

N° d'ordre : S7/TE/2005
N° de série : 06/Nat/2005

THÈSE

PRESENTÉE AU DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
UNIVERSITÉ MENTOURI DE CONSTANTINE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR D'ETAT
EN ÉCOLOGIE

PAR

KADEM Dhaou-El-Djabine

Ecologue – Pédologue de l'Université de Constantine

Thème :

**ÉVALUATION ET COMPORTEMENT DES MÉTAUX LOURDS
(Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) DANS LES SOLS À VOCATION AGRICOLE ET
À VÉGÉTATION NATURELLE SOUMIS À UNE POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE.
(EL-HADJAR – ANNABA – EST ALGÉRIEN).
INFLUENCE DE LA VÉGÉTATION SUR LA DYNAMIQUE DE CES MÉTAUX.**

Acceptée sur proposition du jury : 02/07/2005

Prof. A. Djekoun
Prof. O. Rached
Prof. H. Aït Amar
Prof. M. Kaabèche
Prof. S. Mehennaoui

Président – Université Mentouri Constantine
Rapporteur – Université Mentouri Constantine
Examineur – Université Houari Boumediène Alger
Examineur – Université Farhet Abbès Sétif
Examineur – Université de Batna

Année universitaire 2004-2005

A la mémoire de ceux qui sont irremplaçables : ma mère, mon père ;

A ma chère épouse, celle que tout le monde surnomme ‘l’Ange’, Zoubida ;

A Chems El Hana (Ahlem)

A Bya (Amira)

A Med-Amar-Zakaria (dit Zak)

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement le professeur Rached-Mosbah O, pour avoir accepté de remplir la formalité administrative de directeur de thèse.

Mes remerciements au professeur Djekoun A. pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Messieurs les professeurs Aït-Amar H. de l'Université d'Alger, Kaabèche M. de l'Université de Sétif et Mehennaoui S de l'Université de Batna m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je souhaite leur exprimer ici toute ma gratitude.

Je tiens également à remercier Messieurs : Baize D (inra Paris) ; Ciesielski H (inra Arras) et Sterckeman T. (ensa Nancy) pour les entretiens fructueux sur les questions d'extractants.

Je ne peux finir sans remercier le professeur J.C Vedy et J.P Dubois (Ingénieur) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) ; outre la gentillesse de leur accueil, ils m'ont fait profiter de leurs connaissances et ont mis à ma disposition d'importantes ressources bibliographiques.

N° d'ordre : S7/TE/2005
N° de série : 06/Nat/2005

THÈSE

PRESENTÉE AU DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
UNIVERSITÉ MENTOURI DE CONSTANTINE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR D'ETAT
EN ÉCOLOGIE

PAR

KADEM Dhaou-El-Djabine

Ecologue – Pédologue de l'Université de Constantine

Thème :

**ÉVALUATION ET COMPORTEMENT DES MÉTAUX LOURDS
(Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) DANS LES SOLS À VOCATION AGRICOLE ET
À VÉGÉTATION NATURELLE SOUMIS À UNE POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE.
(EL-HADJAR – ANNABA – EST ALGÉRIEN).
INFLUENCE DE LA VÉGÉTATION SUR LA DYNAMIQUE DE CES MÉTAUX.**

Acceptée sur proposition du jury : 02/07/2005

Prof. A. Djekoun
Prof. O. Rached
Prof. H. Aït Amar
Prof. M. Kaabèche
Prof. S. Mehennaoui

Président – Université Mentouri Constantine
Rapporteur – Université Mentouri Constantine
Examineur – Université Houari Boumediène Alger
Examineur – Université Farhet Abbès Sétif
Examineur – Université de Batna

Année universitaire 2004-2005

A la mémoire de ceux qui sont irremplaçables : ma mère, mon père ;

A ma chère épouse, celle que tout le monde surnomme ‘l’Ange’, Zoubida ;

A Chems El Hana (Ahlem)

A Bya (Amira)

A Med-Amar-Zakaria (dit Zak)

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement le professeur Rached-Mosbah O, pour avoir accepté de remplir la formalité administrative de directeur de thèse.

Mes remerciements au professeur Djekoun A. pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Messieurs les professeurs Aït-Amar H. de l'Université d'Alger, Kaabèche M. de l'Université de Sétif et Mehennaoui S de l'Université de Batna m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je souhaite leur exprimer ici toute ma gratitude.

Je tiens également à remercier Messieurs : Baize D (inra Paris) ; Ciesielski H (inra Arras) et Sterckeman T. (ensa Nancy) pour les entretiens fructueux sur les questions d'extractants.

Je ne peux finir sans remercier le professeur J.C Vedy et J.P Dubois (Ingénieur) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) ; outre la gentillesse de leur accueil, ils m'ont fait profiter de leurs connaissances et ont mis à ma disposition d'importantes ressources bibliographiques.

Sommaire

	Page
Préambule	
Chapitre I. Introduction	
1. Pollution – contamination : définition adéquate ?.....	1
2. Situation du sujet.....	2
3. Stratégie de réalisation.....	5
Chapitre II. Connaissances de base et contexte d'étude	
1. Connaissances de base.....	7
1.1. Métaux lourds – éléments traces – micro-éléments : désignation adéquate ?.....	7
1.2. Origine des métaux lourds dans les sols.....	9
1.3. Relation : Métaux lourds- Sol.....	9
1.4. Métaux lourds : nature, critères de sélection, caractéristiques générales.....	10
1.4.1. Le cadmium.....	10
1.4.1.1. Origine géogène.....	10
1.4.1.2. Le cadmium dans le sol.....	10
1.4.1.3. Comportement du Cd dans le sol.....	11
1.4.1.4. Biodisponibilité du Cd.....	11
1.4.1.5. Toxicité du Cd.....	12
1.4.2. Le chrome.....	12
1.4.2.1. Origine géogène.....	12
1.4.2.2. Le chrome dans le sol.....	13
1.4.2.3. Comportement du Cr dans le sol.....	13
1.4.2.4. Biodisponibilité du Cr.....	13
1.4.2.5. Toxicité.....	13
1.4.3. Le cuivre.....	13
1.4.3.1. Origine.....	13
1.4.3.2. Le cuivre dans le sol.....	14
1.4.3.3. Comportement du Cu dans le sol.....	14
1.4.3.4. Bio et phytodisponibilité du Cu.....	15
1.4.3.5. Toxicité – phytotoxicité.....	15
1.4.4. Le nickel.....	15
1.4.4.1. Origine géogène.....	15
1.4.4.2. Le nickel dans le sol.....	16
1.4.4.3. Comportement du nickel dans le sol : spéciation et phytodisponibilité.....	16
1.4.4.4. Biodisponibilité.....	17
1.4.4.5. Toxicité.....	17

1.4.5. Le plomb	17
1.4.5.1. Origine.....	17
1.4.5.2. Pb dans le sol.....	18
1.4.5.3. Comportement du plomb dans le sol : spéciation et mobilité.....	18
1.4.5.4. Biodisponibilité du Pb.....	19
1.4.5.5. Toxicité.....	19
1.4.6. Le zinc	19
1.4.6.1. Origine.....	19
1.4.6.2. Le zinc dans le sol.....	20
1.4.6.3. Comportement du zinc dans le sol : spéciation et mobilité.....	20
1.4.6.4. Biodisponibilité	20
1.4.6.5. Toxicité.....	20
2. Zone d'étude : présentation et caractéristiques	22
2.1. Caractéristiques climatiques générales.....	22
2.2. Données climatiques (périodes de prélèvement).....	23
2.2.1. Pluviométrie.....	23
2.2.2. Le vent.....	23
2.3. Caractéristiques géologiques.....	24
2.4. Caractéristiques pédologiques.....	24
2.5. Végétation.....	25

Chapitre III. Matériels et méthodes.

1. Travail au champ	26
1.1. Zone d'étude : délimitation et caractéristiques parcellaires.....	26
1.2. Echantillonnage au champ : critères de sélection.....	29
1.3. prélèvement des échantillons.....	29
1.3.1. Sol.....	29
1.3.2. Végétation.....	30
2. Travail de laboratoire	31
2.1. Méthodes pour les analyses des échantillons de sols et de végétation.....	31
2.1.1. Analyses de caractérisation globale des échantillons de terre.....	31
2.1.2. Extractions et analyses spécifiques appliquées à l'étude des métaux lourds dans le sol (modes opératoires).....	31
2.1.2.1. Extraction des métaux lourds totaux (eau régale) (selon Hoening).....	32
2.1.2.2. Extraction des métaux lourds échangeables (NaNO ₃) (Osol).....	32
2.1.2.3. Extraction à l'eau (extrait 1/5).....	32
2.1.3. Extraction et analyses spécifiques appliquées à l'étude des métaux lourds dans la végétation (mode opératoire).....	33
2.1.4. Méthodes analytiques appliquées à la destruction quantitative des métaux lourds.....	33

2.2. Méthodes statistiques.....	33
3. Précautions spécifiques à l'échantillonnage et à l'analyse des métaux lourds.....	36
4. Justification du choix des méthodes d'extraction et d'analyse des métaux lourds.....	36
5. Justification des choix des normes.....	37
6. Justification du choix des plantes.....	37
7. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse quantitative des métaux lourds... 	38
8. Validation des résultats.....	38

Chapitre IV. Résultats et discussion

1. Résultats.....	42
1.1. Paramètres physico-chimiques.....	42
1.1.1. Parcelle "Bois".....	42
1.1.2. Parcelle "Prairie".....	42
1.1.3. Parcelle "Tomate".....	43
1.1.4. Parcelle "Féverole – Melon – Blé".....	43
1.2. Métaux lourds dans le sol.....	45
1.2.1. Teneurs totales.....	45
1.2.1.1. Parcelles "Bois". Placettes : "Olivier" ; "Lentisque" et "Sol nu".....	45
1.2.1.2. Parcelle "Prairie".....	46
1.2.1.3. Parcelle "Tomate".....	47
1.2.1.4. Parcelle "Féverole".....	47
1.2.1.5. Parcelle "Melon".....	48
1.2.1.6. Parcelle "Blé".....	48
1.2.2. Teneurs échangeables.....	50
1.3. Métaux lourds dans la végétation.....	53
2. Discussion.....	57
2.1. Charge en métaux lourds au niveau des parcelles :	
Variabilité intra parcellaires	57
2.1.1. Parcelle "Bois".....	57
2.1.1.1. Charge en métaux lourds : teneur totale.....	57
2.1.1.2. Charge en métaux lourds : teneurs échangeables.....	64

2.1.2. Parcelle "Prairie".....	64
2.1.2.1. Charge en métaux lourds : teneur totales.....	65
2.1.2.2. Charge en métaux lourds : teneurs échangeables.....	68
2.1.3. Parcelle "Tomate".....	70
2.1.3.1. Charge en métaux lourds : teneur totale.....	70
2.1.3.2. Charge en métaux lourds : teneurs échangeables.....	71
2.1.4. Parcelle "Féverole".....	72
2.1.4.1. Charge en métaux lourds : teneur totale.....	72
2.1.4.2. Charge en métaux lourds : teneurs échangeables.....	73
2.1.5. Parcelle "Melon".....	74
2.1.5.1. Charge en métaux lourds : teneur totale.....	74
2.1.5.2. Charge en métaux lourds : teneurs échangeables.....	75
2.1.6. Parcelle "Blé".....	76
2.1.6.1. Charge en métaux lourds : teneur totale.....	76
2.1.6.2. Charge en métaux lourds : teneurs échangeables.....	77
2.2. Répartition des métaux lourds : variabilité interparcelles	78
2.2.1. Répartition au niveau des sols.....	78
2.2.1.1. Teneurs totales.....	78
2.2.1.2. Teneurs échangeables.....	86
2.3. Métaux lourds dans la végétation : influence des espèces végétales.....	88
2.3.1. Influence de la végétation sur l'absorption du cuivre.....	88
2.3.2. Influence de la végétation sur l'absorption du nickel.....	93
2.3.3. Influence de la végétation sur l'absorption du plomb.....	96
2.3.4. Influence de la végétation sur l'absorption du zinc.....	98
Conclusion	107
Références bibliographiques	110
Annexes	115
Annexe I : paramètres physico-chimiques	
Annexe II : teneurs métaux lourds dans les sols	
Annexe III : teneurs métaux lourds dans la végétation	
Annexe IV : corrélations.	
Annexe V : Tests.	
Annexe VI : Valeurs aberrantes	
Liste des figures	
Liste des tableaux.	

ANNEXE V. TEST ‘t’

METAUX LOURDS DANS LA VEGETATION

Test ‘t’ pour des échantillons indépendants
Note: Variables traitées comme des échantillons indépendants

Tableau V₁

Stat. Descriptives (Parcelle ‘LENTISQUE’)

	N Actifs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	1er Quartile	3ème Quartile	Variance	Ec-Type
CU	10	9,13000	10,00000	3,48000	10,43000	8,70000	10,43000	4,56344	2,136222
MN	10	25,24100	25,00000	16,19000	31,69000	22,53000	29,57000	21,89488	4,679196
NI	10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,000000
PB	10	1,01000	0,00000	0,00000	10,10000	0,00000	0,00000	10,20100	3,193900
ZN	9	15,95333	16,17000	10,31000	23,17000	15,36000	17,68000	15,31375	3,913279

		Moyenne Groupe1	Moyenne Groupe2	Valeur t	dl	p	N Actifs Groupe1	N Actifs Groupe2	Ec.-type Groupe1	Ec.-type Groupe2	Ratio-F variance	p variance
CU vs.	MN	9,13000	25,24100	-9,9047	18	,000000	10	10	2,136222	4,679196	4,797884	,028700
CU vs.	NI	9,13000	0,00000	13,5153	18	,000000	10	10	2,136222	0,000000	0,000000	1,000000
CU vs.	PB	9,13000	1,01000	6,6826	18	,000003	10	10	2,136222	3,193900	2,235373	,246539
CU vs.	ZN	9,13000	15,95333	-4,7874	17	,000171	10	9	2,136222	3,913279	3,355744	,089898
MN vs.	NI	25,24100	0,00000	17,0583	18	,000000	10	10	4,679196	0,000000	0,000000	1,000000
MN vs.	PB	25,24100	1,01000	13,5253	18	,000000	10	10	4,679196	3,193900	2,146346	,270639
MN vs.	ZN	25,24100	15,95333	4,6623	17	,000223	10	9	4,679196	3,913279	1,429753	,625204
NI vs.	MN	0,00000	25,24100	-17,0583	18	,000000	10	10	0,000000	4,679196	0,000000	1,000000
NI vs.	PB	0,00000	1,01000	-1,0000	18	,330565	10	10	0,000000	3,193900	0,000000	1,000000
NI vs.	ZN	0,00000	15,95333	-12,9341	17	,000000	10	9	0,000000	3,913279	0,000000	1,000000
PB vs.	ZN	1,01000	15,95333	-9,1598	17	,000000	10	9	3,193900	3,913279	1,501201	,556463

Tableau V₂

Stat. Descriptives (Parcelle ‘OLIVIER’)

	N Actifs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	1er Quartile	3ème Quartile	Etendue	Variance	Ec-Type
CU	10	9,12800	10,43000	3,47000	13,04000	6,95000	10,44000	9,57000	8,78364	2,963721
MN	10	22,12400	22,38500	18,81000	23,94000	21,83000	23,24000	5,13000	2,91587	1,707592
NI	10	1,16300	0,00000	0,00000	11,63000	0,00000	0,00000	11,63000	13,52569	3,677729
PB	10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,000000
ZN	10	18,26700	17,57500	12,66000	27,14000	15,40000	21,27000	14,48000	19,65022	4,432857

		Moyenne Groupe1	Moyenne Groupe2	Valeur t	dl	p	N Actifs Groupe1	N Actifs Groupe2	Ec.-type Groupe1	Ec.-type Groupe2	Ratio-F variance	p variance
CU <	MN	9,12800	22,12400	-12,0151	18	,000000	10	10	2,963721	1,707592	3,012355	,116002
CU >	NI	9,12800	1,16300	5,3326	18	,000045	10	10	2,963721	3,677729	1,539873	,530334
CU >	PB	9,12800	0,00000	9,7395	18	,000000	10	10	2,963721	0,000000	0,000000	1,000000
CU <	ZN	9,12800	18,26700	-5,4198	18	,000038	10	10	2,963721	4,432857	2,237139	,246087
MN >	NI	22,12400	1,16300	16,3471	18	,000000	10	10	1,707592	3,677729	4,638645	,032016
MN >	PB	22,12400	0,00000	40,9713	18	,000000	10	10	1,707592	0,000000	0,000000	1,000000
MN >	ZN	22,12400	18,26700	2,5676	18	,019374	10	10	1,707592	4,432857	6,739058	,008996
NI =	PB	1,16300	0,00000	1,0000	18	,330565	10	10	3,677729	0,000000	0,000000	1,000000
NI <	ZN	1,16300	18,26700	-9,3904	18	,000000	10	10	3,677729	4,432857	1,452807	,586852
PB <	ZN	0,00000	18,26700	-13,0312	18	,000000	10	10	0,000000	4,432857	0,000000	1,000000

Préambule

Au lendemain de l'indépendance, l'optique était à la croissance, les politiques d'alors consacrèrent l'essentiel de leurs efforts à la production. Que le milieu naturel soit ou non capable d'absorber les rejets d'effluents, les retombées atmosphériques, nul ne s'en préoccupa. Phénomène sans aucun intérêt pécuniaire, il n'existe pas dans la sphère économique. C'est ainsi que l'industrialisation, l'urbanisation, l'augmentation de la circulation ont fortement contribué à la détérioration de l'environnement.

Il y a seulement une trentaine d'années qu'a émergé un intérêt pour la protection du Sol. En effet le sol n'est plus cette source inépuisable aux capacités d'épuration sans limites, comme longtemps il fut perçu. De nos jours la prévention, la protection, l'épuration des sols sont devenues un sujet de préoccupation majeur au point de voir les grands de ce monde se réunir (Sommet : de Rio de Janeiro (1992) ; de Kyoto (1997) ; de New York (1997) ; de La Haye (2000) ; de Bonn, (2001) ; etc.) pour débattre des problèmes de l'Environnement et plus précisément des atteintes et à la détérioration de cet Environnement.

En France, l'analyse organisée, sinon méthodique, des sols, est cependant récente et remonte à une dizaine d'années seulement, avant d'être imposée en 1996, pour la gestion des sols pollués, et en 1998, pour la réglementation sur l'épandage des boues (Miquel, 2001).

Cette prise de conscience découle de la constatation, entre autre, des dommages réalisés sur les sols. Ceux-ci se traduisent par une perte de fertilité due à une inhibition des activités bactériennes, une réduction de la diversité des populations édaphiques, une destruction de la structure des sols, une acidification suivie d'une libération de métaux lourds toxiques, etc. Tous ces changements ont des répercussions non négligeables sur les êtres vivants, surtout sur la santé humaine et animale et la croissance des végétaux. On parlera alors de contamination et de pollution des sols.

CHAPITRE I. INTRODUCTION

1. Contamination – Pollution : définition adéquate ?

Un polluant est défini comme toute substance artificielle produite par l'homme et dispersée dans l'environnement ; mais aussi toute modification d'origine anthropogène affectant le taux et/ou les critères de répartition dans la biosphère d'une substance naturelle propre à tel ou tel milieu.

En résumé, c'est un produit responsable d'une pollution, produit dégradant, dangereux, malsain.

Pour Meyer (1991), les rejets (atmosphériques, effluents) susceptibles d'altérer la vitalité des organismes vivants sont souvent qualifiés de substances polluantes ou nuisibles. Les substances, qui à partir du sol, nuisent au métabolisme d'organismes vivants dans le sol et des plantes plus développées, perturbent les écosystèmes terrestres et leurs fonctions de préservation de la fertilité du sol, sont appelées : "substances polluantes du sol".

Alloway (1995) définit la pollution comme : « ...*l'introduction par l'homme dans l'environnement de substances ou d'énergie susceptibles de provoquer des dommages à la santé des espèces vivantes (hommes, ressources vivantes et systèmes écologiques) et de mettre en cause le concept d'une utilisation légitime de l'environnement* » La contamination est définie, toujours selon cet auteur comme : « ...*un apport anthropique de polluants dans l'environnement, mais sans que des effets nocifs sur la santé des espèces vivantes puissent être mis en évidence* ».

D'après Juste (1994), "contamination" doit être employée pour les sols lorsqu'il y a des apports anthropiques importants mais sans effets apparents pour l'environnement. En revanche, ce même auteur préconise l'emploi de terme "pollution" lorsque des apports liés à des activités humaines ont des effets négatifs visibles sur l'environnement.

Baize (1997) rapporte que le comité technique ISO/TC 190 s'est refusé à définir les deux mots : "contamination et pollution" dans la norme ISO 11074 -1 sous prétexte que ces mots étant employés sans cohérence par divers experts d'un pays à l'autre et également à l'intérieur d'un même pays.

A la notion de contamination, Baize (1997) associe deux idées :

- Û **un accroissement des teneurs** suite aux activités humaines, locales et générales et ;
- Û **un accroissement du risque** de nuire aux fonctions du sol. Mais, c'est probablement plus **la forme chimique** de l'élément que sa teneur qui pourra provoquer un effet négatif sur le fonctionnement du sol ou sur la qualité des produits végétaux.

2. Situation du sujet

De nombreuses études, réalisées dans le cadre des travaux de diplômés d'étudiants ou d'enquêtes, menées par divers bureaux d'étude (Bob Parteners, bureau d'étude suisse, entre autres, en partenariat avec la DRA-Sider^{*}) attestent de la pollution dans la région d'Annaba. La pollution affecte la qualité des eaux (Djabri *et al.*, 1998 ; Assasi *et al.*, 1999) et l'état sanitaire des riverains. L'analyse de l'impact dû aux émissions industrielles (fumées irritantes, chargées de substances toxiques parmi lesquelles les métaux lourds : Al ; Cr ; Cu ; Fe ; Ni ; Pb ; Sn ont été identifiés) (Bouaziz, 2001), a permis de recenser plus de 20.000 personnes atteintes de problèmes respiratoires, asthme en particulier et autres pathologies dermiques (Bouaziz, 2001).

