

DETERMINATION DES TENEURS EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES DES SOLS CULTIVES DANS LA REGION DE CONSTANTINE PAR SPECTROMETRIE XRF

S. NAILI¹, A. NAIT MERZOUG^{1,2}, G. DÉNÈS⁴, H. MERAZIG¹, A. LAKEHAL³

¹Unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale Université Constantine 1.
nailismr@gmail.com

²Laboratoire des Science et Techniques de l'eau et d'environnement, Université Mohamed Cherif Messadia de Souk Ahras, BP1553, 41000-Souk-Ahras, ALGERIE.

³Service d'épidémiologie CHU de Constantine, Faculté de Médecine. Université de Constantine 3.

⁴Laboratoire de Chimie de l'état Solide et Spectroscopie Mössbauer, Département de Chimie, Université Concordia Montréal, Quebec CANADA

RÉSUMÉ

Les éléments-traces métalliques (ETMs), sont des polluants incisifs qui ont un impact toxique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur la santé humaine. Parmi ces ETMs, on peut citer surtout le Plomb, le Zinc le Cuivre...etc. Leur présence et leur accumulation dans le sol a plusieurs origines dont, entre autres, l'apport et l'utilisation abusive des engrais à base de ces éléments. Dans ce travail, on s'est intéressé à l'étude de la nature physique et chimique du sol agricole des quatre fermes pilotes choisies de la région de Constantine ainsi que la contamination de ces sols par les ETMs. Dans ce cadre d'activité, on a appliqué la méthode des lignes verticales et en zigzag pour l'échantillonnage des sols et on a effectué un dosage par Fluorescence des rayons X qui est une méthode qualitative et quantitative. D'après les résultats obtenus on note que les taux de des éléments tel que le zinc , le cuivre , le cobalt sont généralement supérieures aux teneurs moyennes retrouvées dans les sols à travers le monde. Sans oublier la présence de l'Arsenic qui est connu pour sa grande toxicité. Donc on peut dire que cette région est contaminée et qu'il faut trouver des solutions afin de limiter les effets néfaste de cette dernière sur l'environnement et sur la santé humaine.

Mots clés : *Elements traces métalliques, Sol, Fluorescence X, Zinc, Cuivre, Plomb, Toxicité.*

1. INTRODUCTION

La pollution des sols par les éléments traces métalliques constitue depuis une vingtaine d'années un objectif de recherche et de remédiation. La politique de gestion des sols pollués repose essentiellement sur la connaissance de la distribution des métaux cibles dans les différentes fractions du sol afin de pouvoir prédire leurs comportements, leurs mobilités. La pollution de l'environnement est le résultat du processus d'urbanisation, des processus démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles au cours des trois derniers siècles (LECOMTE, 1995). Celle-ci s'est particulièrement accélérée au cours du XIXe siècle sous l'effet conjugué des processus d'industrialisation de nombreux pays et de l'augmentation de la population. Les études sur la pollution des sols ont été longtemps négligées. Ce n'est qu'à la fin des années 80 que le ministère français de l'Environnement lance un inventaire des sites pollués afin de les identifier et de les réhabiliter.

Parmi les différents types de pollution (organique et/ou minérale), le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est tout à fait singulier. Il est lié à la spécificité de la contamination, souvent multi – éléments, et aux caractéristiques chimiques du système sol / polluant. La présence des métaux lourds dans les sols est particulièrement problématique en raison de leur non – biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et de leur toxicité (ASSOCIATION ECRIN, 1999). Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (par exemple le zinc et le cuivre) à faible concentration, ils sont toxiques à fortes doses alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium).

En effet, les métaux lourds présents dans le sol sont issus de l'héritage du fond géochimique d'une part et du cumul des apports anthropiques d'autre part. Les métaux naturellement contenus dans le sol sont originaires de la roche sur laquelle le sol s'est formé et de l'apport sédimentaire. Les apports anthropiques peuvent être de natures différentes : les activités liées aux pratiques agricoles, les activités industrielles ou encore les activités urbaines liées au développement des villes et des réseaux routiers.

Lorsque des polluants métalliques sont présents dans le sol, quelle que soit la manière dont ils ont été introduits (air, eau, dépôt), l'ensemble des mécanismes physiques, chimiques et biologiques contribue à leur transformation. Cela peut avoir pour conséquence l'immobilisation partielle ou totale des métaux dans les sols ou leur entraînement par les eaux vers les nappes phréatiques. La pollution des sols est ainsi directement liée à la dégradation de la qualité des sols mais également à la pollution des eaux souterraines: elle présente un danger pour tous les organismes vivants dans le sol comme dans le milieu aquatique.

