

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

Etude du transfert des éléments traces
métalliques (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans une
chaîne alimentaire d'une zone minière de la
région de Marrakech – Maroc

THÈSE DE DOCTORAT

École Doctorale CHIMIE BIOLOGIE
Mention Sciences de la Vie et de la Santé
Discipline : Biologie
Spécialité : Toxicologie

Présentée
et Soutenue publiquement par

Yassir BARKOUCH

Le 14 Décembre 2007, devant le jury

Rapporteurs Mme Muriel BOST, Trace Element-Institut pour l'UNESCO,
Lyon

Mr Michel GUERBET, Professeur de Toxicologie, Université de Rouen

Examineurs Mr Jean-Claude AMIARD, Directeur de Recherche
CNRS, Université de Nantes

Mr Az-eddine SEDKI, Professeur d'Ecotoxicologie, Université Cady
Ayyad,
Marrakech-Maroc

Directeur de thèse Mr Alain PINEAU, Professeur de Toxicologie ,
Université de Nantes

Plan

Plan	1
Introduction générale.....	8
Partie 1 : Présentation des éléments traces métalliques et du cadre de l'étude	12
I. Métaux.....	13
1. Définition et caractéristiques.....	13
2. Écotoxicologie et éléments traces métalliques	14
2.1 Toxicité des métaux traces	14
2.2 Facteurs affectant la biodisponibilité des ETM.....	15
II. Réseaux trophiques.....	16
1. Mécanismes de métabolisation des ETM.....	17
III. Cadre de l'étude	19
1. Données générales.....	21
1.1 Situation géographique de la zone étudiée	21
1.2 Réseaux hydrographique superficiel	21
2. Données pédologiques.....	22
3. Données géologiques.....	22
3.1 Cadre géologique général	22
3.2 Les filons minéralogiques	23
4. Données climatiques	25
4.1 Précipitations.....	25
4.2 Température	25
4.3 Hygrométrie et évapotranspiration	25
Conclusion partielle	26
Références	27
Partie 2 : Etudes expérimentales.....	30
Chapitre 1.....	31
Etude de l'impact de la mine sur les ressources en eaux de la zone Drâa Lasfar.....	31
I. Etude des rejets miniers.....	32
Introduction.....	32
1. Matériel et méthodes	34
1.1 Prélèvement des résidus miniers	34
1.2 Traitement des échantillons	34
1.3 Technique de la minéralisation des résidus miniers	34
1.4 Technique de dosage des éléments traces.....	36
1.5 Protocole d'extractions séquentielles	36
2. Résultats : caractérisation des résidus miniers	39
2.1 Minéralogie et texture	39

2.2	Paramètres physicochimiques	39
2.3	Paramètres de la charge métallique	39
2.4	Spéciation chimique des éléments métalliques.....	40
2.	Discussion	43
II.	Drainage acide minier (DAM).....	46
1.	Essai de prévision du DAM	46
1.1	Mesure du potentiel de neutralisation (PN).....	47
1.2	Mesure du potentiel acide (PA).....	47
2.	Résultats et discussion.....	49
III.	Etude des eaux de la région Drâa Lasfar	51
1.	Matériel et méthode.....	51
1.1	Prélèvements des eaux.....	51
1.2	Traitement des échantillons.....	51
2.	Résultats	53
2.1	Caractérisation des eaux	53
2.2	Paramètres de la pollution organique	53
2.3	Paramètres de la pollution minérale	55
3.	Discussion	57
	Conclusion partielle	60
	Références	62
	Chapitre 2.....	69
	Etude de l'éventuelle contamination des sols agricoles de la zone minière de Drâa Lasfar	69
	Introduction.....	70
I.	Etude de la contamination des sols agricoles de la zone minière de Drâa Lasfar	71
1.	Matériel et méthodes	70
1.1	Situation géographique.....	71
1.2	Occupation du site.....	72
1.3	Sources et modes d'irrigation	72
1.4	Type de sols.....	72
1.5	Présentation des stations d'études	72
1.7	Description des stations de prélèvements	73
1.8	Méthodes de prélèvement.....	73
1.9	Préparation des échantillons	75
2.	Analyse du sol.....	75
2.1	Analyses physico-chimiques	75
2.2	Méthode de spéciation.....	75
2.3	Technique de minéralisation.....	75
3.	Résultats	75
3.1	Caractérisation des sols	77
3.2	Caractérisation des sédiments.....	81
4.	Discussion	83

II. Étude du transfert des ETM des eaux contaminées vers les sols agricoles	90
Article 1: A new approach for understanding lead transfer in agricultural soil.....	92
Conclusion partielle	110
Références	111
Chapitre 3.....	117
Étude de l'accumulation des ETM par certaines plantes de la zone minière de la région Drâa Lasfar.....	117
Introduction.....	118
I. Étude de la contamination de deux plantes de la zone de Drâa Lasfar (Chiendent et blé) .	119
1. Description des stations de prélèvements.....	119
2. Matériel et méthode.....	120
2.1 Préparation des échantillons	120
2.2 Minéralisation des échantillons	120
2.3 Analyse des échantillons	120
3. Résultats	120
4. Discussion	122
II. Étude du transfert des éléments traces métalliques des sols vers les plantes.....	125
Introduction.....	125
Article 2: Heavy metal contamination from mining site in Marrakech-Morocco : Diffusional transport of trace elements from contaminated soil to crop plants	127
Conclusion partielle	144
Références.....	145
Chapitre 4.....	151
Étude de l'accumulation des ETM par les ovins de la région Drâa Lasfar.....	151
Introduction.....	152
Article 3: Metallic trace elements in blood, wool, kidney and liver of sheep from a mine area of Marrakech-Morocco	154
References	168
Conclusion partielle	175
Chapitre 5.....	176
Étude de l'impact de la pollution métallique sur la population humaine de la zone de Drâa Lasfar.....	176
Introduction.....	177
1. Matériels et méthodes.....	177
1.1 Prélèvements biologiques.....	178
1.2 Lavage de cheveux	179
Article 4: Hair as an indicator of trace elements bioaccumulation in Human body: optimization of a washing procedure.....	181
1.3 Minéralisation.....	197
1.4 Dosage.....	197

2.	Résultats	199
2.1	Éléments traces dans les cheveux	199
2.2	Éléments traces dans le sang	201
3.	Discussions.....	205
	Conclusion partielle	210
	Références	211
	Conclusion générale	216
	Annexes.....	221
	Annexe 1 : Plan chronologique des prélèvements effectués	222
	Annexe 2 : Evolution de la concentration des différents ETM dans les racines (R) et les feuilles (F) du chiendent et du blé des deux villages (V_1 et V_2) en fonction de leur croissance.....	223
	Annexe 3 : Questionnaire pour la population.....	227
	Annexe 4 : Traitement statistique.....	228
	Annexe 5 : Différents paramètres et caractéristiques retenus pour le dosage des ETM.....	230
	Annexe 6 : Study of the potential pollution due to a lead mine (communication internationale)	230
	Annexe 7 : Présentation graphique des équations du transfert des ETM entre les différents compartiments de la chaîne alimentaire étudiée.....	231

Listes des figures

Figure 1 : Situation géographique de la région de Marrakech (Lyakhloufi, 2001).	18
Figure 2: Carte de localisation géographique des sites miniers de la région du Haouz-Marrakech.	20
Figure 3 : Photo par satellite (1,47 Km) du site minier prospecté.....	33
Figure 4: Photo des rejets miniers.....	33
Figure 5 : Spéciation des ETM dans les résidus solides de la mine de Drâa Lasfar.....	41
Figure 6 : Photo des eaux rejetées par la mine et déversées dans l'Oued Tensift.	50
Figure 7 : Situation géographique des puits étudiés dans la région Mrabtime.	50
Figure 8: Photo d'une canalisation à ciel ouvert (Seguia) servant de distribution des eaux de l'Oued Tensift sur les sols agricoles de la zone étudiée.	74
Figure 9 : Photo prise par satellite présentant les stations de prélèvements des échantillons de sols des villages étudiés (SV ₁ et SV ₂), de sols (SOT) et de sédiments (SDL) de l'Oued Tensift.	74
Figure 10: Pourcentages des ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les phases chimiques constitutives des sols du village 1.....	80
Figure 11 : Pourcentages des ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les phases chimiques constitutives des sols du village 2.....	80
Figure 12 : Pourcentages des ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les phases chimiques constitutives des sols de l'Oued Tensift.	82
Figure 13: Pourcentages des ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les phases chimiques constitutives des sols témoins.	82
Figure 14: Comparaison des teneurs moyennes en cadmium dans les cheveux des deux populations étudiées .	200
Figure 15: Comparaison des teneurs moyennes en cuivre dans les cheveux des deux populations étudiées.	200
Figure 16: Comparaison des teneurs moyennes en plomb dans les cheveux des deux populations étudiées.....	202
Figure 17: Comparaison des teneurs moyennes en zinc dans les cheveux des deux populations étudiées.	202
Figure 18: Comparaison des teneurs moyennes en cadmium dans le sang des deux populations étudiées.....	204
Figure 19: Comparaison des teneurs moyennes en cuivre dans le sang des deux populations étudiées.	204
Figure 20: Comparaison des teneurs moyennes en plomb dans le sang des deux populations étudiées.	206
Figure 21: Comparaison des teneurs moyennes en zinc dans le sang des deux populations étudiées.	206

Liste des tableaux

Tableau I: Méthodes physico-chimiques d'analyses des résidus miniers.....	35
Tableau II : Caractéristiques minéralogiques, texturales et physico-chimiques des résidus de la mine de Drâa Lasfar.	38
Tableau III: Composition (en mg/Kg) en ETM des résidus du site minier de la mine de Drâa Lasfar (RDL) comparée à d'autres sites miniers de la région de Marrakech.....	38
Tableau IV : Paramètres de prévision de la production du DAM par les résidus miniers de la friche minière prospectée	48
Tableau V: Méthodes physico-chimiques d'analyses des eaux rejetées par la mine et de puits.	52
Tableau VI : Caractéristiques physicochimiques des eaux EM, EO et EOM	52
Tableau VII: Caractéristiques physicochimiques des eaux des puits de la région de Mrabtime.	54
Tableau VIII: Caractéristiques physicochimiques des eaux EOM.	56
Tableau IX: Méthodes physico-chimiques d'analyses des sols étudiés.	76

Tableau X: Méthodes physico-chimiques d'analyses des sédiments étudiés.	76
Tableau XI: Paramètres physicochimiques des sols étudiés	78
Tableau XII: Facteurs de contamination et indice de pollution des sols étudiés.	78
Tableau XIII: Paramètres physicochimiques des sédiments étudiés comparés à d'autres sédiments tirés de la littérature.	84
Tableau XIV: Facteurs de contamination et indice de pollution des sédiments étudiés.	84
Tableau XV: Résultats de l'étude de spéciation des ETM dans les sédiments étudiés.	84
Tableau XVI: Evolution de la concentration en ETM dans les parties souterraines (racines) et aériennes (feuilles) du chiendent au cours des mois de prélèvements.	121
Tableau XVII: Evolution de la concentration en ETM dans les parties souterraines (racines) et aériennes (graines) du blé en au cours des mois de prélèvements	123
Tableau XVIII: Comparaison des teneurs moyennes en éléments traces métalliques dans les cheveux des deux populations étudiées	198
Tableau XIX : Comparaison des teneurs moyennes en éléments traces métalliques dans le sang des deux populations étudiées.	198

Publications

Publication 1 : A new approach for understanding lead transfer in agricultural soil.....	91
Publication 2 : Heavy metal contamination from mining site in Marrakech-Morocco: Diffusional transport of trace elements from contaminated soil to crop plants.....	126
Publication 3 : Metallic trace elements in blood, wool, kidney and liver of sheep from a mine area of Marrakech-Morocco.....	153
Publication 4 : Hair as an indicator of trace elements bioaccumulation in Human body: optimization of a washing procedure.....	180

Communications dans des congrès internationaux

Barkouch Yassir, Bertheau P-O, Piron L., Piron-Frenet M., Pineau A., 2006. Study of a potential polluted site due to a lead extraction mine. 15th IUAPPA regional conference - 17th EFCA speciality conference. Air pollution and environmental health, from science to action: The challenge of particulate matter, Paris and Lille, 5-8 Sep 2006. (Affiché)

Barkouch Yassir, Sedki A., Amirad J.C. et Pineau A., 2006. Utilisation des cheveux comme un indicateur de la bioaccumulation des éléments traces chez les enfants: Nouvelle approche d'une procédure de lavage. Journées mixtes SFTA – SMTCA, Marrakech-Maroc, 9-11 novembre 2006. (orale). Résumé in: Annales de Toxicologie Analytique. 2006, XVIII, 4, p 238.

Introduction générale

Le développement industriel, le progrès technique et l'expansion démographique qu'a connus le monde depuis la révolution industrielle sont responsables de l'introduction et de la diffusion des substances polluantes dans l'environnement (Nriagu and Pacyna, 1988; Loumbourdis, 1997) qui compromettent la stabilité des écosystèmes (Swales et al., 1998; Faraget al., 1998; Olsvik et al., 2000) et par conséquent le renouvellement des ressources naturelles telles que l'air, l'eau et le sol (El Ghermali, 2005). Parmi ces activités anthropiques, ayant un impact important sur l'environnement en général et sur la santé publique en particulier (IPCS, 1992 ; 1997), figure l'activité minière (Dube et al, 2005).

L'exploitation minière se manifeste très souvent par la dégradation du site, suite à l'aménagement d'infrastructure d'accès aux zones prospectées, à la construction des usines de traitement des produits et à la mise en décharge des résidus miniers (Helios Rybicka., 1996). De telles situations d'altération et de contamination du milieu ont été décrites antérieurement en Belgique (Maquinay et al., 1972), en France (Bossavy, 1970), en Angleterre (Little et Martin, 1972), aux Etats-Unis (Sopper, 1989 ; 1991), en Norvège (NIVA, 1987), en Australie (Bennet et al., 1988), au Canada (Robertson, 1989) et au Maroc (Tahlil, 1988)...

Les résidus des mines d'exploitation des métaux de base (Cu, Pb, Zn) ou/et précieux (Au, Ag...) représentent une source potentielle de pollution métallique du milieu récepteur (Tahlil, 1988). Ils sont composés de stériles francs (matériaux stériles), de stériles minéralisés (haldes ou minerais non valorisables) plus ou moins riches en sulfure de fer et en éléments traces métalliques (ETM), des rejets de lavage (déchets de valorisation du minerai commercialisable) chargés en ETM, en sulfures de fer et en réactifs chimiques et des déchets de scories (produits oxydés) issus de la technique de grillage du concentré excessivement chargés en ETM (Ennaciri, 2000). Lorsqu'ils sont mis en décharge à l'air libre, ils peuvent s'introduire dans les écosystèmes environnants par les eaux de ruissellement (Marcos, 2004) et/ou le vent (Vozzhennikov and Nesterov, 1988).