Si le problème sanitaire a été évoqué en premier, c'est parce qu'il est plus perceptible et que ses conséquences sont immédiatement manifestées.

D'après Bouaziz (2001), dans son rapport, la DRA-Sider mentionne : «... *Les poussières sont directement visibles au moment du chargement, de la fusion et de l'affinage. Les granulométries de ces poussières sont diverses : les plus fines, en suspension, étant respirables, sont capables de s'infiltrer jusque dans les poumons, d'où le risque accru de maladies des voies respiratoires et de dysfonctionnement pulmonaire.* ». Et le rapport ajoute : « ...*les retombées de poussières ou immissions peuvent quant à elles constituer une charge polluante pour les sols, les plantes et par le biais de la chaîne alimentaire, pour l'homme.* ».

La question qui se pose est : qu'en est-il alors des atteintes au sol par les métaux lourds identifiés dans les rejets atmosphériques de l'usine d'El-Hadjar ? Les atteintes à la végétation ? Le rôle de cette végétation dans l'interception, la distribution et l'accumulation des ces métaux ?

Dans ce contexte, a été mise en place une étude des sites pollués (à proximité d'usine) afin de comprendre le comportement et les mécanismes de la pollution. Cette thématique est à l'heure actuelle un axe prioritaire de notre laboratoire (Laboratoire de Biologie et Environnement) dont les compétences acquises dans le domaine de la spectrométrie et la mise au point de méthodes d'analyse propres au laboratoire (Mehennaoui *et al.*, 2004) ont été un atout non négligeable.

Le premier fait important est de pouvoir prouver que des substances dont on suppose un apport dans le sol, par la connaissance de leur comportement chimique et dynamique dans l'environnement et par l'estimation du flux de matière sont effectivement présentes. Il s'agit là d'une preuve capitale dans la mesure où contrairement à la pollution de l'air et de l'eau, les signes annonciateurs de la contamination des sols ne sont pas perceptibles et la plupart des pollutions qui seront traitées dans les vingt années à venir, existent déjà et sont le fait d'activités passées.

* DRA : Direction de la recherche appliquée.

En effet, le sol ne mousse pas, il n'est pas plus trouble que d'habitude, il ne provoque pas d'irritations respiratoires. C'est justement parce que les conséquences de cette contamination nous échappent (encore) dans une large mesure qu'elles sont nettement plus dangereuses (Meyer, 1991).

Les substances introduites par immissions peuvent porter atteintes aux propriétés multifonctionnelles et écologiques des sols lorsqu'elles dépassent les quantités admissibles dans la nature, ou les valeurs indicatives (Ewer, 1991 ; Baize, 1997) dont s'est doté chaque pays (tableau 7). Et on ne s'apercevra de la pollution des sols qu'une fois des dommages graves ou chroniques sont occasionnés à des organismes animaux ou végétaux, c'est-à-dire trop tard. A ce stade les dégâts sont inestimables ; d'autant plus qu'il est, en règle générale, impossible de décontaminer un sol qui a été contaminé à un moment donné. En effet, les pollutions des sols sont persistantes voire irréversibles. Ce caractère résulte d'une cinétique d'évolution très lente des mécanismes de dispersion et de dégradation. L'échelle de temps à considérer dans la recherche des causes ou dans l'évolution des conséquences se compte en décennies (Venditti *et al.*, 2000).

Il en résulte de cette première constatation, que ce type de pollution contrairement à celles liées aux rejets gazeux, aux émissions atmosphériques ou à d'autres nuisances (sonore par exemple) persiste au-delà de la cessation d'activité : un héritage qui se transmet avec le site.

A l'heure actuelle, les influences opérées par l'accumulation des substances d'origine atmosphérique et liées à l'exploitation des sols dans des sols menacés peuvent être décelées et expliquées (Venditti *et al.*, 2000).

Les sols faisant l'objet de cette étude sont situés dans la sphère d'influence des retombées atmosphériques du complexe sidérurgique d'El-Hadjar. Six métaux lourds, choisis pour leur nature potentiellement contaminante, ont été dosés dans ces sols et dans les végétaux. Il s'agit de : cadmium (Cd) ; chrome (Cr) ; cuivre (Cu) ; nickel (Ni) ; plomb (Pb) et zinc (Zn), classés par la communauté européenne (CE) dans la liste des éléments les plus toxiques.

Les impacts des métaux tels que : cuivre, nickel et zinc relèvent d'abord du risque de phytotoxicité, pour les végétaux supérieurs, mais également pour les algues, les mousses et les lichens.

Pour les éléments tels que : cadmium ; chrome et plomb, en sus du risque de phytotoxicité, il existe le fait que des produits végétaux sont consommés directement ou après transformation, par l'Homme et/ou par l'animal. Dans ce cas les produits végétaux sont un vecteur de substances potentiellement polluantes.

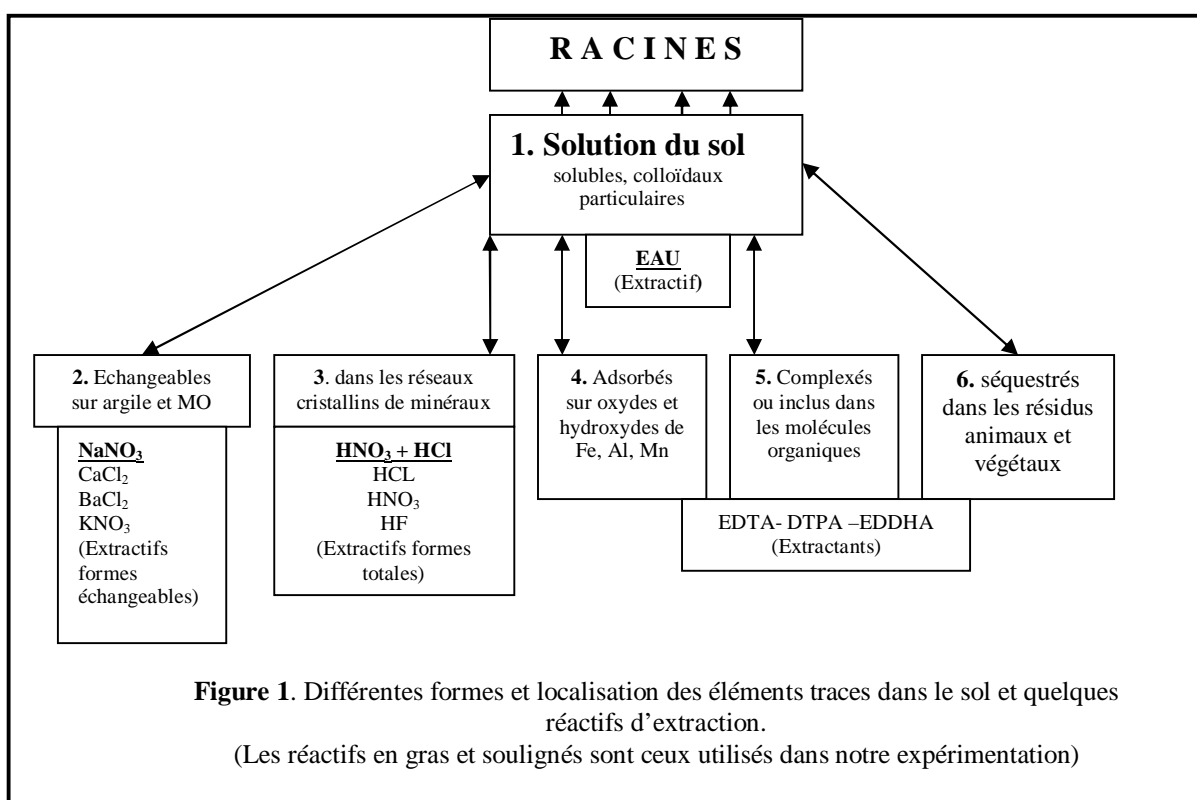
Une autre raison qui a motivé le choix de cette étude et qu'en Algérie, seuls les environnements industriels (aquatiques et atmosphériques), ont été jusqu'ici considérés. En revanche le comportement des métaux lourds dans les sols, soumis uniquement à la pollution atmosphérique, ont été très peu étudiés. Le peu de travaux réalisés dans la région traitent uniquement des teneurs totales en ces métaux ; or nous savons maintenant que le raisonnement sur les teneurs totales présente un certain nombre d'avantages et d'inconvénients (Baize, 1997).

La détermination des teneurs totales en tel ou tel élément est une mesure d'un stock à un moment donné. Si elle autorise l'estimation globale du degré de contamination par les activités humaines, à condition de connaître au préalable et avec beaucoup de précision, le fond pédogéochimique naturel, elle ne permet pas de distinguer les formes chimiques en présence et ne donne malheureusement aucun renseignement sur la mobilité de l'élément dans le sol ni sur sa disponibilité ou sa toxicité vis-à-vis des organismes vivants (Cook et Hendersht, 1996).

C'est probablement la forme chimique de l'élément que sa teneur qui pourra provoquer un effet négatif sur le fonctionnement du sol ou sur la qualité des produits végétaux (Baize, 1997).

Les teneurs totales se sont avérées insuffisantes pour permettre de porter un jugement quant à une éventuelle contamination ou pollution. Ceci nous a conduit à estimer en plus des teneurs totales, les teneurs solubles (susceptibles de passer facilement en solution dans l'eau sous forme non complexée) et échangeables (fraction qualifiée de facilement extractible) (fig.1) ; c'est ce qu'on appelle une spéciation de localisation (Robert et Juste, 1997).

Toutefois, les teneurs totales restent complémentaires et servent de point de référence pour pouvoir estimer l'évolution des apports anthropiques.



3. Stratégie de réalisation

Pour pouvoir se prononcer sur une éventuelle atteinte qualitative des sols et de la végétation, les concepts de pollution et de contamination se réfèrent à deux "indicateurs" principaux :

1. le dépassement des concentrations considérées comme le "bruit de fond" des sols mondiaux ;
2. le risque pollutif, actuel ou potentiel d'atteinte qualitative au sol, à la végétation et à l'eau. A ces atteintes qualitatives doit être associé le risque toxique pour les plantes et les espèces animales.

Les estimateurs ou les indicateurs d'une telle atteinte sont les méthodes chimiques d'extraction des métaux lourds dans les sols et dans les plantes.

Quatre méthodes d'extraction ont été retenues :

- ✓ une extraction de la teneur totale en métaux lourds ;
- ✓ une extraction pour les teneurs solubles ou disponibles ;
- ✓ une extraction de la teneur en métaux lourds échangeables ;
- ✓ une extraction des teneurs dans les végétaux.

La première extraction se fait en détruisant la structure du sol. On emploie pour cela des acides forts (HClO_4 ; HNO_3 ; HF ; etc..). Pour la deuxième extraction, les méthodes les plus généralement utilisées emploient un extractant simple (un sel neutre ou un complexant) (fig.1). Cette extraction peut être utilisée pour prédire la quantité d'éléments absorbés pour la plante ou la probabilité d'apparition de symptômes de manque ou de toxicité pouvant survenir pour les plantes ou les animaux (Alloway, 1995). Elle a pour but d'indiquer la quantité de métal disponible, qui sera proportionnelle à la quantité de métal absorbé par la plante (Gupta et Häni, 1989).

La "teneur totale" renseigne sur le danger potentiel dans le sol. Si une teneur élevée est atteinte, alors il peut y avoir des conséquences toxiques sur l'homme, l'animal ou la plante en fonction des conditions particulières (pH, teneur faible en humus..).

La "teneur soluble" permet de connaître le danger actuel. Les risques que représentent les modifications chimiques du sol, comme l'acidification, peuvent être évalués à l'aide de cette teneur (Gupta et Häni, 1989).

Il s'avère que les résultats de ces mesures chimiques (totales et solubles), si elles apportent le complément indispensable à une meilleure appréciation des risques, elles ne peuvent, à elles seules, affirmer ou infirmer avec conviction la présence d'une contamination ou d'une pollution. Les autres approches, agro-pédologiques notamment, restent et resteront incontournables.

En effet, en matière de métaux lourds, les démarches d'interprétation ne peuvent se passer des concepts de la pédologie. Il n'est pas raisonnable de traiter de ces éléments dans les sols sans se référer aux connaissances acquises par cette dernière (Baize, 1997) et sans tenir compte des caractéristiques physiques du milieu d'étude. La dynamique, le comportement (spéciation de

localisation) et la forme chimique (spéciation) de ces éléments sont étroitement liés et tributaires des facteurs du milieu (climat, végétation, organismes vivants, etc...).

Dans le but de mieux étayer l'appréciation des risques, l'interprétation des résultats doit s'appuyer sur une connaissance préalable relative : (1) au site lui-même, en effet, la connaissance historique du site est souvent la clé pour comprendre la nature et la répartition des éléments polluants ; (2) aux propriétés physicochimiques des éléments traces ; (3) aux caractéristiques du milieu.

Le chapitre II, qui englobera les deux points ci-dessus, sera consacré à une synthèse des connaissances scientifiques de base et donnera un aperçu sur le contexte d'étude et sur la nature des six métaux retenus dans cette étude.

Le chapitre III, tenant compte de la méthodologie élaborée, traitera des méthodes et matériels utilisés pour la détermination des teneurs en métaux lourds dans le sol et dans la végétation.

Les résultats et les discussions seront consignés dans le chapitre IV.

Enfin, une conclusion et la présentation des diverses perspectives concluront ce travail.

En résumé et suite à ce qui précède, nous nous proposons :

1. d'évaluer, en se référant aux valeurs indicatives prises en considération, le risque (préssumé ou avéré) de contamination ou de pollution des sols. De mieux comprendre la sensibilité des sols aux dépôts des polluants métalliques d'origine atmosphérique. Ces sols joueront-ils un rôle d'immobilisation des éléments traces ou transféreront-ils ces éléments vers les végétaux et les animaux (biodisponibilité) donc vers l'homme ;
2. de mettre en évidence le rôle de la végétation dans l'interception, la distribution et l'accumulation des métaux lourds ;
3. de se prononcer sur la possibilité de continuer d'utiliser ces sols dans le cas où ils s'avèrent être contaminés ou pollués par les métaux lourds. Et quelles seraient les mesures (préventives ou de remédiation) à prendre et les solutions pratiques permettant de continuer à exploiter ces sols, sans que ceux-ci impliquent un risque pour l'homme, l'animal ou la plante ? Ce sera là un progrès qui éliminera les solutions de "précaution" parfois exagérées et préjudiciables à l'exploitant, à l'économie, et qui ne sont pas obligatoirement les plus pertinentes.
4. enfin, infirmer ou confirmer l'impact négatif des rejets de l'usine sidérurgique sur les sols de la région.

CHAPITRE III. MATERIELS ET METHODES.

Protocoles expérimentaux : la partie expérimentale de notre étude est divisée en deux parties distinctes :

- ✓ une partie, échantillonnage au champ ;
- ✓ une partie, analyses au laboratoire.

1. Travail au champ

1.1. Zone d'étude : délimitation et caractéristiques parcellaires

Les critères de sélection des emplacements destinés aux relevés des mesures sont en règle générale : la nature du sol ; l'utilisation du sol et la situation géographique.

Comme il n'existe pas de "recette de cuisine" à suivre pour la stratégie d'échantillonnage qui doit être adaptée aux caractéristiques propres de chaque région, la charge des substances "polluantes" n'est pas analysée sur des parcelles représentatives de la zone mais sur ce qu'on appelle ou ce qu'on considère des "surfaces douteuses"*.

Les sites de prélèvement ont été donc choisis de telle sorte qu'ils se trouvent sous l'influence des retombées atmosphériques de l'usine et également sous les vents dominants dans la région.

Tenant compte de ces critères, six parcelles ont été sélectionnées (fig.3 et 4).

Trois parcelles situées au nord de l'usine (fig.3 et 4), dans la localité de Sidi-Amar. Lieu-dit : Sidi Messaoud (Carte 1/25000). Altitude 128m.

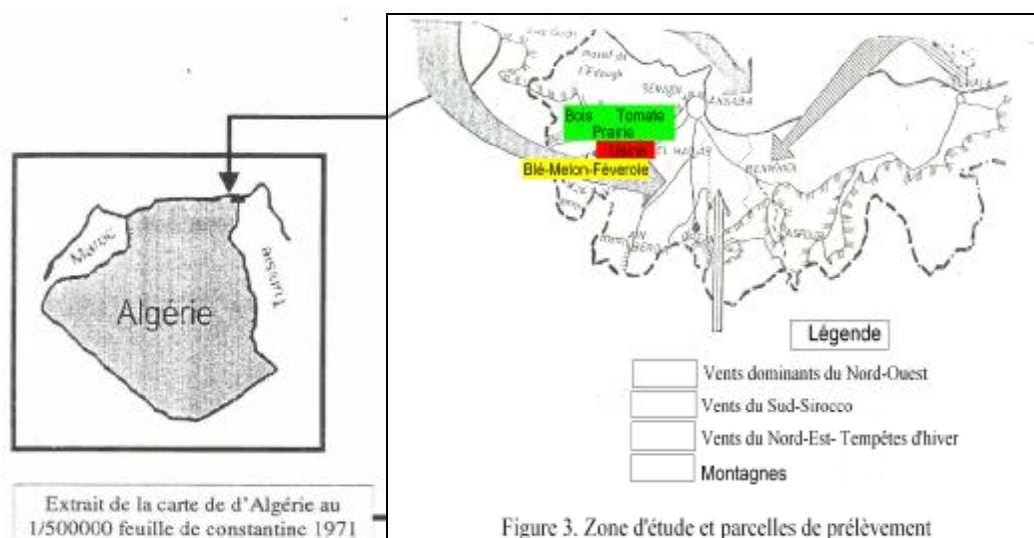
- ✓ **Parcelle I** : d'une superficie d'environ 1.5 ha,
Topographie : flanc sud du djebel Sidi Messaoud.
Pente : 10%
Végétation habituelle : végétation permanente d'olivier et de lentisque.
Pédologie : sol peu évolué, de faible profondeur, à texture sableuse et structure grossière.
Altitude : 48m.
- ✓ **Parcelle II** : d'une superficie d'environ 1 ha.
Topographie : plat, au pied du djebel Sidi Messaoud
Pente : 0-2%.
Végétation habituelle : prairie permanente à végétation naturelle herbacée, prostrée annuelles et bisannuelles.
Pédologie : sol à texture sableuse à limono sableuse, à structure grumeleuse.
Altitude : 48m.

* Surfaces douteuses : secteurs situés à proximité de sources de pollution (p.ex. : routes ; industries ; usine d'incinération...) et les surfaces agricoles fortement fertilisées (engrais et produits phytosanitaires) connues ou dont on suppose l'existence (Meyer, 1991).

- ✓ **Parcelle III** : d'une superficie d'environ 1.5 ha,
 Topographie : flanc Est au pied du djebel Sidi Messaoud.
 Pente : 2-6%.
 Culture habituelle (rotation). Culture au moment des prélèvements : tomate.
 Pédologie : sol noirâtre à texture limoneuse à limono-argileuse et structure grumeleuse.
 Altitude : 68m.

Trois parcelles situées au sud de l'usine (fig.3 et 4), dans la localité de Sidi-Amar. Lieu-dit : Ferme Benyakoub (Carte 1/25000). Altitude 11m.

- ✓ **Parcelle IV, V et VI** : trois soles, d'une superficie d'environ 1ha chacune.
 Topographie : plat, plaine de la Basse Seybouse.
 Pente : nulle.
 Pédologie : sol argileux de couleur noirâtre, à structure grumeleuse.
 Altitude : 11m.
 Culture habituelle (rotation) : au moment de l'étude : champ de féverole (parcelle IV) ; champ de melon (Parcelle V) et champ de blé (parcelle VI)



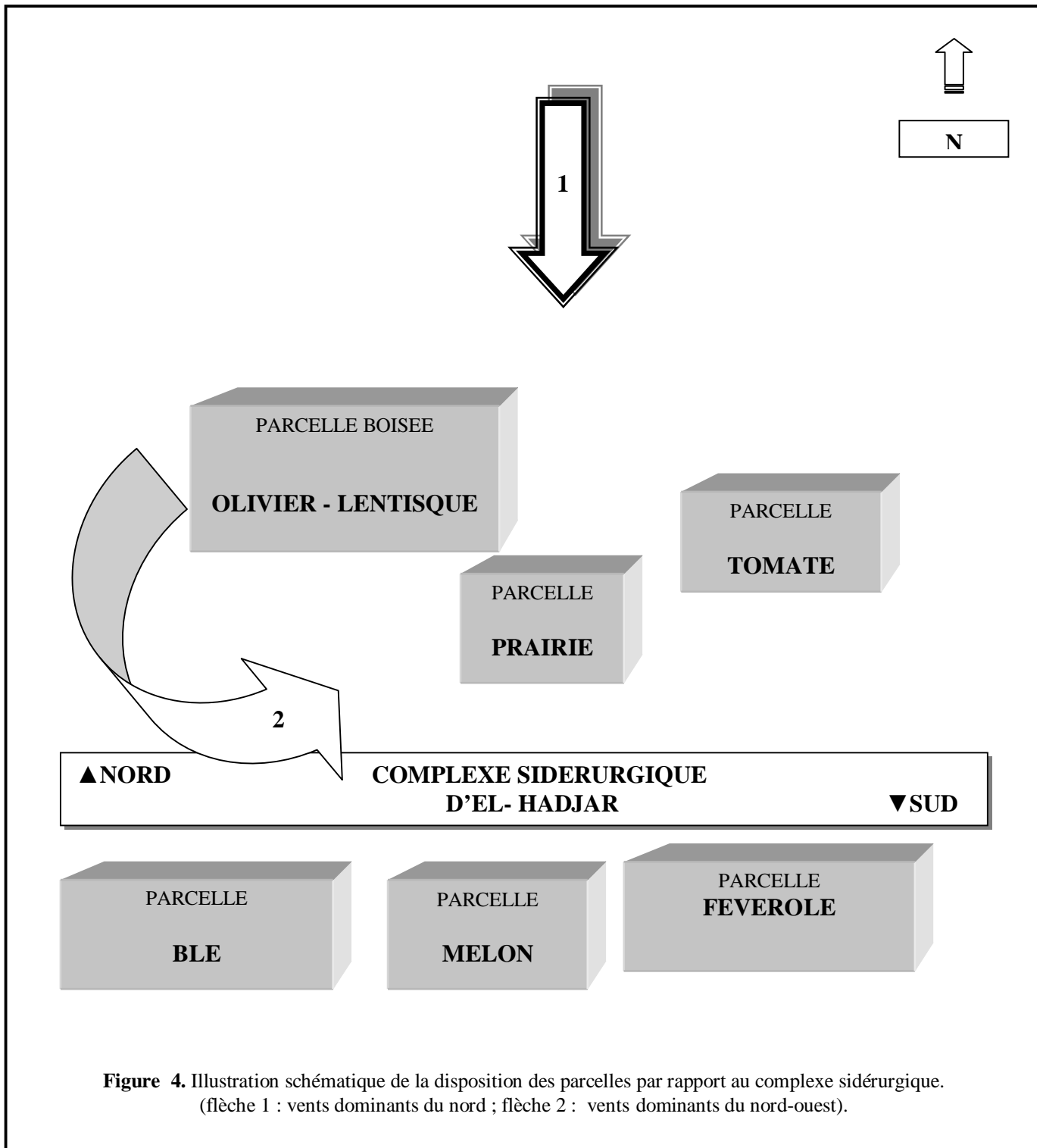


Figure 4. Illustration schématique de la disposition des parcelles par rapport au complexe sidérurgique. (flèche 1 : vents dominants du nord ; flèche 2 : vents dominants du nord-ouest).

