitativement la plus importante. De plus, les herbicides sont davantage persistants dans les sols que les insecticides

et les fongicides et génèrent des produits de dégradation stables qui peuvent également présenter une activité biocide (Jeannot *et al.*, 2000). Une fois dans l'environnement, les pesticides peuvent être transformés en un grand nombre de produits de dégradation, communément définis comme métabolites. Plusieurs études ont rapporté la présence de ces derniers dans les eaux souterraines. Le 2,4-D est l'un des herbicides les plus utilisés pour contrôler les mauvaises herbes. Une fois dans le sol, le 2,4-D est métabolisé en 2,4-dichlorophénol, métabolite récalcitrant, souvent détecté dans les eaux souterraines à un taux supérieur à 3,3 µg/L (Fava *et al.*, 2005).

2.1.6. Devenir des micropolluants organiques dans le sol

La contamination du sol par les substances xénobiotiques est devenue un problème sérieux dans le monde, non seulement par la détérioration de la qualité du sol mais aussi par la contamination des ressources en eau par ruissellement ou par lixiviation (Fdil, 2004).

La manifestation du caractère polluant de composés organiques est étroitement liée à leur devenir dans les sols (Barriuso *et al.*, 1996).

Quand une substance est apportée au sol, elle est répartie entre les trois phases, solide, liquide et gazeuse. Cette répartition détermine la mobilité de la substance et, en conséquence, son transport dans l'air et les eaux, ainsi que sa biodisponibilité (Calvet, 2000).

Outre la toxicité propre du polluant, qui dépend de sa concentration et de la nature de la cible considérée, sa rétention par le sol et sa persistance sont les deux facteurs fondamentaux conditionnant le caractère polluant et/ou sa manifestation.

La rétention englobe les processus d'adsorption d'une molécule organique sur le sol lui-même, sur les microorganismes du sol, ainsi que sur les plantes (Gendrault, 2004).

La persistance est définie par le temps de résidence d'un composé dans un compartiment défini. Elle est la résultante d'un ensemble de processus de dissipation, physico-chimique et biologique qui font diminuer la concentration du polluant en fonction de cinétiques caractéristiques du polluant et du milieu (Fournier *et al.*, 1996).

2.1.7. Rétention des composés organiques xénobiotiques

Plusieurs phénomènes physico-chimiques et biologiques sont impliqués dans la rétention des composés organiques.

2.1.7.1. Adsorption

L'adsorption correspond à la rétention d'un composé à l'interface sol-eau ou sol-air. Elle est particulièrement due à la matière organique des sols pour les molécules non ionisées et aux substances humiques et aux minéraux argileux pour les molécules ionisées, elle

conduit à une rétention réversible (Calvet, 2000). L'adsorption/désorption est un processus dynamique au cours duquel les molécules sont continuellement en équilibre entre la phase solide et la phase liquide ou gazeuse (Gendrault, 2004).

Le phénomène d'adsorption est directement lié aux caractéristiques de la molécule et à celles de l'adsorbant (sol). Différentes interactions ou liaisons peuvent s'établir entre une molécule organique et un support d'adsorption, il peut s'agir de forces de Van der Waals, de liaisons hydrogène, de liaisons ioniques, liaisons covalentes ou d'effet de protonation (Himel et al., 1990). Les microorganismes, en particulier les champignons, sont capables de retenir des molécules organiques sous forme non extractible (Calvet, 2000). On appelle résidus non extractibles, les résidus adsorbés de façon irréversible par les constituants du sol, ils ne peuvent en conséquent être extraits par les méthodes classiques d'extraction (solvants organiques, solutions aqueuses, extraction à chaud, agitation). Ces résidus comprennent aussi bien les molécules mères que leurs produits de dégradation (Gendrault, 2004).

2.1.7.2. Volatilisation

Le terme de « volatilisation » comprend tous les processus physico-chimiques de transfert des composés du sol ou des plantes vers l'atmosphère. Elle est principalement régulée par la constante d'Henry qui se détermine par le rapport entre les concentrations en polluants dans la phase gazeuse et la phase aqueuse (Scheyer, 2004).

2.1.7.3. Dégradation

La dégradation est un processus essentiel dans la dissipation d'un produit par sa transformation, elle influe sur la persistance et les possibilités de contamination. Ce processus peut entraîner une dégradation totale du produit ou simplement former des produits intermédiaires de dégradation (Gendrault, 2004). La contamination de l'environnement peut sélectivement enrichir des microorganismes spécifiques ou conduire à des échanges génétiques ou encore à l'induction d'enzymes spécifiques dans des sites pollués (Mnnist et al., 1999).

2.1.7.3.1. Dégradation abiotique

2.1.7.3.1.1. Hydrolyse

L'hydrolyse d'un composé organique est un processus de transformation dans lequel une molécule d'eau ou un ion hydroxyle réagit pour former une nouvelle liaison carbone-oxygène (IUCLID, 2002).

2.1.7.3.1.2. Les réactions de réduction et d'oxydation

Elles sont le plus souvent catalysées par des constituants inorganiques divers, tels que: un sol argileux, les semi conducteurs ou les cations (Djebbar, 2002).

2.1.7.3.1.3. Les réactions de dégradation photochimique

La photolyse ou photodégradation est basée sur l'élimination de microorganismes et/ou la dégradation de molécules organiques par une radiation lumineuse qui peut être un rayonnement solaire et/ou ultraviolet (UV). Pour les polluants organiques, la destruction reste fonction de la molécule, de la radiation et de la durée d'exposition (**Kankou, 2004**).

2.1.7.3.2. Dégradation biologique

La dégradation biologique est la conséquence de la présence de certains microorganismes (bactéries et champignons essentiellement) dans les sols (**Migrain et al., 1993**). La biodégradation peut donc avoir lieu en présence (aérobie) ou en absence d'oxygène (anaérobie). En présence d'oxygène, deux types de biodégradation de composés organiques peuvent avoir lieu : minéralisation ou biotransformation.

La biotransformation est une biodégradation incomplète qui peut transformer un composé en métabolites organiques stables. Ces derniers peuvent être inoffensifs ou parfois plus toxiques que le polluant initial (**Kaufmann, 2004**).

2.2. Micropolluants inorganiques :

Il s'agit d'un ensemble d'éléments ou de composés dont l'accumulation est responsable d'une pollution du sol (**Chassin et al., 1996**). Généralement ils sont non biodégradables, accumulatifs et toxiques quand ils sont présents en grande quantité (**Boucheseiche et al., 2002**).

Cette famille est principalement composée par les métaux lourds, également appelés « éléments traces ». Tous ces composés se retrouvent à l'état naturel dans l'environnement. Leur dangerosité s'exprime dans une inhalation ou ingestion directe des poussières.

Les micropolluants minéraux métalliques et non métalliques les plus rencontrés sont le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, le sélénium, le zinc, l'arsenic, le molybdène, le cobalt, le bore et le thallium (**Mérian, 1991**).

Les micropolluants minéraux sont présents naturellement à des concentrations généralement basses dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous sol (**Jeannot et al., 2000**). Les activités anthropiques peuvent conduire à une augmentation de ces concentrations naturelles. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement est liée à leur utilisation comme matières premières pour de nombreux produits industriels ou comme catalyseurs chimiques (**Crosnier, 1999**). On les trouve également dans des produits tels que les pesticides ou les engrais qui sont distribués sur une large surface. Ils sont aussi

apportés sous forme de déchets urbains ou industriels, solides, liquides ou gazeux (**Eshighi Malayri, 1995**).

2.2.1. Les métaux lourds

Dans la croûte terrestre, douze éléments l'oxygène(O), le silicium(Si), l'aluminium(Al), le fer (Fe), le calcium (Ca), le sodium (Na), le potassium (K), le magnésium (Mg), le titane (Ti), l'hydrogène (H), le phosphore (P), le manganèse (Mn), constituent plus de 99 % en poids du total de l'ensemble des éléments et sont présents à des teneurs moyennes supérieures ou égales à 1g/kg. Les autres éléments (68 éléments minéraux), dont les teneurs sont inférieures à 1g/kg, sont désignés sous le terme d'éléments traces métalliques (ETM) (**Pearson, 1963**).

Un métal lourd possède, entre autres caractéristiques, celle de présenter une densité supérieure à 5 g/cm³. Les métaux lourds que l'on retrouve le plus souvent dans le sol sont: le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc.

L'arsenic est métalloïde lourd, peut également être associé à cette catégorie. Nieboer et Richards (**Nieboer, 1980**) après modification de la classification de Pearson (**Pearson, 1963**) proposaient d'abandonner le terme métaux lourds au profit d'une classification séparant les ions métalliques en trois classes (**tableau 1**). Ces trois classes nommées A, B et C se différencient par la stabilité des complexes formés par des ions métalliques avec divers ligands.

Tableau 1: Classification en fonction de l'affinité des ions métalliques pour différents Ligands (**Nieboer, 1980**)

Classe A	Métaux ayant une forte affinité vis-à-vis des ligands contenant des atomes d'oxygène (O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-})
Classe B	Métaux ayant une forte affinité vis-à-vis des ligands contenant des atomes d'azote ou du soufre (S^{2-} , CN^- , RS^- , R_2S , R_3AS , H^+ ...)
Classe C	Classe intermédiaire des métaux se liant indifféremment aux ligands à base d'oxygène, d'azote ou de soufre.

Dans les sols, les métaux sont naturellement présents, sous des formes relativement peu mobiles et à faible teneurs. Les éléments les souvent impliqués dans les pollutions appartiennent aux classes B et classes C du tableau 1, tels que Hg, Ag, Pb, Cu, Ni, Zn et Cd.

2.2.1.1. Origine des métaux lourds

2.2.1.1.1. Origine naturelle

Ces métaux lourds sont présents de façon naturelle dans le sol et sont majoritairement le résultat d'une altération de la roche mère du sous-sol (**Bourrelier, 2008**). Toutefois, les différentes activités humaines contribuent également à augmenter leur quantité ; il s'agit :

2.2.1.1.2. Origine anthropique :

Les teneurs les plus élevées en éléments inorganiques rencontrées dans les sols sont fortement liées à l'activité humaine.

Les principales activités sont les suivantes:

- Pratiques agricoles due aux épandages d'insecticides, de fongicides, d'engrais, de boues résiduaires urbaines ou de composts d'ordures ménagères,...etc.
- Pollution dues aux retombées atmosphériques telle que l'industrie extractive et métallurgique, pratiques liées à l'incération, utilisation des énergies fossiles, essence au plomb, etc.
- Stockage de déchets urbains ou industriels dues aux résidus des activités de mines et de fonderies de métaux, installations de stockage de déchets,...etc (**Envans, 1989**).

2.2.2. Distribution des ETM dans les constituants des sols

Les formes chimiques des éléments en traces (spéciation), leurs interactions et associations avec les différents constituants du sol (argiles, oxyhydroxydes, carbonates, phosphates et matières organiques) conditionnent leur biodisponibilité pour les végétaux ainsi que leur mobilité par le transfert dans la solution du sol (**Legret et al., 1988**).

2.2.2.1. Phyllosilicates

Les phyllosilicates que l'on retrouve essentiellement dans la fraction argileuse ($<2\mu\text{m}$) des sol, sont des silicates d'alumine organisés en feuillets formés d'un empilement successifs d'octaèdres, $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ et de tétraèdres SiO_4 , des substitutions iso-morphiques au sein de ces polyèdres se produisent et conduisent à la charge négative (charge permanente, indépendante du milieu) de la surface des argiles. Ce déficit de charge est alors compensé par des cations dans l'espace interfoliaire ou à la surface du minéral. A cette charge permanente s'ajoute une charge variable due à la présence de groupement hydroxyles sur les bordures. L'ensemble de ces groupements permet la fixation des ETM (**Charlet and Schlegel, 1999**); (**Duchaufour, 2001**).

2.2.2.2. Oxyhydroxydes de fer et manganèse

Les oxyhydroxydes constituent avec les argiles une fraction importante du complexe d'altération (Alloway, 1997). La charge est uniquement due aux groupements hydroxyles de surface et est déterminée par les paramètres intrinsèques de la solution du sol (Thomas et al., 1993).

2.2.2.3. Les carbonates et les phosphates

Les carbonates et les phosphates doivent leur réactivité à l'hydratation de leur surface qui conduit à la formation de groupements $-CaOH$, $-POH$ (Thomas et al., 1993).

La dissociation de ces composés entraîne l'adsorption des métaux à leur surface. La précipitation ou co-précipitation de certains ETM avec ces composés sont également responsables de leur rétention dans les sols (Cotter-Howells and Caporn, 1996).

2.2.2.4. Les matières organiques

Les matières organiques peuvent agir en tant que ligands sur les métaux, modifiant leur spéciation, leur dynamique et leurs impacts en tant que polluants. Les matières organiques interviennent dans la rétention des métaux par leurs groupements carboxyles $RCOOH$, phénol $R-OH$, amines $R-NH_2$ et thiols $R-SH$. L'ensemble de ces composés à fort capacité d'échange, sont chargés négativement en milieu neutre ou à $pH > 5$ selon les groupements considérés, et sont donc très réactifs vis-à-vis des ETM. Bien que l'étude de ce compartiment du sol soit délicate, on peut distinguer dans cette famille de composés organiques: les matières organiques humifiées composées d'acides fulviques, d'acides humiques et d'humine, ainsi que des ligands organiques de faible poids moléculaire, essentiellement issus de l'activité biologique du sol (exsudats racinaires, etc.) (Bataillard, 2002).

2.2.3. Mobilité et biodisponibilité des métaux lourds :

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) et des facteurs environnementaux (Babich and Stotzky, 1980). Dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme d'ion libre ou sous forme liée à des particules de sol. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre; il est alors biodisponible. Comme tout élément chargé positivement, les cations métalliques peuvent interagir dans le sol avec toute particule organique ou minérale chargée négativement. De l'équilibre entre les formes libres et fixées de l'ion va dépendre sa biodisponibilité, directement liée à sa toxicité. Enfin, la biodisponibilité (Fig.7) des métaux lourds varie en

fonction de plusieurs facteurs du sol. Parmi lesquels, la capacité d'échange de cation (CEC), le pH, le potentiel redox (Eh), la teneur en phosphate disponible, la teneur en matière organique et les activités biologiques.

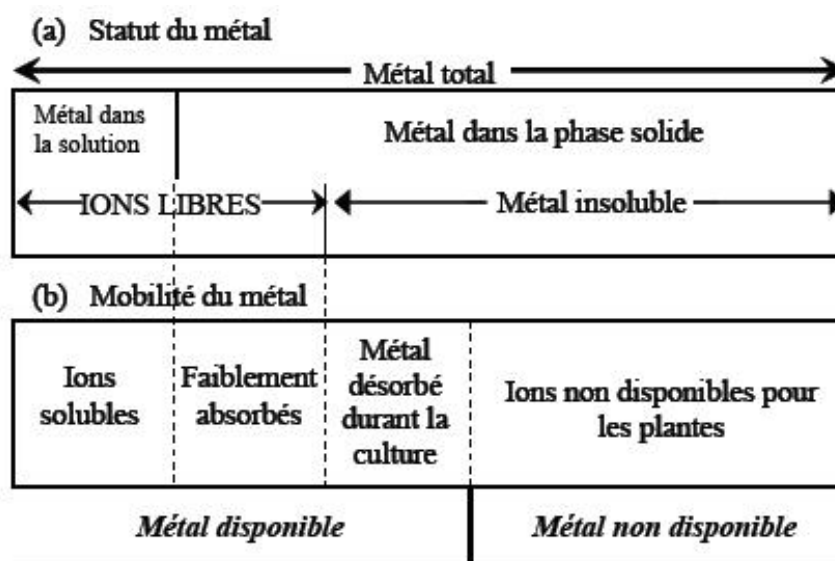


Figure7: Mobilité des métaux dans le sol (Babich and Stotzky, 1980).

2.2.3.1. La teneur en argile

Les argiles, de par leurs propriétés physico-chimiques, jouent un rôle très important dans la disponibilité des métaux lourds (Li and Li, 2000). Des études ont montré que les métaux lourds 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. En effet, la charge électro négative des argiles les rend aptes à contracter des liaisons électrostatiques avec toute entité chargée positivement, comme les cations métalliques. Ces liaisons sont réversibles et les cations fixés sont échangeables: ils peuvent être remplacés par d'autres cations présents dans la phase aqueuse du sol. Cette capacité d'échange de cations (CEC) exprimée en milliéquivalents pour 100 g est une caractéristique importante de chaque argile qui conditionne grandement la biodisponibilité d'un métal dans le sol (Lamy, 2002 ; Fernandez-Cornudet, 2006).

2.2.3.2. Le pH

Le pH est un autre facteur important influençant la solubilité et la spéciation du métal et donc sa toxicité (Babich and Stotzky, 1980). Quand le pH diminue d'une unité, la concentration des cations métalliques libres augmente d'environ un facteur de 2 dans la solution de sol et par conséquent améliore la phytoextraction (Sanders, et al., 1986). Les organismes et les microorganismes eux-mêmes peuvent influencer la disponibilité des métaux

lourds dans leur environnement proche par acidification locale lors d'une réaction métabolique ou par la production de composés complexant les métaux lourds (Giller, et al., 1998).

2.2.3.3. 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 métaux lourds. Par exemple, en conditions réductrices, les sulfates sont réduits en sulfure qui piègent volontiers les éléments métalliques tels que le Pb, le Cd et le Zn (Deneux-Mustin et al., 2003) Bien que l'influence des conditions oxydo-réductrices 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. En effet, pour un sol donné l'Eh varie en fonction inverse du pH, il augmente quand le pH diminue (Deneux-Mustin et al., 2003).

2.2.3.4. L'activité biologique

La compréhension globale des phénomènes biologiques jouant sur la solubilité des métaux lourds 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 métaux lourds.

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:

- La solubilisation provient de la production de composés acides tels que les acides carboxyliques, phénoliques, aliphatiques, nitrique et sulfurique. Certaines bactéries chimiolithotrophes (*Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Galionella*) oxydent les formes réduites du fer et du soufre contenues dans les sulfures et produisent de l'acide sulfurique, susceptible de dissoudre les silicates, les phosphates, les oxydes et les sulfures, libérant ainsi les métaux lourds. Les champignons et les racines des plantes excrètent eux aussi des acides afin d'augmenter leur absorption de nutriments, ou tout simplement comme déchets Métaboliques (Chaignon, 2001). Cette acidification favorise aussi la mobilité des autres éléments qui ne sont pas indispensables pour le métabolisme végétal.

D'autre part plusieurs autres molécules organiques, capables de complexer spécifiquement certains éléments en solution, peuvent être également libérées en cas de carence nutritive.