La présence de ces décharges à l'air libre et en contact avec l'eau (la plupart du temps eaux de pluie) peut produire des effluents acides très pollués en ETM appelés drainage acide minier (DAM) (El Amari, 1997). Les ETM peuvent, après un éventuel transfert dans l'eau ou l'atmosphère, se localiser au niveau des sols et des sédiments sous forme de dépôts (El Gharmali, 2005). Ils peuvent localement atteindre de fortes teneurs et s'y trouver sous des

formes chimiques et dans des conditions environnementales qui favorisent leur mobilité et leur biodisponibilité (Ge et al., 2000).

Les effets des polluants contenus dans le DAM sont variables selon leur nature et leur teneur (Van Straaten, 2000 ; Galan et al., 2002). Divers facteurs biotiques et/ou abiotiques peuvent modifier ces effets (métabolisme cellulaire, pH, température, salinité...). En général, les polluants métalliques peu ou pas biodégradables (cas du plomb par exemple) présentent une forte toxicité vis-à-vis des organismes. Leur passage dans les chaînes alimentaires d'une biocénose est également favorisé (Ramade, 1992). Le risque de leur transfert est d'autant accru que de nombreuses espèces situées à la base des chaînes trophiques sont le siège de phénomènes de bioconcentration métalliques (Nassiri, 1995 ; Sedki, 1995). Le transfert dans les chaînes trophiques peut également donner lieu à des phénomènes de bioamplification, où les concentrations métalliques des espèces situées au sommet de la chaîne, se trouvent amplifiées (Sedki, 1995). Ces phénomènes de bioamplification ont accru l'intérêt porté aux polluants métalliques depuis l'affaire de Minamata (Japon) où la concentration du mercure dans les organismes marins était cinq cent mille fois supérieure à la concentration du métal en solution (Furness et al., 1990). La consommation de tels produits avait causé la mort de nombreux êtres humains et des malformations chez les nouveaux-nés.

La seule connaissance des concentrations des polluants métalliques dans le milieu ne permet pas de juger de leur toxicité pour les êtres vivants (Voutsas et al., 1996 ; Brodersen et al., 1990 ; Lebourg et al., 1996 ; Ovcharenko et al., 1996 ; Golovatyj, 2002). Celle-ci diffère d'une espèce à une autre, même entre espèces proches (Gorlach and Gambus, 1992). Elle diffère également selon la biodisponibilité de l'élément métallique, qui dépend des facteurs physico-chimiques du milieu (Cossa, 1989 ; Pavillon et al., 1992). En effet, seule une fraction du métal total va interagir avec l'organisme vivant (Anderson and Morel, 1978 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1984 ; Lebourg et al., 1996 ; Dudka et Miller, 1999 ; Nejmeddine et al., 2003). C'est la connaissance de cette fraction (dite biodisponible) qui est intéressante pour l'évaluation de la toxicité de l'élément métallique.

La connaissance des concentrations métalliques globales dans les organismes vivants permet de juger de leur résistance à un polluant et de leur capacité d'accumulation. Elle permet également d'évaluer les phénomènes du transfert métallique. Mais les effets des métaux (surtout les faibles doses) peuvent se manifester par des perturbations de la croissance, de la reproduction, du comportement... (Nassiri, 1995). Ces conséquences sont néfastes sur les espèces les plus sensibles. Aussi est-il nécessaire d'estimer ces réponses à la toxicité métallique.

Des modifications dans ces réponses peuvent aussi être constatées, comme conséquences des perturbations physiologiques induites par les polluants métalliques. Elles sont variables selon les espèces et la nature de l'élément minéral (Smith, 1983; Metaxas and Lewis, 1991). La compréhension des mécanismes de la toxicité à l'échelle cellulaire et moléculaire est nécessaire pour expliquer les différences de sensibilité des organismes vivants et les stratégies qu'ils ont adoptées vis-à-vis des polluants métalliques.

Au niveau cellulaire, la toxicité du métal peut résulter de son interaction avec les molécules de la membrane, perturbant ainsi sa structure et son fonctionnement (Zalups and Ahmed 2003). Le plus souvent, le métal est absorbé^a par voie digestive (Terres Martos et al., 1997).

Dans les milieux intracellulaires, des interactions avec les enzymes peuvent entre autre altérer le métabolisme. En général, les cellules développent des stratégies de résistance leur permettant l'élimination de l'effet toxique, ou à défaut, sa diminution (Casas, 2005).

La résistance des organismes vivants est fonction de la capacité des cellules à piéger les minéraux, leur permettant ainsi de les soustraire au circuit métabolique (Nassiri, 1995). Des molécules cytosolubles de type métallothionéines existent chez la majorité des êtres vivants. Elles permettent la fixation du métal et donc la diminution de la concentration intracellulaire en ions libres (Koh and Judson, 1986; Kagi and Kojima, 1987). Des organites tels que les lysosomes et les vacuoles permettent également aux cellules de piéger le métal (Lopez Alonso et al.; 2000, Chadrame et al., 2006).

La plupart des études ont surtout concerné la composante cytosoluble (métalloprotéines) dans le processus de détoxification. Or, le métal intracellulaire peut exister en grande majorité sous forme insoluble, séquestré dans les organites de stockage (Sedki et al., 2003). La compréhension des mécanismes de l'accumulation dans ces organismes s'avère donc nécessaire. De même, la connaissance de la forme chimique de ces polluants permet d'estimer le degré de complexation du métal. Cet état conditionne le transfert du polluant dans la chaîne alimentaire.

L'un des problèmes de l'écotoxicologie est d'évaluer le transfert des polluants dans le réseau trophique. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à :

- Evaluer les éventuels transferts des minéraux.
- Fournir des conclusions sur les risques et sur les conditions d'utilisation de l'eau de l'Oued pour l'irrigation des sols et des végétaux.
- Donner un bilan d'imprégnation des ovins et des populations humaines de cette zone.
- Proposer un schéma de surveillance des eaux, sols, végétaux, animaux et population

^a Si le contact est le plus souvent digestif (absorption), la résorption (pénétration dans le milieu intérieur) peut aussi se faire par voie respiratoire ou par voie percutanée.

humaine.

Pour cette raison, nous avons choisi d'étudier une chaîne alimentaire simple constituée d'un nombre limité de plantes irriguées par des eaux éventuellement polluées de l'Oued Tensift, du sol comme une étape interface, des ovins et de l'Homme vivant sédentairement dans une zone minière au nord-ouest de la ville de Marrakech (Zone Mrabtine). Il est à noter que dans nos travaux sur ces transferts, nous ne nous sommes pas intéressés à l'étude de la localisation ni de la spéciation cellulaire des ETM aussi bien au niveau végétal qu'animal.

Afin d'étudier le transfert métallique dans cette chaîne alimentaire simplifiée, nous avons successivement :

- étudié les résidus miniers produits par la mine de Drâa Lasfar afin de prévoir leur contribution dans la production du drainage acide minier (DAM) et d'évaluer l'impact de ce drainage sur la qualité des eaux et des sédiments des écosystèmes aquatique superficiels environnants.
- déterminé le degré de pollution métallique éventuelle des sols agricoles des deux villages au voisinage de la mine, et évalué le comportement des éléments traces métalliques dans ces sols pour prévoir leur mobilité en profondeur et leur disponibilité pour les plantes.
- étudié l'accumulation des micropolluants métalliques par certaines plantes poussant dans les sols contaminés des deux villages au voisinage de la mine, et exploré les transferts sol-plante.
- évalué l'accumulation des éléments traces métalliques chez les ovins de la zone minière tout en quantifiant les mécanismes responsables du transfert de ces éléments entre le milieu externe et l'organisme vivant et en cas d'une éventuelle accumulation, les mécanismes du transport vers les organes et les cellules cibles.
- inventorié les sources éventuelles de contamination métallique directe et trophique de la population humaine vivant sédentairement dans cette zone tout en tenant compte des coutumes et des habitudes alimentaires.

Partie 1 : Présentation des éléments traces métalliques et du cadre de l'étude

Dans cette partie de l'étude, nous ferons un bref aperçu sur les métaux, les réseaux trophiques et une présentation du cadre de l'étude.

I. Métaux

1. Définition et caractéristiques

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie (Rada, 1996)

On appelait en général 'métaux lourds' les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes^b caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm³. On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de « métal pesant ».

Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes.

L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante et ancienne qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique.

- Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents 'en traces' ou à l'état de traces. Ils sont aussi 'la trace' du passé géologique et de l'activité de l'Homme.

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc (Zn) et le cadmium (Cd) par exemple), tandis que les éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple).

Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'ancienne appellation métaux lourds, l'appellation « éléments en traces métalliques » ou ETM. Ce nouveau terme fait appel à la notion de faible quantité ou de traces. Ainsi, on a vu apparaître les dénominations d'ETM, puis d'éléments traces et enfin d'éléments traces essentiels ou oligo-éléments (OE). Cette dernière notion se réfère à la fois à la faible concentration (1/10 000 du poids du corps) et au rôle essentiel dans le fonctionnement des organismes vivants. Aujourd'hui, les OE correspondent à plusieurs éléments (brome (Br), cobalt (Co), cuivre (Cu), fluor (F), fer (Fe), iode (I), manganèse (Mn), molybdène (Mo), nickel (Ni), sélénium (Se), vanadium (V) et zinc).

^b *Un métalloïde est un élément qui combine certaines caractéristiques du métal et d'autres caractéristiques opposées, l'absence de conductivité électrique par exemple. L'arsenic est un métalloïde.*

Dans ce travail, nous adopterons la terminologie d'éléments traces métalliques ou ETM.

2. Écotoxicologie et éléments traces métalliques

L'écotoxicologie est une discipline qui étudie le devenir et les effets des substances potentiellement toxiques dans l'environnement. Parmi les nombreuses substances polluantes introduites dans les écosystèmes, les minéraux traces sont particulièrement dommageables du fait de leurs caractères toxiques et rémanents.

2.1 Toxicité des métaux traces

Luoma (1995) définit la toxicité comme étant un « *continuum complexe de réponses biologiques à la présence d'une substance particulière conduisant à des effets délétères* ». Les réponses, s'étageant du niveau biochimique jusqu'au niveau de l'organisme humain (population), ne sont pas directement défavorables, mais incluent des réactions compensatoires ou induisent des dysfonctionnements plus complexes.

L'ensemble des éléments métalliques rencontrés dans l'environnement peuvent être classés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non. Un métal est considéré comme essentiel lorsqu'il répond à deux critères :

- L'absence ou la carence en cet élément altère les processus vitaux
- L'altération de ces processus vitaux doit pouvoir être prévenue ou corrigée uniquement par le maintien ou l'addition, selon les besoins physiologiques, de l'élément considéré et par aucun autre.

Suivant ces critères, 17 éléments sont considérés essentiels, dont quatre (sodium (Na), potassium (K), calcium (Ca) et magnésium (Mg)) sont présents en grande quantité et correspondent aux éléments majeurs, aux quels il faudrait cependant ajouter comme éléments majeurs le carbone (C), l'oxygène (O), l'hydrogène (H), l'azote (N), le soufre (S) et le phosphore (P). Les treize autres éléments (As (arsenic), Cr (chrome), Co, Cu, F, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V et Zn) sont présents à l'état de trace (0,001 à 1 mmol/kg de poids frais) ou d'ultra trace (<1µmol/kg de poids frais) (Masson and Jenkins, 1995). Cependant, il ne faut pas oublier que ces éléments minéraux essentiels à l'état de trace peuvent être à l'origine de 2 types d'effets néfastes sur les organismes vivants, soit un dysfonctionnement par effet de carence quand la concentration est insuffisante, soit un dysfonctionnement par toxicité quand il y a accumulation. L'étude des OE est très difficile car les interférences métaboliques sont nombreuses, surtout par compétition au niveau de la résorption (Cu/Zn, Fe/Mn) ou par complexation (Zn/phytates).

L'autre catégorie regroupe les éléments métalliques dits non essentiels, pour lesquels aucun rôle biologique n'est actuellement connu. C'est le cas par exemple du Hg, du Cd et du Pb (Masson and Jenkins, 1995). Ces derniers éléments sont considérés comme uniquement toxiques, même à très faibles concentrations.

La toxicité des métaux traces se traduit par des effets variés selon les organismes étudiés et les quantités présentes (irritation, sensibilisation, perturbations du développement, de la croissance, de la respiration, de la locomotion, de la reproduction...) jusqu'à la mort des individus (Henry and Atchison, 1991). Elle peut être évaluée par des tests d'écotoxicité utilisant certains de ces effets comme critère de mesures. Mais dans l'environnement, les effets toxiques des métaux ne sont pas directement corrélés à leur concentration, car de nombreux facteurs interviennent tels que la durée d'exposition, le climat... (Luoma and Carter, 1991). Par ailleurs, la toxicité est différente selon les espèces, certaines étant plus sensibles que d'autres, et selon la condition physiologique de l'organisme (stade de développement). Il existe en outre à tous les niveaux d'organisation des mécanismes de résistance, de compensation, ou de détoxification (Kong et al., 1995). Le vécu environnemental des populations conditionne également leur tolérance. Enfin, la toxicité dépend surtout de la biodisponibilité de l'élément pour l'organisme. La fraction biodisponible de l'ETM est celle dont la présence entraîne une accumulation mesurable dans les organismes (Langston and Spence, 1995). Ainsi, la biodisponibilité et donc la toxicité des ions minéraux par rapport aux organismes dépend étroitement de la forme chimique dans laquelle est le métal, c'est-à-dire de sa spéciation (Morgan and Stumm, 1991; Kong et al., 1995).

La concentration ne suffit donc pas pour prédire les risques écologiques (Ankley et al., 1996). L'investigation doit évaluer la disponibilité biologique et la spéciation de l'élément.

2.2 Facteurs affectant la biodisponibilité des ETM

La biodisponibilité des ETM dépend de plusieurs facteurs physicochimiques (pH, matière organique, calcaire, capacité d'échange cationique, potentiel redox...) et biologiques (espèce et variété végétales, activités rhizosphères...).

Le pH est un paramètre clé dans le contrôle de la solubilité et de la mobilité des métaux dans le sol. Tous les travaux effectués dans ce sens s'accordent sur le fait qu'une augmentation de pH (alcalinisation) s'accompagne toujours d'une réduction du transfert des ETM vers les plantes (Miller et al., 1977 ; Adriano, 1986 ; Wu et al., 1989).