1.2 Echantillonnage au champ : les sites : critères de sélection.

L'homogénéité morphologique apparente des parcelles et leur superficie restreinte (1 à 1.5 ha) nous a permis de réduire le nombre de prélèvements.

Ainsi, dix stations d'échantillonnage (environ 1000m²/station) ont été réparties sur l'ensemble de la parcelle.

1.3 Prélèvements des échantillons.

1.3.1 Sol

Les prélèvements sont réalisés à l'aide d'une tarière hollandaise en acier dur.

Pour chaque station un échantillon moyen a été élaboré à l'aide de deux prélèvements individuels et à deux profondeurs (0-20 et 20-40cm).

Les analyses effectuées à 0-20cm ont pour objet l'étude des conséquences des apports d'origine anthropique.

Les prélèvements d'échantillons dans les horizons pédologiques ou dans les couches de même épaisseur (p.ex. : 0-20, 20-40cm etc.) sont pour la plupart consacrés aux phénomènes de stockage vertical des substances dans le sol.

Ces profondeurs n'ont pas été respectées pour la parcelle boisée. A cause d'un contact paralithique à faible profondeur, les prélèvements ont été effectués à 0-5 et 5-10cm de profondeur.

Précisons que la parcelle « bois » se trouve divisée en trois placettes : placette "Olivier" ; placette "Lentisque" et placette "Sol nu".

Parallèlement, et de manière à valider cette pratique, nous avons, pour une station choisie au hasard, (au niveau de chaque parcelle), conservé sans mélange les deux prélèvements individuels, de manière à pouvoir les analyser séparément (ces prélèvements correspondent à des échantillons simples).

Une fois prélevés, les échantillons de terre sont déposés dans des sachets en papier (plus sûrs au plan d'un risque éventuel de contamination par les métaux lourds).

Au total :

[4 (parcelles cultivées) + 1 (parcelle prairie) + 3 (placettes de la parcelle boisée)] x 10 (prélèvements) x 2 (profondeurs)

= 160 échantillons de sol.

1.3.2 Végétation

L'analyse des végétaux a porté sur la partie aérienne : feuilles (tomate, melon, olivier et lentisque) ; gousse et fèves (fruit) ; épi et paille de blé et la partie aérienne pour ce qui de la végétation prairiale

Le choix des parties aériennes a été opéré pour les raisons suivantes :

- ✓ selon Iretsky et Chieu (1999), la plus grande quantité des métaux lourds s'accumule dans les feuilles, alors qu'on les trouve en quantité moindre dans les semences : haricot, petit pois, melon, tomate, etc. n'en absorbent que très peu. Pour ce qui est de la consommation humaine de nombreuses études (Bonte et Cormis, 1979 ; Meyer, 1991 ; Coullery, 1997) ont démontré la faible capacité des fruits à accumuler les éléments traces. Ces derniers sont surtout localisés dans les feuilles, à un moindre degré dans les tiges et très peu dans le fruit et les graines. Le danger éventuel peut-être transmis par le biais de ces parties anatomiques de la plante (les feuilles).
- ✓ Les travaux de Das *et al.*, (1989) sur six arbustes et quatre herbes montrent que pour le Pb, le Cu, l'Al, le Zn et le fer, les contenus des feuilles sont supérieurs à ceux des tiges eux-mêmes à ceux des fleurs. Pour le Cd et le Ni les contenus des tiges sont supérieurs à ceux des feuilles qui sont supérieurs à ceux des fleurs. L'explication de cette différence entre les métaux provient des modes de contaminations différents. Les premiers sont des contaminations de surface par dépôt alors que Cd et Ni peuvent être absorbés par les racines. Ils n'atteindraient pas les feuilles et les fleurs car ils formeraient des complexes immobiles dans les tiges.
- ✓ C'est surtout la partie végétative (feuilles, tiges), qui une fois la récolte terminée, reste sur pied et sert de pâturage pour les consommateurs primaires (pailles, restes de feuilles de tomate, de melon etc.). Uniquement pour la fève, aliment destiné au bétail, les métaux lourds sont dosés dans les gousses. Contrairement aux feuilles de tomate et de melon, l'appareil végétatif herbacé de la fève donne un fourrage vert peu appétant, répugnant pour les animaux.

Ainsi au niveau de chaque station, les échantillons (de feuilles ; gousses de fève ; épis et tiges de blé) sont prélevés et ensachés. Au total :

$$7 \text{ (parcelles)} \times 10 \text{ (stations)} \times 1 \text{ (prélèvement)} = 70 \text{ échantillons} \\ + 30 \text{ échantillons (non lavés de lentisque, olivier et melon).}$$

= 100 échantillons végétaux.

2. Travail de laboratoire.

Au laboratoire, les échantillons de sol ont subi les préparations préalables relatives à toute analyse de sol : séchage, broyage, tamisage, conservation et analyses.

Le traitement des plantes s'est réalisé par immersion rapide dans des bains d'eau déminéralisée de qualité croissante en terme de pureté. Une fois lavées, les plantes ont été essorées et séchées à 40°C ensuite broyées, tamisées et conservées dans des sachets hermétiquement fermés.

(Parallèlement les échantillons de plantes dites non lavés ont subi les mêmes traitements sauf le lavage).

Les analyses ont porté sur les métaux lourds (sol et végétation) et également sur certaines caractéristiques physico-chimiques du sol : pH ; granulométrie ; CEC ; calcaire total ; matière organique. Dans le cas des métaux lourds ces analyses pédologiques classiques (rappelons-le) sont indispensables, car le comportement, la dynamique et la disponibilité des métaux lourds dépendent beaucoup plus de ces facteurs édaphiques que de la nature de l'élément lui-même.

2.1. Méthodes pour l'analyse des échantillons de sols et de végétation.

2.1.1. Analyses de caractérisation globale des échantillons de terre.

Toutes les analyses de sol ont été effectuées selon les procédures classiques courantes de notre laboratoire.

- ✓ **pH_(H₂O)** : mesuré à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre dans une suspension 1 / 2.5 (1 volume de sol pour 2.5 volume d'eau).
- ✓ **CaCO₃** : cette analyse est déterminée au moyen d'un calcimètre. Le principe est basé sur le volume de gaz carbonique dégagé lors de l'attaque d'un échantillon de terre par l'acide chlorhydrique dilué dans une enceinte fermée.
- ✓ **Granulométrie** : détermination des différentes fractions qui constituent un échantillon de sol (terre fine, diamètre inférieur à 2mm). Les fractions de sable (0.05-2mm) sont obtenues par tamisage. Les fractions argileuses et limoneuses sont déterminées par sédimentation en appliquant la loi de Stockes.
- ✓ **Matière organique** : on mesure la teneur en carbone du matériel pouvant être oxydé. Par addition à la prise à analyser du mélange bichromate de potassium / acide sulfurique, il y a décomposition des combinaisons organiques accompagnée d'un fort dégagement chaleur. Le bichromate non transformé est titré en retour par du sulfate de fer (Méthode Walkley and Black).

- ✓ **C.E.C** : (Méthode AFNOR), cette méthode est effectuée par dosage de l'azote ammoniacal. Le principe est basé sur un échange de cations retenus par un échantillon de terre et les ions ammonium d'une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium en présence de carbonate de calcium. La détermination de la C.E.C se fait par mesure de la concentration dans le filtrat des ammoniums libres.

2.1.2 Extraction et analyses spécifiques appliquées à l'étude des métaux lourds dans le sol (modes opératoires).

Il existe plusieurs modes d'extraction des métaux lourds : (1) extraction des totaux, avec emploi d'extractants forts comme l'eau régale, l'acide fluorhydrique ; (2) extraction des échangeables, susceptibles de passer finalement du complexe adsorbant vers la solution du sol, l'attaque se fait avec un sel faible (NaNO_3) ; (3) la fraction la plus faiblement fixée, facilement disponible, peut être décelée avec une solution d'eau, mettant en évidence les métaux facilement disponibles dans la solution du sol. C'est dans cette phase du sol que les métaux lourds sont les plus disponibles pour passer dans les végétaux.

2.1.2.1 Extraction des métaux lourds totaux (eau régale) (selon Høening *et al.*, 1979).

Peser dans un erlenmeyer rodé de 250ml, 1 g de l'échantillon préalablement séché (16heures à 105°C) et broyé. Ajouter 1 ml de HNO_3 et 3ml d' HCl concentrés. Fixer sous réfrigérant et chauffer jusqu'à ébullition. Maintenir l'ébullition durant 15 mn. Après refroidissement et rinçage du réfrigérant par quelques ml d'eau déminéralisée, filtrer le contenu de l'erlenmeyer sur filtre en papier à vitesse moyenne ou sur une membrane de type Millipore dans un ballon jaugé de 50 à 100 ml selon les besoins. Rincer plusieurs fois le résidu insoluble retenu sur le filtre par quelques ml d'eau déminéralisée ; amener à volume.

Selon ses auteurs, cette technique a été testée avec succès dans divers milieux (sols, sédiments, particules atmosphériques) pour les éléments suivants : As ; Cd ; Cr ; Cu ; Mn ; Ni ; Pb ; Sb et Zn.

2.1.2.2 Extraction des métaux lourds échangeables (NaNO_3) (selon l'Osol ; 1986).

Mettre 20 g de sol (séché et tamisé à 2 mm) dans un flacon en polyéthylène de 200 ml. Ajouter 50 ml d'une solution NaNO_3 0.1M, et agiter pendant 2 heures (120 tours/mn), centrifuger pendant 10 mn à 4000 tours/mn., et filtrer à travers une membrane (S + S, acétate de cellulose $0.45\mu\text{m}$).

2.1.2.3 Extraction à l'eau (extrait 1/5).

Mettre 10 g de sol (séché et tamisé à 2mm) dans un flacon en polyéthylène de 100 ml Ajouter 50 ml d'eau bidistillée. Agiter pendant 1heure, laisser reposer 15mn, agiter 5mn. Centrifuger pendant 5 à 10mn à 4000 tours/mn. Filtrer et conserver dans un flacon en polyéthylène.

2.1.3 Extraction et analyses spécifiques appliquées à l'étude des métaux lourds dans la végétation (mode opératoire).

Digestion sulfo-nitrique- eau oxygénée (selon Høning *et al.*, 1979).

Peser dans un erlenmeyer rodé de 250ml, 1 g de l'échantillon préalablement séché (16heures à 105°C) et broyé. Placer sous réfrigérant et introduire par le haut de celui-ci 1 ml d'acide sulfurique concentré, 3 ml d'acide nitrique concentré et 3 ml d'eau oxygénée à 30%. Porter doucement à ébullition en contrôlant la formation possible de mousse ; maintenir en ébullition douce durant 15 mn. Après refroidissement et rinçage du réfrigérant par quelques ml d'eau déminéralisée, filtrer le contenu de l'erlenmeyer sur filtre en papier à vitesse moyenne ou sur une membrane de type Millipore dans un ballon jaugé de 50 à 100 ml selon les besoins. Rincer plusieurs fois le résidu insoluble retenu sur le filtre par quelques ml d'eau déminéralisée ; amener à volume.

Selon ses auteurs, cette technique a été testée avec succès dans divers milieux (sols, sédiments, particules atmosphériques) pour les éléments suivants : As ; Cd ; Co ; Cr ; Cu ; Mn ; Ni ; Pb ; Sb et Zn.

2.1.4 Méthodes analytiques appliquées à la détermination quantitative des métaux lourds.

Les métaux lourds (facilement extractibles, échangeables et totaux) sont dosés à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme (SAAF-100AA) muni d'une correction BGCD₂.

La spectrométrie atomique groupant les spectrométries d'émission de flamme, d'émission plasma et d'absorption atomique est de loin la plus utilisée pour l'analyse des cations (majeurs ou traces). La SAAF est une méthode comparative ; elle implique un étalonnage et la qualité des résultats dépendra de la représentativité des étalons par rapport aux inconnues. La technique peut être sujette à des interférences qui, dans la plupart des cas, sont maîtrisables.

2.2 Méthodes statistiques.

Les statistiques nous permettent d'analyser un grand nombre de données en les remplaçant par une représentation plus accessible. C'est-à-dire extraire ce que le tableau des données initiales (données brutes) contient d'essentiel (Benzécri, 1973).

Selon cet auteur, l'utilisation des méthodes d'analyses des données ne peut se réduire à la lecture automatique d'un certain nombre de résultats numériques, que la part de l'expérience y est grande ainsi que la part de connaissances que l'utilisateur a de ses propres données à travers la spécialité de sa discipline. C'est dans ces conditions que ces méthodes sont un excellent outil d'exploration des données.

Les méthodes d'analyse sont nombreuses (ACP ; AFC; etc....). Dans notre cas, et compte tenu de la masse des données, il nous a paru commode de présenter les résultats sous une forme "comprimée", dite "méthode des valeurs fréquentes".

Ce procédé de traitement des données, mis en application par Vogel (1989), afin d'illustrer la charge des sols en métaux lourds, a été utilisé par de nombreux auteurs parmi lesquels, citons : Meyer, (1991) ; Coullery, (1997) : pour illustrer la charge en métaux lourds des sols suisses ; Baize, (1997) : pour visualiser la distribution des métaux lourds dans les sols de France.

La compression des données consiste aux calculs des valeurs : médiane, minimale et maximale, de la valeur inférieure et supérieure de la gamme des valeurs fréquentes (80%) des teneurs relevées dans les horizons des couches supérieures et inférieures résultant des différentes analyses.

Cette façon de présenter, la structure d'une population, permet de se libérer de quelques valeurs extrêmes. En effet, 80% des valeurs observées (dites valeurs fréquentes) sont situées entre le 1^{er} et le 9^{ème} décile (fig. 5).

L'avantage, c'est que les résultats trouvés peuvent être comparés entre eux dans la mesure où les méthodes de prélèvement d'échantillons et d'analyse d'éléments polluants sont standardisées.

Le procédé sélectionné permet de représenter les teneurs totales en métaux lourds (agent extractant HNO_3) ; les teneurs solubles en métaux lourds (agent extractant NaNO_3) et les teneurs dans la végétation (agents extractants : $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$).

Les teneurs en métaux lourds contenus dans les sols de couches supérieures (profondeur entre 0-20 cm), résultant de différentes analyses ont été classées en fonction de quatre critères d'emplacement déterminés selon l'utilisation et la position par rapport au complexe (nord – sud) : agriculture (tomate ; féverole ; melon et blé) ; forêt ; sol "nu" et prairie permanente.

Les valeurs relatives aux couches du sous-sol (couche 20-40 cm) ont été regroupées en une seule catégorie pour la forêt (parcelles : lentisque ; olivier et sol "nu"), de même pour la prairie et la tomate ainsi que pour les parcelles cultivées situées au sud du complexe.

Selon Meyer (1991), l'exploitation des sols et la proximité des sources d'émissions ne revêtent pas une importance notable pour la charge en substances polluantes des couches du sous-sol. C'est-à-dire qu'en règle générale, dans le sous-sol, les teneurs en substances polluantes ne sont pas influencées par les dépôts provenant de la couche supérieure, sans toutefois exclure la possibilité d'exceptions à cette observation.

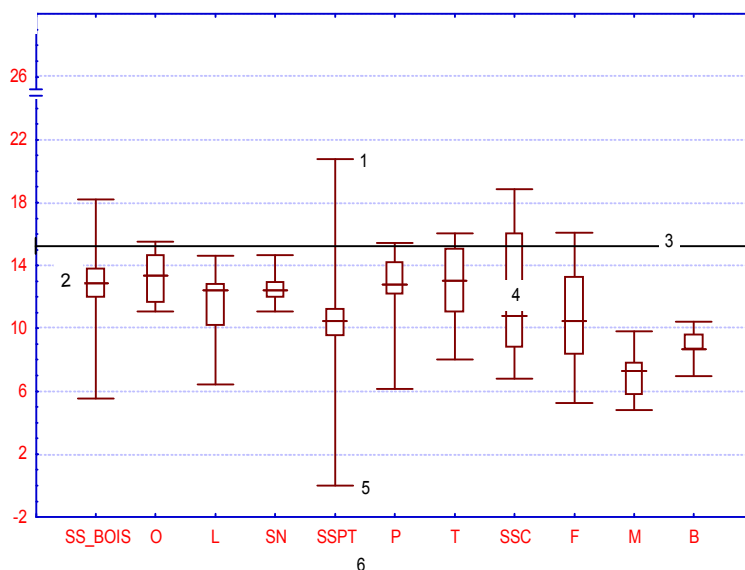


Figure 5. Aide de lecture des indications représentées par le traceur

- 1 Maximum = valeur maximale relevée
- 2 Médiane = valeur médiane relevée dans l'ordre de classement de tous les échantillons.
- 3 Valeur indicative = en vertu de l'ordonnance des polluants du sol (Osol, 1986)
- 4 80% de toutes les valeurs = 80% des échantillons sont compris dans cet intervalle.
10% de tous les échantillons se situent en dessous et en dessus.
- 5 Minimum = valeurs minimales relevées.
- 6 Emplacement et types d'exploitation des sols :
S/S Bois = sous sol bois ; O = Olivier ; L = Lentisque ; SN = sol nu ;
S/SPT = sous sol Prairie/Tomate ; P = Prairie ; T = Tomate ;
S/SC = sous sol cultures ; F = féverole ; M = Melon ; B = Blé.

A côté de ce procédé, nous avons également cherché à mettre en évidence les valeurs considérées comme aberrantes (*outliers*). Pour cela nous avons opté pour une méthode de récapitulation des données dites « Exploratory Data Analysis » (EDA) Tukey (1977).

D'après McGrath et Loveland (1991), cette approche serait d'un grand intérêt en recherche géochimique. Elle ne repose pas sur des hypothèses de normalité mais seulement sur la structure inhérente des données et montre plusieurs avantages importants, par exemple, la description claire de l'étendue et de la dissymétrie des données ou l'identification objective des *outliers*.

D'après O'Connors *et al.*, (1988), l'expérience des biochimistes britanniques a montré qu'en employant ces méthodes on faisait ressortir facilement les relations entre les mesures chimiques et les traits géographiques ou géologiques.

Pour représenter les résultats une technique connue à l'EDA et du procédé suivi est le traceur *Box plot* qui subdivise la distribution des valeurs en un premier et troisième quartile. Ces points haut et bas ou "*Charnières*" définissent la boîte centrale (identique à la notion de *gamme des valeurs fréquentes* chez les auteurs suisses).

Les *vibrisses* (= *whiskies*) sont recherchés de part et d'autre des extrémités de la boîte, chacune s'étendant sur 1.5 fois la longueur de la boîte (= distance interquartile) vers le

maximum et vers le minimum. Toutes les valeurs extérieures aux vibrisses sont définies comme aberrantes (= *outliers*) (fig.6).

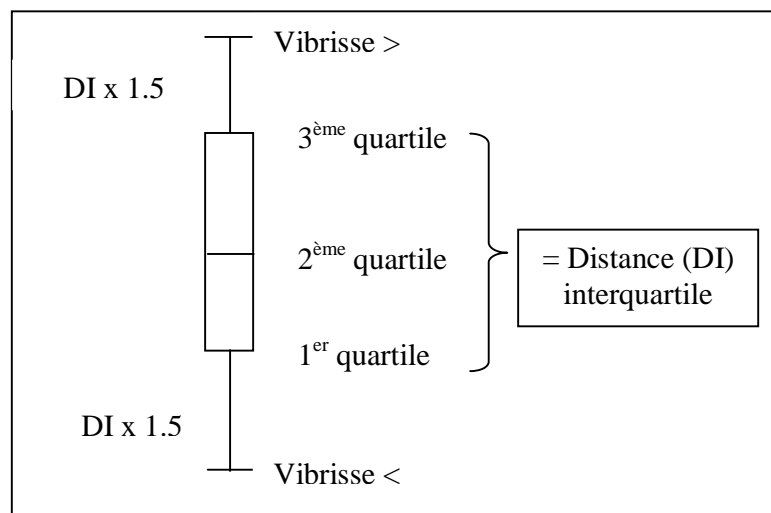


Figure 6. Présentation de la méthode des « boxplots » pour la recherche des *outliers*.
D'après Tuckey in Mc Grath et Loveland

N.B : les calculs statistiques et les représentations graphiques des résultats ont été réalisés à l'aide des logiciels Statistica 5.1 version française et Excel.97.