2. METHODE EXPERIMENTALE

L'étude est rapportée sur quatre fermes pilotes de la région de Constantine, les coordonnées des sites sont reportées sur le tableau 1.

Tableau1: Localisation géographiques des zones d'étude dans la ville de Constantine

Coordonnées	Latitude (N)	Longitude (E)	Situation géographique
S1	36° 15' 53,36"	6° 38' 52,19"	Ferme Expérimentale ITGC El Khroub
S2	36° 15' 1,58"	6° 36' 43,98"	Ferme Pilote Khadri Brahim Ain el Bey
S3	36° 18' 1,32"	6° 29' 24,87"	Ferme Pilote Khadri Brahim Ain Smara
S4	36° 12' 20,97"	6° 49' 6,99"	Ferme Pilote Bouaoune Bounouara (0-30cm)
S5	36° 12' 15,91"	6° 49' 3,40"	Ferme Pilote Bouaoune Bounouara (30-60cm)
S6	36° 13' 16,84"	6° 31' 24,19"	Ferme Pilote Bouchebaa Ali Mendjeli

La zone étudiée fait partie des formations argilo-marneuses qui occupent de vastes étendues dans l'agglomération de Constantine, sont le siège de fréquentes manifestations d'instabilité. Dans cet ensemble argilo-marneux, hétérogène à l'échelle métrique, la proportion de matériaux perméables est faible, mais certains niveaux de sables et graviers ont une grande importance, car ils favorisent la mise en charge de l'eau dans le massif. Il développe un système de pentes généralement faibles (10 – 20 %), dans un climat méditerranéen caractérisé par une pluviosité moyenne répartie avec une grande irrégularité dans le temps. L'humidité est plus élevée en hiver (75 à 76%) qu'en été (38 à 53%), elle est accentuée par les précipitations (500-600 mm) et les vents de direction Nord –Sud. Le climat oscille entre le sub – humide et le semi – aride.

Préparation des échantillons

L'échantillon que l'on veut analyser doit d'abord être séché à l'étuve à 60°C jusqu'à poids constant. Ensuite, une partie de l'échantillon est broyée et tamisée à 140µm de manière à obtenir au minimum dix grammes de poudre. Pour l'analyse XRF, 8g d'échantillon sont nécessaires (sinon il est possible d'utiliser de l'acide borique pour grossir la pastille sous l'échantillon dont on ne disposerait pas d'une quantité suffisante).

On prépare alors l'échantillon sous forme de pastille, sous presse à 40t/cm². Ceci permet ensuite de conserver pendant plusieurs mois (voire années) les échantillons pastillés.

Pour l'analyse, les échantillons sont placés dans un passeur automatique du spectromètre XRF (PANalytical de marque PHILIPS), les analyses ont été effectués au niveau de l'Unité de recherche chimie de l'environnement et moléculaire structurale CHEMS Université Mentouri de Constantine 1.