La matière organique du sol joue un rôle important dans la mobilité des cations métalliques par les réactions de complexation qui modifient l'accumulation et la phytotoxicité des ETM pour les plantes (Cabrera, 1988).

En effet, il a été montré que la matière organique apportée par le traitement des sols par les boues accroît la mobilité des ETM (Emmerich et al., 1982). A faibles concentrations en ETM, la matière organique soluble peut inhiber l'adsorption sur la phase solide du sol à la suite de la formation de complexes organométalliques (Neal et spotio, 1986). Cependant certains travaux (Anderson, 1975 ; Bjerre et Schierup, 1985) ont montré que le transfert du cadmium est plus faible dans les sols à haute teneur en matière organique. En effet, l'augmentation de la charge organique s'accompagne d'une hausse de la capacité d'échange cationique (CEC) du sol et d'une réduction du transfert des ETM vers la plante (Haghiri, 1974 ; Miller et al., 1977).

Le potentiel redox intervient également dans le comportement des ETM dans le sol. Une chute du potentiel redox entraîne une diminution de la mobilité de l'élément métallique. Cette réduction de la mobilité est due principalement à une réduction de sulfates en sulfures avec formation d'un précipité de sulfure métallique (MS) (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). L'effet du potentiel redox explique la faible quantité de Cd accumulée par le riz cultivé en conditions réductrices par rapport à celui cultivé en conditions oxydantes (Lepp, 1981).

La mobilité et le transfert des ETM sont contrôlés aussi par les carbonates, composants majeurs des sols calcaires. En effet les carbonates, en offrant une surface d'adsorption importante, sont à l'origine de la diminution de la biodisponibilité des ETM sur les sols calcaires (Mahler et al., 1980 ; 1982). Lorsque les teneurs métalliques sont relativement faibles, ce sont les phénomènes d'adsorption et de coprécipitation qui prédominent dans le contrôle de la dynamique du métal (Papadopolous and Rowell, 1988).

Parmi les composantes du sol offrant aussi une surface d'adsorption pour les métaux on trouve les argiles, les oxydes de fer et de manganèse qui jouent également un rôle important dans le contrôle de la mobilité des métaux lourds (Menech et al., 1994a ;b).

Le paramètre temps (durée) intervient également dans la spéciation chimique des éléments traces puisque les solutions ne sont pas nécessairement à l'équilibre thermodynamique, et les réactions d'échanges avec les ligands peuvent être lentes (Turner, 1995).

II. Réseaux trophiques

Les chaînes alimentaires sont constituées par les réseaux formés entre des organismes primaires (tirant leur énergie du rayonnement solaire et de leur environnement minéral), des organismes secondaires se nourrissant de ces premiers, des consommateurs de ces organismes secondaires, ... (Ramade, 1992).

Les facteurs de concentration des ETM dans les organismes et la rétention des espèces métalliques stables dans les écosystèmes contribuent au transfert de ces éléments dans la

chaîne trophique et à l'expression de leurs effets toxiques. Les producteurs primaires (plantes par exemple) peuvent accumuler des fortes concentrations en métaux via l'eau. Ils sont ensuite consommés par des organismes du second niveau trophique (animaux par exemple). Les ETM sont bioaccumulés le long de la chaîne trophique si, d'un niveau à un autre, ils sont biodisponibles. Si les métaux sont biochimiquement actifs, ils seront absorbés et accumulés au niveau trophique supérieur mais s'ils sont insolubles, ils transiteront dans le tractus digestif et seront excrétés dans les fèces (Nott, 1998).

Mécanismes de métabolisation des ETM

La **bioconcentration** d'une substance par un organisme est définie comme la prise directe de cette substance dans le milieu environnant sans tenir compte de son ingestion et de son assimilation (Ramade, 1974). La bioconcentration correspond donc à une voie directe de contamination (transtégumentaire par exemple). Pour les organismes terrestres, elle est quantifiée par un **facteur de concentration** (FC) :

$$FC = \frac{\text{Teneur métallique dans l'organisme}}{\text{Teneur métallique dans le sol}}$$

Des phénomènes de biomagnification ont été mis en évidence pour certains polluants dits biocumulatifs : les organismes vivants constituant une chaîne alimentaire présentent des teneurs en polluants croissantes selon leur place dans la chaîne alimentaire (Sedki, 1995)

La **biomagnification** résulte d'une **bioaccumulation** directe du polluant depuis le milieu vers l'organisme (propriété associée au caractère cumulatif du polluant) et d'une concentration du polluant dans l'organisme à chaque étape de la chaîne alimentaire. Elle est quantifiée par un **facteur de transfert** (FT) :

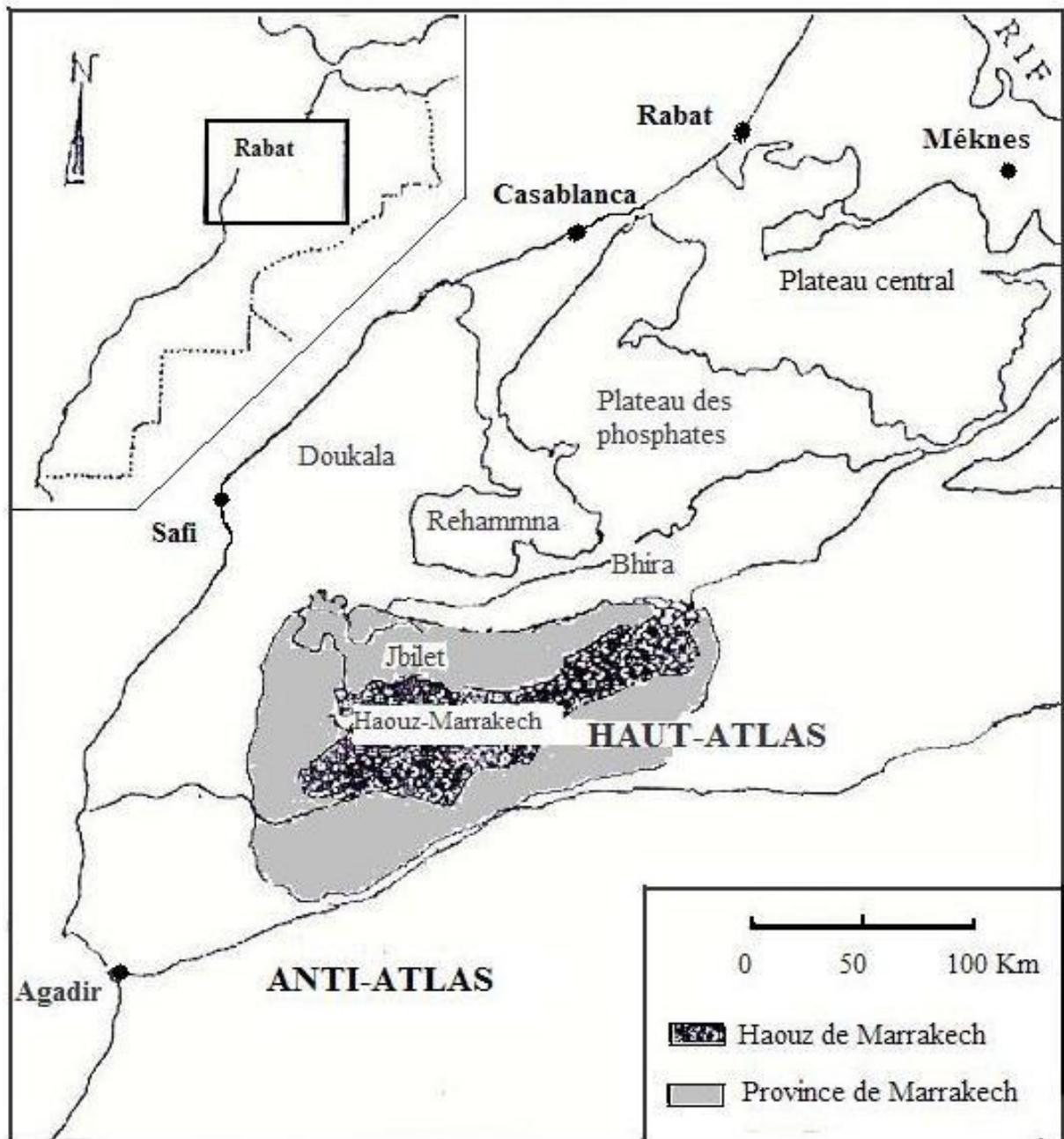


Figure 1 : Situation géographique de la région de Marrakech (Lyakhloufi, 2001).

$$FT = \frac{\text{Teneur métallique dans le niveau trophique X}}{\text{Teneur métallique dans le niveau trophique X-1}}$$

De nombreux composés organochlorés, les dioxines ou le mercure notamment sous forme de méthylmercure, sont des toxiques biocumulatifs typiques, du fait de leur caractère particulièrement rémanent et liposoluble.

La **bioaccumulation** est la résultante des phénomènes de bioconcentration, de biomagnification et de décontamination. C'est un processus physiologique normal, mis en place par les organismes vivants lorsque le rejet immédiat des ETM en excès n'est pas, ou n'est plus, assuré.

Pour lutter contre l'entrée d'un élément métallique, l'organisme peut réagir immédiatement par un changement de perméabilité membranaire avec piégeage du métal dans cette membrane (Boudou, 1982), suivi ou non d'un rejet dans le compartiment extérieur.

Une fois la barrière membranaire franchie, les réactions déclenchées au niveau cellulaire vont avoir pour finalité l'intégration du métal à une structure chimique ou biologique permettant dans un premier temps, la neutralisation de sa toxicité immédiate, puis dans un deuxième temps, son excrétion ou son stockage définitif sous une forme inerte au niveau d'une métalloprotéine spécifique de bas poids moléculaire appelée « métallothionéine » (Onasaka et al. 1984 ; Squibb et al. 1982 ; Blazka et al. 1988), qui a été détectée chez plusieurs espèces animales et végétales. Ces processus peuvent être rassemblés sous l'appellation de la détoxification du métal et ils peuvent être définis par un facteur de pollution (FP) :

$$FP = \frac{\text{Teneur métallique dans l'organisme de la station contaminée}}{\text{Teneur métallique dans l'organisme de la station de référence.}}$$

III. Cadre de l'étude

En vue de nous renseigner sur les caractéristiques du milieu naturel de la région de Marrakech, nous avons consacré cette partie aux présentations, sous forme de synthèses partielles, des aspects géologique, climatologique, pédologique et hydrologique de la région.

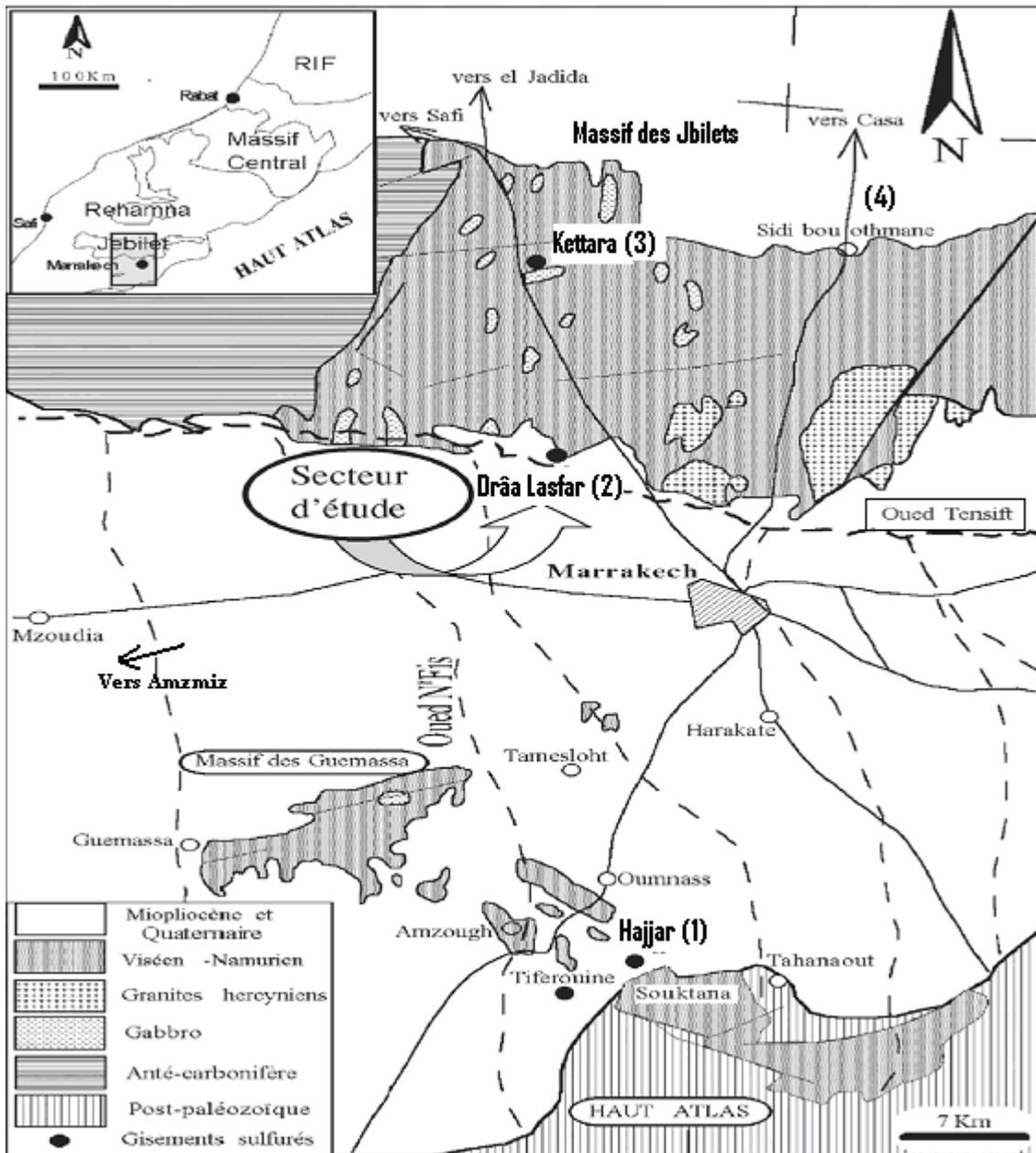


Figure 2 : Carte de localisation géographique des sites miniers de la région du Haouz-Marrakech (Lyakhloufi, 2001).

1 à 4 : sites miniers de la région de Marrakech.