3. Précautions spécifiques à l'échantillonnage et à l'analyse des métaux lourds.

Afin de minimiser les risques d'une pollution accidentelle par les métaux lourds, toutes les directives concernant l'échantillonnage, le séchage, le broyage, le tamisage et la conservation des échantillons de sols et de végétation ont été respectées à la lettre.

En matière d'échantillonnage : l'utilisation d'une tarière en fer ou en acier dur est préconisée les échantillons de sols sont transportés et conservés dans des sachets en papier.

Lors des manipulations : tout le matériel étant en contact avec les échantillons de sol et les minéralisats a été lavé avec une solution d' HNO_3 à 10%. Les réactifs utilisés (H_2O , HNO_3 65% ; HCl 37-39%, H_2O_2 30%) étaient de qualité supra pure. En plus de ces précautions nous avons veillé à ce que la minéralisation et la mise en solution soient conduites avec un maximum d'efficacité tout en réduisant drastiquement les risques de perte et de contamination.

4. Justification du choix des méthodes d'extraction et d'analyse des métaux lourds.

Il faut reconnaître que, dans une certaine mesure, le choix des méthodes d'extraction, nous est dicté par les conditions matérielles dont dispose le laboratoire de Biologie et Environnement.

Il s'avère que les méthodes retenues sont praticables et répondent, à juste titre, à nos préoccupations et aux objectifs fixés.

L'extraction des métaux lourds totaux par l'eau régale n'extrait pas la totalité des métaux, mais 90% des totaux sont extraits. Il s'agit là d'un procédé (HCl/HNO₃) standard, fréquemment employé dans les analyses de routine C'est une méthode peu coûteuse comparée à l'attaque à l'acide fluorhydrique (HF) qui nécessite des moyens onéreux (Meyer, 1991).

Certes, si l'attaque à HF est plus efficace, les coûts économiques et les risques encourus (explosion) ont fait que beaucoup de laboratoires s'abstiennent à utiliser cette méthode.

Quant à l'extraction des teneurs échangeables, nous avons opté pour le sel neutre NaNO₃ 0.1M, d'abord pour sa disponibilité, ensuite, la bibliographie dont nous disposons traite de l'extraction par ce sel, ce qui nous permet de faire des comparaisons. Selon Gupta et Häni (1989), la part extraite dans NaNO₃ permet d'évaluer correctement la disponibilité des métaux lourds dans le sol. Les auteurs ont constaté pour le Pb, le Cd, le Cu le Ni et le Zn une bonne adéquation entre les teneurs relevées dans les végétaux et la quantité extraite par NaNO₃.

5. Justification du choix des normes.

Vouloir fixer une seule valeur seuil « normale » pour tous les types de sols aux propriétés physiques et chimiques différentes est à la fois impossible et déraisonnable (Miquel 2001). C'est la raison pour laquelle chaque pays s'est doté de normes qu'il a jugées appropriées à la nature de ses sols (tableau 6). Dans le contexte de notre travail, on s'est référé aux valeurs indicatives proposées en Suisse (Osol, 1986) et qui correspondent généralement aux valeurs basses tolérées par la CEE.

6 Justification du choix des plantes

Pour mettre en évidence une éventuelle contamination ou pollution des végétaux par les métaux lourds, la liste des plantes choisies devrait satisfaire aux conditions suivantes :

- ü comprendre des plantes servant à l'alimentation humaine, couramment utilisées en Algérie avec notamment du blé, tomate, melon ;
- ü comprendre des plantes naturelles (prairie) et cultivées (féveroles) destinées à l'alimentation du bétail ;
- ü comprendre une végétation naturelle (bois).

La gamme élargie des cultures, dans le plan d'assolement pré-établi par les propriétaires terriens, nous a permis de satisfaire à ces conditions.

Ce choix nous permettra de tester la capacité d'accumulation de chacune des espèces sur sites pollués (si le site en question s'avère pollué ou contaminé).

8. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse quantitative des métaux lourds

Afin de s'assurer de la répétabilité des méthodes d'extraction et de la fiabilité de l'appareillage, nous avons mené en parallèle d'autres analyses. Au niveau de chaque parcelle l'échantillon composé a été divisé en deux lots (au total 16).

Avec l'un des échantillons nous avons effectué 6 fois l'extraction avec l'eau régale et avec l'autre échantillon 6 fois l'extraction avec NaNO_3 0.1M. Les écarts entre les moyennes et les médianes sont à chaque fois très faibles. Ce qui nous a permis de conclure que la répétabilité des extractions est bonne aussi bien pour l'extraction à l'eau régale qu'avec NaNO_3 0.1M.

Nous avons conclu que les méthodes adoptées sont fiables.

Un autre avantage, les deux méthodes d'extraction sont utilisées par nombre de bureau de référence. Ce qui nous permet de comparer nos résultats et évaluer la précision et la fiabilité de nos analyses.

9. Validation des résultats.

Afin de contrôler la précision de nos résultats, la seule utilisation intelligente de l'appareillage (fiabilité, reproductibilité) et la pureté des réactifs ne suffisent pas ; des standards de sols et de plantes ont été également minéralisés et analysés (standards 921-NBC ; 141R-CRM ; 62-CBR). L'analyse régulière de ces standards a montré que la comparaison de nos résultats avec les valeurs certifiées est très bonne (tableau V₁ en annexe).

Tableau 6. Différentes normes et références – teneurs totales des ETM dans les sols (en mg/kg) les valeurs en gras sont celles prises en considération dans notre travail (D'après Baize, 1997)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Se
France P, Godin (1983)									
Seuil d'anomalie	2	30	150	100	50	100	300		
Seuil d'investigation	4	60	300	200	100	200	600		
Seuil de traitement	10	150	750	500	250	500	1500		
Seuil d'urgence	10	300	1500	1000	500	1000	3000		
France (1985)									
Norme Afnor NF U44-041	2		150	100	50	100	300	1	10
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Tl	Se
Suisse (1986)									
Valeurs indicatives (HNO ₃)	0,8	25	75	50	50	50	200	1	
Valeurs indicatives (NaNO ₃ 0,1M)	0,03			0,7	0,2	1	0,5		
Pays-Bas (1983)									
valeurs de référence A	1,5	25	100	50	50	50	200		
Valeurs de référence B	5	50	250	100	100	150	500		
Valeurs de référence C	20	300	800	500	500	600	3000		
Pays-Bas (1987)									
Valeurs de référence A	0,8	20	100	36	35	85	140		
Proposition 1993 valeurs C	12	240	380	190	210	530	720		
Québec (1988)									
Critère indicatif A	1,5	15	75	50	50	50	100		
Critère indicatif B	5	50	250	100	100	200	500		
Critère indicatif C	20	300	800	500	500	600	1500		
Directive Européenne (1986)									
Valeurs limites	1			50	30	50	150		
Valeurs limites	3			140	75	300	300		
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn		
Grande -Bretagne									
Jardins familiaux	3	?	600	?	?	500	?		
Espaces de loisirs	15	?	100	?	?	2000	?		
Production agricole (EDTA)									
Canada									
Federal remediation criteria	3	40	750	150	150	375	600		
Ontario cleanup guidelines									
Residential	3	50	1000	200	200	500	800		
commercial	8	100	1000	300	200	1000	800		

CHAPITRE II. CONNAISSANCES DE BASE ET CONTEXTE D'ETUDE

1. Connaissances de base

1.1. Métaux lourds - éléments traces – micro-éléments : désignation adéquate ?

Il nous a été donné de constater, dans la bibliographie consultée, que le terme "métaux lourds" possède de nombreux synonymes, tels que : « éléments traces » ; « éléments en traces » ; « éléments rares » ; « oligoéléments » ; « éléments essentiels, non essentiels » ; etc....

Dans sa classification des éléments à faible teneur, Vinogradov (1959) définit les « éléments rares » comme étant les éléments dont la quantité totale dans la croûte terrestre est très faible $< 1\mu\text{g/g}$, exemple le mercure (Hg).

Dans la classification de Shaw (1964), sont appelés « éléments mineurs », les éléments dont la quantité dans la croûte terrestre est comprise entre 1000 et $10.000\mu\text{g/g}$, exemple baryum (B) ; titane (Ti) ; chrome (Cr) ; etc.... Sont appelés « éléments traces », les éléments dont la teneur dans la croûte terrestre est $< 1000\mu\text{g/g}$.

Les « éléments traces essentiels » sont des corps chimiques existant dans le sol en quantité extrêmement petites et intervenant dans la nutrition de la plante à des doses infinitésimales mais indispensables (Borovik, 1990 ; Juste, 1994). Il y a en six principaux : Fe ; Mn ; Co ; Cu ; Mo et Zn ; auxquels s'ajoutent B ; F ; I, qui ne sont pas des métaux

Les « éléments traces non essentiels », ainsi dénommés, n'ont aucun rôle vital dans le métabolisme végétal. A ce groupe appartiennent : Pb ; Hg ; Cd ; Ni ; Br ; As ; Sr ; Be ; etc. Certains auteurs considèrent qu'éléments traces est un terme obsolète, à remplacer par oligoéléments.

Le terme d'oligoélément a été introduit par Bertrand Gabriel pour désigner les éléments trouvés en petites proportions, mais d'une manière constante à l'analyse chimique des organismes vivants.

Quant au terme de « métaux lourds », souvent employé dans le langage courant pour évoquer une contamination métallique, nous l'avons rencontré dans la majorité de la littérature consultée, mais on n'a pas trouvé de définition universellement reconnue.

C'est un terme impropre qui désigne, indépendamment de leur concentration dans les matériaux considérés, aussi bien des métaux (aluminium, cadmium, chrome, cuivre, nickel plomb zinc,...) que des métalloïdes (sélénium, arsenic, fluor,...) (Baize, 1997 ; Adler, 2001).

C'est une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique (Miquel 2001).

Selon Impens *et al.*, (1979), sont appelés métaux lourds la plupart des éléments trace essentiels ou non indispensables au métabolisme des végétaux, exemple : Cd ; Cr ; Co ; Fe ; Hg ; Mn ; Mo ; Ni ; Pb ; Sn ; Zn ; etc.

Pour Godin, (1983), le terme de « métaux lourds » désigne, probablement, les éléments qui ne sont pas utiles à la production végétale.

Anciennement, les chimistes nommaient "métaux lourds" les métaux dont les sulfures précipitaient. Actuellement, en chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire élevé ; densité > 5 ; capacité à former des cations polyvalents...).

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus gras) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants (Bernard, 1995).

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N).

Dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (Borovik, 1990), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme (tableau 1).

Tableau 1. Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité (D'après Bliefert et Perraud, 2003)

Métaux	Plantes	Animaux	Densité g/cm ³
Cd	T	T ^a	8.65
Cr		E	7.20
Cu	ET	ET	8.92
Ni	T	E	8.90
Pb	T	T	11.34
Zn	ET	E	7.14
Mn	ET	E	7.20

^a: T = Toxique ; E = Essentiel

Les définitions données sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe, ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser (Di Benedetto *et al*, 1997). En effet chaque discipline scientifique développe une approche propre...

En résumé : éléments traces, microéléments, oligoéléments, éléments essentiels, non essentiels, toxiques, etc. ont la même signification, l'appellation change en fonction du milieu où sont concentrés ces éléments et de la discipline scientifique

Pour sortir de ces ambiguïtés terminologiques, en science du sol, il est convenu de parler "d'éléments traces métalliques" (abréviation : ETM) qui désignent des composés naturels présents à très faibles concentrations (1‰ dans la croûte terrestre ou 0.1‰ dans les êtres vivants).

Les 7 ETM principaux sont : cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc.

Dans la suite de ce travail nous conservons le terme de métaux lourds.

1.2. Origine des métaux lourds dans les sols.

Les métaux lourds font partie des composants élémentaires de la lithosphère et ils ne peuvent pas être désignés à priori comme des substances polluantes (Baize, 1997); en effet chaque sol renferme une certaine teneur en métaux lourds selon la composition de sa roche mère (tableau 2) et selon ses transformations chimiques (Meyer, 1991).

De nos jours, les métaux lourds sont introduits dans le sol sous forme d'immissions provenant de la circulation et de l'industrie ou sous forme de boues d'épuration et de compost produits à partir de déchets, ils s'y accumulent dans des proportions supérieures à la normale, ce qui entraîne une véritable contamination ou pollution des écosystèmes du sol (Schuepp *et al.*, 1990 ; in Meyer, 1991) .

Contrairement aux composés organiques, les métaux lourds ne se décomposent pas. Pour Baize (1997), il paraît absurde d'employer la formule de " pollution naturelle" lorsqu'on se trouve en présence d'un fond pédogéochimique à très fortes concentrations métalliques.

Tableau 2. Contenu des roches en éléments traces (ppm) (Kabata-Pendias et Pendias 1992)

Eléments	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	Roches basiques	Roches intermédiaires	Roches acides	Roches sédimentaires argileuses et sableuses	grès	Carbonates
Cd	0.13-0.22	0.13	0.09-0.20	0.22-0.30	0.05	0.035
Cr	170-200	15-50	4-25	60-100	20-40	5-16
Cu	60-120	15-80	10-30	40	5-30	2-10
Mn	1200-2000	500-1200	350-600	500-850	100-500	200-1000
Ni	130-160	5-55	5-15	50-70	5-20	7-20
Pb	3-8	12-15	15-24	18-25	5-10	3-10
Zn	80-120	40-100	40-60	80-120	15-30	10.25

1.3. Relations métaux lourds - Sol

De nombreuses définitions ont été émises pour définir le sol. Dans le cadre de ce travail, nous avons jugé appropriée la définition donnée par Habert (1990), in Meyer (1991). Elle illustre le mieux les relations qui peuvent exister entre le sol et les métaux lourds:

«c'est un milieu de **conservation** capable de réduire la mobilité des substances (métaux lourds) par un phénomène d'adsorption aux particules du sol et aux racines des plantes. Mais le sol est également **réactif** c'est à dire qu'il transforme chimiquement les substances (métaux lourds) et ce à l'aide d'organismes vivants. Ceci se traduit au niveau du cycle de la nature par la décomposition continue de la biomasse morte et dont les éléments s'accumulent avec les éléments humiques et minéraux argileux. De ce fait les sols ne sont pas uniquement un **lieu de déposition** des substances (métaux lourds), ils sont également des **sources** de substances (métaux lourds) disponibles pour la constitution d'une nouvelle biomasse. Finalement, les sols sont un **milieu d'écoulement** des substances (métaux lourds) qui ne sont pas adsorbées ou ne le sont que difficilement et qui sont transportées avec l'eau de percolation dans les couches plus profondes ou même dans les eaux souterraines ».

En résumé, le sol représente pour nombre de métaux lourds:

- ✓ un lieu de déposition ou un dépôt retenant les substances grâce à ses propriétés colloïdales (matières organiques – argiles);
- ✓ une "usine" de transformation des substances grâce aux réactions chimiques et à ses cortèges microbiens spécialisés;
- ✓ un distributeur de substances aux organismes vivants (animaux et végétaux) par le biais des racines des plantes;
- ✓ un "liquidateur" des substances qu'il n'arrive pas à fixer.

1.4. Les métaux lourds: nature, critères de sélection, caractéristiques générales.

Les caractéristiques générales données ne concernent que les métaux lourds retenus dans cette étude, à savoir : cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), nickel (Ni), plomb (Pb) et zinc (Zn). Ces métaux ont été retenus en raison de leurs effets bio- et phytotoxiques.

1.4.1. Le cadmium.

1.4.1.1. Origine géogène

Le cadmium est peu abondant dans les roches ignées et sédimentaires, où il ne dépasse pas les 0.3 ppm. Il se concentre préférentiellement dans les roches argileuses et schisteuses (Coullery, 1997) et plus abondant dans les sédiments riches en carbones, sulfures et phosphates (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, 1997).

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

1.4.1.2. Le cadmium dans le sol

Sa teneur est principalement déterminée par la teneur de la roche mère. Les concentrations moyennes dans le sol se situent entre 0.06 et 1.1 ppm (Coullery, 1997). Rousseaux (1988) donne un "maximum" normal de 0.7 mg/Cd/kg MS. Les concentrations ne semblent pas être strictement reliées à une typologie, bien que les teneurs les plus fortes se rencontrent dans les histosols et les teneurs les plus faibles dans les podzols.

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 zinc. Il peut être libéré dans l'atmosphère lors de la métallurgie du fer et de l'acier, lors de l'affinage du plomb ;
- ✓ 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.

1.4.1.3. 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 (Halen, 1993 ; Alloway, 1995).

En d'autres termes la mobilité du Cd dépendrait largement du pH et du Eh, mais Baize (1997), au cours de ses divers travaux, a pu constater plusieurs exemples de migrations en profondeur même en sols à pH neutre ou alcalin.

Le Cd est rapidement libéré des roches par altération. Il donne en solution Cd^{++} mais aussi des ions complexes comme $CdCl$; $CdOH^+$; $CdHCO_3^+$; $CdCl_3^-$; $Cd(OH)_3^-$; $Cd(OH)^-$ de même que les chélates organiques (Coullery, 1997). En conditions de forte oxydation, le Cd forme des oxydes ou des carbonates (CdO , $CdCO_3$). Il peut également s'accumuler dans des phosphates ou des phytocytos (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Le Cd est plus mobile dans le sol que Cu et Pb, donc plus disponible pour les plantes. $Cd > Cu > Pb$, de plus l'absorption du Cd peut être inhibée par Cu et Pb.

1.4.1.4. Biodisponibilité du Cd

En règle générale, l'absorption du Cd est contrôlée par le pH et le potentiel rédox (Bourg and Loch, 1995). 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 *et al.*, 1978).

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 (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

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 (Diserens, 1996) : $[Cd]_{\text{racines}} > [Cd]_{\text{tige}} > [Cd]_{\text{feuilles}} > [Cd]_{\text{graine}}$.

Généralement les racines contiennent 10 fois plus de Cd que les tiges. Les racines jouent en sorte le rôle de barrière (Jarvis *et al.*, 1976).

1.4.1.5. 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 0.0057mg Cd/g selon les auteurs.

Les symptômes de toxicité se manifestent par des troubles respiratoires, atteinte hépatodigestives avec vomissement, douleurs abdominales et diarrhées.

1.4.2. Le chrome.

1.4.2.1. Origine

La concentration moyenne du Cr dans l'écorce terrestre serait de 100 et 200mg/kg selon les auteurs. Mais cette concentration varie grandement selon le type de roches. D'après Sittig (1975) ; in AFEE (1979), le chrome représenterait 0.037%.

Les roches magmatiques ultrabasiques (dunites, serpentine, péridote) sont connues pour être extrêmement riches en Cr (de l'ordre de 1500 à 3000mg/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).

1.4.2.2. Le chrome dans le sol

La concentration du Cr dans les sols varierait de l'état de traces à 2.4% (Sittig, 1975 ; in AFEE, 1979). D'après Rousseaux (1988), le maximum "normal" dans les sols est de 150ppm ; la moyenne est de 100ppm.

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. (Boloniaz and Bulinski, 1984 ; Gristan and Babiy, 2000 ; Kaminski and Landsberger, 2000 ; Adamo *et al.*, 2002).

1.4.2.3. 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 Fendorf (1995), 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 Juste *et al.*, (1995), le Cr est réputé comme présentant une très faible mobilité, qu'il ait une origine naturelle ou anthropique.

1.4.2.4. 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 0.1ppm MS (Rousseau, 1988).

1.4.2.5. 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 dermatites, etc.

1.4.3. Le cuivre.

1.4.3.1. Origine

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70mg/kg selon les auteurs (Baize, 1997) ; elle est de l'ordre de 50ppm (Sittig, 1975 ; in AFEE, 1979). 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 (Baize, 1997). Parmi les roches sédimentaires, argiles et schistes présentent des concentrations plus fortes que les roches détritiques (grés, sable) (Coïc et Tendille, 1971). Il est au contraire très peu représenté dans les roches carbonatées.

1.4.3.2. Le cuivre dans le sol

Les teneurs moyennes en Cu d'un sol non contaminé, sont comprises entre 13 et 24ppm (Coullery, 1997). Rousseaux (1988) donne une concentration maximale "normale" de 100ppm et une moyenne dans les sols de 20ppm.

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 (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

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.

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

Les nombreuses formes minérales libérées au cours des processus d'altération sont très solubles (Coullery, 1997) 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^+ ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 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. De sorte que finalement le Cu est très peu mobile dans les sols (Kabata-Pendias and Pendias, 1992), sauf dans les conditions extrêmes d'acidité (podzols) ou de gleyfication (Baize, 1997). 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.

1.4.3.4. 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 (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Le cuivre présent dans les racines est entièrement sous forme complexée, mais la pénétration racinaire doit quand même se réaliser à l'état de formes dissociées. La vitesse de pénétration dans les racines est très faible. La plus faible des éléments essentiels pour les végétaux. Elle diffère en fonction de la spéciation du métal (Coullery, 1997). Grupe *et al.*, (1988) ont pu montrer que le cuivre anthropogène ajouté à un milieu sous forme de CuO était beaucoup mieux assimilé par une orge que le cuivre géogène.