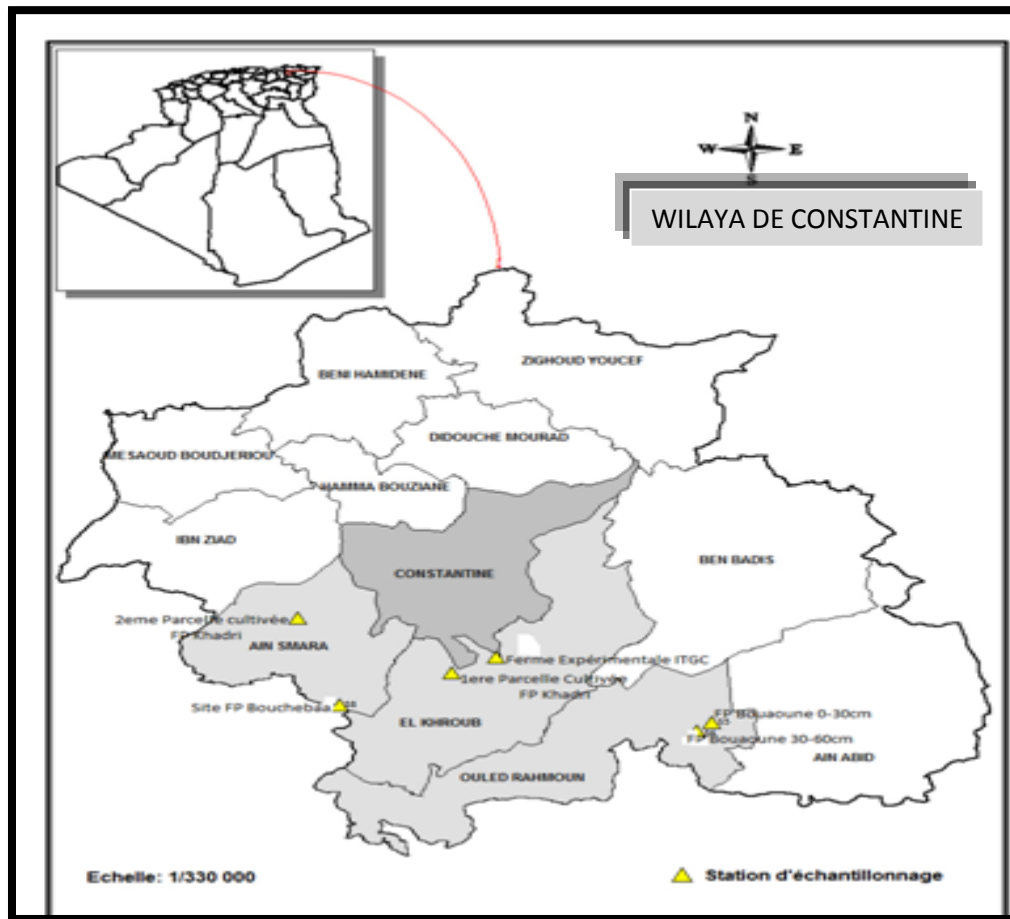


Fig. 1 – Situation géographique de la zone d'étude

Pour la caractérisation physico-chimique du sol du site expérimental, des échantillons de sol par profondeur (0-30, 30-60 cm) ont été prélevés, puis séchés. Une partie des échantillons a été soumise aux analyses de routine (analyse granulométrique, pH, conductivité électrique, phosphore assimilable, carbone organique, azote totale, capacité d'échange cationique) au laboratoire d'analyse des sols et de l'eau BENEDER Alger, et celui de FERTIAL à Annaba. L'autre partie a été utilisée pour le dosage par Fluorescence aux Rayons X des éléments majeurs et des oligo-éléments au laboratoire de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale CHEMS de l'Université des Frères Mentouri de Constantine.

Dosage des éléments traces métalliques dans les Sols Agricoles par fluorescence X (XRF)

Pour effectuer une mesure correcte en éléments totaux, le processus d'analyse par spectrométrie de fluorescence X permet d'extraire toutes les formes de l'élément chimique que l'on veut doser, particulièrement celles intégrées dans les réseaux cristallins des minéraux primaires et secondaires silicatés (tectosilicates, minéraux argileux). Cette technique utilise des phénomènes de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X). Cette technique permet de mesurer des échantillons très variés :

minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres... Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers (faible numéro atomique Z).

On place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres - c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents, on sait donc quels éléments on a, et la hauteur des pics permet de déterminer en quelle quantité.

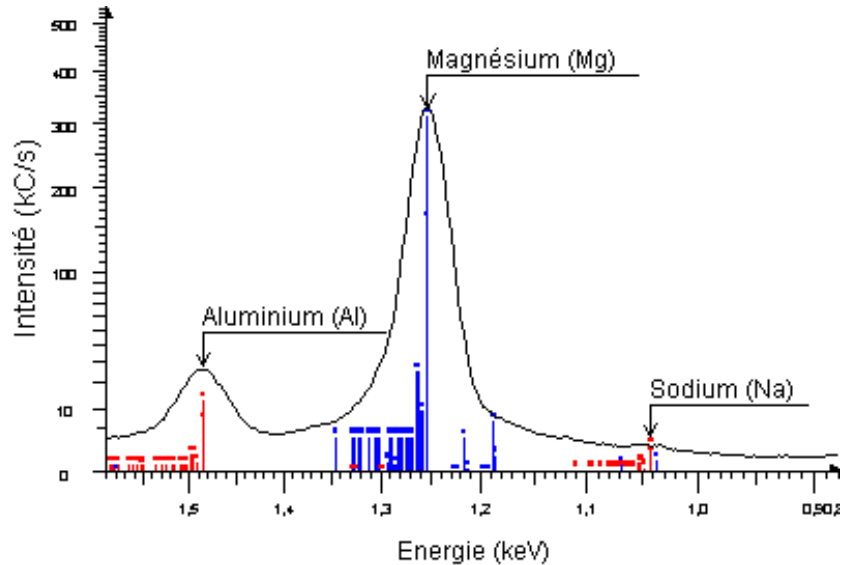


Fig. 2 – Exemple d'un spectre en énergie du rayonnement fluorescent d'un échantillon

la XRF est rapide, évite l'utilisation de solvant polluants, et les échantillons peuvent être conservés. Cette technique est devenue indispensable pour obtenir des résultats rapides et justes, tout comme pour le contrôle. Elle est moins performante lorsqu'il s'agit de doser des éléments en ultra-trace tels que Hg et Cd, ce qui en dehors des valeurs limites de concentration en éléments admises dans différentes normes (tableau 2).