1. Données générales

La région de Marrakech, capitale économique du bassin de Tensift, comporte une partie de la plaine du Haouz, les Jbilets centrales et le Haut Atlas de Marrakech (figure 1).

1.1 Situation géographique de la zone étudiée

Par rapport à la ville de Marrakech (31° 36 N, 8° 02 W, 471m d'altitude), située au cœur de la plaine du Haouz, quatre friches se répartissent du Sud vers la Nord (figure 2) :

- Le site minier de Hajjar situé à 31 km au Sud-Est d'Amzmiz sur le versant nord du Jbel Ouicheden (1).
- Le site minier de Drâa Lasfar localisé au Nord-Ouest de la zone Mrabtine, située à 10 km environ à l'Ouest de la ville de Marrakech. Il correspond à une commune rurale de 5 790 ha dont plus de 65% du territoire est occupé par des terres agricoles (2).
- Le site minier Kettara, au cœur du village de Kettara, situé à 30 km au Nord-ouest de la ville de Marrakech sur la route de Marrakech-Safi (n°9) (3).
- Le site minier Sidi Bou-Othmane, à 3 km environ à l'Ouest du village Sidi Bou-Othmane, situé sur la route Marrakech-Casablanca (n°7), à 33 km de la ville de Marrakech (4).

Les premières recherches entreprises sur le gisement de pyrrhotite plombzincifère Drâa Lasfar remontent à l'année 1962. Les réserves économiques exploitables ont été mises en évidence en 1975 par le Bureau de Recherche et de Prospection Minière (BRPM). Ensuite, l'exploitation de cette mine a été confiée à la société d'exploitation de pyrrhotite de Kettara (SEPYK). Cette dernière a construit son usine d'extraction et de traitement partiel (concassage grossier) des minerais à proximité de la mine à environ 500 m de l'Oued de Tensift. En raison de ses faibles rendements, l'usine a arrêté ses activités en 1981.

Entre 1985 et 1987, le BRPM a repris l'exploitation du gisement de Drâa Lasfar. En 1992, Le groupe privé marocain, Omnium Nord-Africain (ONA) et le BRPM ont signé une convention de début d'exploration et en 1997, le gouvernement a accordé à la Compagnie Minière des Guemassa (CMG) l'autorisation d'exploiter le gisement de Drâa Lasfar avec la mise en service de nouveaux puits d'extraction.

1.2 Réseaux hydrographique superficiel

L'Oued Tensift, d'un débit moyen annuel de 13,7 m³/s (Ngadi, 1995) est la rivière principale de la plaine du Haouz. Elle coule dans une direction Est-Ouest, depuis sa source au niveau du Moyen Atlas jusqu'à son embouchure au niveau de Saouira-Lagdima à 25 km au Sud de la ville de Safi sur la côte atlantique. La rivière est tributaire des régimes hydrologiques des

affluents qui s'y déversent. En aval de la ville de Marrakech, elle représente l'exutoire permanent des eaux de drainage de la mine Drâa Lasfar.

La rive droite de l'Oued Tensift draine au Nord les Jbilettes par l'intermédiaire d'un réseau hydrographique composé essentiellement de petits Oueds ou ruisseaux. Ils sont de faible importance et secs presque toute l'année à l'exception des périodes de chutes de pluie où leur contribution en matière d'apport d'eaux devient non négligeable, mais ils ne rejoignent l'Oued Tensift que très rarement.

2. Données pédologiques

L'étude réalisée par l'office Régional de la Mise en Valeur Agricole du Haouz (ORMVH, 1980) montre que le Haouz comprend plusieurs types de sols avec environ 45% de sa superficie occupée par des sols modaux d'érosion isohumique à complexe saturé (Siérozems). Ces sols, largement représentés dans les secteurs Mrabtine et El Azzouzia, reposent sur des graviers ou des cailloux, sur un encroûtement calcaire ou sur une croûte en dalle. A proximité de l'Oued Tensift se chevauchent des sols peu évolués d'apport alluvial salés et alcalisés et les sols calcimagnésiques type brun calcaire modaux. Au piémont du massif des Jbilettes s'étendent des sols minéraux bruts (lithosols) (El Jaouani, 2001).

3. Données géologiques

3.1 Cadre géologique général

La région de Marrakech occupe une partie importante du bassin de Tensift. Ce dernier appartient à une unité géologique assez particulière, la Meseta marocaine (Er-rouane, 1996). Cette dernière fait partie selon Michard (1976) du domaine mesetien. Celui-ci correspond aux plaines, plateaux, chaînons et massifs d'altitude généralement modérée, qui s'étalent entre l'Atlantique, les Atlas et les premières collines rifaines.

Le cadre géologique de la région de Marrakech est caractérisé par des formations représentant toute l'échelle stratigraphique depuis le précambrien jusqu'au quaternaire. Sur le plan structural, on distingue du Sud au Nord : le Haut Atlas de Marrakech, le Haouz centro-occidental et les Jbilettes centrales.

La partie du Haut Atlas située dans la province de Marrakech s'élève progressivement au-dessus des plaines du Sous au Sud et du Haouz au Nord. Les terrains sont essentiellement paléozoïques au milieu desquels un socle précambrien apparaît. Dans ce socle on peut distinguer un noyau granitisé rapporté au précambrien (II) sur lequel repose en discordance à l'Ouest une série volcano-détritique rapportée au précambrien (III) qui forme la base des

formations détritiques et dolomitiques de l' infracambrien supérieur. Des venues granitiques post-précambriens (III) sont connues plus à l'Est. Enfin des restes d'une couverture mésozoïque s'observent dans la partie sub-Atlasique Nord. L'ensemble de ces formations parfois affecté d'un léger métamorphisme général a été soumis à une tectonique hercynienne violente se traduisant par des cisaillements NE-NW avec plis d'écoulement dans les formations calcaires du massif ancien (DM, 1990). La mise en place de batholites granitiques a été à l'origine d'un métamorphisme de contact important et la mise en place de gîtes sulfurés de Mo, or (Au), Cu, Pb et Zn. De nombreux filons de barytine sont connus dans cette partie du haut Atlas et dans sa couverture permo-triasique.

Le Haouz de Marrakech est un bassin alluvionnaire en forme de grande dépression allongée est-ouest au centre duquel est située la ville de Marrakech. C'est un bassin hydrographique fermé dans lequel se sont accumulés les sédiments continentaux néogènes et quaternaires d'origine atlasiques. Ces derniers ont le caractère d'une sédimentation détritique très hétérogène. Le tréfonds rocheux irrégulier formé de terrains primaires réapparaît parfois avec des indices de minéralisation. La métallogénie du bassin du Haouz est marquée par des minéralisations polymétalliques connues sous forme d'amas sulfurés contenus dans les formations carbonifères, visibles en affleurement au centre du bassin (Guemassa) ou disséminés sous la couverture plio-quaternaire.

Les Jbiletts forment un chaînon parallèle à l'Atlas de Marrakech. Le massif central correspond à un socle constitué de terrains allant du cambrien jusqu'au viséen supérieur affecté de plusieurs plis (Huvelin, 1977). Ce massif est marqué par le développement de la granitisation et le métamorphisme affectant des flyshes néo-viséens à roches vertes. La granitisation est caractérisée par des affleurements à structures équivalentes (Jbel Mramram, Baméga...) qui sont généralement entourés de terrains volcano-sédimentaires gréseux ou argileux à nodules calcaires renfermant des minéralisations métalliques. Une couverture de dépôts continentaux d'âge compris entre le westphalien et le permien est remarquable. Au plan métallogénique, des zones prometteuses ont été signalées et où sont connues les mines d'ocre et de pyrrhotite de Kettera, les gîtes sulfurés de Draâ Lasfar et le gisement plomboargentifère de Sidi Bou-Othmane. (Rada, 1996)

3.2 Les filons minéralogiques

La région de Marrakech, de par sa situation géographique, son cadre géologique et ses formations variées, renferme une richesse minière d'une grande importance socio-économique. En plus des gisements de phosphate, elle contient des gisements polymétalliques

correspondant à des terrains paléozoïques et des gisements d'autres minéraux d'intérêt économique (Ag, Cu, Zn...) (DM, 1990).

En effet, plusieurs minéralisations de métaux de base (Cu, Pb et Zn) ont été découvertes dans le massif du Haut Atlas de Marrakech comme : les gisements d'Azgour, d'Erdouz, d'Asif El Mal, de Goundafa... Ces gîtes ont déjà fait l'objet d'une exploitation minière mais sont actuellement abandonnés.

Le gisement de Goundafa, situé dans les calcaires dolomitiques géorgiens, a été constitué par une série de filons minéralisés en blende, en galène et accessoirement en pyrite et en chalcopyrite.

Les réserves probables de ce gisement ont été estimées à 65 000 tonnes, le tout-venant titrant de 11 à 22 % en zinc et de 1,8 à 4 % en plomb.

Dans le Haouz de Marrakech, signalons l'existence d'un gîte de plomb, zinc, cuivre et argent, situé sur le massif de Guemassa. Il est actuellement exploité par la compagnie minière de Guemassa (mine de Hajjar).

Aux Jbilettes centrales nous retrouverons des filons de métaux de base qui ont été exploités par les mines de Draâ Lasfar, de Sidi Bou-Othmane, de Saghlef...etc. Cette région contient aussi des filons de soufre (pyrrhotite) et de cuivre déjà exploités par la mine de Kettara.

La région de Draâ Lasfar est constituée de schistes primaires recouverts par les alluvions du Haouz. Les minéralisations en pyrrhotite, Pb et Zn sont intercalées dans ces schistes. Trois lentilles minéralisées ont été identifiées par le BRPM :

- i) Une lentille plombo-zincifère dont les teneurs sont de l'ordre de 2,8 % de Pb, de 5,8 % de Zn et d'environ 28 g par tonne d'Ag.
- ii) Une lentille de pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$, $0 < x < 0,20$)
- iii) Une lentille zincifère dont les teneurs moyennes sont de l'ordre de 5,9 % de Zn, 7 % de Pb et 25 g par tonne d'Ag.

Les terrains de Sidi Bou-Othmane sont constitués par une série schisteuse carbonifère métamorphosée au contact d'un granite sous-jacent. Les schistes sont traversés par des filons boudinés de pegmatites, souvent péné-concordants et également par de grands dykes de microdiorites beaucoup plus tardifs. Des minéralisations intéressantes ont été découvertes sous forme de blende (ZnS) associée au quartz et de galène (PbS) associée à la blende et à la pyrite (FeS_2). Le minerai tout-venant contient 0,5 % de Pb, 7,14 % de Zn et 6 % de pyrite.

Le gisement subvertical de Kettara est encaissé dans les schistes du paléozoïque de type volcano-sédimentaire. La pyrrhotite, minerai primaire dans le gisement, est massive avec des inclusions de chalcopyrite ($CuFeS_2$). On y rencontre accessoirement de la pyrite avec

augmentation locale de la teneur en cuivre. Les réserves ont été de l'ordre de 12 millions de tonnes avec une teneur en soufre de 22 %.

La reconnaissance de cette richesse minière est ancienne. Actuellement des recherches et des études sont menées par le BRPM et d'autres sociétés dans la province de Marrakech en vue d'accroître les capacités des mines existantes et concrétiser toute possibilité de mise en valeur d'autres gisements en fonction de l'intérêt économique et des minéraux présents.

4. Données climatiques

4.1 Précipitations

En raison de son étendue (superficie est de 31 160 km²) et de son relief (altitude minimale = 600 m et l'altitude maximale = 2000 m), la région de Marrakech se caractérise par un climat très varié d'une zone à l'autre. Les précipitations calculées sur une période de 36 ans (1950-1986) étaient très faibles et restaient en dessous de 300mm/an en plaine et elles pouvaient atteindre 800mm/an en haute montagne.

Des données pluviométriques annuelles plus récentes (1996-2006) ont été enregistrées dans plusieurs zones de la région de Marrakech. Durant cette période les moyennes annuelles maximales sont comprises entre 320 et 365 mm/an. La moyenne annuelle minimale, inférieure à 200 mm/an, a été enregistrée en 1992. Ces données pluviométriques montrent que le régime des précipitations est très irrégulier avec une alternance d'années sèches et d'années humides. Les précipitations sont très irrégulières au cours d'une même année et présentent, en général, deux maxima : en automne (Novembre, Décembre) et au printemps (Mars, Avril). En période estivale, les précipitations sont très rares et se limitent à des orages localisés donnant lieu à des averses de quelques millimètres.

4.2 Température

Les températures présentent une grande amplitude de variations journalières et saisonnières. Les températures maximales enregistrées en plaine sont très élevées surtout les jours de Chergui (vent estival chaud et sec) près de 50°C. Les valeurs moyennes calculées sur une période de 20 ans sont de 11,5°C en Janvier et 28,8°C en Juillet. Les écarts journaliers sont de l'ordre de 15 à 20°C.

4.3 Hygrométrie et évapotranspiration

Les moyennes d'humidité relative sont de 73% en Janvier et 33% en Juillet. Le climat de la plaine du Haouz de Marrakech est de type méditerranéen chaud et sec, avec un caractère continental à la limite du semi-aride et de l'aride (Ouhammou, 1986). Il est de type

continental semi-aride dans les Jbilet et de type continental semi-humide en montagne (Sahili, 1996).

Conclusion partielle

La région de Marrakech est la capitale économique du bassin de Tensift. L'espace de cette région est varié dans ses aspects géologiques et climatiques. De plus, c'est une région agricole ayant d'importantes ressources minières dont certaines sont actuellement délaissées après exploitation. Ceci pose des problèmes sanitaires et environnementaux avec le risque de diffusion des ETM vers les écosystèmes environnants.

Par ailleurs, les rejets d'eaux résiduaires brutes représentent également une source d'apport des éléments traces dans l'environnement. Leur réutilisation à l'état brute risque de présenter des menaces de contamination métallique des êtres vivants animaux et végétaux de cette région. C'est dans cette perspective que nous avons envisagé d'effectuer des études approfondies sur le comportement de ces éléments contenus dans les résidus de la mine prospectée de Darâa Lasfar, leur impact sur les écosystèmes environnants ainsi que la possibilité de leur transfert à travers la chaîne alimentaire vers l'Homme.