1.4.3.5. Toxicité – phytotoxicité.

Le maximum "normal", rencontré dans les plantes, selon Rousseau (1988), est de 15ppm MS. 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^{3-}) (Kabata-Pendias and Pendias, 1992). 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.

1.4.4. Le nickel (Ni)

1.4.4.1. 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 2000ppm) (Coullery, 1997) et relativement faible dans les roches éruptives acides (5 à 10ppm) (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 40ppm. Elle dépasserait 100mg/kg dans les roches éruptives mais serait très faible dans les roches granitiques (< 10ppm). 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.

1.4.4.2. Le nickel dans le sol.

Dans le sol la teneur totale moyenne de Ni est de 40ppm (Bohen *et al.*, 1985 ; in Abdul Rida, 1992). Pour Rousseau (1988) le maximum "normal" est de 80ppm, avec une moyenne de 40ppm. 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 (Aubert et Pinta, 1971).

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, 1992).

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.

1.4.4.3. 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 (Coullery, 1997). Généralement, la solubilité de Ni dans le sol est inversement reliée au pH.

1.4.4.4. Biodisponibilité.

Il a été postulé que Ni associé aux oxydes de fer et de manganèse semble être le plus disponible pour la plante (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

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 (Kabata-Pendias and Pendias, 1992), 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 (Coullery, 1997). 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 (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

La teneur en Ni des herbacées 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 (Cataldo *et al.*, 1978). Une concentration élevée en Ni dans le milieu diminue l'absorption des autres éléments nutritifs (Crooke et Inkson, 1985).

Selon Rousseau (1988), le maximum "normal" dans les plantes est de 8ppm MS.

1.4.4.5. Toxicité.

Ni est un élément phytotoxique (Godin, 1983) une teneur de 50mg/kg dans le ray-grass entraîne des symptômes de toxicité (Khaled et Tinsley, 1986 ; in Abdul-Rida, 1992).

La combustion incomplète du charbon fournit du Cl_2Ni qui est particulièrement toxique (Lisk, 1972 ; in Abdul-Rida) provoquant chez l'homme : une toxicité aiguë avec troubles digestifs, convulsions, manifestations asphyxiques et une toxicité chronique avec dermites eczématiformes.

1.4.5. Le plomb.

1.4.5.1. Origine.

La concentration moyenne du Pb dans la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16mg/kg (Baize, 1997). Nriagu (1978) 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 (30mg/kg) (Baize, 1997).

1.4.5.2. Pb 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 25ppm (de 22 à 28ppm pour la plus grande partie des sols, 44ppm pour les histosols) (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Les sulfures de Pb s'oxydent lentement au cours des processus d'altération des roches mères. 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 alcalino-terreux, de sorte que Pb peut remplacer Ba et Sr et éventuellement Ca dans les structures cristallines des minéraux et sur leur site d'adsorption.

Aux teneurs naturelles les 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 Juste *et al.*, (1995) de nombreux auteurs s'accorderaient pour affirmer que les sols non contaminés contiendraient de 10 à 30mg/kg (moyenne 15mg/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 concentrations > 110ppm de Pb traduiraient l'existence d'une source polluante à proximité.

1.4.5.3. 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 (Impens, 1974 ; 1980). 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 Pb serait 100 fois moins mobile que 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 (Juste *et al.*, 1995).

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 Denaeyer-De Smet et Duvigneaud (1974), 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^{++} , mais on connaît aussi des formes d'oxydation Pb^{4+} . Le Pb forme de nombreux composés insolubles dans l'eau.

1.4.5.4. Biodisponibilité du Pb.

L'absorption racinaire de 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 érigées 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 1000 ppm 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 (Kabata-Pendias and Pendias, 1992). La plante peut également absorber Pb par les feuilles. Le maximum "normal" dans les plantes, selon Rousseau (1988), est de 8ppm.

1.4.5.5. 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 Pb se déposent sur les fruits et légumes poussant près des sources atmosphériques fortement polluées (exemple autoroutes) sont retirées à 90% par lavage (Zemmerli, 1989).

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.

1.4.6. Zinc.

1.4.6.1. Origine.

La teneur moyenne en Zn de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg (Baize, 1997). Zn apparaît distribué de manière relativement uniforme au sein des roches magmatiques. Les roches mafiques contiennent toutefois 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.

1.4.6.2. Le zinc dans le sol.

Dans le sol, 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, Cu et Fe. Il peut également substituer Mg^{++} au sein du réseau cristallin des silicates.

La teneur totale moyenne est de l'ordre de 50ppm (Lindsay, 1979 ; in Abdul-Rida, 1992), Coullery (1997) donne une moyenne mondiale en Zn de 64ppm. Rousseau (1988) trouve un maximum 'normal' de 300ppm avec une moyenne de 50ppm.

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 %) (Kabata-Pendias and Pendias, 1986).

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

Il y a peu de sols contaminés de façon géogène par le Zn. A peu près toutes les surfaces contenant des quantités importantes de Zn sont le résultats d'activités humaines. Les apports du Zn par voie atmosphérique sont attestés par de nombreux travaux : Meyer (1991) ; Desales et Studer, (1993) ; Navarre *et al.*, (1980).

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

Zn^{++} est considéré comme très mobile (Alloway, 1995). Les formes les plus mobiles seraient facilement adsorbées par les constituants organiques et minéraux du sol, de sorte que Zn tendrait à s'accumuler dans les horizons de surface de la plupart des solums (Juste *et al.*, 1995). Les minéraux argileux et les substances humiques sont capables de fixer Zn très fortement de sorte que la solubilité de Zn^{++} 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% (Kabata-Pendias and Pendias, 1986). Selon Hodgson *et al.*, (1966) 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.

1.4.6.4. Biodisponibilité.

Le zinc 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 (450g de Zn/ha/an pour une culture de maïs, 670g Zn/ha/an pour une hêtraie de 130ans) et même des conditions édaphiques.

Toutefois, en matière d'absorption du Zn une question reste controversée : l'absorption du Zn est-elle un phénomène actif ou passif, des présomptions sérieuses existent pour penser que l'absorption racinaire est contrôlée par le métabolisme (active) bien que l'absorption passive puisse également exister.

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 (Mengel et Kirkbay, 1978 ; in Abdul-Rida, 1992).

L'absorption de Zn peut être influencée par l'interférence entre Zn et les autres métaux lourds, surtout avec Cd aux effets antagonistes (Lagerwerff et Biersdorff, 1972 ; in Abdul-Rida, 1992). Des effets dépressifs ont été remarqués entre Zn d'une part et Cu, Fe, Cr et Mn d'autre part (Pergaud, 1971 ; in Abdul-Rida, 1992).

A des pH > 6 des carences peuvent apparaître sur des sols originellement pauvres en Zn

1.4.6.5. Toxicité.

Les teneurs de Zn dans les plantes varient entre 25-200ppm. D'après Rousseau le maximum "normal" est de 150mg/kg MS. L'excès de Zn peut provoquer une toxicité (coton sur sol acide).

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.

NB : le manganèse n'est pas vraiment un élément trace mais le moins abondant des douze éléments majeurs de la croûte terrestre (0.10%) Il a été dosé car il constitue, comme le fer, un élément important dans l'interprétation des résultats (Baize, 1997).

2. Zone d'étude : présentation et caractéristiques.

Les cartes au 1/50.000 (Annaba ; Dréan) qui composent la zone d'étude montrent un complexe physico-géographique dans lequel s'individualisent trois sortes de formations :

- ✓ les abords immédiats des oueds qui constituent les plaines alluviales ;
- ✓ les plaines et lacs naturels ;
- ✓ les massifs montagneux.

La zone d'étude, (appartenant aux deux dernières formations), située à 12 Km à la sortie sud du chef lieu de wilaya (Annaba), fait partie du bassin méditerranéen côtier à vocation essentiellement agricole il y a encore une trentaine d'années.

Si l'implantation d'usines telles que : SNS, ASMIDAL, SN.METAL et autres ont fait de la région le bastion de l'industrie algérienne, il n'en demeure pas moins que ce développement industriel important a fait que la région se trouve confrontée à de graves problèmes de pollution liés aux rejets abondants, non traités, dans le milieu naturel (Bouaziz, 2001). Les rejets polluants sont sous la dépendance de facteurs extérieurs, plus particulièrement le climat (facteur actif) la nature des sols (actif, et cible), la végétation et le réseau hydrologique (cibles). La connaissance de ces facteurs est primordiale dans l'explication, le comportement et la dynamique des agents polluants.

2.1. Caractéristiques climatiques générales

La région d'étude appartient au domaine maurétanien secteur numidien, étage bioclimatique subhumide chaud (Seltzer, 1946). Les différentes données climatiques caractérisant la région (Tableaux 3 et 4) se réfèrent aux données établies par Seltzer sur une trentaine d'années, station Annaba (altitude : 56m).

Tableau 3. Données climatiques (d'après Seltzer, 1946).

T° moyenne en °C				T° absolue		Précipitations (mm/an)			Q. Emberger
An.	Max.	Min.	M – m	min	Max	Pmm/an	Nb.J/an	Nb. Mois	124
17.95	29.8	7.9	21.9	-0.1	45.0	757	107	3	

T° = température ; An = année ; Max = maximum ; min = minimum ; P = précipitations ; Nb. J = nombre de jour
Q = quotient Emberger.

Tableau 4. Régime saisonnier des précipitations et du nombre de jours de pluie (d'après Seltzer, 1946).

Régime saisonnier du nombre de jours de pluie						Régime saisonnier
P mm	Nb. J/an	Automne (A)	Hiver (H)	Printemps (P)	Eté (E)	HAPE
787	107	29	44	27	5	
Régime saisonnier des précipitations						
		48.25	27.19	21.21	3.17	

2.2. Données climatiques (période de prélèvement).

2.2.1. Pluviométrie

Les données climatiques (pluviométrie, température, vent) sont celles recueillies durant la période 1991-2000 dans la station météorologique Annaba-les-Salines située à environ 8 Km à vol d'oiseau des parcelles d'étude. Le tableau 5 illustre les données pluviométriques (moyenne mensuelle sur 10 ans).

Tableau 5. Données pluviométriques (1991-2000). Station Annaba-les-Salines

Mois	J	F	M	A	M	J	J	O	S	O	N	D	Total
Moy	88.5	77.9	54.3	60.0	50.9	17.5	3.0	11.5	41.7	57.8	95.3	101.5	659.8
Max	179.8	208.4	96.0	111.5	83.1	33.8	13.4	32.5	116.1	103.4	242.7	159.6	810.5
total	884.6	779.3	543.4	599.9	508.5	174.6	30.0	114.7	416.7	577.6	953.4	1015.2	6597.8

Source : Station Annaba-les-Salines (ONM, 2002)

2.2.2. Le vent.

Dans le contexte de ce travail, le vent est un facteur climatique incontournable, par ses caractéristiques principales : la direction et la force, il a un rôle déterminant dans la dispersion, la propagation et le transport de particules fines : poussières, aérosols dès fois à des centaines de Km voire des milliers de Km de la source d'émission.

Le tableau 6 et la figure 2 donnent la direction et la fréquence des vents importants de la station Annaba-les Salines durant une période de 10ans (1991-2000).

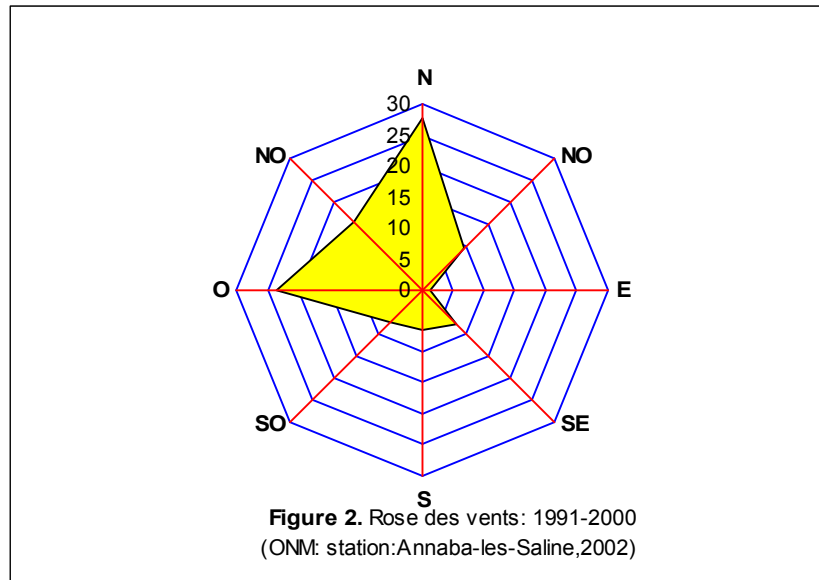
Tableau 6. Fréquence et direction des vents (Station Annaba-les Salines : 1991-2000)

Direction des vents	Fréquence %
Nord	27.8
Nord-est	9.8
Est	1.25
Sud-est	7.9
Sud	6.5
Sud-ouest	7.1
Ouest	23.6
Nord-ouest	15.4

Station Annaba-les-Salines (ONM, 2002)

Il ressort de ce tableau que les vents dominants sont les vents du nord et d'ouest et à un moindre degré ceux du nord-ouest. Les vents du nord soufflent sur la plaine de mi-avril à octobre. Ils sont les grands responsables de la pollution par dépôt de poussières et aérosols sur les cultures encore sur pieds (fruits, feuilles) et des baisses de rendements. Les vents du nord

ouest soufflent de novembre jusqu'à mi-avril n'ont pas d'impact direct sur les cultures par contre les formations montagneuses boisées ne sont pas épargnées par les immisions en provenance de l'usine.



2.3. Caractéristiques géologiques.

Le site fait partie du bassin versant de la Seybouse. Il s'étend sur quatre grandes unités géologiques orientées Sud-ouest/Nord-est. La zone d'étude se situe entre la chaîne numidique et le massif de l'Edough où viennent s'entasser des formations argilo-gréseuses et marneuses. Ces formations reposent sur un substratum de "flysch" numidien, constituant la Plaine Ouest d'Annaba, qui correspond à la Basse Seybouse. Cette dernière fait partie du vaste fossé d'effondrement (Fosse de Beni Ahmed, d'orientation Sud-Nord) comblé par des sédiments pliocènes et quaternaires (Sonatrach, 1982 ; in Djabri *et al.*, 1998).

2.4. Caractéristiques pédologiques.

Au niveau de la plaine les types de sols rencontrés se caractérisent par une richesse en argile et en limon mais à dominance argileuse. D'un point de vue classification, ces sols appartiennent à l'ordre des Vertisols, présentant de larges fentes de dessiccation.

Sur les massifs montagneux les sols sont peu évolués à dominance sableuse sur fortes pentes (10 et 30%) avec un contact paralithique à moins de 10cm de profondeur.

2.5. Végétation.

Au niveau de la plaine c'est surtout l'agriculture qui est dominante sous ses différents aspects : cultures maraîchères, agrumes, céréaliculture, culture industrielle (tabac), légumineuses.

Les massifs montagneux supportent une végétation naturelle, le type de peuplement prédominant est l'Oléo-lentisque.

En contre bas des massifs montagneux se trouvent quelques prairies naturelles à végétation herbacée prostrée, constituée d'un mélange d'annuelles et de bisannuelles où dominent des graminées ; légumineuses et composées.

CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

Suite à notre stratégie de prélèvement, nous avons obtenu pour chacune des parcelles, 420 résultats en métal dans les extraits de terre et 100 résultats dans les extraits de végétation.

En effet, les 20 échantillons de terre (10 en surface ; 10 en profondeur) ont été extraits à l'aide de trois extractants (eau 1/5 ; HNO₃ 2M ; NaNO₃ 0.1M), et 7 métaux lourds (Cd ; Cr ; Cu ; Mn ; Ni ; Pb ; Zn) ont été dosés dans chaque extrait.

Les 10 échantillons végétaux ont été extraits par digestion sulfo-nitronique et 7 métaux lourds ont été également dosés dans les extraits. Au total :

$$\begin{aligned} 20 \text{ (échantillons de terre)} \times 7 \text{ (métaux)} \times 3 \text{ (extractants)} &= 420 \times 8 \text{ (parcelles)} = 3360 \\ 3360 + 700 \text{ [=100 (végétation)} \times 7 \text{ (métaux)]} &= 4060 \text{ résultats} \end{aligned}$$

Les résultats obtenus au niveau de chaque parcelle sont traités statistiquement. Nous faisons figurer : la moyenne, la médiane, l'écart type et le coefficient de variation. De plus, afin de constater visuellement les fluctuations au sein de la parcelle, nous donnons des représentations graphiques. A l'aide de corrélations, permettant d'associer les métaux entre eux et de tests nous essayons de mettre en évidence les relations existant entre les différents paramètres d'une même parcelle et des parcelles entre elles.

N.B : il n'est pas tenu compte ici des 16 échantillons de sols analysés à titre de contrôle (répétabilité) ; des 21 échantillons (3 échantillons de référence x 7 métaux) analysés à titre de vérification de la précision de l'appareillage et des 35 (5 échantillons x 7 métaux) situés hors zone d'influence de l'usine, mettant en évidence l'existence d'un gradient de concentration décroissant.

1 RESULTATS

1.1 Paramètres physico-chimiques

Les résultats physico-chimiques sont consignés en Annexe I.

Les tableaux I₁ ; I₂ ; I₃ ; I₄ et I₅ donnent les résultats des parcelles (bois ; prairie et tomate) situées au nord du complexe.

Les résultats des parcelles situées au sud du complexe sont consignés dans les tableaux I₆ ; I₇ et I₈.

1.1.1 Parcelle "Bois"

D'après les résultats des tableaux I₍₁₋₂₋₃₎ (Annexe I) et les histogrammes de la figure 7, les sols de la parcelle "Bois" se caractérisent par une texture sablo-limoneuse à limono-sableuse et une faible teneur en argile aussi bien en surface qu'en profondeur (USDA, 1954). Les trois placettes de la parcelle sont dépourvues de calcaire. La capacité d'échange cationique (CEC) est moyenne (MFC, 1974 ; Référentiel Pédologique, 1992), variant entre 10 et 25 cmoles⁻¹ dans la majorité des stations. Les valeurs moyennes sont relativement plus élevées en surface qu'en profondeur, sans pour autant que cette différence soit significative. C'est au niveau de la parcelle "Olivier" que la CEC est relativement la plus élevée, en surface et en profondeur (fig. 7).

La distribution des matières organiques (=MO) semble homogène avec des teneurs moyennes relativement élevées (MFC, 1974 ; Duthil, 1971) en surface qu'en profondeur, particulièrement, dans les placettes sous végétation (fig. 7).

Les pH, avec des valeurs moyennes variant entre 6.93 ± 0.77 et 6.89 ± 0.53 respectivement en surface et en profondeur sous végétation "Lentisque" et de 6.78 ± 0.41 (surface) et 6.72 ± 0.65 (profondeur) sous "Sol nu", sont considérés selon, le MFC (1974) comme neutres.

Ils sont, par contre, légèrement alcalins (MFC, 1974) sous végétation "Olivier", avec des valeurs moyennes de 7.13 ± 0.55 et 7.02 ± 0.62 respectivement en surface et en profondeur (fig. 7).

1.1.2 Parcelle "Prairie"

La parcelle prairie se caractérise par une texture limono-sableuse en surface et en profondeur (USDA, 1954), et absence de calcaire (fig. 7). Les matières organiques, tout en restant faibles (MFC, 1974), sont plus importantes en profondeur qu'en surface avec des taux moyens de 1.64 ± 0.18 % et 0.97 ± 0.64 % respectivement.

Il en est de même pour la CEC. Les valeurs obtenues sont considérées par le MFC comme moyennes en surface (13.5 ± 1.49 cmoles⁻¹) et très élevées en profondeur (46.40 ± 7.78 cmoles⁻¹).

Les pH sont variables d'un point d'échantillonnage à un autre. Selon les normes fixées par le MFC, certaines stations présentent des pH acides (6.00), d'autres des pH légèrement acides

(6.20) à alcalins (7.9). Notons toutefois, une légère tendance à l'acidification, probablement favorisée par une altération relativement plus importante due aux facteurs climatiques (minéralisation) ainsi qu'à l'absence de calcaire.

1.1.3 Parcelle "Tomate"

Cette dernière se caractérise par une texture limoneuse (dans la plupart des stations) à limono-sableuse (stations : 3 ; 4 et 5 ; tableau I₅).

Les taux de matière organique sont relativement faibles, selon les normes du MFC (1974), aussi bien en surface ($0.71 \pm 0.21\%$) qu'en profondeur ($1.81 \pm 0.21\%$). Pour ce qui est de la CEC, les valeurs moyennes trouvées sont fortement élevées en profondeur et moyennes en surface, avec respectivement des valeurs de $45.78 \pm 1.77 \text{ cmol}^{-1}$ et $13.25 \pm 2.26 \text{ cmol}^{-1}$. Les pH sont alcalins dans la plupart des stations avec des valeurs moyennes de 7.64 ± 0.51 en surface et 7.12 ± 0.30 en profondeur. Le calcaire est détecté uniquement dans l'horizon de profondeur, avec toutefois des teneurs très faibles ($1.76\% \pm 0.34$).

1.1.4 Parcelles : "Féverole – Melon – Blé"

Ce sont là trois soles d'une même parcelle (sud du complexe) reposant sur le même substrat édaphique. Il est donc logique que les résultats trouvés (à quelques différences minimales) font référence à une même texture : limoneuse en profondeur et argileuse en surface, avec des teneurs en surface pratiquement identiques : $57.54 \pm 3.98\%$ (Féverole) ; $55.75 \pm 2.53\%$ (Melon) et $57.76 \pm 7.54\%$ (Blé). La différence entre horizon de surface et horizon de profondeur est hautement significative ($\alpha \leq 0.01$).

Les teneurs en matière organique, d'après les normes données par le MFC, sont faibles en surface et moyennes en profondeurs. Les plus fortes teneurs sont observées dans les parcelles "Blé" et "Melon" respectivement.