Tableau 2: Limites de détection d'éléments dosés par XRF comparées aux normes en éléments traces dans les sols

Eléments	Limite de détection	Normes concernant les sols (MB 12/04/95)*
Hg	8	1
Cd	45	1
Cu	5	50
Cr	10	100
Pb	7	100

3. RESULTATS

L'analyse granulométrique fait apparaître que nos sols présentent une texture argileuse sableuse dans tous les échantillons prélevés. Le pH des sites de prélèvements est alcalin et ils sont très pauvres en Azote et en Matière Organique. Mais cette MO est de mauvaise qualité selon le rapport C/N. Ils ont une Capacité d'Echange Cationique (CEC) acceptable, mais un mauvais taux de saturation. Tableau3

TABLEAU 3 : Caractéristiques physico-chimiques du sol des sites expérimentaux

Paramètres/Sites	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Argile	48	50	69,66	61,14	64,57	53,33
Limon	28,6	23,80	13,33	10,57	10,28	16,66
Sable	23,40	26,20	17	28,28	25,14	30,00
pH eau	8,51	8,40	8,39	8,28	8,26	8,35
CEC (méq/100g)	21,40	19,37	20,83	22,96	22,84	20,52
Phosphore assimilable (mg kg ⁻¹)	12,710	11,50	20,86	12,25	12,93	11,90
Matière organique (%)	1,125	0,927	1,35	1,193	1,184	1,28
Azote total (%)	0,098	-	0,122	0,102	0,111	0,122
C/N	11,48	-	11,065	11,69	10,66	10,49

TABLEAU 4 : les éléments traces métalliques du site expérimental

Elément	S1	S2	S3	S4	S5	S6	AFNOR	
							NF U44-041	Sols Agricoles
Zn	0	350	0	600	0	130	100	60 – 150
Cr	160	130	100	240	239,28	230	50	20 – 60
Co	-	-	642390	-	-	-	150	50 – 200
Mn	500	350	100	49357	490	90	-	-
Pb	90	-	-	-	-	-	-	-
As	-	230	-	-	-	-	100	20 – 300

4. DISCUSSION

Les Tableaux 3 et 4 présentent respectivement les caractéristiques physico-chimiques et les teneurs en oligoéléments dans le sol du site expérimental. Les éléments minéraux présents dans le sol sont importants pour le développement et la croissance des plantes. Les quantités d'éléments minéraux transférés tout le long de la chaîne alimentaire depuis la plante jusqu'à l'animal et à l'homme, dépendent des teneurs présentes dans le sol.

La présence des oligo-éléments dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour l'homme. Dans le domaine agricole, la plupart des oligo-éléments accumulés dans le sol sont absorbés par les plantes. Les végétaux en ont besoin pour leur croissance et leur développement. Certains (Cu, Zn, Mn et Co) sont toxiques lorsqu'ils sont présents en forte concentration. Dans ce sol, les teneurs en ces

éléments à sont généralement supérieures la teneur moyenne retrouvée dans les sols à travers le monde) et les éléments comme le Cobalt et le Chrome ont des taux supérieurs au seuil acceptable pour les sols agricoles, pour Zn, il présente une valeur de 600ppm dans le site S4, pour le Cr la teneur élevée de 240ppm a été enregistrée dans le site S4 ainsi que la valeur en Mn (49357ppm) est retrouvée dans le meme site. Le taux du Cobalt est très supérieur et a été enregistré dans le site S3 (Tableau 4).

On note également dans ce sol cultivé la forte présence des ions métalliques comme l'Arsenic (230ppm au site S2) et le Plomb (90ppm au site S1) reconnus comme des micropolluants non essentiels et toxiques à l'état de traces pour l'environnement ainsi que pour la plante que pour l'homme. Ces différences de concentrations observées entre les sites et les compartiments d'accumulation des ETM dans les sols pourraient être attribuées à une influence des processus pédologiques, combinés entre eux, sur la distribution de ces ETM. En effet, la pédogenèse implique des redistributions des composants du sol (carbonates, argiles, oxydes, matières organiques), souvent gouvernées par l'infiltration de l'eau, dans le profil de sol.

Cette étude avait pour objectif de déterminer les teneurs des éléments traces métalliques dans les sols cultivés (grandes cultures) et le degré de toxicité que présentent ces éléments pour l'environnement.