Références

- Anderson D.M. and Morel F.M.M., 1978. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. *Limnol. Oceanogr.*, 23 : 283-295.
- Boudou, A., Georgescauld D. and Desmazes J.P. 1983. Ecotoxicological role of the membrane barriers in transport and bioaccumulation of mercury compounds. In: *Aquatic Toxicology*. J. O. Nriagu. New York, J. Wileyland Sons, 118-136.
- Brodersen K., Christiansen H., Jorgensen K.H. and Mackenzie G.A., 1990. Application of the ECCES model to forest soils. *Environ Models. Amsterdam7 Riso Int.* p. 387– 396.
- Casas S., 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus Galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse Doct, Univ Du Sud Toulon Var, 363p.
- Corbett, W.S., Saylorn, W.W., Long, T.A., Leach, R.M., 1978. Intracellular distribution of hepatic copper in normal and copperloaded sheep. *Journal of Animal Science* 47 : 1174–1179.
- Cossa D. 1989. Biogéochimie. In : *Le cadmium en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER*, N°16, 111p.
- Dube M.G., MacLatchy D.L., Kieffer J.D., Glozier N.E., Culp J.M., Cash K.J., 2005. Effects of metal mining effluent on Atlantic salmon (*Salmo salar*) and slimy sculpin (*Cottus cognatus*): using artificial streams to assess existing effects and predict future consequences. *Sci.Tot. Environ* 343, 135– 154.
- Dudka S, Piotrowska M, Terelak H. 1996. Transfer of cadmium, lead and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: a field study. *Environ Pollut.* 1996 ; 94 (2) : 181–188.
- El Gharmali Abdelhay, 2005. Impact des résidus miniers et des eaux résiduaires sur la contamination métallique des écosystèmes aquatiques et terrestres de la région de Marrakech, Maroc. Thèse Doct. Thèse Doct. Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, Maroc, 152p.
- El Jaouani L. 2001. Etude géologique et gîtologique des gisements plombifères de la boutonnière d'Aouli (Aouli, Zeïda, Mibladen) Haute Moulouya (Maroc). Thèse, Univ.Mohammed V, Fac. Sci. Rabat, 221 p.
- Ennaciri S., 2000. Impact de l'activité minière sur l'environnement. Mémoire DESA, Univ Mohammed V, EMI, Rabat, Maroc. 64p.
- Frag A, Woodward D, Goldstein J, Brumbaugh W, Meyer J., 1998. Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho. *Arch Environ Contam Toxicol* ; 34 : 119–127.
- Furness R.W., Thompson D.R and Walsh P.M., 1990. Evidence from biological samples for historical changes in global metal pollution. In: *heavy metals in the marine environment*. Furness R.W. and Rainbow P.S. eds, CRC Press, Boca Raton, 219-225.
- Galan E., Gonzalez I. and Fernandez-Caliani J.C., 2002. Residual pollution load of soils impacted by Aznalcollar (Spain) mining spill after clean-up operations. *Sci. Total Environ.*, 286 (1-3) : 167-179.
- Ge Y. Murray P. et Hendershot W.H., 2000. Trace metal speciation and Bioavailability in urban soils. *Environ. Poll.*, 107 (1) : 137-144.
- Gooneratne, S.R., Howell, J.McC., Gawthorne, J., 1979. Intracellular distribution of copper in the liver of normal and copper loaded sheep. *Research in Veterinary Science* 27 : 30–37.
- Gorlach, E., Gambus, F., 1992. A study of the effect of sorption and desorption of selected heavy metals in soils on their uptake by plants. *Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych* 398 : 47–52.

- Helios Rybicka E., 1996. Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. *Applied Geochemistry*, 11 : 3-9.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS), 1977. WHO Task Group on environmental health criteria for lead, *Environ. Health Criteria* 3 : 1-130 (WHO, Geneva).
- International Programme on Chemical Safety (IPCS), 1992. WHO, Environmental health criteria for cadmium, *Environ. Health Criteria* 134 : 1-183 (Geneva).
- Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1992. Trace elements in soils and plants, Zinc. Boca Raton, CRC Press, pp. 120-131, 2nd Ed.
- Kagi, J. H. R., and Kojima, Y., 1987. Metallothionein II. *Experientia. Suppl.* 52, Birkhauser Verlag, Basel. Vol 52. 775p.
- Koh T.S., Judson G.J., 1986. Trace elements in sheep grazing near a lead-zinc smelting complex at Port Pirie, South Australia. *Bull Environ Contam Toxicol* 37 : 87-95.
- Lebourg A., Sterckman T., Ciesielski H. et Proix N., 1996. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 16 : 201-215.
- Loumbourdis N.S., 1997. Heavy metal contamination in a liard, Agumu stellio stelljo, compared in urban, high altitude and agricultural, low altitude areas of Greece. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 58 : 945-952.
- Luoma, S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review. *Sci. Total. Environ.* 28 : 1-22.
- Marcos Laurent, 2001. Etude expérimentale et modélisation du transfert du Zinc et du Plomb dans des milieux sableux modèles, thèse à l'école des mines de Nantes. N° ED 0376-001.
- Metaxas A. and Lewis A.G., 1991. Copper tolerance of *Skeletonema costatum* and *Nitzschia thermalis*. *Aqua. Toxicol.*, 19 : 265-280.
- Nassiri Youssef, 1995. Approche par microscopie électronique à transmission analytique des mécanismes de toxicité et de bioaccumulation du cadmium et du cuivre chez *Skeletonema Costatum*, *Tetraselmis Suecica* et *Crassostrea Gigas*. Thèse Doct. D'état, Univ. De Nantes, 207p.
- Nejmeddine A., Echab A., Fars S. and Hafidi M., 2003. Accumulation des éléments traces métalliques par le ray-grass (*Lolium Perenne*) cultivé sur des sols amendés par des boues de stations d'épuration. *Agri.*, 12 : 33-38.
- Nriagu J.O and Pacyna J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333 : 134-139.
- Olsvik P, Gundersen P, Andersen R, Zachariassen K., 2000. Metalaccumulation and metallothionein in two populations of brown trout, *Salmo trutta*, exposed to different natural water environments during a run-off episode. *Aquat Toxicol* ; 50 : 301-316.
- Ovcharenko M.M., Grafskaja G.A. and Shilnikov I.A., 1996. Soil fertility and content of heavy metals in plants. *Chem Agric.* 5 : 40- 53 [in Russian].
- Pavillon J.F, Menasria R. et Melaouah N., 1992. Effets biologiques de la complexation de l'argent par la matière organique dissoute. Application à l'étude de la variation du taux de mortalité du copépode benthique *Tigriopus Brevicornis* élevé dans un milieu de culture de l'algue planctonique *Tetraselmis Cordiformis*. *Océanis*, 18 : 247-256.
- Ramade F., 1992. Précis d'écotoxicologie, collection d'écologie., 22 (éd) Masson. 300p.

- Sedki A., 1995. Etude écotoxicologique et épidémiologique de la contamination métallique de deux chaînes trophiques terrestres dans la palmeraie périurbaine de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 139p.
- Sedki A., Lekouch N., Gamon S., Pineau A., 2003. Toxic and essential trace metals in muscle, liver and kidney of bovines from a polluted area of Morocco. *The Science of the Total Environment* 317 : 201–205.
- Smith M.A., 1983. The effect of heavy metals on cytoplasmic fine structure of *skeletonema costatum* (Bacillariophyta). *Protoplasma*, 116 : 14-23.
- Swales S, Storey A, Roderick I, Figa B, Bakowa K, Tenakanai C., 1998. Biological monitoring of the impacts of the Ok Tedi copper mine on fish populations in the Fly River system, Papua New Guinea. *Sci Total Environ* ; 214 : 99–111.
- Tahlil N., 1998. Contamination métallique des plantes par l'épandage des déchets urbains et miniers. Utilisation des peroxydases comme marqueurs de stress chez deux variétés de courgette (*Cucurbita pepo* L.). Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 143p.
- Van Straaten P., 2000. Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe. *Sci. Total Environ.*, 259 (1-3), 105-113.
- Voutsas, D., Grimanis, A., Samara, C., 1996. Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter. *Environ. Pollut.* 94 : 325–335.
- Vozzhennikov O.I. and Nesterov A.V., 1988. On pollutant transport in the atmosphere due to the wind resuspension from the underlying surface. *Meteorol. gidrol*, 11 : 63-70.

Partie 2 : Etudes expérimentales

Chapitre 1

Etude de l'impact de la mine sur les ressources en eaux de la zone Drâa Lasfar

Chaque année, le secteur minier – ou industrie extractive – produit de grandes quantités de rejets (plus de 12 millions de tonnes de déchets dans la région de Marrakech) et forment à eux seuls la catégorie de déchets la plus importante. Dans ce contexte, il est impératif de veiller à ce que ces résidus soient stockés ou détruits en toute sécurité et sans porter atteinte à l'environnement.

Par rejets miniers, on entend les déchets produits par les activités de prospection ainsi que les opérations d'extraction et de traitement de minéraux comme les rejets de lavage, les stériles francs, les déchets de scories et les résidus (les déchets solides issus du traitement des minéraux). A défaut d'une prise en charge adaptée, ces rejets miniers peuvent être dangereux pour la santé et l'environnement. Ils s'accumulent et peuvent provoquer des rejets acides ou disperser des substances toxiques (As, Pb,...).

La zone de Mrabine est, en grande partie, vouée à l'agriculture. Elle est dépourvue de réseaux d'assainissement et d'alimentation en eau potable. L'approvisionnement en eau pour les besoins de l'agriculture se fait essentiellement par les eaux de l'Oued Tensift et très rarement par les eaux de puits destinées surtout pour une utilisation humaine (boisson, cuisine...).

I. Etude des rejets miniers

Introduction

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations, et pour les possibilités de rejets des effluents industriels. Pendant des dizaines d'années, l'Oued Tensift a hérité des déchets liquides industriels résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières et de toutes les formes d'activité de production. Même si les principaux établissements industriels se sont dotés de stations d'épuration spécifiques, l'essentiel des rejets sont des rejets directs parfois appelés « rejets naturels ». L'eau -des fleuves, des rivières, des canaux- a longtemps été « l'exutoire » qui permettait d'évacuer ces déchets.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la caractérisation minéralogique des résidus miniers ainsi qu'à l'évaluation du comportement de leurs éléments traces métalliques (ETM) afin de prévoir leur disponibilité et leur mobilité, et dans un deuxième temps à la caractérisation physicochimique et minérale des eaux rejetées par la



Figure 3 : Photo par satellite (1,47 Km) du site minier prospecté



Figure 4: Photo des rejets miniers

mine, des eaux de l'Oued Tensift recevant celles-ci et des eaux de huit puits de deux villages avoisinant afin de prévoir les risques que peuvent engendrer leur utilisation, par la population humaine, dans la vie quotidienne et en agriculture.

1. Matériel et méthodes

1.1 Prélèvement des résidus miniers

Un échantillon moyen de résidus du site minier (figure 3) a été prélevé. Les résidus solides de la mine sont sous forme de collines juxtaposées (figure 4). Trois campagnes ont été effectuées entre novembre 2004 et janvier 2005 (Annexe 1). Trois prélèvements ont été réalisés par campagne : en bas, au milieu et au sommet des résidus, à une profondeur comprise entre 0 et 20 cm, à l'aide d'un cylindre en inox de 6 cm de diamètre. Les prélèvements ont été mélangés convenablement dans une bassine en plastique. Après homogénéisation, une masse d'environ 2 Kg de l'échantillon a été prélevée et conservée dans un sachet en plastique (Mazlani, 1995) pour les analyses au laboratoire.

1.2 Traitement des échantillons

Au laboratoire (Laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement (LHEA), à la faculté des Sciences Semlalia à Marrakech), une partie des échantillons des résidus miniers a été séchée à l'air libre et tamisée (Tamis de laboratoire type RETSCH) selon la norme NF 3310-1 et NF 3310-2. Seule la fraction inférieure ou égale à 2 mm a été conservée pour les analyses physico-chimique et minéralogique (Tableau I).

Une autre partie de cet échantillon a été envoyée aux laboratoires situés à Marrakech, du centre de recherche REMINEX de la mine de Hajar à Guemassa (Marrakech) pour une étude de la texture.

1.3 Technique de la minéralisation des résidus miniers

Le choix d'une méthode de minéralisation a été déduit des études antérieures comparatives des méthodes de minéralisation (Mazlani, 1995 ; Rada, 1996). A la lumière de ces études, nous avons adopté la méthode de minéralisation préconisée par la norme AFNOR X31-147 (Afnor, 1996).

Afin d'éviter toute contamination due au matériel utilisé, nous avons commencé par un lavage des béchers et des tubes utilisés à l'acide nitrique 10% puis à l'eau bidistillée.

Tableau I : Méthodes physico-chimiques d'analyses des résidus miniers.

Paramètres	Méthode d'analyse	Appareillage utilisé ^c
Granulométrie	NF X31-107	Pipette d'Andreasen
pH	AFNOR X31-103	ph-mètre type ORION
Conductivité électrique (CE)	AFNOR NFT90-031	Conductivimètre type LF 318/set WTW
Cl ⁻	de Mohr (Aubert, 1978)	-----
SO ₄ ²⁻	Néphélométrique (Rodier, 1984)	Spectrophotomètre UV type UNICAM 8625
Matière organique (MO)	AFNOR X31-105	-----
Carbone organique (CO)	AFNOR X31-105	-----
Calcaire total (CT)	Acide-Base Accounting (Belbadaoui, 1994)	-----
Capacité d'échange cationique (CEC)	AFNOR X31-130	Spectrophotomètre à flamme type JENWAY
Eléments traces métalliques (ETM)	Minéralisation (AFNOR X31-147)	Spectromètre d'absorption atomique (mode flamme ou four)

^c Analyses effectuées au laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement (LHEA) à la faculté des Sciences Semlalia de l'Université Cady Ayyad de Marrakech sauf spectroscopie d'absorption atomique au laboratoire de toxicologie, faculté de Pharmacie, Université de Nantes.

Une prise d'essai de 0,5 g d'échantillon finement broyé (au mortier) a été calcinée dans un four à moufle à 450°C pendant 2h. L'échantillon a été repris dans 10 ml d'acide fluorhydrique à 50% dans un bêcher en Téflon. Après évaporation à sec sur un bain de sable, les cendres sont reprises encore par 7,5 ml d'acide chlorhydrique et 2,5 ml d'acide nitrique jusqu'à dissolution des résidus. La solution obtenue a été ajustée à 25 ml par de l'eau déminéralisée et conservée dans un pilulier en polyéthylène à froid avant le dosage.

Un blanc réactif a été préparé en parallèle.

1.4 Technique de dosage des éléments traces

Selon les concentrations mesurées et les températures d'atomisation des éléments minéraux, deux techniques sont envisageables :

- Spectroscopie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique et correction des absorptions non spécifiques par effet Zeeman longitudinal (SAAEZ) ou dosage en SAA-four.
- Spectroscopie d'absorption atomique flamme (SAAf), en flamme air-acétylène.