Les pH, à quelques exceptions près, sont classés (MFC, 1974) comme neutres à alcalins en surface comme en profondeur.

Quant au calcaire, notons la grande variabilité dans la distribution de cet élément, particulièrement dans la parcelle "Féverole" (tableau I₆; annexe I). Les teneurs moyennes restent toutefois faibles en surface et en profondeur, exceptée la station 2 qui se caractérise par des horizons modérément calcaires.

En conclusion nous pouvons dire, qu'au niveau de la zone d'étude, les résultats trouvés mettent en évidence trois secteurs :

- ü Le secteur « parcelle "Bois" », au Nord du complexe, caractérisée par l'absence de calcaire, une richesse relative en MO, avec des taux plus élevés en surface qu'en profondeur, une faible teneur en argile, une faible CEC et une légère tendance à l'acidification.

- ü Le secteur : « parcelles cultivées », situé au sud du complexe, caractérisé par une richesse en argile plus importante en surface qu'en profondeur, des pH, en moyenne, légèrement plus alcalins en profondeur qu'en surface ; une CEC moyenne et présence, quoique faible, de calcaire total ; une teneur en MO moyenne en profondeur et faible en surface.
- ü Le secteur : « parcelles du nord », "Tomate" et "Prairie". Ces deux parcelles mitoyennes, ont pratiquement les mêmes caractéristiques du point de vue édaphique. La différence réside dans la présence de calcaire, uniquement en profondeur (parcelle "Tomate"). Et une différence, toutefois significative, dans la teneur en MO, elle est plus importante en profondeur (tout en restant faible) chez la tomate.

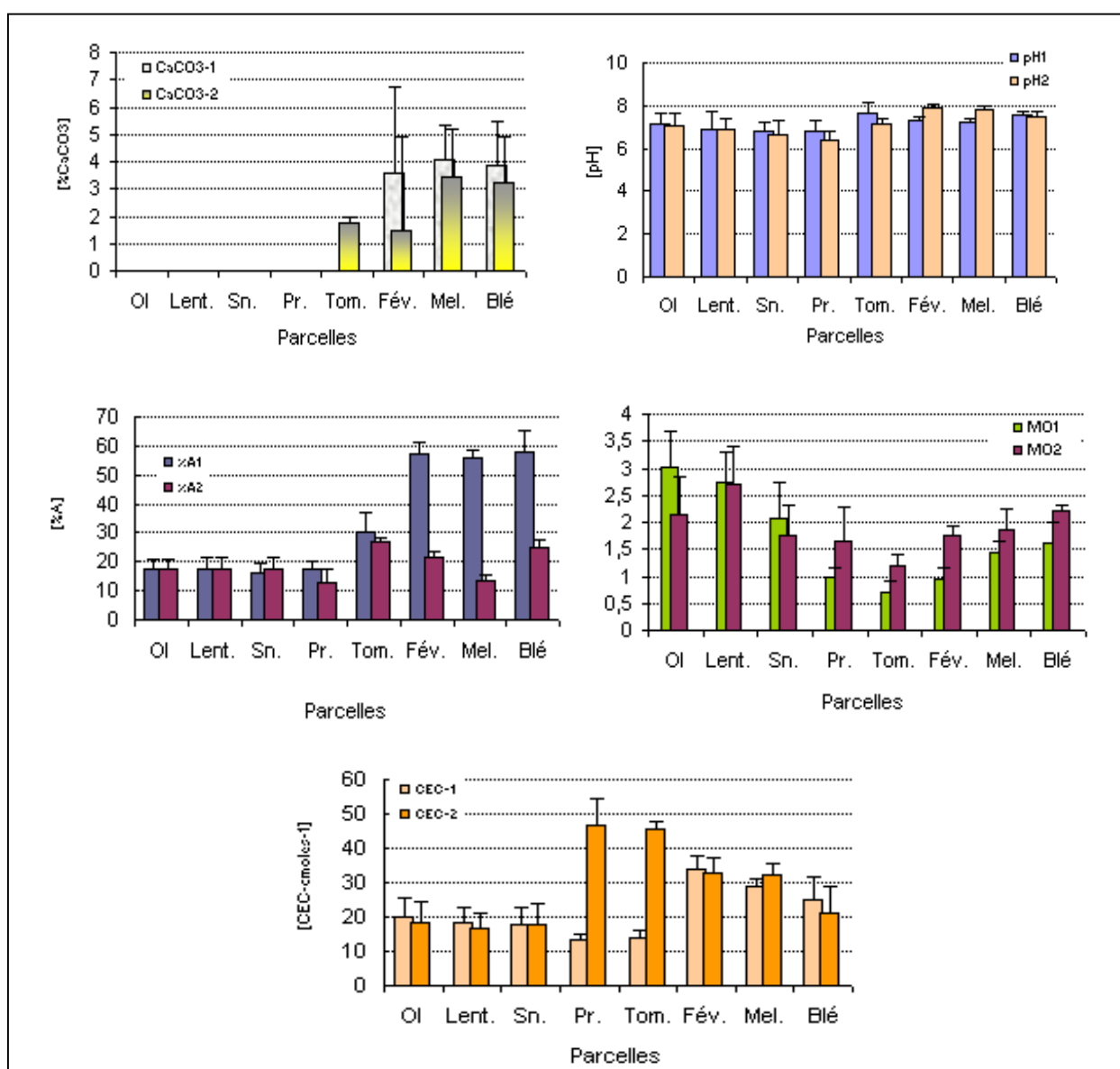


Figure 7. Histogrammes illustrant l'évolution des différents paramètres physico-chimiques dans les différentes parcelles [en surface (1) et en profondeur (2)].
 [Ol.= Olivier - Len = Lentisque – Sn = Sol nu – Pr = Prairie – Tom = Tomate – Fév. = Féverole – Mel. = Melon]

1.2. Métaux lourds dans le sol

Les résultats des teneurs en métaux lourds des sols (solubles, échangeables et totaux) sont consignés en annexe II (tableaux II₁ à II₈).

Les valeurs nulles ou inférieures à la limite de détection n'ont pas été portées dans ces tableaux. En effet, parmi les six métaux étudiés, Cd et Cr n'ont pas été détectés dans l'extrait HNO₃ ; il en est de même pour Cd, Cr et Cu dans l'extrait NaNO₃.

Aucun métal n'a été extrait dans l'extrait à l'eau.

Il ressort de la lecture de ces tableaux une grande variabilité inter et intra parcellaires, aussi bien verticale qu'horizontale.

Les indications fournies par les coefficients de variabilité (%CV) donnent de ce fait plus d'information (tableaux II₁ à II₈). La comparaison des coefficients de variation des teneurs totales avec ceux obtenus pour les teneurs solubles indique que ces variations sont beaucoup plus élevées pour les teneurs solubles.

1.2.1. Teneurs totales

Les résultats des teneurs totales (tableaux bruts II₁ à II₈ ; annexe II), et les histogrammes des figures 8_a à 8_f (valeurs moyennes) montrent, au niveau de chaque parcelle, une grande variabilité dans la distribution des métaux lourds d'une station à une autre et pour une même station d'un horizon à un autre.

1.2.1.1. Parcelle "Bois". Placettes : "Olivier" ; "Lentisque" et "Sol nu"

Les histogrammes des figures 8_a, 8_b et 8_c illustrent les teneurs moyennes (ppm) des quatre métaux détectés. Les éléments, dans ces placettes, présentent des teneurs moyennes décroissantes dans l'ordre suivant :

Placette "Olivier" : [Zn] > [Cu] > [Pb] > [Ni] en surface et ;
 [Zn] > [Cu] > [Ni] > [Pb] en profondeur (fig. 8_a).

Placette "Lentisque" : [Zn] > [Pb] > [Cu] > [Ni] en surface et ;
 [Zn] > [Cu] > [Pb] > [Ni] en profondeur (fig. 8_b).

Placette "Sol nu" : [Zn] > [Cu] > [Ni] > [Pb] en surface et ;
 [Zn] > [Ni] > [Pb] > [Cu] en profondeur (fig. 8_c).

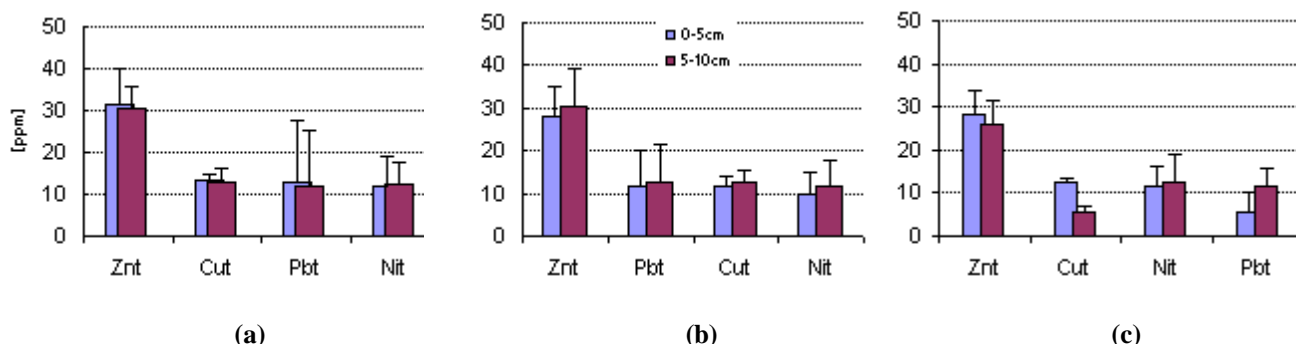


Figure 8. Histogrammes illustrant les teneurs totales (t) moyennes (ppm) en métaux lourds des placettes ‘Olivier’ (a) ; ‘Lentisque’ (b) et ‘Sol nu’ (c) de la parcelle ‘Bois’.

Dans la placette ‘Olivier’ (fig. 8_a), les teneurs moyennes en métaux sont légèrement supérieures en surface qu’en profondeur, sauf pour le nickel où c’est l’inverse qui est observé. Dans la placette ‘Lentisque’ (fig. 8_b), ce sont les teneurs en profondeur qui sont légèrement supérieures à celles de surface.

Dans la placette ‘Sol nu’, le nickel et le plomb présentent des teneurs relativement plus élevées en profondeur qu’en surface (fig. 8_c).

1.2.1.2. Parcelle ‘Prairie’

La figure 8_d illustre les teneurs moyennes des quatre métaux lourds détectés. La distribution des éléments se fait dans l’ordre décroissant suivant :

$$[Zn] > [Pb] > [Ni] > [Cu] \text{ en surface comme en profondeur.}$$

Pour les quatre métaux lourds détectés, les teneurs sont plus importantes en surface qu’en profondeur.

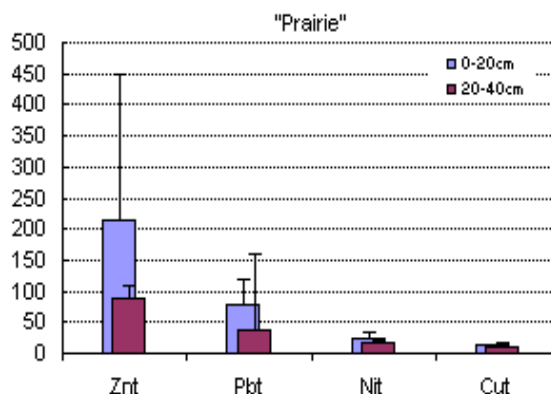


Figure 8_a. Histogrammes illustrant les teneurs totales (t) moyennes (ppm) en métaux lourds dans la parcelle ‘Prairie’ ; en surface (0-20cm) et en profondeur (20-40cm).

1.2.1.3. Parcelle "Tomate"

Les histogrammes de la figure 8_e illustrent les teneurs moyennes (ppm) des quatre métaux. La distribution se fait dans l'ordre des concentrations décroissantes suivant :

$$[\text{Pb}] > [\text{Zn}] > [\text{Ni}] > [\text{Cu}] \text{ en surface ;}$$

$$[\text{Zn}] > [\text{Ni}] > [\text{Cu}] \text{ en profondeur.}$$

Les teneurs détectées dans les horizons de surface sont également supérieures à celles des horizons de profondeur. Le plomb n'est pas détecté dans l'horizon 20-40cm.

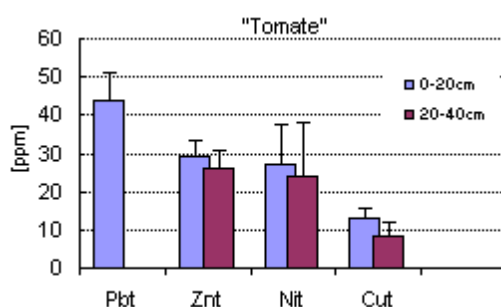


Figure 8_e. Histogrammes illustrant les teneurs totales (t) moyennes (ppm) en métaux lourds dans la parcelle "Tomate" ; en surface (0-20cm) et en profondeur (20-40cm).

1.2.1.4. Parcelle "Féverole"

Dans cette parcelle, les valeurs moyennes relevées en métaux lourds (exprimées en ppm) se présentent dans l'ordre, des teneurs décroissantes, suivant :

$$[\text{Zn}] > [\text{Pb}] > [\text{Ni}] > [\text{Cu}] \text{ en surface et en profondeur}$$

D'après la figure 8_f, on voit que les teneurs relevées en surface sont supérieures à celles de profondeur sauf pour le cuivre où c'est l'inverse qui est observé.

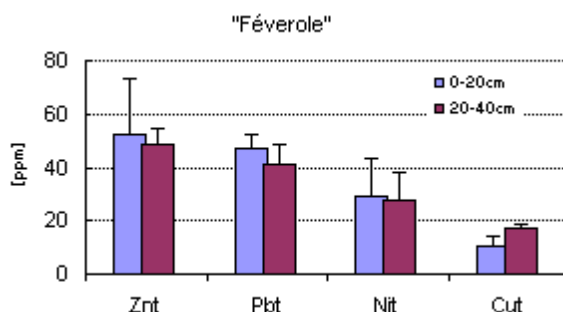


Figure 8_f. Histogrammes illustrant les teneurs totales (t) moyennes (ppm) en métaux lourds dans la parcelle "Féverole" en surface (0-20cm) et en profondeur (20-40cm).

1.2.1.5. Parcelle "Melon"

Les valeurs relevées en métaux lourds, exprimées en teneurs moyennes présentent la séquence suivante :

$$[\text{Pb}] > [\text{Zn}] > [\text{Ni}] > [\text{Cu}] \text{ en surface et ;}$$

$$[\text{Zn}] > [\text{Pb}] > [\text{Ni}] > [\text{Cu}] \text{ en profondeur.}$$

Notons, dans cette parcelle, que les éléments Zn ; Ni et Cu ont des concentrations plus élevées en profondeur qu'en surface. Seul le plomb présente une teneur plus élevée en surface qu'en profondeur (fig. 8_g).

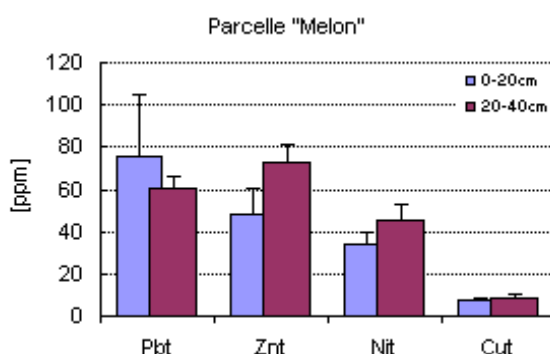


Figure 8_g. Histogrammes illustrant les teneurs totales (t) moyennes (ppm) en métaux lourds dans la parcelle "Melon" en surface (0-20cm) et en profondeur (20-40cm).

1.2.1.6. Parcelle "Blé"

Les teneurs en métaux lourds (fig. 8_h) décroissent dans l'ordre suivant :

$$[\text{Zn}] > [\text{Pb}] > [\text{Ni}] > [\text{Cu}] \text{ en surface et ;}$$

$$[\text{Pb}] > [\text{Ni}] > [\text{Zn}] > [\text{Cu}] \text{ en profondeur.}$$

D'après la figure 8_h, Pb, Ni et Cu montrent des teneurs plus élevées en profondeur qu'en surface. Pour le Zn, c'est l'inverse qui est observé.

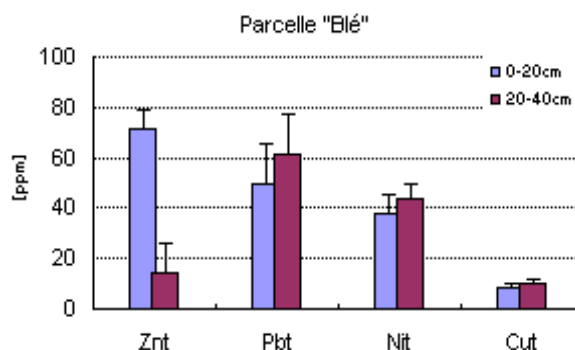


Figure 8h. Histogrammes illustrant les teneurs totales (t) moyennes (ppm) en métaux lourds dans la parcelle ‘‘Blé’’ en surface (0-20cm) et en profondeur (20-40cm).

D’après ces résultats, nous remarquons que certaines parcelles présentent des séquences identiques dans la répartition des métaux lourds (mais des teneurs différentes). C’est le cas, en surface, des parcelles : ‘‘Prairie’’ – ‘‘Féverole’’ – ‘‘Blé’’, dans lesquelles les teneurs en éléments présentent la séquence suivante :

$$[Zn] > [Pb] > [Ni] > [Cu]$$

Pour les parcelles : ‘‘Melon’’ et ‘‘Tomate’’, nous avons la séquence :

$$[Pb] > [Zn] > [Ni] > [Cu]$$

Dans la parcelle boisée, les séquences diffèrent selon la placette :

- [Zn] > [Cu] > [Pb] > [Ni] ; ‘‘Olivier’’
- [Zn] > [Cu] > [Ni] > [Pb] ; ‘‘Sol nu’’
- [Zn] > [Pb] > [Cu] > [Ni] ‘‘Lentisque’’ :

En profondeur la distribution est plus hétérogène :

- [Zn] > [Cu] > [Ni] > [Pb] pour : ‘‘Olivier – Sol nu’’
- [Zn] > [Cu] > [Pb] > [Ni] pour : ‘‘Lentisque’’
- [Zn] > [Ni] > [Cu] pour : ‘‘Tomate’’
- [Zn] > [Pb] > [Ni] > [Cu] pour : ‘‘Féverole’’
- [Pb] > [Zn] > [Ni] > [Cu] pour : ‘‘Prairie – Melon’’
- [Pb] > [Ni] > [Zn] > [Cu] pour : ‘‘Blé’’

D’un point de vue qualitatif, nous remarquons que le zinc est le cation dominant dans la plupart des parcelles, excepté dans les parcelles ‘‘Melon’’ et ‘‘Tomate’’, en surface, et ‘‘Melon’’ et ‘‘Prairie’’ en profondeur.

Le cuivre est l’élément le moins représenté plus particulièrement dans les sols cultivés et la prairie.

1.2.2. Teneurs échangeables

Les résultats des teneurs échangeables sont donnés dans les tableaux bruts (II₁ à II₈, Annexe II).

Les valeurs moyennes de ces résultats sont illustrées par les histogrammes des figures 9_a à 9_h.

D'après ces résultats, seuls le nickel et le zinc échangeables (= Ni.é et Zn.é) sont présents dans chaque parcelle, en surface et en profondeur, sauf dans la parcelle "Melon" où ils ne sont détectés qu'en surface (fig.9_g).

Le plomb échangeable (= Pb.é) n'est détecté que dans la parcelle "Prairie", (fig.9_d) avec des teneurs plus élevées en surface qu'en profondeur.

Contrairement aux teneurs totales où le zinc est pratiquement l'élément dominant, pour ce qui est des teneurs échangeables c'est le nickel qui est dominant, sauf dans la parcelle "Prairie" où il est déclassé par le plomb.

Dans chaque parcelle, nous observons la même séquence de distribution : [Ni.é] > [Zn.é], sauf dans la prairie où : [Pb.é] > [Ni.é] > [Zn.é] (fig. 9).

Pour ce qui est de la distribution verticale des éléments échangeables, les teneurs en nickel sont plus importantes en surface qu'en profondeur au niveau des parcelles cultivées et la prairie. Le contraire est observé dans les trois placettes de la parcelle "Boisée".

Par contre, les teneurs en Zn.é sont plus élevées en profondeur qu'en surface, exceptées dans les sols sous végétation "Lentisque" et "Féverole" où c'est l'inverse qui est observé (fig. 9).