- L'insolubilisation constitue le phénomène opposé. Bien que le phénomène de détoxification externe des métaux lourds par des exsudats racinaires n'ait jamais été démontré (**Baker and Walker, 1990**). Certains acides organiques de faible masse moléculaire, comme les acides oxalique, citrique ou fumarique qui interviennent dans la complexation intracellulaire d'éléments nutritifs, peuvent être sécrétés dans le milieu extérieur. Ils limiteraient ainsi les transferts par des processus de complexation.
- La volatilisation repose sur l'action directe de certains microorganismes sur le degré d'oxydation de l'espèce métallique. C'est le cas du mercure, de l'arsenic et du sélénium (Se). La biométhylation permet le transfert de groupements méthyle directement aux atomes, Pb, Sn (étain), As, Sb (antimoine) et Se (sélénium), permettant leur volatilisation dans l'atmosphère (**Baker and Walker, 1990**).

2.2.4. Les métaux lourds: nature, toxicité et caractéristiques générales

2.2.4.1. Le plomb

2.2.4.1.1. Origine

La concentration moyenne du Pb dans la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg (**Baize, 1997**). Baize (2002) propose un certain nombre de valeurs moyennes pour différentes roches:

Gabbro= 1,9; Andésite = 8,3; Granite = 22,7; Schiste = 23; Grès = 10; calcaire et dolomie =71. Les schistes noirs riches en pyrites et en matières organiques seraient riches en Pb (30 mg/kg) (**Baize, 1997**).

2.2.4.1.2. Le plomb dans le sol

Le Pb dans le sol provient essentiellement – en système non anthropisé - de la roche mère. A l'heure actuelle la concentration de Pb des souches pédologiques mondiales est estimée en moyenne à 25 ppm (de 22 à 28 ppm pour la plus grande partie des sols, 44 ppm pour les histosols) (**Ekalund et al., 2003**).

Les sulfures de Pb s'oxydent lentement au cours des processus d'altération des roches mères. Le Pb forme des carbonates et/ou s'incorpore au sein du réseau cristallin des argiles minéralogiques. Il peut également s'associer aux oxydes de Fe et de Mn, de même qu'aux substances humiques.

Le comportement géochimique du Pb s'apparente à celui des cations bivalents alcalinoterreux, de sorte que le Pb peut remplacer le Ba et le Sr et éventuellement le Ca dans les structures cristallines des minéraux et sur leur site d'adsorption.

Aux teneurs naturelles, aux sols peuvent s'ajouter des apports anthropogènes:

- Une utilisation des composés organométalliques (antidétonant des moteurs à explosion).
- Les sources industrielles (usine de batterie, affinage du Pb...).
- Les déblais de mines.
- Les sources urbaines (boues des stations d'épuration).
- Traitement pesticide à base de Pb.

D'après Sanders et al (1986), de nombreux auteurs s'accorderaient pour affirmer que les sols non contaminés contiendraient de 10 à 30 mg/kg (moyenne 15 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. Des teneurs supérieures à 110 ppm de Pb traduiraient l'existence d'une source polluante à proximité.

2.2.4.1.3. Comportement du plomb dans le sol: spéciation et mobilité

Le Pb introduit dans le sol ne subit que peu de transformation et migre relativement peu à travers les différents horizons. Etant peu mobile, il reste généralement fixé à la partie supérieure du sol. Il n'est pas entraîné en profondeur par le lessivage, il en résulte un gradient de concentration selon la profondeur (Pais et Benton Jones, 2000). Le Pb serait le micropolluant métallique le moins mobile dans le sol. Ainsi dans la gamme de pH de 5 à 9 et à concentration totale identique le Pb serait 100 fois moins mobile que le Cd. La grande affinité de la matière organique vis-à-vis de ce métal expliquerait l'accumulation préférentielle de ce métal dans les horizons de surface (Sanders et al., 1986). Ceci fait qu'il est très difficile de distinguer ce qui provient des retombées atmosphériques lointaines et ce qui provient du seul cycle biogéochimique naturel.

En règle générale l'horizon de surface humifère est l'horizon le plus riche en Pb au sein d'un même solum. Ce fait a été constaté par de nombreux auteurs, mais cette règle générale n'est pas toujours vraie. Lorsque le solum dans son ensemble est vraiment très chargé en Pb (anomalie pédogéologique) l'horizon de surface n'est plus forcément celui qui montre la concentration maximale au sein du solum. Selon Pais et Benton, (Pais et Benton Jones, 2000), une texture légère et un pH acide (4,1 à 4,3) provoqueraient un lessivage important et une contamination en profondeur.

Le degré d'oxydation du Pb est de Pb^{2+} , mais on connaît aussi des formes d'oxydation Pb^{4+} . Le Pb forme de nombreux composés insolubles dans l'eau.

2.2.4.1.4. Biodisponibilité du plomb

L'absorption racinaire du Pb est actuellement considérée comme passive. Elle est réduite par le chaulage et les basses températures. Bien que le Pb soit dans le sol un élément très peu soluble, il peut s'accumuler dans les racines et particulièrement dans les membranes cellulaires. En règle générale, les concentrations en Pb d'une plante sont étroitement corrélées aux concentrations en Pb du sol, mais cette corrélation doit être nuancée et tenir compte en particulier de l'organe (racines, tiges, feuilles, etc.). La translocation de Pb vers les parties épigées d'une plante est un phénomène très limité. Ce qui fait que le Pb n'est pas un toxique systématique en ce sens qu'il ne diffuse pas dans le système vasculaire de la plante, son absorption racinaire n'est effective qu'au-delà de 1000ppm dans le sol, elle dépend entre autres facteurs de la concentration totale dans le sol, de la concentration dans la solution du sol et de la spéciation (**Sanders et al., 1986**). La plante peut également absorber le Pb par les feuilles. Le maximum "normal" dans les plantes, selon McKenzie (**McKenzie, 1980**) est de 8ppm.

2.2.4.1.5. Toxicité

L'intoxication au Pb par l'intermédiaire de l'alimentation n'est pas un grand risque pour l'homme. Il n'est que très peu soluble dans le sol et les poussières contenant le Pb se déposent sur les fruits et légumes poussant près des sources atmosphériques fortement polluées (exemple autoroutes) sont retirées à 90 % par lavage (**Sanders et al., 1986**). Le symptôme le plus marquant est le saturnisme: troubles digestifs (coliques), sanguins (anémie, perturbation de la synthèse d'hémoglobine), nerveux (paralysie des extenseurs de la main, encéphalopathie), troubles rénaux: néphrites.

2.2.4.2. Zinc

2.2.4.2.1. Origine

La teneur moyenne en Zn de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg (**Smith et al., 1998**). Le Zn apparaît distribué de manière relativement uniforme au sein des roches magmatiques. Les roches mafiques contiennent toute fois un peu plus de Zn (80 à 120ppm) que les roches acides (40 à 60ppm). Les roches des sédiments argileux et les schistes renferment comme les roches mafiques 80 à 120ppm de Zn. Les roches carbonifères et les grès en sont pauvres de 10 à 30ppm.

2.2.4.2.2. Le zinc dans le sol

Dans le sol, le Zn est présent le plus souvent sous forme de sulfure (Blende =ZnS) dans les filons hydrothermaux et les gîtes stratiformes imprégnant les roches sédimentaires où il se trouve associé au Pb, au Cu et au Fe. Il peut également substituer Mg^{2+} cristallin des

silicates. Le Zn est lié dans le sol aux oxydes de fer hydratés et aluminium (14 à 38% de Zn total) et aux argiles (24 à 63%) (**Sanders et al., 1986**).

Le sol peut être également enrichi par les apports anthropogènes: activités minières et industrielles, épandage agricole, activités urbaines et trafic routier.

2.2.4.2.3. Comportement du zinc dans le sol: spéciation et mobilité

Le Zn^{++} est considéré comme très mobile (**Goulding and Blake., 1998**). Les formes les plus mobiles seraient facilement adsorbées par les constituants organiques et minéraux du sol, de sorte que le Zn tendrait à s'accumuler dans les horizons de surface de la plupart des sols (**Sanders et al., 1986**). Les minéraux argileux et les substances humiques sont capables de fixer le Zn très fortement de sorte que la solubilité de Zn^{2+} dans les sols apparaît moindre que celle de $Zn(OH)_2$, $Zn(CO_3)$, $Zn(PO_4)$. La fraction mobile de Zn représente 1 à 20% et ses complexes avec la matière organique 1,5 à 2,3%. Selon Goulding et al, (**Goulding and Blake, 1998**) en moyenne 65% de Zn soluble dans les sols se trouvent associés aux amines et aux acides fulviques, tandis que les complexes insolubles sont associés aux acides humiques.

2.2.4.2.4. Biodisponibilité

Le Zn est connu depuis longtemps comme un élément nécessaire aux plantes et aux animaux. Sa teneur dans les plantes reflète souvent la quantité disponible dans le sol. Les formes solubles de Zn sont facilement assimilables par les plantes. La vitesse d'absorption dépend largement du genre, de l'espèce et de la variété (450 g de Zn/ha/an pour une culture de maïs, 670 g de Zn/ha/an pour une hêtraie de 130ans) et même des conditions édaphiques (**Ekalund et al., 2003**).

Le Zn s'accumule dans la partie racinaire plus que dans la partie aérienne, surtout dans les sols riches en Zn. Dans les racines 90 % de Zn total se présentent adsorbés sur la surface des parois cellulaires du cortex (**Sanders et al., 1986**). L'absorption de Zn peut être influencée par l'interférence entre Zn et les autres métaux lourds, surtout avec Cd aux effets antagonistes (**Adriano, 2001**). Des effets dépressifs ont été remarqués entre Zn d'une part et Cu, Fe, Cr et Mn d'autre part.

2.2.4.2.5. Toxicité

Les teneurs de Zn dans les plantes varient entre 25-200 ppm. D'après Rousseau et al (**Alloway, 1997**). Le maximum "normal" est de 150 mg/kg MS. L'excès de Zn peut provoquer une toxicité. Chez l'homme on observe une toxicité aiguë par le Zn, mais à très

forte concentration, se manifestant par des nausées, des vomissements, une rigidité musculaire et une irritation des muqueuses, alors qu'il occasionne dans l'eau une très forte astringence dès 5mg/L (**Baize, 1997**).

2.2.4.3. Le cadmium

2.2.4.3.1. Origine

Le Cd est peu abondant dans les roches ignées et sédimentaires, où il ne dépasse pas 0,3 ppm. Il se concentre préférentiellement dans les roches argileuses et schisteuses (**Adriano, 2001**). Et plus abondant dans les sédiments riches en carbones, sulfures et (**Baize, 1997**).

Les calcaires jurassiques, bio détritiques (contenant de nombreux débris fossilisés) et récifaux sont nettement plus riches en Cd que les autres calcaires (**Baize, 2002**).

La géochimie du Cd est étroitement liée à celle du Zn, mais elle diffère toutefois puisque le Cd présente une grande affinité pour le soufre.

2.2.4.3.2. Le cadmium dans le sol

Sa teneur est principalement déterminée par la teneur de la roche mère. Les teneurs moyennes dans le sol se situent entre 0,06 et 1,1ppm (**Adriano, 2001**). Ces teneurs naturelles sont sujettes à des augmentations suite à différents types d'apports anthropogènes:

- Les retombées atmosphériques lointaines: contamination générale diffuse;
- Les retombées atmosphériques locales: contamination locale;
- Les apports directs gérés à la parcelle: contamination agricole résultant de trois groupes d'activité:
- Les épandages et amendements agricoles (le Cd peut être assez abondant dans les engrais phosphatés);
- Les sources industrielles: le Cd est un sous produit du raffinage du Zn. Il peut être libéré dans l'atmosphère lors de la métallurgie du fer et de l'acier;
- Enfin de nombreuses activités urbaines et le trafic routier libèrent le Cd dans l'environnement: incinération des déchets domestiques, combustion des carburants fossiles (pétrole, charbons, tourbes); boues des stations d'épuration; etc.

2.2.4.3.3. Comportement du cadmium dans le sol: spéciation et mobilité

Le Cd est fortement adsorbé par les argiles, les matières organiques, les boues et les acides humiques avec lesquels il forme des complexes. Sa rétention par la phase solide croît exponentiellement avec le pH croissant (**Hettiarachchi and Pierzynski, 2002**).

Le Cd est rapidement libéré des roches par altération. Il donne en solution Cd mais aussi des ions complexes comme CdCl^- ; CdOH_3^+ ; CdHCO_3^- ; CdCl_3^- ; $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$; $\text{Cd}(\text{OH})^-$ de même

que les chélates organiques. En conditions de forte oxydation, le Cd forme des oxydes ou des carbonates (CdO, CdCO₃). Il peut également s'accumuler dans des phosphates ou des phytocytos (Adriano, 2001). Le Cd est plus mobile dans le sol que le Cu et le Pb, donc plus disponible pour les plantes. Cd > Cu > Pb, de plus l'absorption du Cd peut être inhibée par le Cu et le Pb.

2.2.4.3.4. Biodisponibilité du cadmium

En règle générale, l'absorption du Cd est contrôlée par le pH et le potentiel rédox (Badawy et al., 2002). Dès que le pH du sol baisse, la mobilité, le transfert et l'accumulation du Cd qui en résultent sont favorisés, de même qu'ils le sont lorsque le sol est léger, riche en sable, pauvre en argile et matière organique. Lorsque le pH augmente la mobilité du Cd peut s'accroître au travers de la formation de complexes ou chélates mobiles. Sous ces conditions particulières, on démontre que l'absorption du Cd devient indépendante du pH (Babich and Stotzky, 1980).

Toutes les espèces cadmiées de la solution du sol sont, à priori, absorbables par les plantes. On a pu démontrer que l'absorption du Cd est plus ou moins importante suivant le genre ou la variété considérée. L'absorption racinaire met ainsi en effet des processus d'absorption passive et conjointement d'absorption active (Dubois et al., 2002).

En règle générale, les plus hautes concentrations se trouvent dans les racines et les plus basses dans les organes de réserve (graines, fruits, tubercules) avec des séquences suivantes: [Cd]_{racines} > [Cd]_{tige} > [Cd]_{feuilles} > [Cd]_{graine}. Généralement les racines contiennent 10 fois plus de Cd que les tiges. Les racines jouent en sorte le rôle de barrière (Adriano, 2001).

2.2.4.3.5. Toxicité du Cd

Malgré ses faibles teneurs dans le sol, cet ETM est le plus redouté car très toxique. Considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible, il risquerait soit de passer dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques. Les aliments (légumes, viande, lait) et le tabac constitueraient la principale source d'absorption du Cd pour l'homme. Le plus grand danger reste cependant l'ingestion directe de poussières contaminées dans certaines zones de loisirs comme les terrains de jeux ou les terrains de sport. Dans les régions fortement exposées (à proximité d'industries métallurgiques) on constate dans les populations des lésions rénales très importantes. Le Cd est stocké dans le foie, les os, mais le rein est l'organe le plus sensible au Cd. La dose journalière admissible (DJA) est de 0,0057 mg/Cd/g selon les auteurs. Les symptômes de toxicité se manifestent par des

troubles respiratoires, atteinte hépato digestive avec vomissement, douleurs abdominales et diarrhées (Adriano, 2001).

2.2.4.4. Le chrome.

2.2.4.4.1. Origine

La concentration moyenne du Cr dans l'écorce terrestre serait de 100 et 200 mg/kg selon les auteurs. Mais cette concentration varie grandement selon le type de roches. Les roches magmatiques ultrabasiques (dunites, serpentine, péridote) sont connues pour être extrêmement riches en Cr (de l'ordre de 1500 à 3000 mg/kg). Dans le cas des roches sédimentaires, la teneur en Cr sera beaucoup tributaire de la teneur en fer et, éventuellement, de la présence de minéraux détritiques riches en Cr (augite, serpentine) (Baize, 1997).

Le Cr est essentiellement obtenu à partir de la chromite (FeCr_2O_4).

2.2.4.4.2. Le chrome dans le sol

La concentration du Cr dans les sols varierait de l'état de traces à 2.4 % (Alloway, 1997). le maximum "normal" dans les sols est de 150 ppm ; la moyenne est de 100 ppm.

Les sols peuvent également être enrichis par les rejets (retombées atmosphériques, les boues de stations d'épuration) en provenance des différentes sources traitant le Cr. Les minerais de Cr ont trois grands domaines d'application : l'industrie métallurgique (ferrochromes, silichromes et autres éléments d'addition) ; l'industrie des pierres réfractaires (fours métallurgiques et de verrerie, briquetage des hauts fourneaux) ; l'industrie chimique, qui assure en majeure partie la fabrication des diverses combinaisons du chrome, dont la plus importante est le bichromate de sodium. Ces industries constituent les principales sources de pollution par le biais des rejets de leurs effluents, les fumées, etc. (Dubois et al., 2002).

2.2.4.4.3. Comportement du chrome dans le sol : spéciation et mobilité

Le Cr existe sous plusieurs degrés d'oxydation : Cr^{-3} ; Cr_2O_7^- ; CrO_4^- ; CrOH^{++} ; $\text{Cr}(\text{OH})_3$; CrO_2^- ; Cr^0 ; etc.

D'après McKenzie (1980), le Cr se trouve dans le sol sous deux formes : Cr (III) et Cr (VI). Le Cr (VI) est largement transformé en Cr (III) dans les sols et les sédiments (favorisé en conditions anaérobies et pH bas). Le Cr (III) est relativement immobile tandis que Cr (VI) serait mobile. Dans le milieu naturel, seuls les oxydes de manganèse seraient capables d'oxyder le Cr (III) en Cr (VI). D'après Giller et al. (1998), le Cr est réputé comme présentant une très faible mobilité, qu'il ait une origine naturelle ou anthropique.

2.2.4.4.4. Bio et phytodisponibilité

Sous une forme adsorbée sur les hydroxydes métalliques, le Cr est peu disponible aux végétaux. La concentration en Cr des végétaux est donc principalement contrôlée par la concentration du Cr en solution dans le sol. Le Cr dans un sol neutre ou basique sera donc plus disponible vis-à-vis des plantes que dans un sol acide. Le maximum "normal" dans les plantes est de 0.1 ppm MS (McKenzie, 1980).

2.2.4.4.5. Toxicité

Inhalé le Cr (III) peut provoquer des cancers des voies respiratoires ; trouble du métabolisme du glucose ; atteintes rénales. Le Cr (VI) provoque des hémorragies gastro-intestinales ; il est responsable des ulcères cutanés et d'ulcères de la muqueuse nasale, de dermites, etc.

2.2.4.5. Le cuivre.

2.2.4.5.1. Origine

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature, sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70 mg/kg (Baize, 2002). On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8 %) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées (> 80mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens. Les roches granitiques contiennent en général beaucoup moins de cuivre (Bourrelier et Berthelin, 1989). Parmi les roches sédimentaires, argiles et schistes présentent des concentrations plus fortes que les roches détritiques (grés, sable) (Sanders et al., 1986). Il est au contraire très peu représenté dans les roches carbonatées.