1.5 Protocole d'extractions séquentielles

La détermination de la mobilité potentielle des ETM a été abordée par la méthode des extractions sélectives ou séquentielles afin de quantifier les différentes fractions. Selon Juste (1988), " *la mobilité d'un élément désigne son aptitude à passer d'un compartiment du sol où il est retenu avec une certaine énergie dans un autre où il est retenu avec une moindre énergie*".

Les extractions chimiques sont de deux types : les extractions sélectives et les extractions séquentielles.

Les extractions sélectives consistent à soumettre un échantillon de sol à un seul réactif.

Quelques réactifs ont fait l'objet d'une normalisation en France : l'EDTA^d (NFX 31-120) et le DTPA^e (NFX 31-121).

Les extractions séquentielles consistent à soumettre, dans des conditions déterminées et fixes, un échantillon de sol ou de sédiment à une série de réactifs de plus en plus agressifs. Différentes fractions sont ainsi extraites, correspondant théoriquement à différents types de constituants solides (organique ou minéral) porteurs de l'élément chimique. De nombreux protocoles ont été établis depuis celui proposé par Tessier et al. (1979), jusqu'à celui du

^d Ethylene diamine tetraacetic acid

^e DiethyleneTriamine Pentaacetic Acid

Bureau Communautaire de Référence de la Communauté Européenne (BCR = Community Bureau of Reference ; Davidson et al., 1994 ; Quevauviller, 1994 ; Ure et al., 1996 ; Rauret et al., 1999 ; Rauret et al., 2000). Selon les différents protocoles, le nombre d'étapes, l'ordre des extractions ainsi que le temps de contact et le ratio sol/solvant peuvent varier alors que ces différents paramètres influent sur le résultat des extractions (Etcher et al., 1983 ; Das et al., 1995 ; Cornu et Clozel, 2000). La comparaison avec la littérature scientifique des résultats obtenus est alors difficile.

Dans le cas de l'étude de la répartition des métaux dans les différentes formes chimiques de la phase solide des résidus miniers, le schéma préconisé par Tessier et al. (1979) et modifié par Legret (1993) a été adopté.

Les extractions séquentielles ont été faites sur la fraction < 2mm des résidus miniers. Les solvants utilisés pour les extractions sélectives sont tous de qualité « pur pour analyse ». Les attaques sont effectuées dans des tubes à centrifuger en polyéthylène précédemment rincés à l'acide nitrique 10 %. Un blanc est fait lors de chaque extraction pour tester une éventuelle contamination lors des manipulations.

Entre deux étapes, les solutions d'attaque sont centrifugées à 8 000 tours/min pendant 30 min. L'attaque suivante est effectuée sur le culot de centrifugation où se trouvent les éléments non extraits. Les ETM ont été dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique mode flamme (SAAf) et par Spectrométrie d'Absorption Atomique mode Four (SAA - Four).

Pour ce protocole expérimental, nous avons commencé par l'extraction de la fraction métallique soluble (F_1) à l'aide de l'eau bidistillée (2,5 ml/g, 16 h d'agitation à 25°C). Le culot résultant de cette étape a été séché dans l'étuve à 45°C pendant 48h.

1g de celui-ci est ensuite récupéré pour extraire séquentiellement les fractions suivantes :

-Etape 2 : Fractions échangeables (F_2) : CaCl_2 1M, 16ml/g, 2h d'agitation.

-Etape 3 : Fractions oxydables (F_3 = fraction organique et sulfures) : H_2O_2 8,8 M + HNO_3 0,02 M (5+3), 16ml/g, 5h d'agitation + 1h à 98°C, après extraction par 10ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3,5M, 1h d'agitation.

-Etape 4: Fraction acido-soluble (F_4 = carbonates) : CH_3COOH 1M + CH_3COONa 0,6M, 35ml/g, 5h d'agitation.

-Etape 5: Fraction réductible (F_5 = oxydes et hydroxydes de Fe et de Mn) : $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ 0,1 M + CH_3COOH 4 M, 35ml/g, 4h d'agitation + 1h à 98°C, après extraction par 10ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3,5M, 1h d'agitation.

Tableau II : Caractéristiques minéralogiques, texturales et physico-chimiques des "résidus" de la mine de Drâa Lasfar.

Phases minéralogiques^f		
Blende, pyrite, pyrrhotite, jarosite, clinochlore, quartz, soufre et sulfates de fer		
Texture^d		
Fraction grossière (>2mm)	Graviers et cailloux %	21,2 ± 2,12
Fraction fine (<2mm)	Argile %	1,2 ± 0,31
	Limons fin %	4,5 ± 1,24
	Limons grossiers %	17,4 ± 1,22
	Sables fins %	47,4 ± 3,67
	Sables grossiers %	26,2 ± 2,14
Paramètres physico-chimiques^g		
pH		2,9 ± 0,21
CE (ms/cm)		7,2 ± 0,24
SST (meq/100g)		36,4 ± 2,11
Cl ⁻ %		0,7 ± 0,06
SO ₄ ²⁻		3,7 ± 0,25
CO %		3,6 ± 0,75
MO %		6,2 ± 1,17
CT %		0,48 ± 0,07
CEC (meq/100g)		7,8 ± 1,16

Blende (ZnS), pyrite (FeS₂), pyrrhotite (Fe_{1-x}S), jarosite [(K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆], clinochlore [(Mg,Fe)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈], quartz (SiO₂).

CE : conductivité électrique, SST : sels solubles totaux ; Cl⁻ : les Chlorures ; SO₄²⁻ : les sulfates ; CO : carbone organique ; MO : matière organique ; CT : calcaire total ; CEC : capacité d'échange cationique.

Tableau III : Composition (en mg/Kg) en ETM des résidus du site minier de la mine de Drâa Lasfar (RDL) comparée à d'autres sites miniers de la région de Marrakech.

ETM	X	RDL (notre étude)	RK ^h (El Ghermali, 2005)	RG ⁱ (El Ghermali, 2005)
Al	-----	17702 ± 3312,1	-----	-----
Cd	0,1	143 ± 11,8	150 ± 105	64,5 ± 55,8
Cu	20	929 ± 88,5	5040 ± 2500	1066 ± 542
Pb	10	3381 ± 507,1	354 ± 119	16400 ± 10300
Se	-----	91 ± 12,9	-----	-----
Zn	50	2848 ± 460,3	544 ± 289	15500 ± 10120

X : concentrations moyennes naturelles des éléments traces métalliques dans les roches (Pinta, 1962).

^f Analyses effectuées aux laboratoires du centre de recherche REMINEX de la mine de Hajar à Guémassa (Marrakech).

^g Analyses effectuées au laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement (LHEA) à Marrakech.

^h Résidus miniers du site minier Kettara.

ⁱ Résidus miniers du site minier Goundafa.

-Etape 6 : Fractions résiduelles (F_6) : calcination à 550°C 2h, 20ml (HCl+HF) concentré (1+1), évaporation à sec, reprise par 10ml de HNO₃ 0,2%.

Une autre approche consiste à réaliser d'emblé une attaque totale par l'acide fluorhydrique (HF) à chaud puis à effectuer une reprise par de l'eau régale (HCl+HNO₃).

2. Résultats : caractérisation des résidus miniers

2.1 Minéralogie et texture

Ces analyses ont été réalisées aux laboratoires situés à Marrakech du centre de recherche REMINEX de la mine de Hajar à Guemassa.

Les résultats des analyses minéralogiques des résidus de la mine prospectée sont résumés dans le Tableau II. Ces résultats montrent que ces déchets solides contiennent des minéraux sulfurés primaires : blende, pyrite et pyrrhotite, et des minéraux secondaires : jarosite, sulfates de fer, gypse et clinocllore. Ces derniers sont des produits d'oxydation des sulfures métalliques.

L'analyse granulométrique de ces résidus miniers montre que la fraction fine (<2mm) constitue plus de 78% de la masse totale. Cette fraction fine est constituée essentiellement de sables fins (47,4%), de sables grossiers (26,2%) et de limons grossiers (17,4%).

2.2 Paramètres physicochimiques

Le Tableau II regroupe les résultats des analyses physico-chimiques (réalisées au laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement (LHEA) de la faculté des Sciences Semlalia à Marrakech) des résidus miniers étudiés.

A partir des résultats obtenus, nous constatons que ces résidus miniers ont un pH très acide (pH = 2,9), en plus d'une conductivité électrique élevée (7,2 ms/cm). Ceci est dû au fait que la charge de ces sous produits en sels solubles totaux est importante. Parmi ces sels, les sulfates représentent 3,7 %. La part de la matière organique dans ces déchets est de 6,2 % alors que la teneur en calcaire total est très faible, de l'ordre de 0,5 %. La capacité d'échange cationique de ces sous produits est de 7,8 meq/100 g.

2.3 Paramètres de la charge métallique

La composition globale des résidus en éléments traces métalliques est présentée dans le Tableau III. Elle a été obtenue après dosage des solutions de minéralisation de ces résidus par spectroscopie d'absorption atomique. Les concentrations moyennes de certains éléments

traces métalliques (Al, Cd, Cu, Pb, Se, et Zn) montrent des teneurs élevées en comparaison avec les concentrations naturelles retrouvées dans les roches (colonne X du Tableau III).

2.4 Spéciation chimique des éléments métalliques

Les extractions séquentielles permettent d'estimer la distribution des micropolluants métalliques dans les différentes phases constitutives des résidus et de fournir une échelle de leur disponibilité.

La figure 5 montre les pourcentages de chacun des éléments étudiés dans les fractions soluble (F_1), échangeable (F_2), oxydable (F_3 : liée à la matière organique et aux sulfures), acido-soluble (F_4 : liée aux carbonates), réductible (F_5 : liée aux oxyhydroxydes de Fe et de Mn) et résiduelle (F_6 : lithogénique). Les fractions F_1 à F_5 correspondent aux éléments relargués par les attaques ménagées.

Pour vérifier la validité de ces résultats, nous avons calculé, pour chaque élément, le rapport R [$R = (\text{somme des teneurs des attaques ménagées} / \text{teneur totale}) * 100$]. Si cette sommation correspond à la valeur de l'attaque totale, les résultats sont considérés comme corrects avec une incertitude maximale admise de 10 à 15% (Meguellati, 1982). Dans le cas de nos résultats, cette incertitude est inférieure à 10 % pour tous les rapports calculés, ce qui montre que les attaques, qu'elles soient totales ou séquentielles ont été soigneusement menées. Les écarts observés peuvent résulter d'une part, de la succession des manipulations sur un même échantillon qui s'accompagne de pertes ou de gain (contamination) et d'autre part, des incertitudes des dosages liées aux différentes matrices et aux dilutions.

L'aluminium

Les fractions extraites d'une part par l'eau et d'autre part par CaCl_2 dépassent 20% du métal total. Ces deux fractions constituent les fractions de l'aluminium mobile à court terme (F_1 et F_2) (Sahuquillo et al., 2003). Les fractions oxydable (F_3), acido-soluble (F_4) et réductible ne dépassent pas 13 % de la teneur totale en aluminium, avec respectivement de très faibles teneurs en aluminium dans les fractions oxydable et acido-soluble de l'ordre de 1,5 et 1,4 % du métal total. Ceci implique que l'aluminium est très faiblement lié aux matières organiques et aux carbonates du sol, il est également peu lié aux oxydes et hydroxydes de Fe et Mn. Ces trois fractions constituent les fractions de l'aluminium mobile à long terme (Sahuquillo et al., 2003). La fraction résiduelle (F_6) représente plus de 61 % d'aluminium total rendant ainsi impossible ou improbable sa mobilisation.

Spéciation des ETM dans les résidus miniers de la mine de Drâa Lasfar

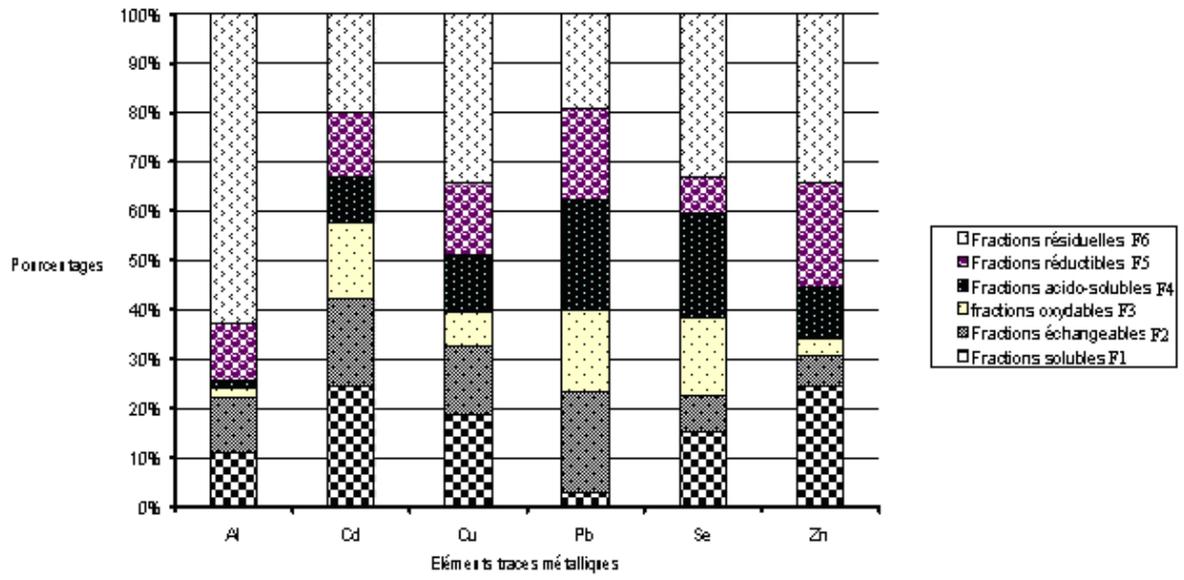


Figure 5 : Spéciation des ETM dans les résidus solides de la mine de Drâa Lasfar

Le cadmium

Le cadmium dans l'ensemble des résidus miniers, semble être **très disponible** puisque plus de 42 % du métal total apparaît lié à la fraction mobile à court terme (F_1 et F_2). La fraction mobile (F_3 , F_4 et F_5) à long terme héberge plus de 35 % du métal total. Cependant, la fraction non mobilisable (F_6) piège enfin plus de 18 %.