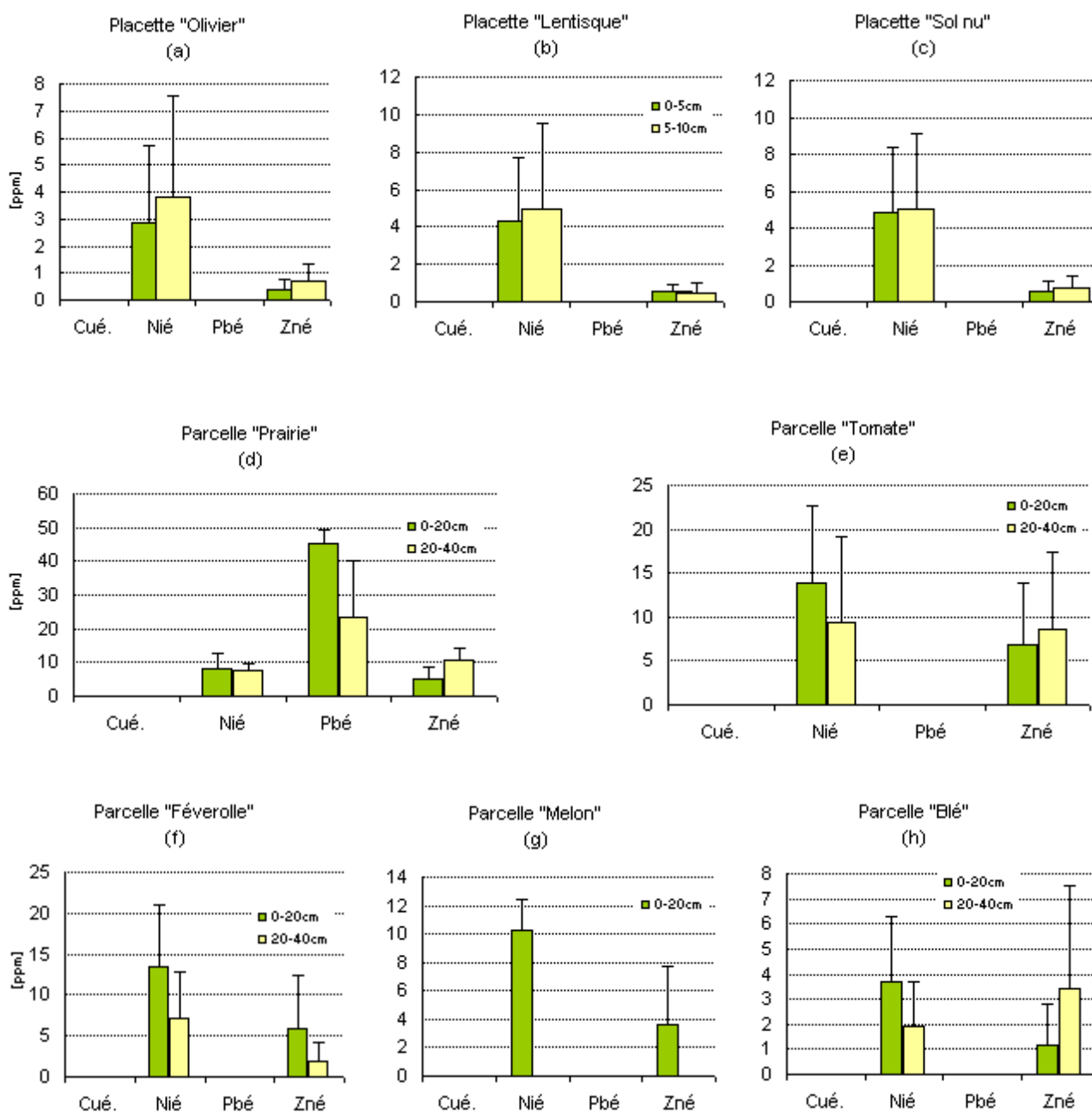


Figure 9. Histogrammes illustrant les teneurs échangeables (é) en métaux lourds dans les six parcelles (moyenne en ppm)

1.3. Métaux lourds dans la végétation

Les résultats des teneurs en métaux lourds détectés dans la végétation lavée sont donnés dans les tableaux III₁ à III₇ (Annexe III).

Ceux de la végétation non lavée sont consignés dans les tableaux III₁₋₂₋₆ (Annexe III).

Les histogrammes des figures 10_a à 10_g illustrent les teneurs moyennes de ces métaux au niveau de chaque parcelle (végétation lavée).

Ainsi, dans la parcelle ‘Bois’, seuls le zinc et le cuivre sont détectés dans les feuilles du lentisque et de l’olivier (fig. 10_a et 10_b).

Avec une teneur moyenne de $18,27 \pm 4,43$ ppm, le zinc est deux fois mieux absorbé par l’olivier (feuilles) que le cuivre (moyenne : $9,13 \pm 2,96$ ppm) (fig. 10_a)

Il en est de même chez les feuilles du lentisque, avec une teneur moyenne de $15,56 \pm 3,05$ ppm le zinc est mieux absorbé que le cuivre (moyenne : $9,13 \pm 2,13$ ppm) (fig. 10_b).

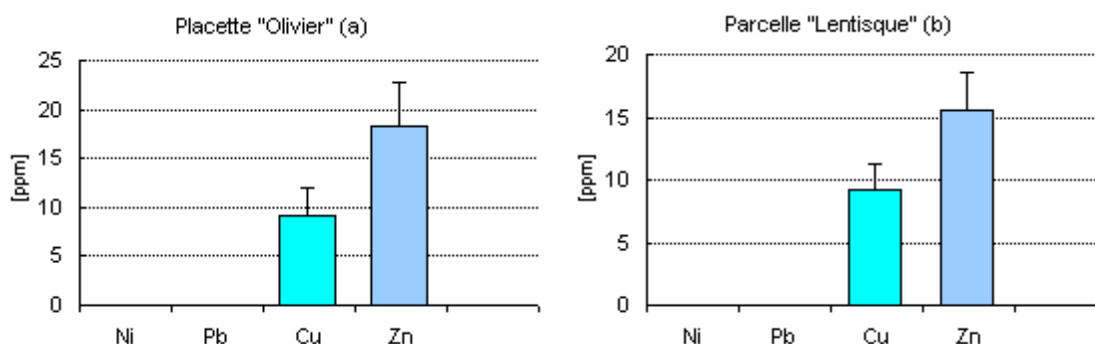


Figure 10_a et 10_b. Histogrammes illustrant les teneurs moyennes (ppm) en métaux lourds dans les feuilles de lentisque et olivier de la parcelle ‘Boisée’.

Dans la parcelle ‘Prairie’, les dosages effectués dans la partie aérienne des espèces herbacées ont mis en évidence la présence de trois métaux, répartis dans l’ordre, des teneurs décroissantes, suivant : $[Zn] > [Pb] > [Ni]$. Avec des teneurs moyennes égales à : $41,87 \pm 4,59$; $22,79 \pm 20,05$ et $19,65 \pm 11,00$ ppm respectivement, la végétation prairiale concentre deux fois plus de zinc que de plomb et de nickel. Le cuivre n’est pas détecté (fig. 10_c).

Dans les feuilles de la tomate, trois métaux sont également détectés. Il s’agit du zinc, avec une teneur moyenne de $41,79 \pm 14,66$ ppm ; du nickel ($20,01 \pm 10,28$ ppm) et du cuivre ($4,42 \pm 2,28$ ppm). Le plomb n’est pas détecté (fig. 10_d).

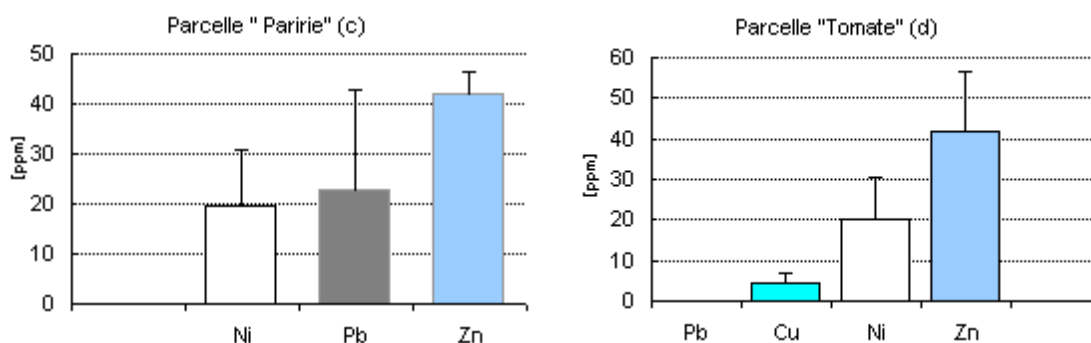


Figure 10c et 10d. Histogrammes illustrant les teneurs moyennes (ppm) en métaux lourds dans les plantes herbacées (partie aérienne) de la parcelle "Prairie" (10c) et dans les feuilles de tomate (10d).

Dans les gousses de féverole, quatre métaux sont détectés (fig. 10e). Les éléments zinc et cuivre sont détectés dans tous les échantillons, avec des teneurs moyennes de : 54.80 ± 16.28 ppm (Zn) et 17.38 ± 1.77 ppm (Cu). Pb et Ni n'ont été détectés que dans 50 et 60% des stations, avec des teneurs moyennes égales à 19.35 ± 20.77 et 4.56 ± 5.50 ppm respectivement (tableaux III₅, annexe III).

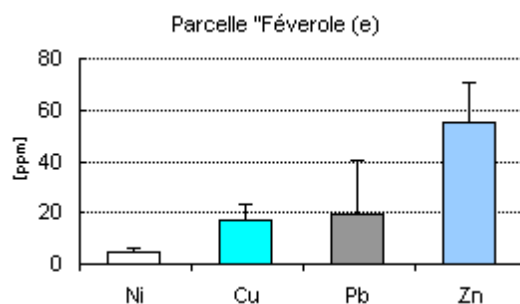


Figure 10e. Histogrammes illustrant les teneurs moyennes (ppm) en métaux lourds dans les gousses de féverole.

Dans les feuilles de melon (fig. 10f) et les épis de blé (fig. 10g), deux métaux lourds sont détectés. Il s'agit, pour le melon, du cuivre et du zinc, avec des teneurs moyennes de : 4.35 ± 4.74 et 23.33 ± 4.61 ppm respectivement. Pour le blé, il s'agit du zinc avec une teneur moyenne de : $23,68 \pm 6.0$ ppm et du nickel avec une teneur moyenne de : 14.03 ± 5.7 ppm.

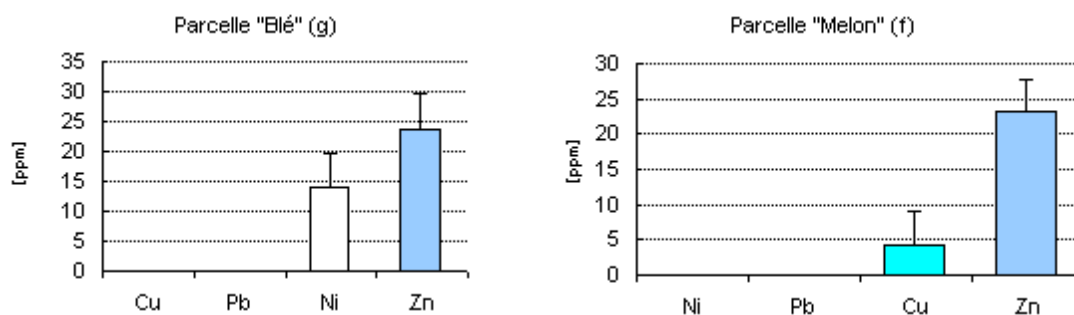


Figure 10_f et 10_g. Histogrammes illustrant les teneurs moyennes (ppm) en métaux lourds dans les feuilles de melon (10_f) et les épis de blé (10_g).

Si on fait abstraction des teneurs en manganèse, les histogrammes des figures 10_a à 10_g montrent que seul le zinc est présent dans l'ensemble des espèces végétales. Et que sa teneur est supérieure à celle des autres métaux détectés. Le plomb n'est détecté que chez deux végétaux : les gousses de féverole et les espèces herbacées de la prairie. Alors que le nickel est absent dans la végétation boisée.

Il est à rappeler, et pour les raisons évoquées dans le choix des plantes, que le dosage des métaux lourds dans les végétaux a concerné une partie anatomique bien précise de chaque espèce végétale, à savoir :

- ✓ les feuilles : chez le lentisque ; l'olivier ; la tomate et le melon ;
- ✓ toute la partie végétative des plantes herbacées de la parcelle "Prairie" ;
- ✓ les gousses de féverole ;
- ✓ les épis de blé.

Conclusion

Origine des métaux lourds.

Dans le cas des parcelles étudiées, il nous est difficile (faute de données sur le fond géochimique des sols algériens) de différencier avec certitude la quote-part de métaux lourds de nature géogène de celle d'origine anthropique.

Néanmoins, nous pouvons confirmer que :

- ✓ les dépôts de poussières et de cendres volantes, observées de *visu*, sur le terrain même ;
- ✓ la différence des teneurs en métaux lourds, mise en évidence, entre les lots de végétation lavée et de végétation non lavée.
- ✓ la grande variabilité des résultats, aussi bien verticale qu'horizontale, observée dans l'ensemble des stations.
- ✓ les valeurs en métaux lourds, relativement élevées en surface par rapport à l'horizon sous jacent du même solum, dans la plupart des stations, sont autant d'indications soutenant la thèse d'apports anthropiques de métaux lourds dans les sols.

Après enquête, nous pouvons confirmer, sans objection aucune, que le complexe d'El-Hadjar et plus précisément les aciéries électriques 1 et 2 sont responsables des rejets atmosphériques déposés au niveau des sols et de la végétation. La quantité totale de ces poussières dépasse largement les taux autorisés par l'OMS et ce pour tous les éléments composant ces poussières (Fe, Cu, Ni, Mn, Cr, Zn, Pb, etc.).

Quant à l'évaluation et au comportement des métaux lourds dans les sols, et bien que les parcelles soient soumises aux mêmes flux d'immissions, les résultats auxquels nous avons abouti montrent une grande variabilité dans leur répartition. Avec parfois des fourchettes extrêmement larges et des maximums exceptionnels. Cette variabilité est très prononcée pour les teneurs échangeables par rapport aux teneurs totales.

Teneurs totales.

Les valeurs relevées montrent une distribution contrastée aussi bien verticale qu'horizontale, d'une parcelle à une autre et pour une même parcelle d'une station à une autre.

Ainsi, la parcelle boisée, compte tenu de sa grande surface de réception et d'interception des rejets atmosphériques, est supposée être plus contaminée. Il est démontré que les sols de forêts non exploitées sont plus contaminés que les sols utilisés à des fins agricoles. Mais contre toute attente, la charge en métaux lourds totaux dans cette parcelle s'est avérée très faible, comparativement au reste des parcelles (sauf pour le cuivre). Ceci laisse supposer que l'apport de substances au niveau de cette parcelle ne correspond pas à la déposition globale interceptée au dessus du sol, mais à la déposition captée par l'horizon supérieur et la litière.

Trois facteurs peuvent expliquer les faibles teneurs observées dans cette parcelle :

- ✓ la couronne des arbres, véritable écran protecteur, occasionnant un retard aux dépôts des apports aériens au sol.
- ✓ La nature du substrat : sol peu évolué, peu profond, surtout à faible CEC, (sablo-limoneux).
- ✓ La topographie du site, en forte pente, garante d'un drainage externe rapide au point que le sol se trouve appauvri en éléments. Cette "pauvreté" en éléments est mise en évidence par l'existence d'environ 63 valeurs aberrantes inférieures.

Au niveau de la parcelle "Prairie", les teneurs totales en Pb et Zn, dépassant les valeurs limites des 50 et 200ppm respectivement, sont observées uniquement dans quelques stations.

Dans les parcelles "Sud", les teneurs totales sont en deçà des normes. Paradoxalement, la nature argileuse à très argileuse qui caractérise ces sols n'a pas joué son rôle de fixateur. De même, l'influence des vents dominants du nord et la durée d'exposition relativement importante par rapport aux parcelles du secteur "Nord" semble effacées.

Probablement le caractère vertique des sols a favorisé, grâce à la présence des fentes de dessiccation, un transfert de substances vers les horizons de profondeur. Comme il se peut que les teneurs soient à l'origine faibles au niveau des rejets atmosphériques. Comme il n'est pas exclu que le travail du sol ait favorisé une dilution des métaux dans l'ensemble du profil.

Quant au cas particulier du cuivre, sa concentration élevée (toute en restant inférieure à la norme) dans les parcelles "Nord" par rapport aux parcelles cultivées du secteur "Sud", semble surtout liée aux teneurs relativement élevées en matière organique. Le cuivre est réputé avoir une grande affinité pour les matières organiques.

Le cadmium et le chrome (totaux) n'ont pas été détectés.

Pour ce qui est de la distribution verticale, les teneurs en profondeur sont, dans la plupart des cas, plus importantes dans les horizons de surface que dans les horizons de profondeur, sauf pour l'élément cuivre au niveau des parcelles cultivées du secteur "Sud", ou c'est l'inverse qui est observé. Les teneurs fortes en surface avec un gradient décroissant vers la profondeur seraient un argument en faveur d'apport anthropique.

Il faut se garder de considérer ces faibles teneurs comme une garantie écartant tout risque de contamination ou de pollution. En effet, ces teneurs totales ne donnent aucun renseignement sur la mobilité des métaux dans les sols ou sur leur biodisponibilité, mais seulement l'expression d'un danger potentiel d'un sol qui ne présente pas de menace pour les végétaux tant que le métal concerné est fixé aux particules du sol.

Teneurs échangeables.

Seuls le zinc et le nickel ont été détectés

Les valeurs relevées sont nettement supérieures aux valeurs indicatives (0.5 et 0.2ppm respectivement).

Pour ce qui est du nickel échangeable, les fortes concentrations sont observées dans les parcelles cultivées (sauf la parcelle "Blé), avec à leur tête la parcelle "Tomate" où nous

avons enregistré un maximum égale à 25.25ppm soit environ 126 fois la valeur indicative et une valeur médiane équivalente à 13.68ppm (68 fois la valeur indicative).

Quant au zinc échangeable, les teneurs les plus élevées sont détectées dans les parcelles du secteur "Nord" : "Tomate et Prairie". Les valeurs (médianes) relevées sont de 6.83ppm (soit 13.66 fois la valeur indicative) et 5.40ppm (10.8 fois la valeur indicative) respectivement.

A un moindre degré la parcelle "Féverole", située au sud de l'usine, montre une valeur médiane de 2.67ppm (soit 5.34 fois la valeur indicative).

Le plomb n'a été détecté que dans une seule station de la parcelle "Prairie".

Ce sont ces fractions échangeables et facilement assimilables qui seraient susceptibles de provoquer des problèmes de bio et phytotoxicité. Cependant, il faut préciser que les teneurs solubles en métaux lourds n'indiquent que l'absorption potentielle par une plante. Finalement, seule l'analyse de la plante permet d'indiquer s'il y a dépassement des valeurs de tolérance admises dans les plantes nutritives et fourragères.

Métaux lourds dans les végétaux.

L'analyse a montré que :

- ✓ **le nickel** n'est pas détecté dans la végétation boisée et les feuilles de melon. La valeur limite admise pour les fourrages est de 250mg/Kg de MS. La valeur maximale en nickel dans la végétation de cette étude est mesurée chez les feuilles de la tomate (20.01mg/Kg MS). Cette teneur ne présente aucun danger pour l'animal.
- ✓ **Le plomb** n'est pas détecté dans les feuilles de melon et de tomate ni dans les épis de blé (les deux valeurs relevées dans la parcelle boisée étant négligeables, n'ont pas été prises en considération). Les teneurs mesurées ne présentent de ce fait aucun risque pour les animaux. Les seules exceptions viennent des gousses de féverole destinées à l'alimentation du bétail et de la prairie, exploitée comme pâturage. La valeur limite admise (15-30mg/Kg MS) pour les ovins est dépassée. Dans le cadre de cette étude, on ne peut pas exclure un danger pour ces animaux (moutons).
- ✓ **Le cuivre** est absent dans la végétation prairiale et le blé. La valeur admise dans les fourrages est de 10-25mg/Kg MS pour les moutons. La valeur maximale dans cette étude est mesurée dans la féverole. Le reste des plantes (melon, tomate, olivier et lentisque) n'a accumulé que très faiblement le cuivre. Dans le cadre de cette étude on peut exclure le danger pour les animaux (exceptés les moutons) liés aux sites contaminés par le cuivre.
Un contrôle vétérinaire s'impose pour mieux situer le niveau de contamination chez ces animaux destinés à l'alimentation de l'homme.
- ✓ **Le zinc**, malgré une solubilité relativement faible, la plus faible des métaux, se trouve, significativement le mieux absorbé par la végétation. Mais, les teneurs relevées restent inférieures aux normes admises et par conséquent ne présentent aucun risque pour l'homme et l'animal.

En résumé cette étude nous a permis de comprendre que quelles que soient les quantités en métaux lourds transportées dans les rejets atmosphériques, une fois déposés au niveau du sol, leur devenir est régi par les propriétés physico-chimiques du sol, l'activité biologique et le type de végétation.

Ainsi, les caractéristiques des sols de la parcelle boisée auraient tendance à favoriser le transfert (par drainage externe) des éléments déposés à leur surface vers les cours d'eau situés en bas de pente.

Alors que les sols des parcelles cultivées, malgré leur richesse en argile, seraient beaucoup plus favorables à une migration des éléments par le biais des fentes de dessiccation. Ils constituent ainsi un point de transit idéal des contaminants vers les eaux souterraines. Dans un cas comme dans l'autre le risque d'une contamination des eaux n'est pas à écarter.

Quant au type de végétation, l'étude statistique (corrélations) a permis de mettre en évidence qu'une partie des contaminants peut pénétrer par voie stomatique et cuticulaire. Particulièrement chez les végétaux permanents à surface foliaire et couvert végétal importants (Forêts et prairie) ou à cycle végétatif long (Féverole). Et que les différentes cultures n'ont pas la même capacité d'absorption des métaux (test "t"). Cependant, il faut comprendre que si le couvert végétal fait la différence entre une culture et une autre (tous les autres facteurs étant égaux par ailleurs), il n'est pas la cause des dépositions élevées dans les sols de forêts ou les sols entièrement couverts (prairie, "féverole"). L'offre de substances provenant de l'atmosphère est déterminée par les processus d'émissions industrielles (le régime de fonctionnement de l'usine) et tout obstacle s'interposant dans les flux de rejets atmosphériques de l'usine (Forêts, accidents topographiques notables, constructions urbaines, etc..) induit des effets d'accumulation ou de dilution dans la distribution des poussières.

En d'autres termes, ce sont les caractéristiques morphogénétiques et écologiques qui "personnalisent" chaque parcelle, qui gèrent les processus de fixation des métaux à la matrice fixe du sol, à des surfaces biologiques (adsorption) ; à leur réception dans les tissus biologiques (biodisponibilité), à leur solubilisation dans l'eau et à leur évacuation vers d'autres écosystèmes.