2.2.4.5.2. Comportement du cuivre dans le sol : spéciation et mobilité

Les nombreuses formes minérales libérées au cours des processus d'altération sont très solubles (Adriano, 2000) notamment en milieu acide. Le Cu est donc considéré comme l'élément le plus mobile des métaux lourds, par référence aux processus supergènes. Bien que la formule la plus commune soit, dans les sols, Cu^{++} ; de nombreuses espèces chimiques sont également libérées au cours des processus d'altération. Parmi elles : Cu^+ ; CuOH ; CuO ; $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$; CuCO_3 ; $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$; $\text{Cu}(\text{OH})_3$; $\text{Cu}(\text{OH})_4$; CuO_2 . De même quelques formes incluses au sein des minéraux : Cu-O-Fe ; Cu-O-Al ; Cu-O-Mn . Tous les ions cuivre sont fortement liés aux sites d'échange minéraux et organiques. Selon Hodgson et al., (1966), 98 % du Cu soluble dans le sol se trouvent complexés par la matière organique, alors que

Kabata-Pendias and Pendias (1986) estiment que seulement 80 % du cuivre soluble est sous forme chélatée. Le Cu réagit très facilement avec les surfaces sorbantes et les constituants organiques du sol. Il est facilement précipité en présence de différents anions, plus particulièrement les anions sulfures, carbonates, hydroxydes. Ceci fait que le principal danger du Cu vient de son accumulation à la surface des sols. Il semble que dans les sols cultivés très pauvres en argile, sable ou limon, les apports massifs opérés en surface (traitement fongicide) soient capables de migrer en profondeur.

2.2.4.5.3. Le cuivre dans le sol

Les teneurs moyennes en Cu d'un sol non contaminé, sont comprises entre 13 et 24 ppm (**Adriano, 2001**). Rousseaux (1988) donne une concentration maximale "normale" de 100ppm et une moyenne dans les sols de 20 ppm. Les moyennes les plus élevées sont rencontrées dans les chernozems et les sols châtaîns. Les teneurs les plus basses sont observées dans les podzols et dans les histosols. Les ferrasols et les fluvisols peuvent également contenir des teneurs élevées en Cu (**Goulding and Blake, 1998**). Aux teneurs naturelles, les sols se trouvent également enrichis par l'utilisation excessive de fertilisants et de produits agro sanitaires tels que les insecticides, les fongicides, les algicides qui sont à la base de sels de cuivre, notamment les sulfates de cuivre, l'utilisation directe des boues d'épuration sans oublier l'activité industrielle (bains de décapage et bains de plaquage dans l'industrie du cuivre et de ses alliages) ; les eaux de drainage des régions minières ; l'industrie électrique, les activités urbaines (ordures ménagères, brûlage de comestibles, circulation automobiles salage des routes, etc.

2.2.4.5.4. Bio- et phytodisponibilité

Le Cu est un des éléments les plus essentiels pour les plantes et les animaux. En effet l'organisme ne peut croître complètement en son absence. Il ne peut être remplacé par un autre élément, il a une influence directe sur l'organisme et le bon fonctionnement de son métabolisme. Par contre, il est toxique pour les champignons et les algues.

Les plantes absorbent le Cu dans la solution du sol ; si le fait est incontestable, les mécanismes impliqués dans cette absorption sont encore flous.

Si l'absorption active est, à l'évidence, le mécanisme le plus représenté, il n'en demeure pas moins qu'une absorption passive peut aussi se mettre en place, notamment dans les sols à forte contamination et présentant des signes évidents de phytotoxicité (**Adriano, 2001**).

2.2.4.5.5. Toxicité – phytotoxicité.

Le cuivre représente un danger quand il est présent en concentration élevée dans l'environnement. Par son action sur les racines des plantes, le cuivre altère leur

développement et la perméabilité de leur membrane cellulaire causant le lessivage de certains ions (K^+ ; PO_4^{--}) (Underwood and Suttle, 1999), (Baize,2002). Il en résulte des effets toxiques sur les plantes et des baisses de rendement. D'après Coïc et Coppenet (1989), des teneurs totales en Cu > 7 ppm entraînent des carences cupriques et en revanche des toxicités apparaissent au-delà de 180ppm. Chez l'homme, des symptômes de toxicité aiguë se manifestent par des diarrhées, nausées, vomissements, irritations intestinales. 1gramme de $CuSO_4$ constitue une dose mortelle ; pour plus de 44 mg/l d'eau de boisson, il y a manifestation de gastro-entérites. La toxicité chronique du cuivre n'a pas été démontrée chez l'homme, mais une partie de la population y est sensible : maladie de Wilson.

2.2.4.6. Le nickel (Ni)

2.2.4.6.1. Origine.

La plupart des roches de la lithosphère renferme du Ni qui occupe la 23ème place dans l'ordre d'abondance des éléments minéraux de la croûte terrestre. Il présente environ 0.016 % de celle-ci. Les teneurs sont élevées dans les roches éruptives ultrabasiques (1400 à 2000 ppm) (Coullery, 1997) et relativement faible dans les roches éruptives acides (5 à 10 ppm) (Aubert et Pinta, 1971). Les roches sédimentaires ont des concentrations qui vont de 5 à 90ppm, avec des concentrations plus élevées dans les roches argileuses et les plus basses dans les roches sableuses (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

D'après Juste *et al.*, (1995), la concentration en Ni des roches sédimentaires serait comprise entre 20 et 40 ppm. Elle dépasserait 100 mg/kg dans les roches éruptives mais serait très faible dans les roches granitiques (< 10 ppm). Ni est présent à forte concentration dans les roches ferromagnésiennes où il se substitue partiellement au fer et au magnésium. Il est particulièrement abondant dans les minéraux primaires silicatés et les roches magmatiques basiques et ultrabasiques (péridot, pyroxène) et dans les minéraux secondaires de type serpentine.

2.2.4.6.2. Le nickel dans le sol.

Dans le sol la teneur totale moyenne de Ni est de 40 ppm (Underwood and Suttle, 1999). Pour McKenzie (1980), le maximum "normal" est de 80 ppm, avec une moyenne de 40 ppm. Ces variations sont fonction des roches mères, du type de sol, du degré d'évolution, des teneurs en fractions fines (argiles) et en sesquioxydes métalliques et surtout des teneurs en humus (Smith and Javad, 2003). Le Ni géogène est fortement associé aux oxydes de fer et de manganèse, aux carbonates ou inclus comme impuretés au sein de divers réseaux cristallins ; pour la plupart des sols moins de 15 à 30 % de la totalité du nickel est extraite avec les

oxydes de Mn, en revanche le Ni anthropogène aurait tendance à rester échangeable, à se lier aux matières organiques et aux carbonates (sols calcaires) (**Baize, 1997**).

Le sol peut également se trouver enrichi par des apports dus aux activités industrielles, domestiques et agricoles. Dans la littérature il n'est pas fait mention d'apports atmosphériques.

2.2.4.6.3. Comportement du nickel dans le sol : spéciation et mobilité.

Durant le processus d'altération, Ni est facilement mobilisable et coprécipite généralement avec les oxydes de fer et de Mn. Cependant à l'inverse des ions Mn^{++} et Fe^{++} ; Ni^{++} est relativement stable dans les solutions aqueuses, et il est capable de migrer sur une grande distance. Les informations sur la spéciation du Ni dans la solution du sol ne sont pas très fournies, mais les espèces telles que Ni^{++} , $NiOH^+$, $HNiO_2^{--}$ et $Ni(OH)_3^-$ sont présentes lorsque Ni n'est pas complètement chélaté (**Adriano, 2001**). Généralement, la solubilité de Ni dans le sol est inversement relié au pH.

2.2.4.6.4. Biodisponibilité.

Il a été postulé que Ni associé aux oxydes de fer et de manganèse semble être le plus disponible pour la plante (**Dubois et al., 2002**).

Les plantes absorbent directement Ni disponible dans la solution du sol jusqu'à ce qu'une certaine concentration soit atteinte (dans la plante). Cette absorption est liée positivement avec la concentration de Ni dans le milieu et le pH du sol (**Manceau et al., 1996**), l'espèce et les facteurs pédologiques jouent également un rôle dans l'absorption, mais le facteur le plus important reste le pH du sol. Le passage du pH du sol de 4.5 à 6.5 diminue la teneur en Ni des grains d'avoine d'un facteur de 8 environ.

L'origine du métal joue également un rôle important dans sa disponibilité pour la plante. Les céréales absorbent une quantité nettement plus importante de Ni lorsque celui-ci est ajouté au sol, qu'en étant d'origine géologique (**Pais et Benton Jones, 2000**). Les grains d'avoine accumulent plus de Ni que la paille, alors que pour les autres métaux traces l'accumulation est généralement plus importante dans la paille (**McKenzie, 1980**).

La teneur en Ni des herbacés est très faible, elle varie entre 0.1 et 1.7mg/kg. Des effets d'antagonisme sont remarqués entre Ni d'une part et Cu, Zn, Fe d'autre part (**Smith and Javad, 2003**). Une concentration élevée en Ni dans le milieu diminue l'absorption des autres éléments nutritifs (**Smith and Javad, 2003**).

2.2.4.6.5. Toxicité.

Ni est un élément phytotoxique (**Alloway, 1997**) une teneur de 50mg/kg dans le ray-grass entraîne des symptômes de toxicité (**Dubois et al., 2002**). La combustion incomplète du charbon fournit du Cl_2 Ni qui est particulièrement toxique (**Alloway, 1997**) provoquant chez l'homme : une toxicité aiguë avec troubles digestifs, convulsions, manifestations asphyxiques et une toxicité chronique avec dermites eczématiformes.

Chapitre III

La

biodisponibilité

1. Définition de la (bio) disponibilité

Les contaminants présents dans les sols peuvent engendrer, par transfert, une contamination des autres compartiments de l'écosystème : l'eau, l'air et les organismes.

De nombreux paramètres conditionnent les effets néfastes que ces contaminants peuvent causer chez les être vivants exposés :

- La nature des contaminants ;
- La toxicité des contaminants ;
- La voie et la durée de l'exposition ;
- La capacité des contaminants à s'accumuler (etc).

En effet, les effets biologiques sont rarement liés à la concentration totale d'un contaminant dans le sol **MAIS** à la fraction biologiquement disponible (biodisponible) pour l'organisme. Une définition consensuelle de la biodisponibilité a été donnée par un groupe de travail international dans la norme **ISO 174002**.

Biodisponibilité « degré auquel des substances chimiques présentes dans le sol peuvent être absorbées ou métabolisées par un récepteur humain ou écologique, ou être disponibles pour une interaction avec les systèmes biologiques ».

La disponibilité est donc un procédé dynamique qui est décrit, dans la norme **ISO 17402**, comme une succession de trois étapes (**cf. Fig.8**) :

- Disponibilité environnementale, qui décrit les processus physico-chimiques régissant la partition (mobilité) de la substance étudiée entre la phase solide et la phase liquide du sol ou du sédiment ;
- Biodisponibilité environnementale qui dépend de processus physiologiques particuliers à l'espèce considérée le prélèvement de la substance (pouvant conduire à la bioaccumulation) ;
- Biodisponibilité toxicologique, qui correspond à l'accumulation du contaminant dans l'organisme ou à la mise en évidence d'effet toxicologique.

2. Les outils d'évaluation de la (bio) disponibilité

2.1. Généralités

La biodisponibilité peut être appréciée à l'aide de trois types d'outils :

- Les méthodes mathématiques qui consistent à modéliser le transfert d'un contaminant et ses effets chez un récepteur écologique au regard des caractéristiques du milieu et des contaminants ;
- Les mesures chimiques dont l'objectif est de déterminer, à l'aide de la mise en œuvre de divers extractants chimiques, la fraction mobile des contaminants du sol, supposée disponible pour les organismes ;
- Les méthodes biologiques qui sont menées par exposition de récepteur écologique au sol ou aux extraits de sol contaminé afin de mesurer la bioaccumulation ou de mettre en évidence des effets toxicologiques (cf. **Fig. 9**).

La norme ISO 17402² liste les approches chimiques et biologiques (Figure10) existantes d'évaluation de la disponibilité et de la biodisponibilité et spécifie les principes et les conditions limites des méthodes à utiliser ; elle ne fournit pas pour autant une sélection des meilleures méthodes applicables. Les résultats obtenus à partir de telles méthodes peuvent être utilisés en tant qu'estimation de la biodisponibilité dans une approche d'évaluation du risque.

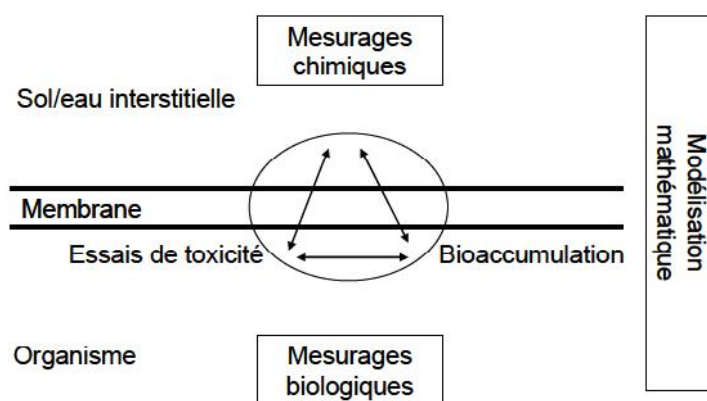


Figure 9 : Méthode d'évaluation de la biodisponibilité – relation entre essais biologiques, bioaccumulation et essais chimiques (source ISO 17 402).

2.2. Outils mathématique

Pour les métaux, les modèles mathématiques sont basés sur le principe que l’ion libre dans la solution du sol (concentration à l’équilibre) est l’espèce chimique principalement prélevée par l’organisme (théorie de l’ion libre ou free ion activité model, FIAM). Cette théorie a été plus récemment complétée dans le modèle du ligand biotique (terrestrial biotic ligand model, TBLM) par une prise en compte plus large de la chimie de la solution du sol (compétition s’exerçant entre les cations majeurs et les métaux vis-à-vis des récepteurs écologiques). Ces méthodes sont présentées dans la norme ISO 17 402 Qualité du sol – lignes directrices pour la sélection et l’application des méthodes d’évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans le sol et les matériaux du sol (et peut également s’appliquer aux sédiments) publiée en 2008

2.3. Outils physico-chimiques

Ces outils constituent des méthodes de mesures indirectes de la biodisponibilité. Elles permettent d’évaluer les fractions extractibles des contaminants du sol qu’il est ensuite nécessaire de corrélérer avec des effets et/ou des concentrations dans les organismes. La norme ISO 17402 fournit une liste non exhaustive des méthodes chimiques disponibles.

La Fig. 10 : ci-dessous présente la capacité d’extraction de différents extractants chimiques pour les éléments traces métalliques.

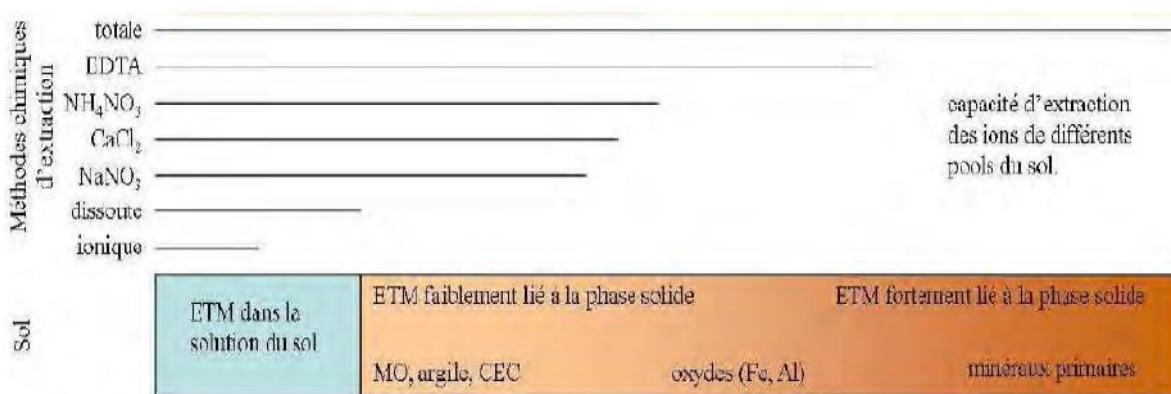


Figure 10. Capacité de différents extractants chimiques à extraire les ions des différents pools de métaux (ETM, élément trace métallique) du sol

Chaque extractant à ses spécificités. Aussi, la sélection de l’extractant chimique doit être effectuée, en l’occurrence, en fonction de l’objectif de l’étude (mesure mobilité, simulation

extraction par les plantes, bioaccumulation dans les chaînes trophiques, effets toxicologiques, etc.). Ainsi les outils chimiques peuvent être utilisés pour :

- Comparer le risque potentiel de divers sols contaminés : le métal étudié est-il plus ou moins mobile dans divers sols, sans avoir de récepteurs écologiques précis ;
- Comprendre les mécanismes contrôlant la biodisponibilité de contaminants du sol pour un ou des organisme(s) ;
- Modéliser les transferts et les effets potentiels des contaminants du sol sans utiliser d'organismes.

Exemples :

- ✓ Le CaCl_2 est parfois pertinent pour caractériser la fraction disponible des métaux du sol comme le cadmium et ceci pour certaines plantes et invertébrés du sol ;
- ✓ La méthode des gradients de diffusion en couche mince a notamment permis de quantifier la biodisponibilité environnementale du cadmium et du Zinc vis-à-vis de végétaux tels que la laitue.

2.3.1 Avantage / inconvénients

Avantages : simples, rapides, reproductibles et souvent peu onéreuses. Elles renseignent sur la disponibilité des contaminants, i.e. sur leur mobilité dans et entre les différentes phases du sol.

Inconvénients : elles n'intègrent pas la notion d'organisme et renseignent donc une mobilité des contaminants sans tenir compte des variations spécifiques d'absorption / élimination des organismes. Elles ne considèrent pas l'influence de l'organisme sur la disponibilité des contaminants à l'interface sol-organisme, comme par exemple dans la rhizosphère (interface sol-racines), et ne tiennent pas compte des capacités de régulation qui peuvent apparaître chez les organismes exposés à de fortes concentrations.

Les méthodes chimiques doivent être validées par des essais sur organismes variés car on ne peut extrapoler les résultats obtenus avec un extractant à tous les contaminants, toutes les matrices d'exposition, toutes les espèces.

2.4 Outils biologiques

2.4.1 Généralités

Ces outils constituent des mesures directes de la biodisponibilité soit par la mise en évidence d'effets toxicologiques, soit par la mesure de la bioaccumulation.

2.4.2 Outils de mesure des effets

La mesure des effets s'effectue par la mise en œuvre d'essais éco-toxicologiques. La norme ISO 17402 liste un certain nombre de tests.

Ces bio-essais permettent de déterminer des critères d'effets classiques (NOEC : concentration sans effet de la substance, EC50 : concentration effective causant 50 % d'effet) qui pourront être utilisés soit pour définir des concentrations supposées sans risques pour les organismes dans les sols (PNEC : concentration prédite sans effet ; Eco-SSL : Soil Screening Level par ex.), soit dans le cadre d'évaluation des risques pour l'écosystème étudié.