Le cuivre

Les résultats de l'étude de la spéciation du cuivre montrent que ce métal se trouve essentiellement lié aux fractions soluble (F_1) et échangeable (F_2) avec un pourcentage qui dépasse 32% de la teneur totale du cuivre dans ces résidus. Le cuivre est aussi présent en grande quantité (31%) dans la fraction résiduelle (F_6). Les fractions oxydable (F_3), acido-soluble (F_4) et réductible (F_5) sont représentées par de faibles pourcentages dans ces résidus, elles piègent respectivement 7, 11 et 13%.

Le plomb

La répartition du plomb se caractérise par une forte domination du métal lié aux fractions mobile à long terme, fractions oxydable, acido-soluble et réductible (F_3 , F_4 et F_5), qui représentent plus de 61% de la teneur total en plomb dans les résidus miniers. La fraction mobile à court terme, regroupant les fractions soluble (F_1) et échangeable (F_2), représentent environ 23%. La fraction résiduelle (F_6) piège environ 18% du métal total.

Le sélénium

Les résultats des extractions séquentielles montrent que le sélénium est surtout localisé dans la phase résiduelle (F_6) ; elle représente environ 34% de la teneur totale en métal. La distribution de ce minéral dans les autres phases montre une dominance du sélénium dans les fractions mobiles à long terme (F_3 , F_4 et F_5) qui piègent environ 43% du métalloïde total, la fraction mobile à court terme (F_1 et F_2) vient en troisième position avec environ 22%.

Le zinc

La spéciation du zinc dans les résidus miniers de Drâa Lasfar montre une équi-répartition du métal dans les trois fractions. C'est ainsi qu'il est représenté respectivement par 31 %, 34 % et 35% de la teneur totale en zinc dans la fraction mobile à court terme, à long terme et lithogénique (F_6).

2. Discussion

Les industries minières d'exploitation de métaux de base sont connues parmi les plus grands producteurs des déchets solides polluants (Ennaciri, 2000). A titre d'exemple, le complexe industriel poly-métallique de Hajar, dans la région de Marrakech, produit chaque année 600 000 tonnes de déchets solides (El Amri, 1997). En groupant à la fois les rejets liquides de la laverie et les haldes (stériles minéralisés), qui sont les principales sources d'apport des éléments minéraux, ces déchets s'enrichissent en éléments traces (Vigneault et al., 2001 ; Holmstrom et al., 2000, 2001; Ljungberg et Ohlander, 2001).

Selon la nature des éléments traces, les résidus de Drâa Lasfar ont des teneurs minérales décroissantes de Al, Pb, Zn, Cu, Cd à Se (Tableau III). L'aluminium étant ébiquitaire, ce constat est lié à la quantité des ces minéraux dans les gisements exploités dans cette mine. De plus, ces gisements sont des amas sulfurés, formés principalement de sulfures de fer (la pyrrhotite : $Fe_{1-x}S$ et la pyrite : FeS_2) auxquels s'associent d'autres sulfures métalliques : la blende, la galène, la chalcopryrite, l'arsénopyrite ($FeAsS$) et la magnétite (Hibti, 2001).

L'abondance du soufre dans ces résidus est issue du rejet des sulfures de fer dans ces déchets (El Garmali, 2005; Hudson et al., 2001), car ils sont économiquement non exploitables. D'après Hibti (2001), ces sulfures de fer et les autres sulfures métalliques comportent dans leur composition chimique des éléments traces comme As, Co, Cd, Ni... .

Comme dans le cas d'autres résidus (Holmstrom et Ohlander, 2001 ; Holmstrom et al., 2001 ; Ljungberg et Ohlander, 2001; Vigneault et al., 2001), le pH acide des déchets de Drâa Lasfar ne peut résulter que de l'oxydation de leurs sulfures métalliques, principalement, les sulfures de fer qui se dissocient facilement au contact de l'eau et de l'air atmosphérique. Les produits de cette oxydation sont :

- l'acide sulfurique (El Amri, 1997, Jenning et al., 2000) qui, en absence de composantes neutralisantes suffisantes, entraîne la chute du pH dans ces déchets (ici pH inférieur à 3).
- les minéraux secondaires : jarosite, gunningite, sulfates de fer, géothite, gypse et clinocllore (Brake et al., 2001 ; Denimal et al., 2002, Heikkinen et al., 2002) .

A l'exception du cadmium et du plomb, les teneurs importantes de ces éléments traces dans la phase résiduelle des résidus miniers laissent penser que ces éléments rentrent dans la constitution naturelle du gisement (Hibti, 2001). Cependant, il nous a été impossible de le confirmer, n'ayant pas accès aux échantillons de la roche.

Les travaux de Otero et al. (2000), pour la détermination de la fraction mobile des micropolluants minéraux du même type de déchets, ont montré que plus de 50% de la teneur en métal total de Zn, Al, Cu, Ni, Cr et As se présentent sous forme silicatée. Comme dans

d'autres sites miniers, il a été rapporté par plusieurs auteurs (Yu et al., 2000 ; 2001 ; Yerba-Biurrun et Moreno-Cid Baringer, 2002) que le Zn et le Pb, après la fraction résiduelle (F₆), sont associés à la fraction réductible (F₅) et acido-soluble (F₄). Toutefois, le Cu montre une grande affinité envers les matières organiques. Les fractions solubles (F₁) et échangeables (F₂) des ETM conditionnent en grande partie leur disponibilité et leur mobilité (Ge et al., 2000 ; Martinez et Morro, 2000 ; El Garmali et al., 2001a). En revanche, les autres fractions sont plus au moins immobiles et constituent un réservoir des ETM partiellement disponible et susceptible de jouer un rôle tampon des fractions mobiles. En effet, la quantité importante de la fraction échangeable (F₂) d'Al, Cd, Cu et Pb dans les résidus miniers étudiés pourrait contribuer à une augmentation de leur disponibilité, augmentation qui sera accentuée par la présence d'une fraction soluble (F₁) élevée.

Dans les résidus miniers étudiés, il apparaît que les éléments traces seront disponibles dans les déchets. Cette disponibilité est liée aux caractéristiques physico-chimiques de ces sous produits. En effet, dans ces résidus, la disponibilité des micropolluants métalliques, qui correspondait à un transfert des métaux des phases les plus stables vers les phases soluble et échangeable (Dang et al., 2002), est vraisemblablement liée à leur pH acide (2,9). Ce paramètre est le facteur dont l'action, sur la solubilité des ETM, est la plus déterminante (El Gharmali, 2005). L'acidification favorise la solubilisation des métaux par échange protonique, mise en solution des sels solubles ou encore destruction des phases de rétention. Des corrélations positives ont été dégagées entre l'augmentation du pH et la rétention des métaux par les résidus miniers (Nuttall et Younger, 2000). Ces auteurs ont démontré que le maintien du pH à des valeurs supérieures à 6 par ajout de calcaires s'avère nécessaire.

Effectivement, la fraction carbonatée constitue l'une des phases solides qui contrôle le processus de rétention métallique par adsorption (Madrid et Diaz-Barientos, 1992) et diminue par conséquent la solubilité des métaux et donc leur diffusion dans l'eau. Ainsi, la chaux est utilisée pour neutraliser et traiter les résidus miniers afin de minimiser la solubilité des micropolluants minéraux (Banks et al., 1997 ; Iribar et al., 2000).

Vu la composition chimique complexe des résidus miniers étudiés, la rétention des ETM peut être irréversible. En général, les métaux adsorbés sur un solide sont désorbés quand le pH diminue (Wömmel et Calmano, 1992). Les études menées par Guadalix et Pardo (1995) sur la réversibilité de l'adsorption du Zn ont montré que plus de 90% du Zn est fortement lié. Ceci indique la présence de sites de sorption spécifique. Dans le cas des résidus miniers étudiés, ce phénomène permet probablement d'expliquer la persistance des ETM dans les phases réductible, acido-soluble et carbonatée malgré leur pH acide.

En revanche, les micropolluants métalliques des résidus étudiés ne seront pas totalement retenus. Il a été montré que le relargage le plus facile à obtenir de ces éléments est celui provenant de la désorption métallique et de la destruction de la matière organique (Ciavatta et al., 1993, He et Singh, 1994). De ce fait, la mobilité et la disponibilité potentielle des métaux peuvent être estimées par addition des formes échangeables et organiques des métaux.

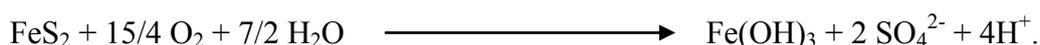
De nombreuses études (Shreck, 1998 ; Winterbourn et al., 2000 ; Brake et al., 2001 ; Lee et al., 2001 ; Hekkinen et al., 2002 ; Sponza et Karaoglu, 2002) montrent qu'au niveau des industries d'exploitation des métaux de base, les mesures de contrôle des rejets liquides et solides doivent être rigoureuses et sont même obligatoires dans certains pays (France, Canada, USA...). Dans le cas contraire, les différents compartiments de l'environnement (eaux, sédiments, faune, flore...) peuvent présenter des situations de contamination par les ETM (Schreck, 1998 ; Winterbourn et al., 2000, Brake et al., 2001 ; Lee et al., 2001 ; Marqués et al., 2001, Svete et al., 2001. De Nicola et Stapleton, 2002 ; Denimal et al., 2002 ; Heikkinen et al., 2002 ; Millu et al., 2002 ; Sponza et Karaoglu, 2002) ce qui représente une menace pour la santé de l'Homme (Leroyer et al., 2001). De ce fait, le drainage minier, qui d'une façon ou d'une autre atteint les écosystèmes environnants, doit faire l'objet d'une gestion répondant à certains critères techniques et législatifs pour rester conforme aux qualités assignées au milieu naturel. En revanche, dans le code minier marocain, il n'y a pas de dispositions obligeant tout titulaire d'actes miniers de prendre des mesures nécessaires pour parer aux conséquences pouvant découler de son activité. L'enquête préalable et l'étude d'impacts ne sont pas exigées.

Vu leurs constituants, les décharges des résidus du site minier prospecté peuvent produire le DAM. Ces effluents, générés pendant les périodes humides, pourraient constituer une source potentielle de pollution métallique des ressources en eaux superficielles environnantes. La connaissance de leur impact est un préalable non seulement pour la maîtrise des résidus stockés dans ce site minier, mais aussi pour montrer aux industries nationales, que la gestion de leurs déchets doit être incluse dans leurs projets d'exploitation.

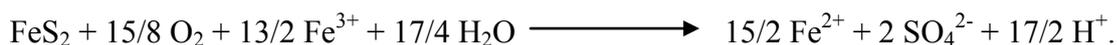
Dans ce sens, il sera important et indispensable d'évaluer, la qualité du drainage minier produit par ces déchets, comme il sera important d'étudier leur impact sur les écosystèmes environnants et par voie de conséquences sur l'état sanitaire de la population vivant dans cette région concernée.

II. Drainage acide minier (DAM)

Le mécanisme de production d'acide (acidogénèse) a été largement étudié (Gray, 1998, Caboi et al., 1999 ; Stromberg et Banwart, 1999 ; Nordstrom et al., 2000 ; Williams et Smith, 2000). En plus de la production des sulfates et des métaux à de fortes concentrations, ce mécanisme provoque la précipitation de fer ferrique avec formation d'hydroxydes. L'illustration de ce processus peut être faite par les réactions d'oxydation d'un minéral sulfuré commun, la pyrite (FeS_2). Le schéma général du mécanisme est résumé par la réaction suivante :



L'ensemble des réactions intervenant dans ce mécanisme a été rapporté par plusieurs travaux (El Amri, 1997 ; Nordstrom et Al., 2000 ; Williams et Smith, 2000). La réaction qui montre l'intervention du fer ferrique stable dans l'oxydation de la fraction restante de la pyrite (FeS_2) est la suivante :



Dans ces équations la pyrite est le minéral oxydé, l'oxygène est l'oxydant. Cependant, d'autres oxydants et d'autres minéraux sulfurés se distinguent également par leur processus réactionnels qui sont encore mal connus. Les sulfatobactéries ou les thiobactéries, comme le *Thiobacillus ferroxidans*, peuvent modifier la vitesse des réactions d'oxydation des minéraux sulfurés par les oxydations du fer ferreux (Fe^{2+}) et du soufre (Boon et Heijnen, 1993 ; Ahonen et Tuovinen, 1995 ; El Amri, 1997). En revanche, plusieurs autres espèces réductrices du fer et du soufre sont susceptibles d'atténuer l'effet de production d'acide.

Compte tenu de la diversité des constituants de résidus miniers, des évolutions physico-chimiques et biologiques qu'ils subissent et des conditions climatiques, les lixiviats peuvent présenter une charge polluante complexe et variable dans le temps et dans l'espace (Nordstrom et al., 2000 ; Williams et Smith, 2000), et constituent de ce fait une source de nuisance.

1. Essai de prévision du DAM

Plusieurs techniques de contrôle du processus de DAM ont été développées. Certaines, qui permettent la prévision de la production de ces effluents, sont basées généralement sur des procédures de dosages des composés acidogènes (sulfures) et acidivores du substrat (roches, résidus...) (Lawrence et Wang, 1997; Miller et al., 1997 ; Price et Kwong, 1997 ; Skousen et al., 1997). Parmi ces dernières, un test d'approche par dosage acido-basique appelé Acide-

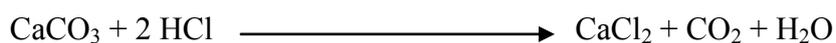
Base Accounting (ABA) a été développée à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy (France) (Belbadaoui, 1994).

La méthode ABA a été appliquée pour l'analyse de nos échantillons.

Cette méthode permet de déterminer le potentiel net de neutralisation (PNN) qui est déduit par différence entre le potentiel de neutralisation (PN) et le potentiel acide (PA). Ces derniers sont déterminés respectivement par l'analyse des minéraux neutralisants et du soufre sous ses diverses formes. L'unité de ces paramètres est exprimée en tonnes de CaCO₃ par 1000 tonnes (1KT) de substrat sec (TCaCO₃/KT du substrat). Les valeurs négatives de PNN reflètent la possibilité d'avoir un drainage acide, de même si le coefficient PN/PA est inférieur à 1 (Belbadaoui, 1994).

1.1 Mesure du potentiel de neutralisation (PN)

A une prise d'essai de 0,1 – 0,5 g environ de l'échantillon finement broyé, on ajoute 25 ml d'HCl 0,1 N et on agite pendant un temps suffisant pour la neutralisation complète des phases carbonatées. Après plusieurs tests, nous avons adopté pour l'ensemble des échantillons 6 heures d'agitation à température ambiante du laboratoire (20-25°C). L'ensemble est dosé ensuite par la NaOH 0,1 N en utilisant comme indicateur coloré le rouge de phénol. Ce dosage permet de déterminer en retour le volume d'HCl en excès. La différence entre le volume initial d'HCl ajouté et le volume resté en excès dans l'échantillon permet de déterminer le volume d'HCl ayant neutralisé les carbonates. A partir de ce volume et d'après la réaction ci-dessous, on calcule la quantité des carbonates présente dans l'échantillon.