Pour juger d'une éventuelle contamination il y a donc lieu de prendre en considération ces facteurs. Ces derniers doivent impérativement être pris en compte pour la mise en place de futurs principes de gestion des sols contaminés. En effet, ils peuvent apporter une explication crédible au comportement des substances dans les sols. Et éviter ainsi, pour des raisons d'incompétence en la matière, de transformer le principe de précaution, parfois inutile et préjudiciable à l'exploitant, en syndrome de précaution.

En plus de ces considérations, nous devons préciser que :

- ✓ les résultats trouvés correspondent à des extractants spécifiques : HNO_3 2M et NaNO_3 0.1M (sols) et H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O_2 (végétation). Par conséquent, toute conclusion devra se rapporter à ces modes d'extraction. En effet un extractant adapté à tel métal lourd n'est pas forcément satisfaisant pour un autre. Son efficacité et sa prédictibilité sont fortement influencées par les facteurs du sol et des plantes.

- ✓ Les analyses végétales ont porté sur des organes bien distincts (Feuilles de tomate, de melon, d'olivier et de lentisque, partie épigée des herbacées, gousses de féverole et épis de blé). Au vu des résultats obtenus, il serait fallacieux de tirer des conclusions quant à la capacité d'absorption des plantes et de vouloir les classer en plantes accumulatrices, hypo ou hyper accumulatrices. En effet, il n'est pas exclu que les autres organes de la plante (non étudiés) pourraient être le siège de fortes teneurs (grâce à des systèmes de stockage, telle que la famille multigénique des protéines ABC, l'une des plus importantes familles de protéines impliquées dans le transport de nombreux substrats à travers les membranes biologiques) ou de faibles teneurs (grâce à des systèmes de détoxification de la surcharge métallique, assurée par la sous famille des protéines MRP (Multidrug Resistance-associated Proteine), dites d'export ou d'excrétion).

Perspectives

Dans notre étude, nous avons essayé d'apporter des réponses à des questions bien précises (évaluation de la charge en métaux lourds dans les sols, influence de la végétation, etc.). D'autres volets restent occultés, telles que les méthodes d'extraction employées pour déceler et évaluer la pollution de sols : sont-elles satisfaisantes ? On peut se demander également si les mesures des teneurs en substances dans le sol sont le meilleur moyen d'observation et de diagnostic de l'évolution de la charge des sols en polluants ?

A ces questions fondamentales, il serait pertinent que le Laboratoire de Biologie et Environnement envisage des études permettant :

- ✓ de tester l'efficacité d'autres types d'extractants. En effet toutes les méthodes d'évaluation de la mobilité et de la disponibilité, connues à ce jour, sont imparfaites dans la mesure où elles permettent seulement d'accéder au chiffre d'un stock mobile ou biodisponible et non pas à celui d'un flux qui caractériserait mieux le fonctionnement de la plante en prenant compte du facteur temps.
- ✓ D'évaluer la charge des métaux lourds dans tout le profil. Ceci nous permettra de présager du devenir de ces métaux et de leur impact sur les eaux souterraines.
- ✓ D'évaluer la teneur en métaux lourds dans l'ensemble des organes de la plante : (racines, tiges fruit, etc.), afin de mieux connaître les phénomènes adaptatifs des plantes (hyper-hypo accumulatrice ou indicatrices), dans le but de mieux les exploiter à des fins de phytoremédiation sur des milieux stressants

Recommandations.

Si les sols de la zone étudiée semblent protégés contre les fortes accumulations, grâce à leurs caractéristiques morphogénétiques, ils constituent par contre un point de transit des polluants vers les horizons de profondeur et les eaux souterraines. Ne pouvons agir sur la nature des sols et les modifier, il convient alors de renforcer une certaine vigilance à l'égard des contrôles opérés sur les émissions de métaux lourds et trouver des solutions plus efficaces (filtres puissants, piégeage des poussières, dilution des poussières, transformation et

neutralisation des polluants, etc..) afin de réduire les émissions des rejets à la fois dans l'atmosphère et les dépositions sur les sols et sur les végétaux. Ces derniers, (les végétaux), sont un point d'entrée privilégiée des polluants dans la chaîne alimentaire qui conduit à l'Homme.

D'autres recommandations méritent d'être prises en considération, tels que :

- ✓ l'établissement d'ordonnances, où seront prescrites la surveillance et l'évaluation de la charge des sols en substances polluantes par des stations mandatées (par le ministère de l'Environnement). Et dont les objectifs seront des opérations de surveillances qui consisteront en des relevées de mesures permettant de déterminer les teneurs totales et solubles en substances inorganiques (et organiques) dans le sol, dans les eaux (souterraines et de surface) et les végétaux.
- ✓ l'établissement d'un partenariat : autorités locales (APC-Wilaya) / Université, qui se chargera de :
 - définir les priorités environnementales et les acteurs responsables des problèmes ;
 - fixer les objectifs et les contraintes en matières de réduction des émissions ;
 - évaluer les impacts environnementaux ;
 - évaluer l'effet des différentes stratégies pour combattre les impacts.
 - surveiller l'état de l'environnement.

Assessment and behaviour of the heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in soils to agricultural vocation and to natural vegetation submitted to an air pollution (El-Hadjar-Annaba-East of Algéria).
Influence of vegetation on the dynamics of these metals

Summary

The objective of this survey consists of assessing the impairment due to the atmospheric discharges loaded with heavy metals coming from El-Hadjar (Annaba- East of Algeria) metallurgical complex, either on soils aimed at agriculture or on natural vegetation.

To set off the metals content into the soil and vegetation, and thus to prove the obvious existence of a qualitative impairment of the soil, we have opted the method of chemical extraction of the heavy metals.

Four extractions have been used:

- An extraction with pure water (extract 1/5, soluble contents);
- An extraction with a neutral salt, NaNO_3 0.1M (exchangeable contents);
- An extraction with HNO_3 , 2M (total contents);
- An extraction with H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O_2 (heavy metal in vegetation).

The Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn are the seven metals selected in this survey and measured out of atomic absorption spectrometry (SAAF-100A) provided with a BGCD₂ correction in the soils of six parcels on two levels: on the surface (0-5 and 0-20cm) and in depth (5-10 and 20-40cm) and in six plants species: meadow grass, mastic tree (*Pistacia lentiscus*); olive tree (*Olea europea*) and tomato (*Lycopersicon esculatum*) situated north of factory; broad bean (*Vicia faba Minor*); melon (*Cucumis melo*) and wheat (*Triticum durum*), situated south of the factory.

Beside an analysis of the heavy metals, a physico chemical characterization of the soils of the six parcels has also been done, which concerned: the pH, the contents in organic matter, in limestone, in clay, sand and silt and in the CEC.

The gotten results showed that the parcels in the north area are characterized by a sandy texture (Mastic tree- olive tree) to a limono-sandy (meadow) and silty- clayey (Tomato) from slightly acidic pH to neuter, a relatively low to average CEC and an absence of total limestone (except for tomato vegetation in depth).

The parcels in the south area are characterized by a clayey texture (Melon and broad bean parcels) too very clayey texture (Wheat parcel) from neutral pH to slightly alkaly, a high CEC and presence of low contents in total limestone. Has for contents made of heavy metals in soils: Cd and total and exchangeable Cr have not been detected. It is the same for the exchangeable contents in Cu and Pb. Concerning total contents, the recorded values taken into consideration, except for lead, where this standard has been exceeded in some parts of the "Meadow- Tomato and Melon" parcels.

As for the exchangeable contents, only Ni and Zn have been detected in all the parcels. The recorded values are truly superior to the norms, and thus, generating an established contamination. The exchangeable Pb has been detected only in a part of the "Meadow" parcel.

These results have been also the subject of a statistical treatment. The analysis proved the evidence of a strong variability of the total and exchangeable contents on a same parcel and among the parcels, dragging a dissymmetry made of heavy metals contents in the plants.

Four elements have been detected on the whole of the analyzed plants (Cu, Ni, Pb and Zn), the recorded values (excepted Zn) are truly superior to the norms, especially at the level of the "Broad bean" and the "Meadow" (two plants aimed at feeding animals).

On the environmental side, the danger doesn't seem very high as regard to the total contents. However the exchangeable contents attest of a proved contamination of soils and plants. If the risk of pollution appears negligible or rather unrecognized (for us) concerning the investigation by the livestock (a veterinary control is imperative), the major risk concerns the pollution of the underground waters and the waterways exposed to the streaming down from the northern parcels, characterized by light, filter-ring and little evolved soils and exposed also to the washing and lixiviation of metals by specific nature of the "Vertisols" characterizing the cultivated parcels of the south area.

Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Mn) dans sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique
(El Hadjar Annaba-Est d'Algérien).
Influence de végétation sur la dynamique de ces métaux

Résumé

L'objectif de cette étude a consisté à l'évaluation des atteintes aux sols à vocation agricole et à végétation naturelle dues aux rejets atmosphériques chargés en métaux lourds, en provenance du complexe métallurgique d'El-Hadjar (Annaba - Est d'Algérie).

Pour caractériser les teneurs métaux dans les sols et la végétation, et mettre ainsi en évidence l'existence d'une atteinte qualitative des sols, nous avons opté pour la méthode d'extraction chimique des métaux lourds. Quatre extractions ont été utilisées:

- une extraction avec l'eau pure (extrait 1/5, teneurs soluble);
- une extraction avec un sel neutre, NaNO_3 0.1M (teneurs échangeables);
- une extraction avec HNO_3 .2M (teneurs totales);
- une extraction avec $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (métaux lourds dans végétation).

Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Mn sont les sept métaux retenus dans cette étude et dosés par spectrométrie d'absorption atomique (SAAF-100A) munie une correction BGCD₂. Les sept métaux sont prélevés dans les sols de six parcelles, sur deux niveaux: en surface (0-5 et 0-20cm) et en profondeur (5-10 et 20-40cm). Ils sont également dosés dans six espèces végétales: végétation prairiale ; lentisque (*Pistacia lentiscus*); olivier (*Olea europea*) et tomate (*Lycopersicum esculatum*) situées au nord d'usine. Féverole (*Vicia faba Minor*); melon (*Cucumis melo*) et blé (*Triticum durum*), situées dans le secteur sud de l'usine.

À côté de l'analyse des métaux lourds, une caractérisation physico-chimique des sols des six parcelles a été également effectuée. Elle a concerné: le pH, les teneurs : en matière organique ; en calcaire ; en argile, sable et limon et la CEC.

Les résultats obtenus ont montré que les parcelles du secteur nord se caractérisent par une texture sableuse (lentisque - olivier) à un limono-sableuse (prairie) et limono-argileuse (tomate) à pH légèrement acide à neutre, une CEC relativement faible à moyenne et absence de calcaire total (sauf sous végétation tomate en profondeur).

Les parcelles du secteur sud se caractérisent par une texture argileuse (parcelle "Melon et Féverole") à très argileuse (parcelle "Blé"), à pH neutre à légèrement alcalin, une CEC élevée et présence de faible teneurs en calcaire total. Pour ce qui est des teneurs en métaux lourds dans les sols: Cd et Cr totaux et échangeables n'ont pas été détectés. Il en est de même pour les teneurs échangeables en Cu et Pb. Pour ce qui est des teneurs totales, les valeurs enregistrées sont pour la plupart des métaux inférieures aux valeurs normes prises en considération, sauf pour l'élément Pb, où cette norme a été dépassé dans quelques stations au niveau des parcelles "Prairie - Tomate et Melon". Pour ce qui est des teneurs échangeables, seuls Ni et Zn ont été détectés dans toutes les parcelles. Les valeurs enregistrées sont nettement supérieures aux normes, générant ainsi une contamination avérée. Le Pb échangeable n'a été détecté que dans une station de la parcelle "Prairie".

Ces résultats ont également fait l'objet d'un traitement statistique. Il est ressorti de cette analyse une forte variabilité des teneurs totales et échangeables sur une même parcelle et entre parcelles, entraînant une dissymétrie des teneurs en métaux lourds dans les plantes.

Quatre éléments ont été détectés dans les végétaux analysés (Cu, Ni, Pb et Zn), les valeurs enregistrées (excepté Zn) sont nettement supérieures aux normes, particulièrement au niveau de la "féverole" et la prairie (deux végétaux destinés à l'alimentation animale).

Au plan environnemental, le danger ne paraît pas très élevé pour ce qui est des teneurs totales. Par contre les teneurs échangeables attestent d'une contamination avérée des sols et des plantes. Si le risque de pollution paraît négligeable ou plutôt méconnu (pour nous) en ce qui concerne l'ingestion par le cheptel (un contrôle vétérinaire s'impose), le risque majeur concerne la pollution des eaux souterraines et des eaux de surface exposées au ruissellement en provenance des parcelles "Nord", caractérisées par des sols "légers", filtrants et peu évolués. Et également à la lixiviation des métaux, favorisés par la nature spécifique des "Vertisols" caractérisant les parcelles cultivées du secteur sud.

NOM : KADEM
Prénom : Dhaou-El-Djabiné

N° d'ordre : S7/TE/2005.....Date de soutenance : 02/07/2005
N° de série : 06/Nat/2005

TITRE : EVALUATION ET COMPORTEMENT DES METAUX LOURDS (Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn et Mn) DANS LES SOLS A VOCATION AGRICOLES ET VEGETATION NATURELLE SOUMIS A UNE POLLUTION ATMOSPHERIQUE (EI-HADJAR-ANNABA-EST ALGERIEN). INFLUENCE DE LA VEGETATION SUR LA DYNAMIQUE DE CES METAUX.

NATURE DU DIPLOME : DOCTORAT D'ETAT EN ECOLOGIE

Résumé. L'objectif de cette étude a consisté à une évaluation des atteintes aux sols à vocation agricole et à végétation naturelle dues aux rejets atmosphériques chargés en métaux lourds, en provenance du complexe métallurgique d'El-Hadjar (Annaba – Est Algérien).

Pour caractériser les teneurs en métaux lourds dans les sols et la végétation et mettre ainsi en évidence l'existence d'une atteinte qualitative des sols, nous avons opté pour la méthode d'extraction chimique des métaux lourds. Quatre extractions ont été utilisées :

- ✓ une extraction à l'eau pure (extrait 1/5, teneurs solubles).
- ✓ une extraction avec HNO_3 .2M (Teneurs totales).
- ✓ une extraction avec un sel neutre, NaNO_3 .0.1M (Teneurs échangeables).
- ✓ une extraction avec H_2SO_4 – HNO_3 – H_2O_2 (Teneurs dans les végétaux).

Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn et Mn sont les sept métaux lourds retenus dans cette étude et prélevés dans les sols de six parcelles, à deux niveaux : en surface (0-5 et 0-20cm) et en profondeur (5-10 et 20-40cm). Les métaux sont dosés par SAAF, munie d'une correction BGCD₂ dans les sols et chez six espèces végétales : olivier (*Olea europae*) ; Lentisque (*Pistacia lentiscus*) ; végétation herbacée ; tomate (*Lycopersicum esculatum*) ; Féverole (*Vicia faba Minor*) ; melon (*Cucumis melo*) et blé (*Triticum durum*). A côté de l'analyse des métaux, une caractérisation physico-chimique des sols a été également effectuée.

Les résultats obtenus ont montré que les parcelles du secteur "Nord" se caractérisent par une texture sableuse à limono-sableuse, à pH légèrement neutre, une CEC relativement faible à moyenne et absence de calcaire total. Les parcelles du secteur "Sud" se caractérisent par une texture argileuse à très argileuse, à pH neutre à légèrement alcalin, une CEC élevée et présence de faibles teneurs en calcaire total. Pour ce qui est des teneurs en métaux lourds dans les sols : Cd et Cr totaux et échangeables n'ont pas été détectés. Il en est de même pour les teneurs échangeables en Cu et Pb. Pour ce qui est des teneurs totales, les valeurs relevées sont dans la plupart des cas inférieures aux normes prises en considération. Sauf pour le Pb où cette norme a été dépassée dans quelques stations au niveau des parcelles : "Prairie", "Tomate" et "Melon". Pour ce qui est des teneurs échangeables, seuls Ni et Zn ont été détectés dans l'ensemble des parcelles. Quant aux teneurs dans les végétaux, quatre éléments ont été détectés : Cu, Ni, Pb et Zn. Les valeurs relevées sont nettement supérieures aux normes particulièrement au niveau de la "Féverole et la "Prairie". Deux végétaux destinés à l'alimentation du bétail.

Au plan environnemental, le risque ne semble pas très élevé pour ce qui est des teneurs totales. Par contre les teneurs échangeables attestent d'une contamination avérée des sols et des plantes. Si le risque de pollution paraît négligeable ou plutôt méconnu, pour nous, en ce qui concerne l'ingestion par le cheptel (un contrôle vétérinaire s'impose), le risque majeur concerne la contamination des eaux souterraines et de surface exposées au ruissellement des eaux en provenances des parcelles "Nord", caractérisées par des sols "légers", filtrants et peu évolués. Et également à la lixiviation des métaux, favorisée par la nature des Vertisols, caractérisant les parcelles cultivées du secteur "Sud".

Mots clés : industrie métallurgique ; métaux lourds ; contamination-pollution ; sols ; végétation.

Membres de jury :

Président : Prof. A. Djekoun Université de Constantine

Rapporteur : Prof. O. Rached Université de Constantine

Examineur : Prof. H. Aït-Amar Université d'Alger

Examineur : Prof. M. Kaabèche Université de Sétif

Examineur : Prof. S. Mehennaoui Université de Batna

تقدير حالة المعادن الثقيلة (Cd . Cr . Cu . Ni . Pb . Zn . Mn) في التربة الزراعية
و النباتات الطبيعية. الخاضعة للتلوث الجوي (منطقة الحجار - عنابة - الشرق الجزائري)
تأثير هذه النباتات على ديناميكية المعادن .

تهدف هذه الدراسة الى تقدير الأضرار المترتبة على التربة الزراعية والنباتات الطبيعية الناتجة من الغبار الجوي المحمل بالمعادن الثقيلة الآتي من مصنع الحجار - عنابة - الشرق الجزائري .

لتقدير تركيز هذه المعادن في التربة والنبات وإثبات وجود ضرر كمي على التربة ، أتمت في ذلك على طريقة الإستخلاص الكيميائي للمعادن الثقيلة .
وتم إجراء أربعة إستخلاصات .

- الإستخلاص بواسطة الماء النقي (الحصول على 5/1 الكمية الذاتية)
- الإستخلاص بواسطة 2مول من HNO_3 (الكمية الكلية)
- الإستخلاص بواسطة ملح متعادل 0.1 مول من $NaNO_3$ (كمية متبادلة)
- الإستخلاص بواسطة $H_2SO_4-HNO_3-H_2O_2$ (المعادن في النباتات)

المعادن (Cd . Cr . Cu . Ni . Pb . Zn . Mn) هي التي أختيرت في هذه الدراسة وقدرت بواسطة الإمتصاص الطيفي النووي (SAAF-100A) المصحوب بتقويم (BGCD2) في ستة قطع ارضية بمستويين سطحي وعميق ، وفي 06 أنواع نباتية (نبات المراعي ، شجر مصطك ، شجر زيتون و الطماطم في الناحية الشمالية للمصنع ، وعلى الفول المصري ، بطيخ و القمح في الناحية الجنوبية للمصنع .

والى جانب تقدير هذه المعادن تم إنجاز تقدير فيزيائي كيميائي للستة قطع تضمن (دراسة pH ، كمية المادة العضوية ، كمية الجير كمية الطين ، و الرمل والسلت و CEC .
النتائج المتحصل عليها بينت أن القطع الأرضية الشمالية تتميز بتركيب رملي (شجر المصطك ، الزيتون) بنية رملية وسلتية ، رملي (مراعي) بنية رملية وسلتية طينية (طماطم) و pH حامضي معتدل . CEC منخفضة نسبيا عن المعدل وغياب تام للجير (إلا تحت نبات الطماطم عمقا) .

أما القطع الأرضية الجنوبية فتتميز ببنية طينية (بطيخ ، فول مصري) الى أكثر طينية (القمح) مع pH معتدل الى قاعدي و CEC مرتفعة .

أما كمية المعادن في التربة فكانت على النحو التالي : Cr . Cd الكمية والمتبادلة لم يتم تقديرهما ، نفس الشيء بالنسبة لكميات النحاس و الرصاص المتبادلين ، وفيما يخص الكمية الكلية فإن كمية المعادن منخفضة بالنسبة للمعيار المحدد ، ما عدا معدن الرصاص فإن كميته فاقت الحد في بعض المحطات (المراعي ، الطماطم و البطيخ) .

وفيما يخص الكميات المتبادلة لـ Ni . Zn وجد أنها كانت تفوق المعدل وتسبب تلوثا حقيقيا في مجموع القطع الأرضية ، أما الرصاص المتبادل فلم يتم الكشف عنه إلا في محطة قطاع المراعي .
هذه النتائج حلت إحصائيا وبينت أن هناك تغيير كبير في الكميات الكلية و الكميات المتبادلة في نفس القطع و فيما بينها ، مما يؤدي الى إخلال بالتوازن المعدني للنباتات .

أربعة عناصر تم تحديدها في كل من (Cu . Ni . Pb . Zn) و النتائج المتحصل عليها (ماعدا Zn) تفوق المعدلات ، خاصة بالنسبة للفول المصري و المراعي (نباتات موجهة لتغذية الحيوانات) ، وفيما يخص تناول الماشية لهذه النباتات فإن مراقبة بيئية واجبة .

الخطر الكبير يخص تلوث المياه الجوفية و المياه السطحية التي تملأ على القطع الأرضية الشمالية المتميزة بتربة رملية ، وكذلك لصرف المعادن الميسر من طبيعة وخاصة التربة التي تميز القطع الجنوبية .