2.5 Outils de mesure de la bioaccumulation

Cette mesure est effectuée pour les contaminants qui s'accumulent dans les organismes. Elle reflète les processus de prélèvement, d'excrétion et de stockage de polluants dans les organismes. Cette méthode étant intimement liée au récepteur écologique sur lequel elle est effectuée ; le choix du ou de ces récepteur(s) écologique(s) est primordial. Le récepteur peut être retenu sur différents critères, soit car :

- Il correspond aux organismes présents sur le site étudié ;
- Il est représentatif d'un ensemble d'organismes particulièrement sensibles aux contaminants présents sur le site ;
- Il constitue un maillon fondamental dans la préservation d'une ou de plusieurs fonction du sol (rétention, habitat, etc.).

2.5.1 Avantages /inconvénients

Avantage

Elles permettent potentiellement de coupler l'analyse des effets et de la bioaccumulation. Elles intègrent les transferts de tous les contaminants, les interactions possible entre eux et les effets possible des organismes sur le milieu et vice-versa. Elles fournissent des données fiables pour renseigner les modèles de transfert. De manière générale, il peut être considéré

que les méthodes biologique intègrent mieux la diversité des mécanismes mis en jeu à l'interface sol-organisme qui régulent la biodisponibilité des contaminants.

Inconvénients

Leur mise en œuvre nécessite généralement un temps d'expérimentation plus long et implique un cout plus élevé que pour la plupart des méthodes physico-chimiques. Lorsqu'on s'intéresse à la bioaccumulation, il faut analyser les concentrations dans les tissus. Les données ne sont pas extrapolables à tous les organismes, tous les contaminants.

Exemples d'outils de mesure de la bioaccumulation

Sont présentés ci-dessous deux outils de mesure de la bioaccumulation de métaux du sol vers une plante (le blé dur) et un animal (l'escargot). Loin d'être représentatifs de l'intégralité des transferts pouvant intervenir dans les écosystèmes, ces organismes (modèles), qui présentent des physiologies et des modes de vie contrastés, illustrent deux maillons importants des chaînes trophiques terrestres.

Plantes-RHIZOtest

La méthode RHIZO-test (cf. **Fig.11**) qui utilise des plantes exposées en laboratoire par contact entre racines et sol (séparés par une fine membrane), permet de déterminer la phyto-disponibilité environnementale des métaux et métalloïdes habituellement présents en concentrations traces dans les sols par la mesure du flux moyen (sur la durée d'exposition) de transfert entre le sol et la plante (en ng contaminant m surface racinaire exposée s d'exposition). Il est également possible de mesurer les concentrations internes en fin d'essai (mg contaminant kg biomasse sèche) (**Bravin et al., 2010**).

La procédure expérimentale du RHIZO-test s'effectue en deux étapes :

- La première étape correspond à une culture des plantes en hydroponie et permet le développement des plantes et la formation d'un tapis racinaire.
- La seconde étape consiste à mettre en contact le tapis racinaire des plantes avec une mince couche du sol à étudier. C'est au cours de cette deuxième étape que la phyto-disponibilité environnementale des métaux et métalloïdes en traces du sol est estimée par la mesure des flux de transfert chez les plantes.

Cette méthode peut avoir comme application :

- La comparaison de la bioaccumulation chez diverses espèces végétales sur un même sol.
- La comparaison de la bioaccumulation chez une même espèce sur divers sol.
- L'évaluation du potentiel de bioaccumulation de diverses substances.

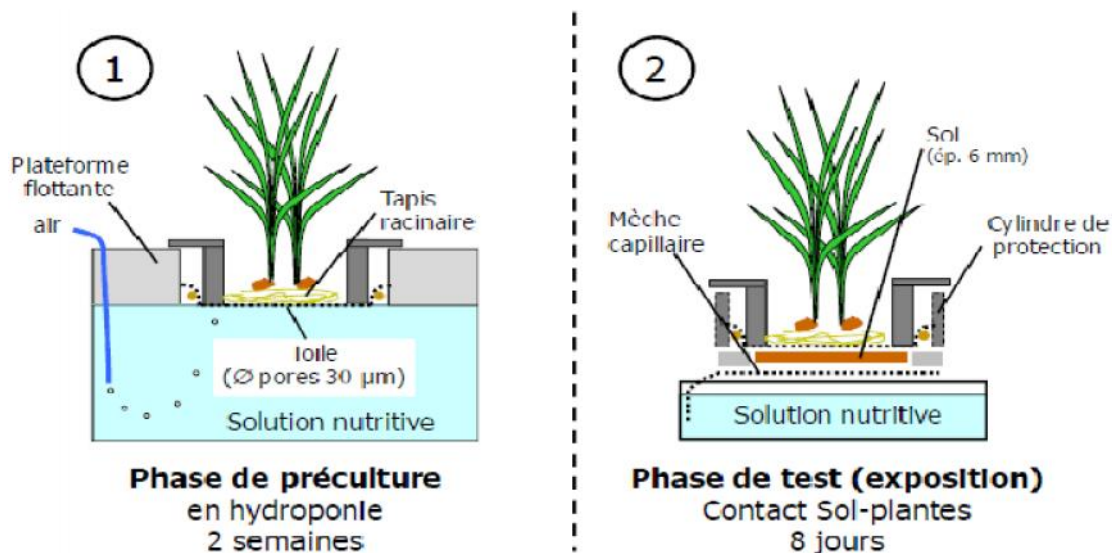


Figure 11 : Procédure expérimentale du RHIZOtest en deux &tapes successives (ISO 16198).

Animaux – escargot

L'évaluation de la biodisponibilité des contaminants pour les animaux est plus compliquée que pour les plantes car ils intègrent de multiples voies et sources d'exposition (Sizmur & Hodson, 2009). Pour l'exposition digestive, ce qui est dans le tube digestif peut être accessible mais pas forcément disponible (c'est-à-dire réellement assimilé dans les tissus) et peut être éliminé. Enfin la mobilité des animaux dans les milieux, leurs variations de régime alimentaire rendent complexes la modélisation des transferts. Parmi les nombreux animaux utilisables pour suivre le devenir des contaminants dans les milieux (de Vaufleury, 2005 ; Gimbert & de Vaufleury, 2006), l'escargot petit Gris (*Helix aspersa*, *syn Cantareus aspersus*) est un bio-indicateur qui renseigne sur l'interface sol-plante-air-animal.

Complémentarité

Les méthodes chimiques comme les méthodes biologiques présentent leurs propres limites. Aussi, le couplage approche chimique / approche biologique est actuellement nécessaire (**Fig.12**). En effet, il n'est pas possible d'extrapoler les résultats obtenus avec un récepteur écologique, un extractant à tous les contaminants, toutes les matrices d'exposition, toutes les espèces.

D'une manière générale, la validation de méthodes physico-chimique pour l'estimation de la biodisponibilité des contaminants dans les sols doit se faire par le biais d'une comparaison avec des méthodes biologiques de laboratoire ou encore avec des mesures de terrain mais cette étape de validation reste encore très largement imparfaite. Des recherches sont donc encore nécessaires pour préciser les possibilités de couplage des méthodes de mesure de la biodisponibilité environnementale et de la biodisponibilité. La biodisponibilité des métaux peut être fortement dépendante de processus cinétiques et donc ne pas conduire à un état d'équilibre, le pool de métaux liés à la phase solide du sol pouvant par exemple alimenter progressivement au cours du temps la solution du sol. Cela conduit à mieux développer et à utiliser plus fréquemment des approches ne résidant pas sur un état d'équilibre (**Tain et al. , 2008**).

La biodisponibilité de métaux est très variable selon les espèces et même entre sous-espèces ou cultivars et que cette variabilité ne peut être mimée par un extrait de sol. Ainsi, il est nécessaire de faire appel à des méthodes biologiques pour une mesure plus directe de la biodisponibilité des métaux.

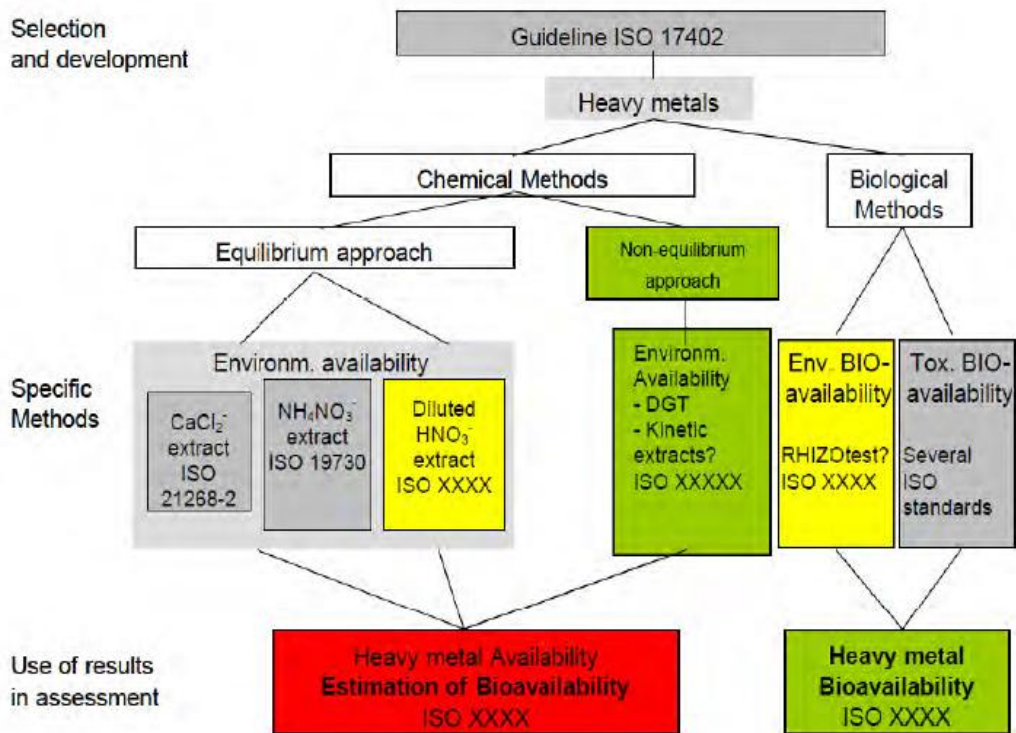


Figure 12 : Sélection et développement d’approche de mesure de la bio-disponibilité pour les métaux lourds.

Partie II
Expérimentale

Chapitre I

Présentation de la zone d'étude

1. Présentation générale de la wilaya de Relizane

1.1. Situation géographique

La wilaya de Relizane est située au Nord-Ouest d'Algérie. Elle est limitée par la wilaya de Mostaganem au Nord, la wilaya de Chlef au Nord-est, au sud-est par la wilaya de Tiaret, et au sud-ouest par la wilaya de Mascara. Elle s'étale sur une superficie de 484000 ha, elle est divisée en 13 daïras et 38 communes. Relizane étant le chef-lieu de la wilaya (**Gourari, 2010**).

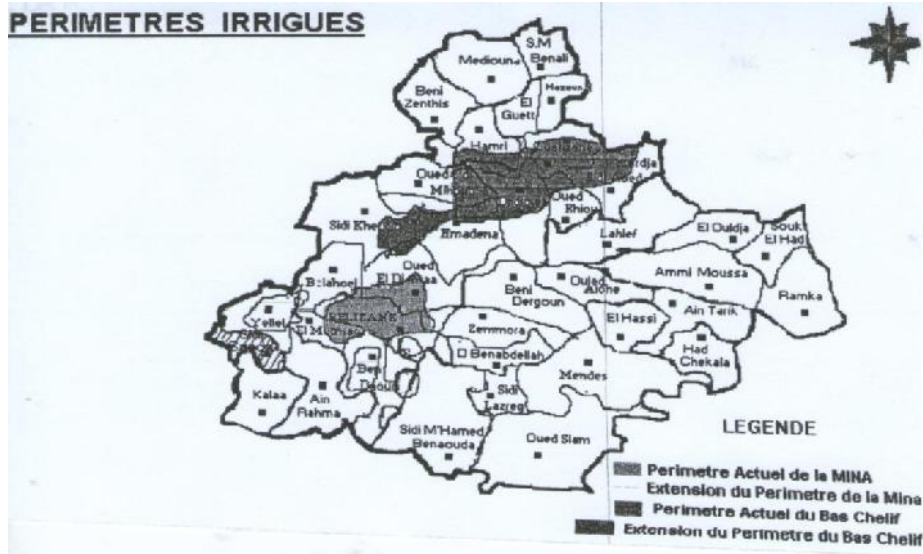


Figure 13: Carte des zones homogènes de la wilaya de Relizane.

1.2. Altitude et pente

L'altitude varié de 75 mètre pour la plaine de Relizane à 135 mètres pour Yellel, les zones élevée ont une altitude qui dépasse les 600 mètres dans les montagnes de Béni Chogranne et dépasse les 800 mètres dans les montagnes de Dahra. La pente variée entre 0 à 3 % en plaine, 3 à 12 % pour les zones de piedmonts. Cependant elles dépassent les 12 % pour les zones de hauts piedmonts et 25 % pour les montagnes de Beni Chougranne et les montagnes de Dahra (**Gourari, 2010**).

1.3. Les ressources hydriques à travers la wilaya

1.3.1. Eaux souterraines :

Les principales nappes de la région sont le Bas Chélif, Zemmoura et Mina avec un volume de 39m³ dont le volume exploité annuellement est de 21,5 m³.

1.3.2. Eaux superficielles

Les eaux superficielles sont représentés par le barrage de Sidi M'hamed Benaouda d'une capacité de 225 m³ qui est utilisé pour l'irrigation du périmètre de la mina, la ville de Relizane et le secteur de l'industrie, le barrage Gargar d'une capacité

de 450 m³ qui est utilisé par la ville d'Oran, Mostaganem et l'irrigation foutue du périmètre du bas Chélif ainsi la retenue Merdjat Sidi Abade, d'une capacité de 50 m³ qui est destinée à l'irrigation du périmètre du Bas Chélif (**Bencherghi et Tahari, 2009**).

1.4. Irrigation

La superficie totale irriguée est de 2652 ha, répartie comme suit : 82 % dans les basses plaines (commune Yellel, Belahcel, El Matmar, Ouarizane, El Hamri et Ouled Sidi El Mihoub) le reste soit 18 % dans les zones de Monntagnes.

Cette superficie est irriguée à partir de 1927 puits, 102 forages, 2 oueds où le volume soutiré est estimé à 35,4 m³. Elle est répartis sur :

Le maraichage avec 70%, l'arboriculture avec 28 % ; les fourrage et les céréales avec 2 %. La méthode d'irrigation pratiquée dans la wilaya est la submersion quant aux autres techniques d'irrigation sont très réduites (330 ha par aspersion et 40 ha par le système goutte à goutte) (**Anonyme, 2008**).

1.5. Le sol

1.5.1. Caractéristiques des sols

La wilaya de Relizane est constituée d'apports alluviaux caractérisés par des terres à structure fine (limino-argilo) avec la présence d'un taux de calcaire appréciable. La profondeur des sols est de 1,5 m en moyenne. Ils présentent le plus souvent une faible teneur en matière organique qui décroît avec la profondeur pour devenir négligeable.

Le pH est généralement voisin de la neutralité à légèrement alcalin (**Bencherghi et Tahari, 2009**).

1.5.2. Types du sol

Les sols sont regroupés dans différentes classes pédologiques parmi lesquelles trois grands types de sols caractérisant les zones indiquées ci-dessus à savoir :

- **Les basses plains** : Avec une superficie de 155 350 ha constituées par les périmètres irrigués dont les terres sont lourdes, argileux, hydro morphes et relativement salés. Les basses plaines de la Mina et du Bas-Cheliff comportant l'essentiel du verger et du maraichage.

- **Les hauts plains** : Avec une superficie de 146 ,150 ha dont les terres sont profondes, limono argileuse, ils se caractérisent par les grandes cultures et l'élevage ovin.
- **Les zones de montagnes** : Présentent des versants particulièrement érodés avec des couches maigres et caillouteuses et comportent une partie des montagnes du Béni chougrane pour 40000 ha et les montagnes du Dahra pour 37000 ha et Louanchariss pour 20000 ha (**Benchergui et Tahari, 2009**) .

1.6. Le milieu agricole

1.6.1. La superficie agricole

La S.A.U de la wilaya s'élève à 281870 ha ce qui représente 80,99% de la superficie totale soit 348000 ha qui représente 71,90% de la superficie totale de la wilaya soit 484000 ha.

1.6.2. Répartition de la superficie utile par culture

L'agriculture de la wilaya de Relizane est très diversifiée, elle comprend les grandes cultures avec une superficie de 40000ha dont 120000 ha céréales et 10000ha maraichage ; les cultures pérennes (arboriculture et viticulture) représentent 7,05% soit 19900 ha dont 2128 ha de vigne, la jachère couvre une superficie de 1119751 (**Anonyme, 2008**).

1.7. Climatologie

La région de Relizane a un climat semi-aride caractérisé par une longue période estivale sèche, chaude et une saison hivernale pluvieuse et froide. Les précipitations sont faibles et très variables d'une année à une autre, tandis que les régimes thermiques sont relativement homogènes.

La wilaya de Relizane souffre d'une sécheresse estivale prononcée et un déficit Pluviométrique ce qui rend l'irrigation un caractère obligatoire.

La faiblesse de la pluviométrie (279 mm/an) et l'irrégularité des précipitations annuelles (45 % sont enregistrées durant les mois de Novembre et Décembre engendrant un déficit hydrique estimé à 85mm/an (**Benchergui et Tahari, 2009**).

Chapitre II
MATÉRIELS
ET MÉTHODES

1. Objectif :

Notre travail consiste à étudier l'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans les sols dans deux sites, l'un situé dans la station de l'INRA de Hmadna et l'autre au niveau de la zone d'EL Matmar.

La démarche expérimentale : Dans le cadre de cette étude, la démarche utilisée comporte trois étapes importantes :

- ✓ Analyse des documents de base
- ✓ La prospection de terrain ;
- ✓ Les analyses de laboratoire ;

2. Lieu de l'expérimentation : L'expérimentation a été réalisée au niveau des quatre parcelles différentes cultivées et non cultivées situées dans deux régions (station du Hmadna et EL MATMAR) dans une zone de plaine de Relizane.

Site d'EL MATMAR :

L'expérimentation s'est déroulée au niveau d'une parcelle cultivée, située dans une zone salée de la plaine de Relizane, à environ 05 km à l'ouest de la ville de Relizane et 2.5 Km à l'est de la ville d'El Matmar. Les coordonnées de la parcelle, en longitude /Latitude (WGS 1984) se situent entre les longitudes $0^{\circ}29'35''$ et $0^{\circ}29'46''$ et entre les latitudes $35^{\circ}43'56''$ et $35^{\circ}44'9''$ (Fig. 14).