Dans le but d'améliorer les rendements, les agriculteurs utilisent d'importantes quantités de pesticides et de fertilisants (pour l'entretien de leurs terres) dont les résidus auraient persisté dans le sol et ensuite dans les récoltes. Ce qui est un danger grave pour l'environnement et pour les consommateurs des produits de récolte.

REFERENCES

- Adriano D.C., Chlopecka A., Kaplan D.I., Clijsters H., Vangronsveld J. (1997). Soil contamination and remediation: philosophy, science and technology. In Contaminated Soils. Edited by R. Prost. Paris: INRA. p 465-504.
- Alloway B.J. (1997). The mobilisation of trace elements in soils. In Contaminated Soils. Edited by R. Prost. Paris: INRA. p 133-146.
- Baize D. (1994). Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français. Premiers résultats du programme ASPITET. *Courier de l'Environnement de l'INRA* 22, 37- 46.
- Baize D, Paquereau H. (1997). Teneurs totales en éléments traces dans les sols agricoles de Seine-et-Marne. *Etude et gestion des sols* 4 (2), 77-94.
- Baize D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris: INRA. 408p.
- D. Baize et T. Sterckeman. Importance de la détermination du fond pédogéochimique pour évaluer la pollution des sols par des métaux. L'exemple du site de Dornach. Rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués. Paris. ADEME, (Décembre 2002) p6.
- Baize, D. 2000. Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français. *Le courrier de l'environnement de l'INRA*. No 39 : 39-54.
- Barbier J. (1996). L'inventaire géochimique du territoire français. Commentaires et explications pour une meilleure exploitation des données. Note technique n°HYDR/NT/96/078 du BRGM, 51 p.

- Calvet R. (1988). Analyse du concept de biodisponibilité d'une substance dans le sol. *Science du sol* 26, 183-202.
- Cámara C., Cornelis R., Quevauviller P. (2000). Assessment of methods currently used for the determination of Cr and Se species in solutions. *Trends in Analytical Chemistry* 19, 189-194.
- Cambier P., Mench M. (1998). Contamination des sols par les métaux lourds et autres éléments-traces. In *Sol: interface fragile*. Edited by Stengel P., Gelin S. Paris: INRA. p. 161-172.
- Chassin P., Baize D., Cambier P., Sterckeman T. (1996). Les éléments traces métalliques et la qualité des sols. Impact à moyen et à long terme. *Etude et Gestion des Sols* 3, 297-306.
- Cook N., Hendershot W.H. (1996). The problem of establishing ecologically based soil quality criteria: the case of lead. *Canadian Journal of Soil Science* 76, 335-342.
- Cottenie A. (1983). Oligo-éléments et écochimie. *Agricontact* 2 (137), 1-4.
- Delcarte E. (1988). Contribution à la caractérisation analytique de contaminants métalliques des écosystèmes terrestres. Thèse de docteur en Sciences Agronomiques. Gembloux: FUSAGx. 277p.
- E. Baath. Measurement of heavy metal tolerance of soil bacteria using thymidine incorporation into bacteria extracted after homogenization-centrifugation, *J. Soil Biology and Biochemistry*. 24 (1992) 1167-1172.
- Figliolia A., Mangione D., Izza C., Leita L., Bragato G., De Nobili M. (1997). Effect of sewage-sludge on heavy metals accumulation in soil and wheat (*Triticum aestivum* L.). In *Contaminated Soils*. Edited by R. Prost. Paris: INRA. Sur CD-ROM.
- Giroux, M. M. Rompré, D. Carrier, P. Audesse et M. Lemieux. 1992. Caractérisation de la teneur en métaux lourds totaux et disponibles des sols du Québec. *Agrosol*, Vol. 5 (2) :46-55.
- INRA, 2008, « L'état de l'évolution de la qualité des sols en France »
- JM. Marcoen et al. Le fond géopédochimique des sols Séminaire 'Intensification agricole et qualité des sols et des eaux', Rabat, 2-3 Novembre 2000 94
- Juste C. (1992). Mobilité et biodisponibilité des éléments traces du sol. Réunion Comifer, INRA, Agronomie, Bordeaux. 2p.
- Marcoen JM., Engels P., Naud J. (1992). Possibilités récentes de la Spectrométrie de Fluorescence X dans le domaine de l'environnement. *Bull. Rech. Agron. Gembloux* 27, 133-146.
- Martin H. (1977). La prospection géochimique et la protection de l'environnement. *Pédologie* XXVII (1), 92-103.
- T. J. Logan, S. J. Traina. Trace metals in agricultural soils. In *Metals in groundwater*, Edition Lewis Publishers; (1993) p309-347.