Cette parcelle présente une superficie de 11,3 ha, et elle est occupée par une culture d'Oliviers et une culture d'Avoine.



Figure 14 : Situation géographique de la zone d'étude (GACEM, 2014).

Site de HMADNA :

L'expérimentation a été réalisée au niveau de la station de l'institut national de la recherche agronomique (**35°54'00" Nord, 00°44'00" Est**) de Relizane dans la région de Hmadna qui est rattachée à la plaine du Bas-Chélif durant la campagne agricole 2015/2016. Elle a été effectuée dans deux parcelles.

Le climat du Bas-Chélif, est très rude et contrasté par des étés très chauds et des températures basses en hiver, avec des précipitations moyennes annuelles de l'ordre de 250 mm (**Gherina et al., 2009**).

Les sols de la station expérimentale sont généralement caractérisés par une texture argilolimoneuse (une moyenne de 55,63 % d'argile, 36,84 % de limon et 7,51 % de sable (**Bellague et al., 2011**)).



Figure. 15 : Occupation du sol de la parcelle d'étude

3. Dispositif expérimentale

Site a : Dans la région de Hmadna, on a fait le prélèvement de sol dans deux parcelles.

1^{ère} parcelle : 5 points de prélèvements dans du sol cultivé par une culture d'orge.

2^{ème} Parcelle : 5 points de prélèvements dans du sol non cultivée (Jachère travaillé).

Site b : Dans la région de Matmar, on fait le prélèvement dans deux parcelles différentes (cultivé et non cultivée).

1^{ère} parcelle : 3 points de prélèvements dans du sol cultivé (avoine)

2^{ere} parcelle : 3 points de prélèvements dans du sol non cultivé (Jachère).

4. Prélèvement et échantillonnage

4.1. La période de prélèvement

Elle est très importante pour l'étude agro-pédologique des sols. Les meilleures périodes de prélèvement sont lorsque les sols ont des teneurs en eau légèrement à la capacité au champ (Mathieu et Pieltain 2003). Le prélèvement de nos échantillons a été effectué le 10/04/2016.

4.2. La profondeur des sols à prélever

Etre en relation avec la profondeur de l'enracinement de la plante considérée, le prélèvement se situe au sein de la couche superficielle de 0 à 25 cm.

4.3. La méthode d'échantillonnage

Nous avons prélevé 16 échantillons qui ont fait l'objet d'analyse, à l'aide d'une tarière, Ces échantillons sont bien répartis sur les 2 sites d'essai (El-Matmar, Hammadna). Dans chaque site, l'échantillon est représenté par un horizon H1 de 0 à 25 cm.

Les échantillons de sol prélevés ont été codés et mis dans des sachets en plastique bien fermés pour des analyses ultérieures au niveau du laboratoire de l'INSID (Institut National des Sols, Irrigation et Drainage) d'EL Matmar (Relizane).

4.4. La préparation des échantillons du sol :

Elle comporte trois étapes :

- Le séchage du sol à l'aire libre.
- L'émottage des agrégats.
- Le tamisage à 2mm pour séparer la terre fine de la terre grossier.

4.5. Conditionnement des échantillons

Pour l'étude des éléments traces métalliques (ETM), des précautions ont été prises lors de l'échantillonnage afin d'éviter toute contamination.

4.6. Analyses de laboratoire

Une fois les échantillons de sol séchés, broyés et passés sur des tamis à maille carrée de 2 mm, nous avons procédé aux mesures de la granulométrie, du pH, de la CE, du calcaire, du carbone organique, du phosphore assimilable, de la CEC, des cations échangeables et des sels solubles. Une minéralisation des échantillons de racines a été réalisée pour l'analyse des métaux lourds.

4.7. Analyses physico-chimiques

4.7.1. Granulométrie

Principe

L'analyse granulométrique, a pour but de déterminer les pourcentages des différentes fractions des particules minérales, qui constituent les agrégats. Cette méthode est basée sur la destruction de la matière organique, puis la dispersion des particules et enfin la réalisation des prélèvements, selon la loi de sédimentation des particules dans un liquide (la loi de Stokes) (Aubert, 1978)



Figure 16. Sédimentation des particules inférieures à 0,08 mm des huit échantillons.

4.7.2. Acidité du sol

Principe

La mesure du pH s'effectue sur une suspension de terre fine. Le pH_{eau} mesure l'acidité réelle et prend en compte les ions H_3O^+ libres dans la solution du sol. Le pH_{KCl} mesure l'acidité potentielle qui prend en compte les ions H libres dans la solution du sol et ceux déplacés par le KCl ou CaCl_2 . Les mesures de pH_{eau} et pH sont effectuées selon la norme ISO 10390 (Afnor, 1994).

4.7.3. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Principe

Le déplacement des cations se fait par percolation d'une solution normale et neutre d'acétate d'ammonium. (Aubert, 1978). Les étapes nécessaires pour déterminer la C.E.C sont identiques pour tous les sols par la méthode de Metson.

a. étape de saturation : cas des sols normaux (non calcaires, ni salés, ni humifères). Le sol est saturé par l'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, N, $\text{pH}=7$).

b. étape de lavage : On lave avec de l'éthanol pour enlever l'excès en cations saturants.

c. étape de déplacement : la percolation se fait par le chlorure de potassium (KCL, N, 74.77g/l).

4.7.4. Dosage du calcaire total

Principe :

La détermination du nombre total de CaCO_3 (%) est obtenue, en utilisant la méthode volumétrique à l'aide du calcimètre de Bernard, en décomposant le carbonate de calcium par l'acide chlorhydrique et en mesurant ainsi le volume de CO_2 dégagé (Aubert, 1978).

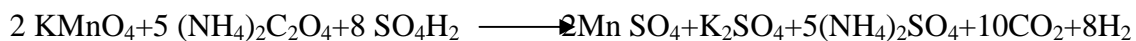


Le volume dépend de la pression et de la température, la calibration du calcimètre est effectué avec du calcium (Aubert, 1978)

4.7.5. Dosage du calcaire actif

Principe:

Le CaCO_3 actif (%) est déterminé par la méthode Drouineau- Galet, en utilisant l'oxalate d'ammonium qui se combine au calcium du calcaire actif, pour former des oxalates de calcium insolubles. L'excès d'oxalate d'ammonium est ensuite dosé, par une solution de permanganate de potassium en milieu sulfurique (Aubert, 1978)



4.7.6. Dosage de la matière organique par calcination

Principe

La perte au feu, fournit une mesure directe de la matière organique dans le sol. Placer les échantillons pendant une nuit (16 heures) dans un four à moufle à 375 °C. La perte de poids après calcination, nous donne la matière organique. Evitez les températures plus élevées car les carbonates présentes dans la répartition du sol, peuvent augmenter la teneur en matière organique (Anonyme, 2003).

4.7.7. Dosage de phosphore assimilable Méthode (Joret- Hébert 1955)

Principe

Le phosphore est extrait avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à pH=8.5. La solution alcaline d'hydrogène, peut abaisser la concentration des ions calcium par précipitation, sous forme de carbonate de calcium et les ions aluminium et ferriques par précipitation sous forme d'hydroxyde. La concentration des ions phosphates augmente en conséquence et le phosphore "assimilé" est extrait de l'échantillon de sol, par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium, puis une filtration est effectuée (Hodjes, 2000).

4.7.8. Mesure de la conductivité électrique

Principe

A partir d'une solution d'extraction aqueuse et en fonction de la concentration des électrolytes, on détermine la conductivité électrique (Aubert, 1978).

4.7.9. Mesure de l'azote total par la méthode kjeldahl

Principe

Le sol est digéré par un acide fort tel l'acide sulfurique concentré, en présence d'un catalyseur, par conséquent l'amine de l'azote est transformé en ions d'ammonium, qui sont ensuite convertis en ammoniac gazeux qui est chauffé, distillé et piégés dans une solution, ou il redevient un ion ammonium. Le traitement final consiste à déterminer par titrage, la quantité d'ammoniac qui a été piégée (Blamir, 2003).

4.8. Les Plantes

4.8.1. Techniques de prélèvement de plantes étudiées

Le prélèvement doit être effectué de façon à préserver l'information: ni pertes ni pollutions. Pour se préserver de risques de pollution, il faut éviter d'utiliser des outils ou des récipients susceptibles de contaminer l'échantillon: pas d'outil en acier inox, pas de récipient dont les parois contiennent des pigments à base d'éléments en traces (PVC pouvant contenir du zinc, du cadmium, etc). On évitera également le contact entre l'échantillon végétal et la terre. Une procédure possible est la suivante: utiliser des outils tranchants en céramique (ciseaux) ou avec des lames en carbure de titane ou de tungstène. Si ces outils ne sont pas disponibles, l'alternative est l'utilisation de matériels à base d'acier ordinaire, le risque étant une pollution par le fer. On peut également prélever certains organes (feuilles, racines, épis, etc) par arrachage à la main. Après la récolte, l'échantillon sera placé dans un sac en

polyéthylène. Entre le prélèvement et le transfert au laboratoire, l'échantillon sera placé dans un conteneur frais et à l'abri de la lumière, une glacière. De façon générale le temps de transfert de l'échantillon au laboratoire doit être le plus court possible.

4.8.2- Préparation des échantillons des plantes étudiés

Dès son arrivée au laboratoire, l'échantillon va être l'objet d'une série d'opérations : identification de la demande analytique, lavage éventuel, stabilisation, broyage, homogénéisation et stockage en flacon inerte.

- **Lavage** : cette étape ne s'impose que s'il faut éliminer les dépôts atmosphériques éventuels. C'est le cas des denrées alimentaires, par exemple, qui font l'objet d'un lavage préalable de la part du consommateur. Cette étape est délicate car elle doit éliminer les dépôts en surface sans altérer le contenu du végétal. On utilisera un système de trempage rapide dans une faible concentration d'acide et les suivants étant constitués d'eau pure (Allen et al., 1986).
- **Broyage** : Cette étape est éminemment critique car elle peut être source de contaminations ou de pertes. Le choix du broyeur est effectué en fonction de différents critères : on doit effectuer l'opération de façon totale (pas de résidu), sans échauffement de l'échantillon, être adapté à la nature de l'échantillon (fibreuse, cassant, grain, etc.), être constitué de matériaux ne comportant pas d'éléments faisant l'objet d'analyses pour être compatible avec les pesées pour analyses ultérieures..

4.8.3. Minéralisation et mise en solution

Principe

Cette méthode s'adresse à tout matériel végétal ou ligneux. La minéralisation est l'opération par laquelle la matière organique est détruite libérant ainsi les matières minérales que l'on peut alors mettre en solution. Il existe deux grands types de procédures : la minéralisation par voie sèche et celle par attaque acide oxydante.

- **Minéralisation par voie sèche**: l'échantillon est placé dans un four à moufle et chauffé progressivement jusqu'à 480°C. La matière organique est détruite par combustion. Le résidu est constitué par la cendre minérale. L'opération de minéralisation doit être complétée par mise en solution en milieu acide des cendres obtenues. Cette méthode peut s'appliquer à l'ensemble des éléments en traces mais est inadaptée pour le dosage des éléments volatils (mercure, sélénium, arsenic, etc.).
- **Minéralisation par attaque acide oxydante**: l'échantillon est placé dans une solution acide et oxydante puis chauffé jusqu'à destruction de la matière organique.

La mise en solution est concomitante de la minéralisation. Cette méthode est utilisable pour les éléments volatils moyennant certaines précautions: attaque en milieu fermé (bombes utilisées notamment par chauffage par micro ondes) ou semi fermé (ballons munis de réfrigérants) .Cette méthode permet le dosage de l'ensemble des éléments en traces minéraux. Dans notre étude on a utilisé la minéralisation par voie sèche ((Allen et *al.*, 1986).

Technique :

1000 mg de matériel végétal préalablement séché, sont introduits dans une capsule.

La capsule est placée dans un four dont la température est augmentée progressivement jusqu'à 500 °C et qui est ainsi maintenue pendant 2 heures. Un palier est effectué aux alentours de 200 °C jusqu'à la fin du dégagement de fumées.

- Après refroidissement, les cendres sont humectées avec quelques gouttes d'eau puis on ajoute 2ml de HCl au 1/2. On évapore à sec sur plaque chauffante. Après avoir ajouté 3ml de HCl +1ml de HNO₃, on laisse en contact 10 minutes et on filtre dans des fioles jaugées de 25ml. Après avoir ajusté au trait de jauge puis homogénéisé par agitation manuelle, les solutions sont transvasées dans des godets préalablement rincés avec la solution et sur lequel le numéro de l'échantillon est inscrit (Allen et *al.*, 1986).

4.8.4. Analyses des métaux lourds**Appareillage :**

Le spectrophotomètre utilisé pour le dosage des éléments traces métalliques est de type Perkin Elmer PinAAcle™ 900H (Fig 17). Les réglages de l'appareil sont importants car d'eux va dépendre la qualité des résultats qui seront obtenu en analyse.



Figure 17 : Spectrophotomètre à Absorption Atomique de type Perkin Elmer PinAAcle™ 900H.

Principe :

Le dosage des éléments ETM se fait selon un protocole où on fixe l'ensemble des paramètres de dosage pour chaque élément en utilisant un logiciel de pilotage « Syngistix software ». Le tableau ci-dessous montre un exemple de paramètres à entrer pour le Cd et Pb. Cet appareil Perkin Elmer peut doser 20 éléments en une seule fois.

Tableau 2: Paramétrage du Perkin Elmer AA pour le plomb et cadmium.

Element	Wavelength (nm)	Slit (nm)	Lamp Type	Lamp Current (mA)	Read Delay (sec)	Read Time (sec)
Cd	228.8	0.7	HCL	4	0.5	2.5
Pb	283.3	0.7	HCL	10	0.5	3.5

Chapitre III
RÉSULTATS
ET DISCUSSION

Résultats et discussions

1.1. Etude des paramètres physiques et physico-chimiques du sol

Les résultats portent sur les paramètres physiques et physico-chimiques des 16 échantillons de sol prélevés, au niveau de quatre parcelles, sur un niveau de profondeur (0 -20 cm).

1. Analyse de la texture

D'après le **Tableau. 3** nous remarquons que les fractions granulométriques prédominantes sont les fractions argileuses dans l'horizon de surface (parcelle PCH).

Tableau 3 : Résultats de la texture des différents sols prélevés. D'après le triangle de texture américain (**Giasson et Jaouich, 2008**).

Paramètres	Granulométrie			
	A (%)	L (%)	S (%)	Texture
Moyenne	72.58	25.39	1.92	Argileux
C .V (%)	2.54	6.36	25.29	

PCH : parcelle cultivée de Hmadna.

D'après le **Tableau. 4** nous remarquons que les fractions granulométriques prédominantes sont les fractions argileuses dans l'horizon de surface (parcelle PNCH).

Tableau 4 : Résultats de texture d'après le triangle de texture américain (**Giasson et Jaouich, 2008**).

Paramètres	Granulométrie			
	A(%)	L(%)	S(%)	Texture
Moyenne	57.982	33.268	8.756	Argileux
C .V. %	17.234	15.274	123.389	

PNCH : parcelle non cultivée de Hmadna.

D'après le **Tableau. 5** nous remarquons que les fractions granulométriques prédominantes sont les fractions argileuses dans l'horizon de surface, (parcelle PCM).

Tableau 5 : Résultats de texture d'après le triangle de texture américain (**Giasson et Jaouich, 2008**).

Paramètres	Granulométrie			
	A(%)	L(%)	S(%)	Texture
Moyenne	51.697	39.877	8.420	Argileux
C .V. %	3.065	2.488	7.200	

PCM : parcelle cultivée El Matmar.

D'après le **Tableau. 6** nous remarquons que les fractions granulométriques prédominantes sont les fractions Limoneux Argileux dans l'horizon de surface, (parcelle PCNM).

Tableau 6 : Résultats de texture d'après le triangle de texture américain (**Giasson et Jaouich, 2008**).

Paramètres	Granulométrie			
	A(%)	L(%)	S(%)	Texture
Moyenne	48.987	43.770	7.240	Limoneux Argileux
C .V. %	13.841	13.881	46.711	

PNCM : parcelle non cultivée El Matmar.

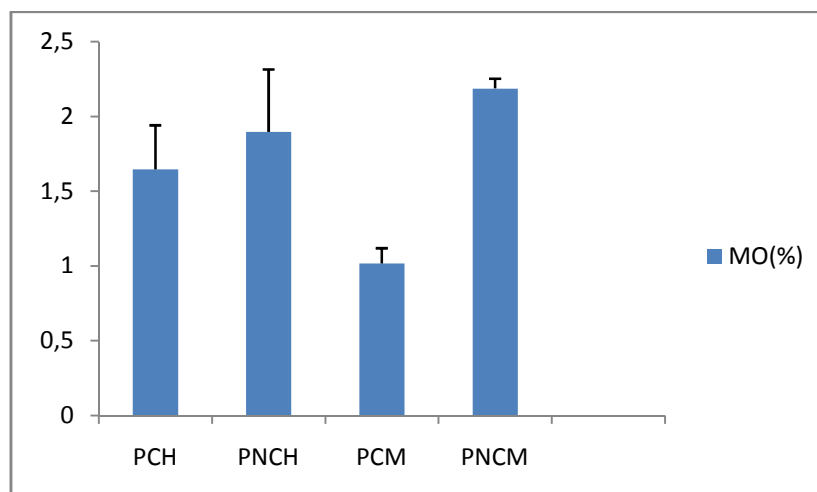
2. Analyses de la matière organique (M.O)

Le **tableau 7** montre que le taux de la MO diminue dans les parcelles, la moyenne varie entre (1% pour la parcelle PCM à 2.18 % dans la parcelle PNCM). Le coefficient de variabilité est peu élevé dans (PNCH) par rapport aux deux parcelles (PCH, PCM) par contre ce coefficient diminue dans la parcelle PNCH.

Tableau 7 : Résultats de la matière organique.

Teneur de la MO	Les parcelles			
	PCH	PNCH	PCM	PNCM
Moyenne	1.64	1.89	1.01	2.18
C.V (%)	17.92	22.01	10.09	2.97
Classification selon norme	Pauvre	Pauvre	pauvre	Moyenne

PCH : Parcelle Culture Hmadna/PNCH : Parcelle non Culture Hmadna/ PCM : Parcelle Culture El Matmar. / PNCM : Parcelle non Culture El Matmar.

**Figure 18** : Représentation graphique de la répartition de la MO entre les parcelles.

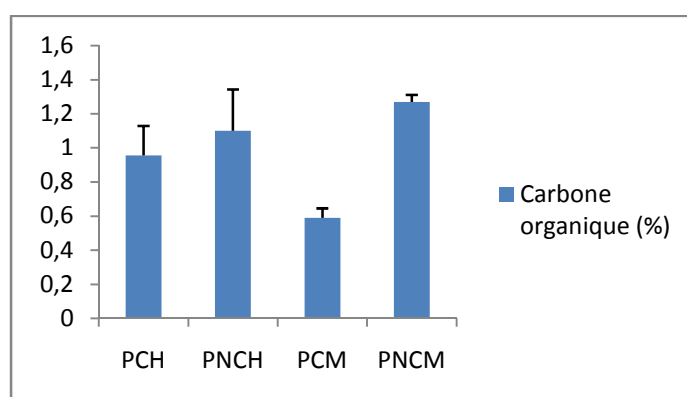
3. Analyses du carbone organique (C %)

Le **tableau 8** montre que le taux de carbone diminue dans les parcelles. Cette moyenne varie entre 0.59 % à 1.27 %. Le coefficient de variabilité a diminué dans (PCH) mais il augmente dans les parcelles PNCH et PNCM.

Tableau 8 : Résultats du carbone organique (C%).

Taux de carbone	Les parcelles			
	PCH	PNCH	PCM	PNCM
Moyenne	0.956	1.1	0.59	1.27
C .V. %	18.066	22.01	9.44	3.149

PCH : Parcelle Culture Hmadna/PNCH : Parcelle non Culture Hmadna/ PCM : Parcelle Culture El Matmar. / PNCM : Parcelle non Culture El Matmar.

**Figure 19 : Représentation graphique de C(%).**

4. Analyses du potentiel Hydrogène (pH)

Le **tableau 9** indique que le pH est supérieur à 7 avec une moyenne de 7.57 à 7.78 avec un coefficient de variation faible ($CV < 15\%$). Ces valeurs correspondent à une réaction du sol relativement basique (alcaline, caractéristique principale des sols calcaires et des sols salés).

Tableau 9 : Résultats du pH.

Paramètres	Les parcelles			
	PCH	PNCH	PCM	PNCM
Moyenne	7.57	7.77	7.68	7.78
C .V. %	1.97	3.25	3.12	2.06
Classification selon norme	Faiblement alcalin	Faiblement alcalin	Faiblement alcalin	Faiblement alcalin

PCH : Parcelle Culture Hmadna/PNCH : Parcelle non Culture Hmadna/ PCM : Parcelle Culture El Matmar. / PNCM : Parcelle non Culture El Matmar.

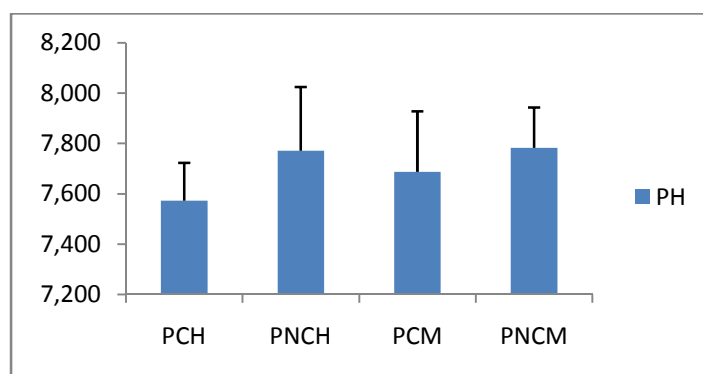


Figure 20 : Représentation graphique de pH.

5. Analyses du calcaire totale (CaCO₃)

Le **tableau 10** montre que les teneurs en calcaire sont homogènes au niveau des parcelles, la moyenne varie de 17.12 % à 18.82 %, avec un faible coefficient de variabilité (CV<15%).

Tableau 10 : Résultats du calcaire total (CaCO₃ en %).

Paramètres	Les parcelles			
	PCH	PNCH	PCM	PNCM
Moyenne	17.15	18.59	18.82	17.12
C.V %	4.49	4.67	5.67	7.15
Classification selon norme	Moyennement élevé	Moyennement élevé	Moyennement élevé	Moyennement élevé

PCH : Parcelle Culture Hmadna/PNCH : Parcelle non Culture Hmadna/ PCM : Parcelle Culture El Matmar. / PNCM : Parcelle non Culture El Matmar.

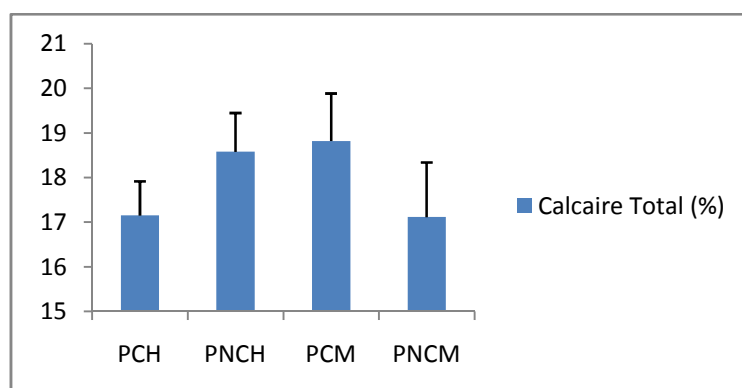


Figure 21 : Représentation graphique de CaCO₃(%).

6. Analyses du calcaire actif (CaCO₃)

Le **tableau 11** montrent que les teneurs en calcaire sont homogènes au niveau des parcelles, la moyenne varie de 3.95 % à 4.66 %, avec un faible coefficient de variabilité (CV<15 %).

Tableau11 : Résultats du calcaire actif (CaCO₃ en %)

Paramètres	Les parcelles			
	PCH	PNCH	PCM	PNCM
Moyenne	4.37	3.95	4.08	4.66
C.V. %	8.08	9.91	10.75	11.15
Classification selon norme	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Moyenne

PCH : Parcelle Cultivée Hmadna / PNCH : Parcelle non Cultivée Hmadna/ PCM : Parcelle Cultivée El Matmar. / PNCM : Parcelle non Cultivée El Matmar.

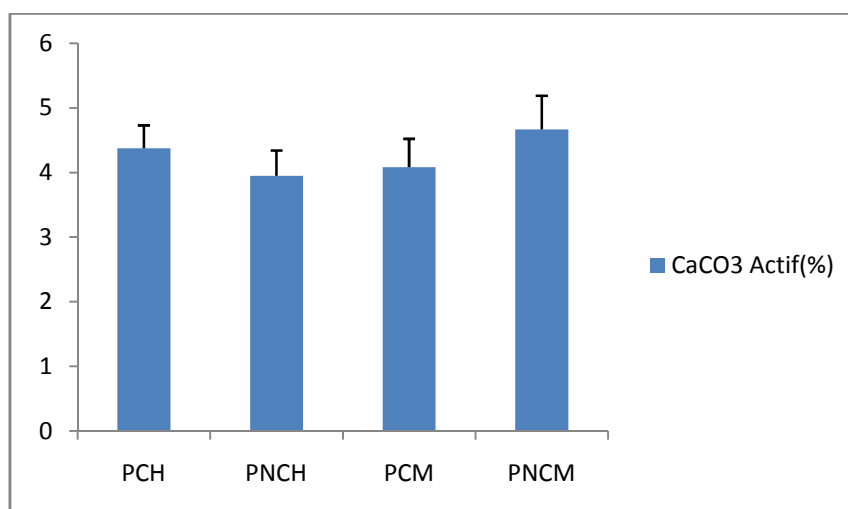


Figure 22 : Représentation graphique de CaCO₃ Actif (%).

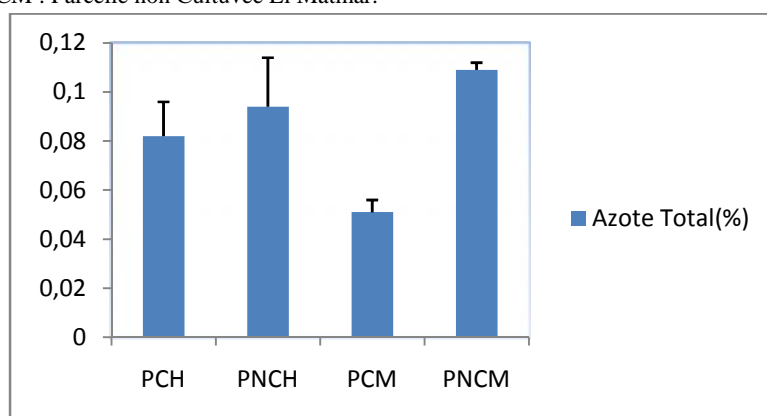
7. Analyses de l'Azote total (%)

Le **tableau 12** montre que le taux d'azote total diminue dans les quatre parcelles, la moyenne varie entre 0.05 à 0.1 %. Le coefficient de variabilité diminue dans les deux parcelles (PNCM, PCM) par rapport aux deux autres parcelles (PNCH, PCH).

Tableau 12 : Résultats de l'Azote total (%).

Paramètres	Les parcelles			
	PCH	PNCH	PCM	PNCM
Moyenne	0.082	0.094	0.051	0.109
C .V %	17.92	21.92	9.92	3.02
Classification selon norme	Très faible	Faible	Faible	Faible

PCH : Parcelle Cultivée Hmadna / PNCH : Parcelle non Cultivée Hmadna/ PCM : Parcelle Cultivée El Matmar. / PNCM : Parcelle non Cultivée El Matmar.

**Figure 23** : Représentation graphique de N total (%).

8. Analyses du phosphore Assimilable P₂O₅ (ppm)

Le **tableau 13** montre que le taux de P₂O₅ diminue dans la parcelle (PCM). La moyenne varie entre 77 à 354 %. Le coefficient de variabilité est élevé dans la parcelle PNCM par rapport aux parcelles PCH et PCM par contre le CV est peu élevé dans la parcelle PNCH.

Tableau13 : Résultats du phosphore Assimilable P₂O₅ (ppm).

Paramètres	Les parcelles			
	PCH	PNCH	PCM	PNCM
Moyenne	144.91	140.84	77.51	354.07
C .V %	26.95	40.98	23.39	117.72
Classification selon norme	Moyenne	Faible	Faible	élevé

PCH : Parcelle Cultivée Hmadna / PNCH : Parcelle non Cultivée Hmadna/ PCM : Parcelle Cultivée El Matmar. / PNCM : Parcelle non Cultivée El Matmar.

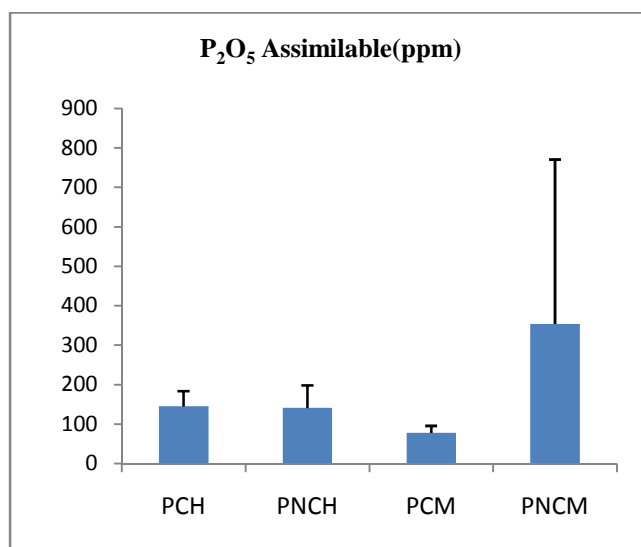


Figure 24 : Représentation graphique de P₂O₅ assimilable (ppm).

9. Analyse de la capacité d'échange cationique CEC (meq/100g)

Le **tableau14** montre que le taux de la CEC est variable entre 25.75 à 32.1 %. Le coefficient de variabilité est élevée dans les parcelles PCH et PNCH par rapport au PCM. Le CV diminue de 3.36 %.

Tableau 14 : Résultats de la capacité d'échange cationique CEC (meq/100).

Paramètres	Les parcelles			
	PCH	PNCH	PCM	PNCM
Moyenne	32.1	29.7	25.75	29.75
C .V %	19.22	19.44	3.36	16.01
Classification selon norme	Moyenne	Moyenne	Faible	Moyenne

PCH : Parcelle Cultivée Hmadna / PNCH : Parcelle non Cultivée Hmadna/ PCM : Parcelle Cultivée El Matmar. / PNCM : Parcelle non Cultivée El Matmar.

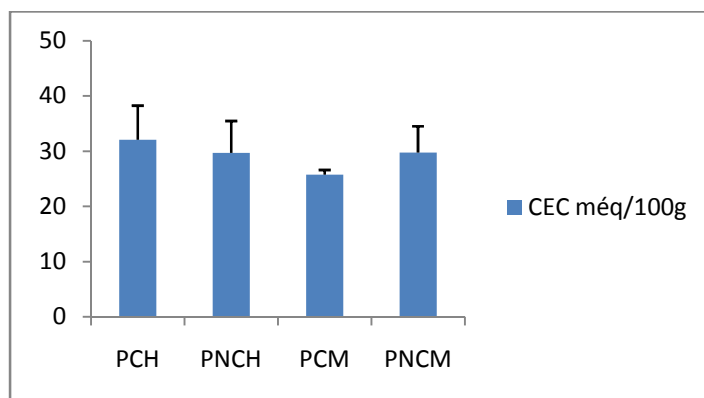


Figure 25 : Représentation graphique de CEC (meq/100).

10. Analyse de la conductivité électrique (CE)

Le tableau 15 montre que le taux de la CE diminue dans les parcelles avec une moyenne qui varie entre 0.28 à 1.65 %. Le coefficient de variabilité est élevé dans la parcelle PCM par rapport aux autres parcelles.

Tableau 15 : Résultats de la conductivité électrique CE 1/5(ds /m).

Paramètres	Les parcelles			
	PCH	PNCH	PCM	PNCM
Moyenne	1.656	0.282	0.747	0.545
C .V. %	51.533	62.57	118.99	60.605
Classification selon norme	salin	Peu salin	Peu salin	Peu salin

PCH : Parcelle Cultivée Hmadna / PNCH : Parcelle non Cultivée Hmadna/ PCM : Parcelle Cultivée El Matmar. / PNCM : Parcelle non Cultivée El Matmar.

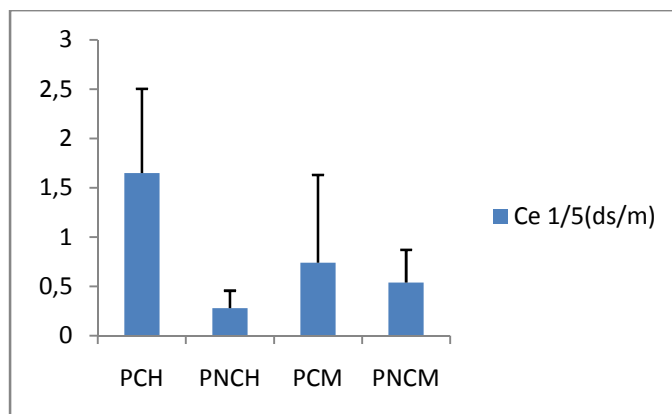


Figure 26 : Représentation graphique de CE 1/5(ds /m)

2. Etude des analyses des contaminants dans le sol et les racines

Les analyses chimiques (16 échantillons de sols et 13 échantillons des racines) par spectrophotomètre à absorption atomique des métaux suivants : Zn, Cu, Co, Cd, Ni, Pb et Cr ont révélé l'absence de teneur métalliques dans le sol et les racines concernant cobalt (Co) et nickel (Ni) par contre le cadmium (Cd) est absent uniquement dans le sol.

2.1. Analyse de Zn

Les teneurs enregistrés (**Fig.27**) du Zn dans les racines sont très élevés par rapport aux échantillons du sol où la teneur du Zn pour la parcelle cultivé d'EL Matmar est 4 fois supérieure à celle du sol PCM. Ceci semble indiquer qu'il existe un approvisionnement continu en Zn (amendement fertilisant et autre). Pour la parcelle non cultivée Hmadna (PNCH), on a enregistré une teneur deux fois plus supérieur au sol. Ainsi, on assiste à une bioaccumulation de ce métal dans les racines.

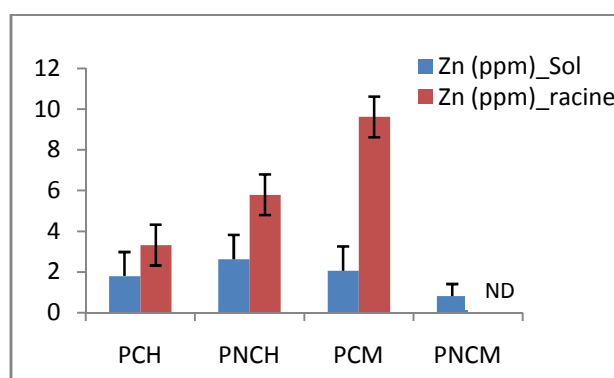


Figure 27 : Représentation graphique de la teneur Zn (ppm) présente dans le sol et racine. PCH : Parcelle Cultivée Hmadna / PNCH : Parcelle non Cultivée Hmadna/ PCM : Parcelle Cultivée El Matmar. / PNCM : Parcelle non Cultivée El Matmar.

2.2. Analyse de Cu

L'analyse du cuivre (**Fig. 28**) au niveau du sol et racines montre une teneur double pour l'ensemble des parcelles qui peut être expliqué par une bioaccumulation.

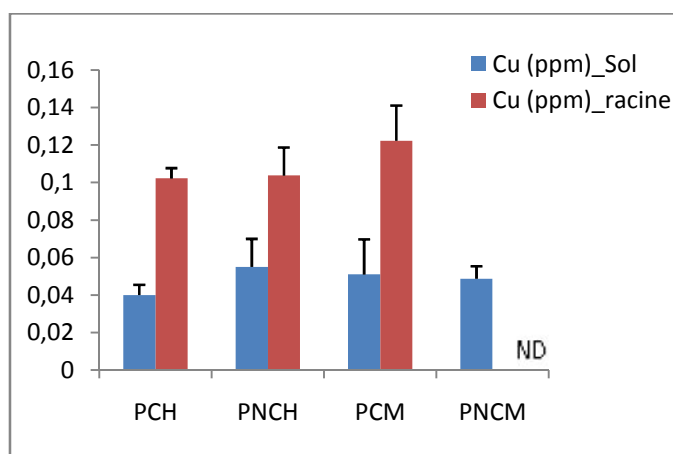


Figure 28: Représentation graphique de la teneur Cu (ppm) présente dans le sol et racine. PCH : Parcelle Cultivée Hmadna / PNCH : Parcelle non Cultivée Hmadna/ PCM : Parcelle Cultivée El Matmar. / PNCM : Parcelle non Cultivée El Matmar.

2.3. Analyse de Pb

Les valeurs de dosage du plomb (**Fig. 29**) au niveau du sol et racines montrent une égalité de teneurs entre les différentes parcelles. Il semble que la biodisponibilité de cet métal lourd est total (100 % bio-disponible).

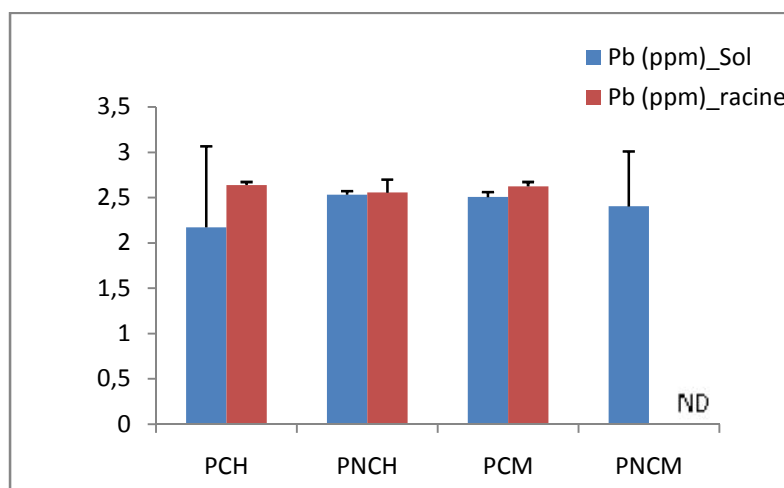


Figure 29: Représentation graphique de la teneur Pb (ppm) présente dans le sol et racine. PCH : Parcelle Cultivée Hmadna / PNCH : Parcelle non Cultivée Hmadna/ PCM : Parcelle Cultivée El Matmar. / PNCM : Parcelle non Cultivée El Matmar.

2.4. Analyse de Cr

Les teneurs d'analyse (**Fig.30**) du chrome au niveau du sol sont élevés par rapport aux racines. Les taux de bio-disponibilité varient de 65 %, 70 % et 84 % pour la parcelle PNCH, PCM et PCH respectivement.

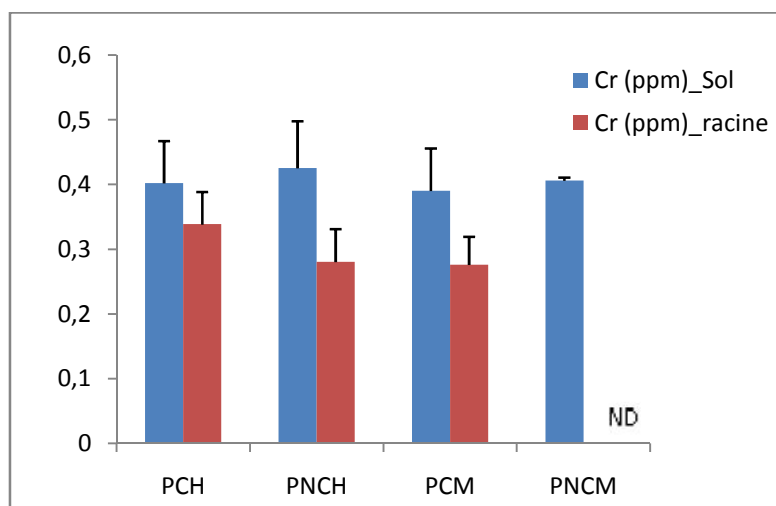


Figure 30: Représentation graphique de la teneur Cr (ppm) présente dans le sol et racine. PCH : Parcelle Cultivée Hmadna / PNCH : Parcelle non Cultivée Hmadna/ PCM : Parcelle Cultivée El Matmar. / PNCM : Parcelle non Cultivée El Matmar.

2.5. Analyse de Cd dans les racines

L'analyse de la teneur du cadmium (Cd) (**Fig. 31**) montre une présence de ce métal lourd dans les racines et son absence dans le sol. Ceci peut être expliqué par une contamination ou pollution accidentelle discontinu dans le temps.

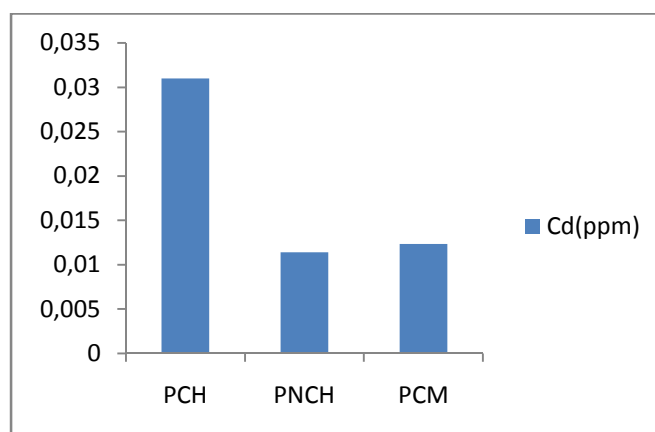


Figure 31: Représentation graphique de la teneur du cadmium (ppm) dans les racines.

Conclusion

Conclusion

La biodisponibilité de métaux est très variable selon les espèces et même entre sous-espèces ou cultivars et que cette variabilité ne peut être mimée par un extrait de sol. Ainsi, il est nécessaire de faire appel à des méthodes biologiques pour une mesure plus directe de la biodisponibilité des métaux.

L'évaluation du risque environnemental lié aux transferts potentiels des éléments traces métalliques comme le Pb, le Cd, le Cu, le Zn, le Ni, le Cr, et le Co dans les sols agricoles situés près des rejets industriels et leur impact sur les plantes cultivées a été l'objectif principal de notre travail.

Les résultats sur la pédologie des sols ont montré que tous les sols des quatre parcelles ont une texture argileuse, avec un pH légèrement basique (caractéristique principale des sols calcaires et des sols salés). Les taux de calcaire, compris entre 17.12 à 18.82 %, sont homogènes au niveau des parcelles avec une capacité d'échange cationique (CEC) moyenne comprise entre 25.75 à 32.1 %.

La bio-disponibilité des éléments traces métalliques est élevée pour l'ensemble des parcelles à l'exception du Cr où on enregistre une bio-disponibilité variable de 65 à 84 %.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Adriano D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry bio-availability and risks of metals, 2nd Edition (New York: Springer-Verlag.

AFNOR, 1994. NF ISO 10390-Indice de classement: X31-117. Qualité du sol. Détermination du pH. Paris, France. p12.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1999. Toxicological profile for chlorophenols. Departement of health and human services, public health service. Atlanta, GA (USA).

Alaoui et Weingartner, 2009. Caractérisation hydrodynamique des principaux types de sol p 8-11.

Allen S. E., Grimshaw H.M., Rowland A. P.,1986. Chemical analysis. In P.D. Moore, S.B. Chapman (Eds.), Methods in Plant Ecology. Blackwell Scientific Publication, Oxford, London. 285–344.

Allison L. E., 1986. Organic carbon. In A. Klute (Ed.), Methods of soil analysis. PartI. J. Am. Agron. Soc. Madison, WI 1367–1381.

Alloway B. J., 1995. Soil processes and the behaviour of heavy metals. In Alloway, B. J. (Ed.). Heavy metals in soils. Chapman & London, p11-35.

Alloway B.J., 1997) The mobilisation of trace elements in soils. Contaminated soils. INRA.Paris. France, p133-145.

Amadji G., 1999. *Cours de pédologie*, Faculté des Sciences Agronomiques, Université Nationale du Bénin, Bénin.

Andersen M.K., Raulund-Rasmussen K., Hansen H.C.B. and Strobel W., 2002 Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark, J. Eur. Soil. Sci. 53) 491-502.

ANONYME a., 2008 . Céréales-INPHO.

Atuanya E. I. & Chkrabarti T., 2003. Kinetics of biotransformation of 2,4 dichlorophenol using UASB-reactorl . *Environmental Monitoring and Assessment*, 96: 129–141.

Aubert, G ,1978. *Méthodes d'analyses des sols*. Marseille : Centre national de documentation et pedologique .

Baba Ahmed, 2012. Etude de contamination et d'accumulation de quelques métaux lourds dans des céréales, des légumes et des sols agricoles irrigués par des eaux usées de la ville de hammam boughrara. p 6-7.

Babich H. and Stotzky G., Environmental factors that influence the toxicity of heavymetals and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit. Rev. Microbiol.* 8 (1980) 99-145.

Badawy S.H., Helal M.I.D., Chaudri A.M., Lawlor K. and McGrath S.P.,2002. Soil solidphase controls lead activity in soil solution,*J. Environ. Qual.*31162-167

Baize D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Références et stratégies d'interprétation. Editions INRA Paris. France, p408.

Baize D., 2002. Examen critique des valeurs limites "sols" de la règlementation française. In *Un point sur les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales*. Editions INRA Paris, p565.

Baker A.J.M., and Walker P.L., 1990. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In J. Shaw (Ed.). *Heavy Metal Tolerance in plants: Evolutionary aspects*, CRC Press. Boca Raton. Florida, p155-178.

Barriuso E., Calvet R., Schiavon M & Soulas G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformation et dissipation. *Forum le sol, un patrimoine menacé?* Paris (France), 279-292.

Bataillard P., 2002. Evolution de la spéciation du plomb et du cadmium dans les sols. Thèse de Doctorat Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts. Paris, p150.

BENCHERGUI A et TAHARI A ; 2009. Etude ethnobotanique des plantes médicinales utilisées par la population riveraine dans la région de Relizane .Theseing, université de Mascara,133 pages.

Blanchard C., 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. L .France : INSA de Lyon, p301.

Blum W., Brandstetter A. & Wenze W. W. , 1997.Trace element distribution in soils as affected by land use. In Biogeochemistry of Trace Metals, Science reviews. p432.

Boucheseiche C., Cremille E., Pelte T. & Pojer K., 2002. Pollution toxique et écotoxicologique : notions de base. Guide technique N°7. Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse, Montpelliern (France).

Calvet R., 2000. Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1. Edition France Agricole. Paris (France), 83-90

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. France,

Charlet L., and Schlegel M., 1999. La capacité d'échange des sols. Structures et charges à l'interface eau/particule. Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France. 2 7-24.

Chassin P., Baize D., Cambier Ph. & Sterckeman T., 1996. Les éléments traces métalliques et la qualité des sols : impact à moyen et à long terme. Forum « le sol un patrimoine menacé ? ». Paris (France), 297-303.

Chu W., Kwan C. Y., Chan K. H. & Kam S. R., 2005. Kinetics modeling and reaction pathway of 2, 4-dichlorophenol transformation by photo-fenton-like oxydation. *Journal of Hazardous Materials*, **121**: 119-126.

Cornu S., & Clozel B. L., 2000 . Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. Etude et gestion des sols.7 p179189.

Cotter-Howells J.D., and Caporn S., 1996. Lead phosphate formation in soils, J.Environmental pollution. 93 9-16.

Crosnier J., 1999. Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales, influence du compartiment microbien et des alternances de dessiccation/réhumectation sur le transfert du zinc dans la zone non saturée du sol. Thèse de Doctorat. Université de Claude Bernard – Lyon I (France).

CRRA: laboratoire des sols (centre régional de recherché agronomique de SOTUBA).

Deneux-Mustin S., Roussel-Debet S., Mustin C., Henner P., Munier-Lamy C., Colle C., Berthelin J., Garnier-Laplace J., et Leyval C., 2003. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: influence des micro-organismes du sol, TEC et DOC Paris, p34-54.

DEMANGEOT J., 1981. Les milieux naturels désertique .D.U SEDES ; Paris ,26pp

De S., Pramanik S. K., Williams A. L. & Dutta S. K., 2004. Toxicity of polychlorobiphenyls and its Bioremediation. *International Journal of Human Genetics*, **4 (4)**: 281-290

Djebbar K. E., 2002. Transformation directe et indirecte de deux herbicides le 2,4-D et le Diuron en solution aqueuse. Doctorat d'état en chimie. Université Mentouri, Constantine (Algérie).

DJEBAILI S., 1984. Steppe algérienne phytosociologie et écologie .Thèse doctorat .Montpellier

Dobbins, D.C., Thornton-Manning J., Jones D.D. & Federle T.W., 1987. Mineralization potential for phenol in subsurface soils. *Journal of Environmental Quality*, **16**: 54–58.

Droogers P. & Bouma J, 1997 .Soil survey input in exploratory modelling of sustainable soil management practices, *J. Am. Soil Sci. Soc.* 61 1704-1710.

Dubois J.P., Benitez N., Liebig T., Baudraz M. et Okopnik F., 2002. Le cadmium dans les sols du haut jura suisse. In Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales. D. Baize, M. Tercé coord. INRA Editions Paris, p46.

Duchaufour. P.,1997. Abrégé de pédologie: Sol, Végétation, Environnement. 5^{ème} Edition. Paris, France : Masson, SA, p291.

Duchaufour P., 2001. Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement. Edition DUNOD Paris, p331.

Eick M.J., Peak J.D., Brady P.V. and Pesek J.D.,1999. Kinetics of lead dsorption/desorption on goethite: residence time effect, *J. Soil. Sci.* 164 28-39.

Ekalund F., Olsson S., and Johansen A.,2003. Changes in the succession and diversity of protozoan and microbial populations in soil spiked with a range of copper concentrations, *J. Soil. Biol. Biochem.*35 1507-1516.

Eshighi Malayri B., 1995. Décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes. Thèse de Doctorat. Université de Nancy1 (France).

Fava L., Orrù M. A., Crobe A., Barra Caracciolo A., Bottoni P. & Funari E., 2005. Pesticides metabolites as contaminants of ground water resources: assessment of the leaching potential treatment of endosulfan sulphate, 2,6-dichlorobenzoic acid, 3,4-dichloroaniline, 2,4-dichlorophenol and 4-chloro-2-methyl phenol. *Microchemical journal*, **79**: 207-211.

Fdil F. 2004. Etude de la biodégradation des herbicides chlorophenoxy alcanoniques par des procédés photochimiques et électrochimiques, applications environnementales. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La-Vallée (France).

Fernandez-Cornudet C., 2006. Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude : Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Thèse de Doctorat. Institut National d'Agronomie. Paris-Grignon, p232.

Fournier J. C., Soula G. & Parekh N., 1996. Main microbial mechanisms of pesticides degradation in soil. In : soil Ecotoxicology, Chapitre 4, CRC Press, Lewis Publishers (USA).

Gacem F, 2014. Etude spatiale et temporelle de la Salinite dans les sols de la plaine de Mina (relizane). Thèse de Magister. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. P55

Gendrault S., 2004. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de Doctorat. Institut national des sciences appliquées de Lyon (France).

Giller E.K., Witter E., and Mcgrath P.S., 1998. Toxicity of heavy metals to micro organisms and microbial processes in agricultural soils, J. Soil. Biol. Biochem. 30 1389-1414.

GOURARI H ;2010. Etude de l'état d'infestation des parcelles céréalières par le nématode à kyste (Heterodera) dans la wilaya de Mascara et Relizane. Theseing ;93 p. Université de Mascara.

Goulding K.W.T., and L. Blake. 1998 Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals, J. Agri. Ecos. Environ. 67 135-144.

Gupta S.K., Vollmer M.K. and Krebs R..1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo-total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management, J. Sci. Total Environment. 178 11-20.

Hettiarachchi G.M. and Pierzynski G.M.,2002. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. J. Environ. Qual. 31 564572

Hillel D.,1988 .L'eau et le sol, principes et processus physiques. Edition Academia, p294.

Himel C. M., Loats H. & Bailey G. W., 1990. Pesticides sources to the soil and principales of spray physics. In: pesticides in the soil environment: processes, impacts and modelling. SSSA Book series 2. Edition Cheng, Madison, Wisconsin (USA), 88-89.

International Uniform Chemical Information Database (IUCLID), 2002. 2,4-Dichlorophenol sodium salt, data set. The Dow Chemical Company.

Jeannot, R., Lemièrre B., Chiron S. Augustin F. & Darmendrail D., 2000. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement. France.

Kabata-Pendias A .,2001. Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition CRC Press, Boca Raton, USA.

Kankou Mohamed Ould Sid Ahmed., 2004. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mautitanie-Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse Doctorat. Université de Limoges (France).

Kaufmann k., 2004. Assessment of microbial community changes and limiting factors during bioremediation of hydrocarbon-polluted soil with new miniaturized physiological methods. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (France).

Lalanne F. 2006. Etude des potentialités du lavage biologique pour le traitement d'un mélange complexe de composés volatils. Thèse de Doctorat. L'université de Pau et des Pays de l'Adour (France).

Lamy I., 2002. Réactivité des matières organiques des sols vis-à-vis des métaux. Journées nationales de l'étude des sols.

Legret M., Divet L., et Juste C., 1988. Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni, J. Water. Res. 22. 953-959.

Li L.Y, and Li R.S., 2000. The role of clay minerals and effect of H⁺ ions on removal of heavy metal (Pb₂₊) from contaminated soil. Can. J. Geotech/Rev. 37 296-307.

Mallouhi, N., 1997. *Interprétations des analyses du sol et principales caractéristiques de certaines substances organiques et du compost*, Coopération Française, Programme d'Appui à la Formation Professionnelle des Agronomes, Faculté des Sciences Agronomiques, Université Nationale du Bénin, 20p.

Matafonova G., Shirapova G., Zimmer C., Giffhorn F., Batoev V. & Kohring G. W., 2006. Degradation of 2,4-dichlorophenol by *Bacillus* sp. isolated from an aeration pond in the Baikalsk pulp and paper mill (Russia). *International Biodeterioration and Biodegradation*, **58**: 209-212.

McKenzie R.M., 1980. The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of Manganese and Iron. Aust, J. Soil. Res. 18 61-73.

Mérian E., 1991. Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance. Wiley-VCH, Weinheim (Allemagne).

Migrain I., Green G. A. & Monteil H., 1993. Degradation of atrazine in laboratory microcosms: isolation and identification of the biodegrading bacteria. *Environmental Toxicological and Chemistry*, **12**: 1627-1637.

Mnnist M. K., Tirola M. A., Salkinoja-Salonen M. S., Kulomaa M. S. & Puhakka J. A., 1999. Diversity of chlorophenol degrading bacteria isolated from contaminated boreal groundwater. *Archives of microbiology*, **171**: 189-197.

NF ISO 17402, juillet 2008. « Qualité du sol. Lignes directrices pour la selection et l'application des methodes d'évaluation de la biodisponibilité es contaminants dans le sol et les matériaux du sol».

Oorts, K., 2006. Effect of tillage system on soil organic matter stocks and C and N fluxes in cereal cropping systems on a silt loam soil in Northern France, PhD thesis, Institut National Agronomique Paris-Grignon, Paris.

Pacyna J.M., 1984. Estimation of atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe, *J. Atmos. Environ.* **18** 41-50.

Pais I. et Benton Jones ., 2000. The handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press, p223

Puhatika J. A. & Jarvinen K., 1992. Aerobic fluidized-bed treatment of polychlorinated phenolic wood preservative constituents. *Water Resources*, **26**: 765-770.

Ramade F.,1993. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'environnement. Paris, France: Edition Science, p822.

Ramade R., 2000. Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ediscience international. Paris (France), 58-365

Rasmussen, K.J., 1999. Impact of ploughless soil tillage on yield and soil quality: a Scandinavian review. *Soil et Tillage Research* 53:3-14.

Richer de Forges A.C., 2010. Lost in the triangular diagrams of soil texture. *Pedometron*. pages 14 – 17.

Roger-Estrade, J., Richard, G., Boizard, H., Boiffin, J., Caneill, J., et Manichon H., 2000. Modelling structural changes in tilled topsoil over time as a function of cropping systems. *European Journal of Soil Science* 51:455-474.

Roger-Estrade, J., Richard, G., Boizard, H., Defosse, P., Manichon, H., et Caneill J., 2004a. SISOL: Un modèle d'évolution de l'état structural des couches de sol cultivées. *Etude et Gestion des Sols* 11:33-46.

Scheyer A., 2004. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie. Thèse de Doctorat. Université de Louis Pasteur de Strasbourg (France).

Sposito G.,1989. The chemistry of soils. Edition Oxford University Press, p 277.

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.

Sterckeman T, Douay F, Proix N,2008. & H. Fourrier. Contamination des sols vers la profondeur à Noyelles-Godault et Aubry. In: Un point sur...les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales. INRA. Editions Paris. p565.

Tebrügge, F., et Düring R.A., 1999. Reducing tillage intensity -- a review of results from a long-term study in Germany. *Soil and Tillage Research* 53:15-28.

Thomas F., Rakotonarivo E. Bottero et J.Y., 1993. La charge de surface des solides divisés: origine, mesure et modélisation, J. Bull. Sci. Géol. 46 217-227.

Van Oort F., Gaultier J. P., Hardy R. & H. Bourennane, 2002. Distributions spatiales de métaux et stratégies d'échantillonnage dans les sols du périmètre agricole d'une friche industrielle. In : Les Eléments métalliques dans les sols-Approches fonctionnelles et spatiales. INRA-Editions, p281-29

ANNEXE

Les Analyses physico-chimiques

Annexe 01

La granulométrie

La granulométrie a été déterminée en suivant la norme NF X 31-100 dans le laboratoire d'analyses des sols de génie civile.

Le protocole de fractionnement, mettant ainsi en œuvre 2 méthodes complémentaires (fractionnement par voie sec jusqu'à 50 μm puis séparation gravimétrique jusqu'à 2 μm par sédimentation des particules permet de classer les particules de la façon suivante, en fonction de leur diamètre:

- Sable grossiers (200-2000 μm), résidus grossiers de la roche mère et de matériel végétal;
- Sable fins (50-200 μm);
- Limons grossiers (20-50 μm);
- Limons fins (2-20 μm);
- Argiles (<2 μm), fraction communément mais improprement «argiles», car cette fraction ne comporte pas seulement les argiles minéraux mais souvent aussi d'autre minéraux.
- La méthode de sédimentation pour les particules de sol inférieures ou égales à 2 μm utilise le fait que dans un milieu liquide au repos, la vitesse de décantation des particules fines est fonction de leur dimension. C'est une hypothèse forte puisque les particules d'argile se présentent sous forme de plaquettes et non pas sous forme de grains sphériques. Le tamisage par voie sèche ou par sédimentation se fait en utilisant une série de tamis.

Annexe 02

Acidité du sol (pHeau, pH KCl et pH CaCl)

Technique

Peser 20 gramme de terre fine séchée à l'air (éléments < 2mm) et les introduire dans un bécher de 100 ml. Ajouter 50 ml d'eau distillée bouillie. Brasser énergiquement la terre de manière à obtenir une suspension, soit avec agitateur en verre, soit avec un agitateur magnétique durant quelques minutes. Abandonner durant deux heures le contenu du bécher (nécessaire surtout pour les sols calcaires). Avant de procéder à la mesure du PH, procéder à l'étalonnage du PH mètre (voire utilisation du

PH mètre). Juste avant d'introduire l'électrode dans la solution, remettre en suspension toute la terre à l'aide d'un agitateur. la lecture du PH se fait lorsque l'aiguille de l'appareil s'est stabilisée. En général la stabilisation est acquise au bout d'une minute, parfois elle ne se fait qu'au bout de 2, 3 ou 4 minute. Après chaque mesure rincer les électrodes avec de l'eau distillée et les essuyer avec du papier joseph.

Annexe 03

Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

Technique

Cas des sols non salés et non calcaire (méthode de METSON).

•• Verser les trois couches suivantes dans le tube de percolation :

- une première couche de sable purifié (10g).
- une deuxième couche de sol mélange avec de sable (10g sol+10g sable).
- une troisième couche de sable purifié (10g).

* au dessous de ces trois couches on met du coton (0.4g).

-dans une ampoule jaugée munie d'un robinet et placée au dessus du tube de percolation, verser 250 ml d'acétate d'ammonium.

-faire couler la solution d'extraction en fermant l'orifice du tube de percolation.

-laisser macérer au moins une nuit.

-ouvrir le robinet de l'ampoule et l'orifice de l'écoulement.

-régler le débit pour avoir 30 gouttes/min.

-on recueille le percolât dans une fiole jaugée de 250ml. Quand la percolation est achevée, ajuster au volume avec l'acétate d'ammonium, homogénéiser et conserver en flacon bouché. Le percolât contient des cations échangeables qui seront dosés par spectrophotomètre à flamme.

-effectuer un témoin dans les mêmes conditions (l'échantillon du sol est remplacé par le sable).

-éliminer l'excès d'acétate d'ammonium resté dans le tube de percolation par un lavage fractionné avec 200ml d'éthanol 95%(fraction de 20à30ml).

**contrôler l'élimination de l' NH_4^+ au moyen du réactif de Nessler.

-utiliser la solution concentrée de chlorure de potassium (KCL ,74.55g/l) avec un volume de 250 ml pour faire déplacer l' NH_4^+ fixé sur la masse de terre.

-le filtra est recueilli dans une fiole jaugée de 250ml ; ajuster et homogénéiser.

-prélever une aliquote de 20ml est distiller l' NH_4^+ par l'addition 4ml de soude (NaOH, 50%) et ajouté 4gouttes l'indicateur mixte.

-doser l'ammoniaque par l'acide sulfurique (H_2SO_4 , 0.05N).

Annexe 04

Dosage du calcaire total

Technique

Peser 0.5 g de terre séchée, non broyée et tamisée (mailles 2mm environ). Verser 6 ml d'acide chlorhydrique dilué dans le ballon réactionnel par sa grand ouverture. Introduire la terre (0.5 g) déposée dans la cupule dans ce même ballon au niveau de la tubulure horizontale en prenant garde que la terre n'entre pas en contact avec l'acide chlorhydrique. Boucher le ballon avec précaution, pour ne pas renverser la cupule. Faire glisser le tube dans la pince jusqu'à obtention de niveaux d'eau équivalents dans les 2 tubes. Noter, sur la règle graduée, la valeur de ce niveau h1. Incliner le ballon de façon à ce que la cupule contenant la terre tombe dans l'acide. Le gaz carbonique se dégage, faisant baisser le niveau d'eau dans le tube de mesure. Agiter constamment le ballon jusqu'à complet dégagement de CO_2 . Le niveau d'eau se stabilise. Rétablir l'égalité des niveaux dans les deux tubes en descendant le tube. Noter la valeur du niveau h2.

Calcul

On a appliqué l'équation suivante (**Dugan, 1991**)

$$\text{CaCO}_3 \text{ total} = (h_1 - h_2) 2.12264 \text{ en \% pour } 0.5\text{g}$$

$$\text{Pour } 1\text{g} \quad X = \text{CaCO}_3 \text{ total} * 2$$

h = volume de permanganate de la solution du sol

h' = volume de permanganate de la solution témoin.

Annexe 05

Dosage du calcaire actif

Technique

Mettre 10g de sol séché dans un flacon de 250ml. Ajouter 250ml d'oxalate d'ammonium à (0.2N). Deux heures (02) d'agitation mécanique. Filtrer et jeter les premiers goûte .le témoin : 10 ml d'oxalate d'ammonium à (0.2n).prendre 10 ml du filtrat, et mettre dans un bêcher de 100ml. Ajouter dans ce dernier 10 ml de H₂SO₄ 1/10.porter le contenu du bêcher à une température de (60°). Mettre du (KMNO₄) : permanganate de potassium (0.2 n) dans une burette graduée procéder à la titration jusqu'à l'obtention d'une rose persistant. Lire la valeur et la comparaître avec celle du témoin.(CRRA).

Calcule :

$$(V \text{ témoin} - V_{\text{ech}}) * 12.5n$$

$$(V \text{ témoin} - V_{\text{ech}}) * 1.25$$

Annexe 06

Dosage du carbone organique

Technique

Le carbone organique total a été dosé selon la méthode d'oxydation avec du K₂Cr₂O₇, en présence de H₂SO₄ concentré (Jean Jacques *et al.*, 2009). Le poids de terre utilisé est fonction de la richesse du sol en matière organique, On doit opérer sur un échantillon tel que le carbone présent soit inférieur à 25mg (Dugain, 1961).

Peser 0,25 à 1g de sol broyé. Verser dans un ballon de 100 à 150mL avec 10mL de solution aqueuse de bichromate de potassium à 8 % et 15mL H₂SO₄ pur. Portera ébullition lente. Le ballon est relié à un réfrigérant ascendant. Compter le temps à partir de la première goutte condensée. Laisser 5 min à l'ébullition (Keita et Van der pol, 1988).

Refroidir. Transvaser dans une fiole de 100mL. Ajuster avec les eaux de rinçage. Prélever 20mL (V) et verser dans un bécher de 400mL. Diluer à 200mL. Ajouter 1,5g de NaF pour rendre le virage plus visible. Verser 3 à 4 gouttes de diphénylamine (Keita et Van der pol, 1988).

Titrer avec une solution de sel de Mohr 0,2N. La liqueur primitive, brun-noirâtre ou violette, vire au vert. Virage très sensible.

Calcul

La teneur en matière organique (MO) dans le sol est évaluée à partir du taux carbone organique (C) en utilisant l'équation suivante:

$$C \% = 0.24 (a - b) \times (13/V)/g.$$

V : volume versé pour le contrôle de la solution de Fe(II)

g : poids de l'échantillon

$$MO \% = C \% \times 1.72$$

Annexe 07

Dosage de phosphore assimilable Méthode (Joret- Hébert 1955)

Préparation des solutions utilisées:

1. **préparation de l'acide ascorbique :**

Mettez 1g d'acide ascorbique dans 1 litre d'eau distillée

(A renouveler chaque semaine).

2. **Préparation du étalon d 'orthophosphate**

Mettez 1.917 g du $KH_2P_2O_4$ dans 01 litre d'eau distillée;

La solution obtenue contient 1g/l de P_2O_5 .

Dans une fiole de 200 ml, mettre 10 ml de la solution à 1g/l de P_2O_5 et compléter au volume avec de l'eau distillé ; homogénéisé .cette solution contenant 50 mg/l à 50 ppm de P_2O_5 .

3. **préparation de solution KH_2PO_4 de la gamme étalon.**

Dans un fiole de 200 ml, mettre 10 ml de la solution à 1g/l de P_2O_5 et compléter au volume avec de l'eau distillé ; homogénéisé .cette solution contenant 50 mg/l à 50 ppm de P_2O_5 .

Préparation de l'oxalate d'ammonium (0.2 n).

Mettez 14.2 g d'oxalate d'ammonium dans 800 ml d'eau distillée chaude versée dans une fiole jaugée, et ajustez à 1000 ml.

Vérifiez le PH de la solution (6 5-07) et ajutez avec de l'NAOH ou HCL

4. Préparation du réactif sulfomolibdyque.

-1- Mettez 37.5 g de molybdate d'ammonium dans un bêcher de 500 ml qui contient 150 ml d'eau distillée.

-2- Mettez 280 ml d'acide sulfurique dans un bêcher de 1000 ml qui contient 200 ml d'eau distillée.

- Laissez refroidir

- Mélangez doucement 1 avec 2 ; et ajustez à 1 litre.

- Couvrez la solution (ballon de couleur).

• PREPARATION DE LA GAMME ETALON. Tube + Appareil

N° DU TUBE	T	1	2	3	4	5
Solution KH₂PO₄ (ml) (50 mg/l de p₂o₅)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Oxalate d'ammonium (ml)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Réactif sulfomolibdyque (ml)	2	2	2	2	2	2
Acide ascorbique (ml)	6.5	6.4	6.3	6.2	6.1	6

- Mettez les tubes à essai contenant ce mélange au même temps que les tubes des prises d'essai dans le bain de marie. Pour une durée de 10 minutes.

Technique :

Mettez 04 g de sol dans un flacon de 200 ml. Ajoutez 100 ml d'oxalate d'ammonium. Agitez durant deux (02) heures. Filtrez et ajustez le filtrat à 100 ml d'oxalate d'ammonium. Prélevez 1.5 ml pour chaque prise d'essai (Ajoutez 02 ml du réactif sulfomolibdyque, Ajoutez 6.5 ml d'acide ascorbique). Mettez le mélange dans des tubes à essai dans le bain de marie à une température de 80 c° durant 12 minutes. Laissez refroidir. Transvaser le contenu dans des buses bien essuyées et passer dans le colorimètre sous onde de 650 nm. Porter les lectures sur tableau de calcul.

Calcul

$$P2O5 \text{ ppm} = C/6*1000$$

C : Concentration.

Annexe 06**Mesure de la conductivité électrique de l'extrait aqueux 1/5****Technique**

Placer dans un flacon de 500 ml à agitation 10 g de terre tamisée à la maille de 2 mm et 50 ml d'eau distillée, agiter 5 minutes à l'agitateur en verre. Soit avec un agitateur magnétique. Laisser reposer une heure. Mesurer de la conductivité.

Annexe 07 les normes du p H dans le sol source : (Agriculture et agroalimentaire Canada. Système d'information sur les sols du Canada).

Classe de réaction du sol	PH eau
Extrêmement acides	4.5
Très fortement acide	4.5 - 5.0
Fortement acide	5.1 - 5.5
Moyennement acide	5.6 - 6.0
Faiblement acides	6.1 - 6.5
Neutre	6.6 - 7.3
Faiblement alcalin	7.4 - 7.8
Moyennement alcalin	7.9 - 8.4
Fortement alcalin	8.5 - 9.0
Très fortement alcalin	9

Annexe 08 Les normes d'interprétation du phosphore assimilable par la méthode (JORET.HERBERT).

Phosphore en ppm	Niveau
100	Très faible
100à140	faible
140à180	médiocre
180à220	normal
220	élevé

Résumé

Le présent travail consiste à évaluer le degré de contamination et de pollution métallique tel que : le Pb, le Zn, le Ni, le Cu, le Cd, le Cr, et le Co dans des sols agricoles (cultivé et non cultivé) situés dans Hammadna et El Matmar (Rhelizan).

Les résultats sur la pédologie des sols ont montré que tous les sols des quatre parcelles ont une texture argileuse, avec un pH légèrement basique (caractéristique principale des sols calcaires et des sols salés). Les taux de calcaire, compris entre 17.12 à 18.82 %, sont homogènes au niveau des parcelles avec une capacité d'échange cationique (CEC) moyenne comprise entre 25.75 à 32.1 %.

La présence des ces métaux dans les échantillons ont été analysés après leur mise en solution en utilisant le spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Perkin Elmer (PinAAcle 900H). Les résultats trouvés montrent que les échantillons des sols ont des valeurs en Zn et Cd supérieures aux valeurs recommandées, alors que les plantes ont des teneurs élevées en Zn, en Cr, en Ni, en Cd, en Cu et en Pb.

Mots-clés: Biodisponibilité, métaux lourds, pollution, mobilité des métaux, sols agricoles, accumulation, Minéralisation.

يعد تلوث التربة من اخطر المشاكل جراء التحولات المحتملة في الآونة الأخيرة .الهدف من هذه الدراسة هو تقديم تقرير عن التحقيق في درجة تلوث التربة الواقعة في منطقتي الحمادنة و المطمر بولاية غليزان. تأثيرها على النباتات الزراعية,

· Pb, Zn, Ni, Cu, Cd, Cr, Co:

و إلى جانب تقدير هذه المعادن تم انجاز تقدير فيزيائي كيميائي للأربع قطع تضمن (طبيعة التربة طينية , pH ,نسبة الحير في أجزاء التربة متجانسة ما بين 17.12 18.28% (CEC) بين 25.75 32.1%.

كمية المعادن الموجودة في التربة التي تم تحليلها من طرف جهاز الامتصاص الذري من علامة بيركن إلمر. (PinAAcle 900H) وجود قيم الزنك و الكاديوم بنسبة معتبرة مقارنة بالقيم الأصلية,

إذن نسبة كل من المعادن التالية: Zn, Cr, Ni , Cd , Cu, Pb

: التوافر الحيوي , المعادن الثقيلة , التربة الزراعية، تراكم,

Résumé

Le présent travail consiste à évaluer le degré de contamination et de pollution métallique tel que : le Pb, le Zn, le Ni, le Cu, le Cd, le Cr, et le Co dans des sols agricoles (cultivé et non cultivé) situés dans Hammadna et El Matmar (Rhelizan).

Les résultats sur la pédologie des sols ont montré que tous les sols des quatre parcelles ont une texture argileuse, avec un pH légèrement basique (caractéristique principale des sols calcaires et des sols salés). Les taux de calcaire, compris entre 17.12 à 18.82 %, sont homogènes au niveau des parcelles avec une capacité d'échange cationique (CEC) moyenne comprise entre 25.75 à 32.1 %.

La présence des ces métaux dans les échantillons ont été analysés après leur mise en solution en utilisant le spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Perkin Elmer (PinAAcle 900H). Les résultats trouvés montrent que les échantillons des sols ont des valeurs en Zn et Cd supérieures aux valeurs recommandées, alors que les plantes ont des teneurs élevées en Zn, en Cr, en Ni, en Cd, en Cu et en Pb.

Mots-clés: Biodisponibilité, métaux lourds, pollution, mobilité des métaux, sols agricoles, accumulation, Minéralisation.

Abstract

The present work is to assess the degree of contamination and metal contamination such as: Pb, Zn, Ni, Cu, Cd, Cr, and Co in agricultural soils (cultivated and uncultivated) located in Hmadna and El Matmar (Rhelizan).

The results of soil science of soils showed that all four land plots have a clay texture, with a slightly basic pH (main characteristic of calcareous soils and saline soils). The rates of limestone, between 17.12 to 18.82%, are homogeneous in plots with a cation exchange capacity (CEC) average between 25.75 to 32.1%.

The presences of these metals in the samples were analyzed after being put into solution using the atomic absorption spectrophotometer from Perkin Elmer mark (PinAAcle 900H). The results show that the soil samples of Zn and Cd in values greater than the recommended values, while plants contain high levels of Zn, Cr, Ni, Cd, Cu and Pb.

Keywords: Bioavailability, heavy metals, pollution, metal mobility, agricultural soils, accumulation, mineralization.