L'utilisation de HCl 0,1 N permet d'avoir une attaque sur les carbonates mais sans attaquer le couple soufre/sulfure.

1.2 Mesure du potentiel acide (PA)

Le potentiel acide de l'échantillon correspond à la consommation du soufre sous forme sulfure disponible en régénérant l'acide sulfurique. La quantité d'acide libérée peut s'écrire (Belbadaoui, 1994) :

Tableau IV : Paramètres de prévision de la production du DAM par les résidus miniers de la friche minière prospectée (moyenne \pm écart type, n=3) (PN, PA et PNN exprimés en TCaCO₃/KT de résidus).

Paramètres	Présente étude (DL)	Autres sites miniers ^j	
		DG ^k	DB ^l
% S sulfates	2,7 \pm 0,4	0,3 \pm 0,1	1,5 \pm 0,4
% S total	12,5 \pm 3,2	21,4 \pm 4,4	28,5 \pm 7,3
PN (T CaCO ₃ / KT)	196,4 \pm 32,1	531 \pm 55,0	422 \pm 25,0
PA (T CaCO ₃ / KT)	306,3 \pm 72,5	218,8 \pm 44,7	290,6 \pm 74,3
PNN	- 109,9	312,3	131,4
PN/PA	0,64	2,43	1,45

^j Travaux effectués par El Ghermali, 2005.

^k Résidus de la friche Goundafa.

^l Résidus de la friche Sidi Bou-Othmane.

$$Q(\text{H}_2\text{SO}_4)\% = \% \text{ S (Sulfure)} \times [\text{PM}(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{PM}^m(\text{S})]$$

$$\% \text{ S (Sulfure)} = \% \text{ S(total)} - \% \text{ S (Sulfate)} ; \% \text{ S (Sulfate)} = \% (\text{Sulfate})/3.$$

Cette acidité, ou au moins une partie, est réduite par l'auto potentiel de neutralisation de l'échantillon, selon la réaction chimique :



C'est une réaction mole à mole. Grâce à la transformation de la quantité d'acide en équivalent carbonate, la formule sera : $\text{PA} = \% \text{ S (sulfure)} \times [\text{PM}(\text{CaCO}_3)/\text{PM}(\text{S})]$.

Comme PA est exprimé en tonnes de CaCO_3 par 1000 tonnes de l'échantillon, la formule sera : $\text{PA} = \% \text{ S (sulfure)} \times 31,25 \text{ T CaCO}_3 / \text{KT de substrat}$.

2. Résultats et discussion

Les résultats des analyses faites sur la prévision de production du drainage acide minier par les résidus étudiés sont représentés dans le Tableau IV.

Ici, les résultats obtenus montrent que le potentiel de neutralisation (PN) des résidus (196,4 T CaCO_3/KT) est inférieur au potentiel acide (PA) qui est de l'ordre de 306,3 T CaCO_3/KT . Ce résultat permet de conclure que la capacité acidivore de ces déchets miniers, basée principalement sur leur teneur en carbonates (composantes chimiques de neutralisation), est faible vis-à-vis de leur capacité d'acidogénèse. Le potentiel net de neutralisation (PNN) de ces résidus miniers est donc négatif et leur coefficient PN/PA est inférieur à 1. **Ce sont donc des sources potentielles du drainage acide minier.**

Le PNN d'autres résidus miniers de la région de Marrakech qui ont fait l'objet d'une étude menée par El Gharmali (2005) s'est avéré positif (Tableau IV), c'est-à-dire qu'ils peuvent produire un drainage mais non acide, surtout dans le cas des résidus de Goundafa (DG) dont le coefficient PN/PA est 2,43. Dans le cas des résidus de Sidi Bou-Othmane (DB) dans le coefficient PN/PA est de 1,45, il faut les tester par l'essai de lixiviation pour confirmer si leur drainage est acide ou neutre.

En fait, des résidus miniers de la mine de Drâa Lasfar (DL) forment un milieu poreux qui, en plus de l'oxygène atmosphérique, permet aux eaux de pluies et aux précipitations occultes (pluies très fines) de s'infiltrer facilement dans la décharge et de se mettre au contact des minéraux sulfurés. C'est ainsi que se rencontrent les trois facteurs indispensables à l'acidogénèse : les métaux sulfurés, l'eau et l'oxygène (Gray, 1998; Caboi et al., 1999; Nordstrom et al., 2000).

^m PM : poids moléculaire de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou du soufre (S).



Figure 6 : Photo des eaux rejetées par la mine et déversées dans l'Oued Tensift.

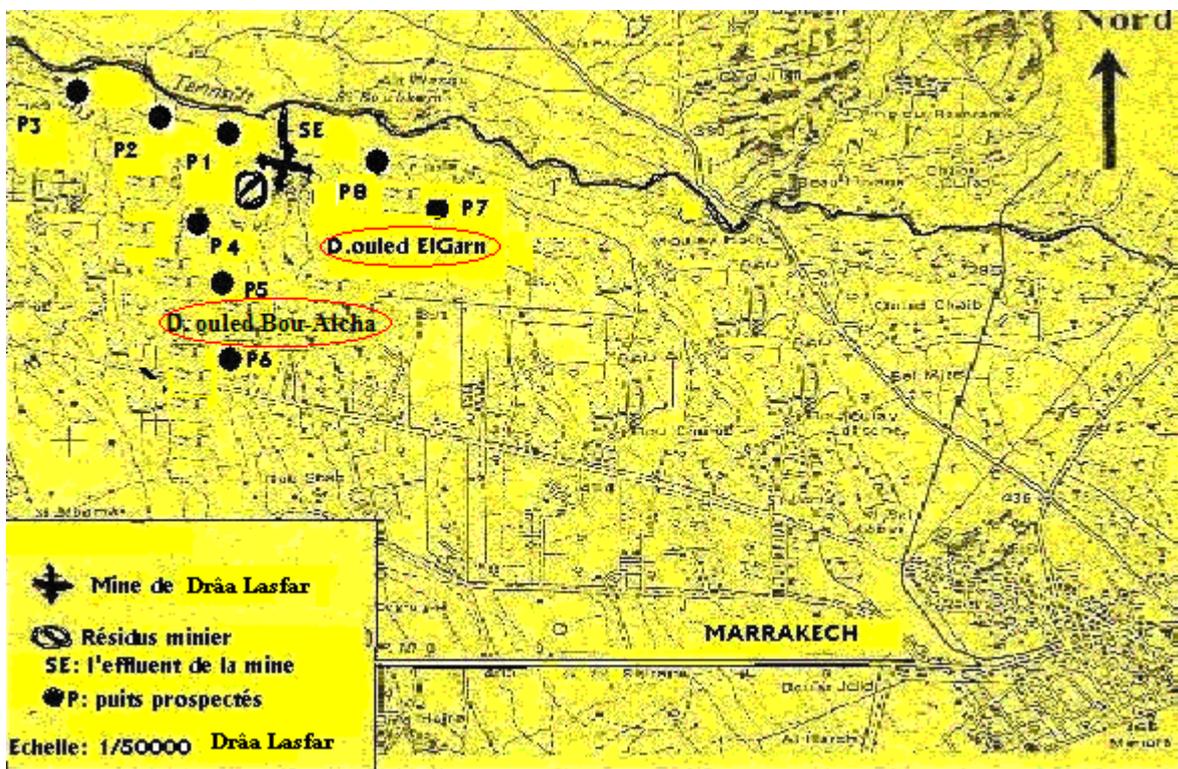


Figure 7 : Situation géographique des puits étudiés dans la région Mrabatine.

Le test ABA a démontré effectivement que les résidus en question ont un potentiel acidogène capable d'engendrer un drainage acide. Dans ce test, le potentiel de neutralisation est déterminé uniquement sur la base de la quantité des carbonates, alors qu'il peut y avoir d'autres phases de neutralisation telle que les minéraux de plagioclase $((\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_3\text{O}_8)$, d'olivine $((\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4)$ et de pyroxène $(\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6)$. C'est ainsi que l'explication de ce phénomène de neutralisation est complexe, et plusieurs hypothèses sont donc à envisager. En général, les processus de production d'acide, et par conséquent la qualité du drainage, sont fonction du temps et d'un grand nombre de facteurs dont la minéralogie, la structure rocheuse et le climat. C'est pourquoi il faut considérer ces essais comme une méthode de prévision qualitative de l'acidogénèse (Robertson et Kirten, 1989).

III. Etude des eaux de la région Drâa Lasfar

1. Matériel et méthode

1.1 Prélèvements des eaux

Afin d'évaluer la qualité des effluents (figure 6) du site minier prospecté ainsi que leur risque potentiel sur les écosystèmes environnants, nous avons analysé les eaux rejetées par la mine (EM), les eaux de l'Oued Tensift avant (EO) et après leur mélange (EOM) ainsi que les eaux de huit puits (EP) des deux villages avoisinants (figure 7).

Les échantillons d'eaux ont été prélevés une fois chaque mois pendant douze mois entre novembre 2004 et novembre 2005 (Annexe I). Les échantillons ont été prélevés dans des flacons en polyéthylène de 500 ml préalablement lavés par l'acide nitrique à 1% puis rincés par l'eau bidistillée.

1.2 Traitement des échantillons

Des mesures de pH et de conductivité ont été réalisées immédiatement sur le terrain au moment de l'échantillonnage (Tableau V).

Chaque échantillon des eaux prélevées est divisé en deux. Un volume destiné à la détermination de la concentration en métal total est acidifié par de l'acide nitrique à 1% et conservé dans des tubes en polyéthylène de 10 ml (préalablement lavés à l'acide) et maintenu dans le réfrigérateur. L'autre volume est directement filtré sous vide à travers des filtres en nitrocellulose de $0,45 \mu\text{m}$ de porosité selon la méthode de la norme AFNOR NF T 90-105 (Afnor, 1993) pour effectuer les analyses physico-chimiques (Tableau V).

Tableau V: Méthodes physico-chimiques d'analyses des eaux rejetées par la mine et de puits.

Paramètres	Méthode d'analyse	Appareillage utilisé ⁿ
pH	AFNOR NFT 90-008	pH-mètre type ORION
Conductivité électrique (CE)	AFNOR NFT 90-031	Conductivimètre type LF 318/set WTW
SO ₄ ²⁻	AFNOR NFT 90-040	Spectrophotomètre UV type UNICAM 8625
NH ₄ ⁺	AFNOR NFT 90-015	Spectrophotomètre UV type UNICAM 8625
Cl ⁻	AFNOR NFT 90-014	-----
NO ₂ ⁻ / NO ₃ ⁻	AFNOR NFT 90-023	Spectrophotomètre UV type UNICAM 8625
PO ₄ ³⁻	AFNOR NFT 90-022	Spectrophotomètre UV type UNICAM 8625
Na ⁺ , K ⁺ et Ca ²⁺	Spectrophotométrie à flamme	Spectrophotomètre à flamme type JENWAY-PFP7
Eléments traces métalliques (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn)	Absorption atomique en flamme et en four à graphite	Spectrophotomètre d'absorption atomique (mode flamme ou four)

Tableau VI : Caractéristiques physicochimiques des eaux EM, EO et EOM

Caractéristiques	EM	EO	EOM
pH	6,8 ± 0,3	7,0 ± 0,5	7,0 ± 0,6
O ₂ mg/l	0,2 ± 0,1	6,8 ± 0,3	7,6 ± 0,4
T °C	28,1 ± 0,4	27,5 ± 1,3	27,7 ± 0,5
CE mS/cm	4,0 ± 1,0	4,7 ± 0,8	4,4 ± 0,6
MES mg/l	78,3 ± 1,6	56,7 ± 2,6	57,8 ± 4,5
SO ₄ ²⁻ mg/l	192,2 ± 6,4	100,7 ± 5,7	123,7 ± 8,4
Cl ⁻ mg/l	2356 ± 24,5	80,7 ± 12,8	1819 ± 13,1
NH ₄ ⁺ mg/l	4,1 ± 1,2	5,9 ± 1,7	4,5 ± 1,2
NO ₃ ⁻ mg/l	1,7 ± 0,4	9,1 ± 1,1	9,6 ± 1,5
PO ₄ ³⁻ mg/l	6,6 ± 1,8	44,8 ± 3,5	37,6 ± 4,8
Ca ⁺ mg/l	1358,7 ± 25,0	219,0 ± 27,5	468,9 ± 17,9
Mg ²⁺ mg/l	385,0 ± 26,7	136,0 ± 13,7	224,0 ± 16,5
Na ⁺ mg/l	383,4 ± 21,8	225,3 ± 25,7	274,4 ± 19,1
K ⁺ mg/l	110,8 ± 10,8	77,4 ± 21,4	104,5 ± 12,0
Eléments traces			
Al µg/l	358,7 ± 181,5	185,1 ± 36,9	248,8 ± 42,1
Cd µg/l	6,2 ± 0,9	3,2 ± 0,7	4,3 ± 1,1
Cu µg/l	90,4 ± 5,4	46,7 ± 6,7	67,1 ± 5,9
Pb µg/l	454,9 ± 86,3	132,1 ± 17,8	315,5 ± 45,5
Se µg/l	18,6 ± 3,8	9,3 ± 3,1	13,6 ± 4,1
Zn µg/l	887,8 ± 35,8	530,7 ± 32,7	796,8 ± 27,8

ⁿ Analyses effectuées au laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement (LHEA) à la faculté des Sciences Semlalia de l'Université Cady Ayyad de Marrakech sauf spectroscopie d'absorption atomique au laboratoire de toxicologie, faculté de Pharmacie, Université de Nantes.

2. Résultats

2.1 Caractérisation des eaux

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux EM, EO, EOM et EP sont résumées respectivement sur les tableaux VI et VII. Les valeurs enregistrées sont des moyennes des 12 échantillons prélevés durant 12 mois. Le Tableau VIII compare les résultats de cette étude avec ceux rapportés par Mazlani (1995) des analyses effectuées sur les eaux de l'Oued Tensift (EOM).

Ces résultats montrent que les eaux des puits ont des pH neutres ou légèrement alcalins qui répondent aux normes en vigueur fixées par l'OMS (1993) pour les eaux potables et d'irrigation (pH = 6,5 à 8,5). Les valeurs de la conductivité électrique dépassent légèrement les valeurs fixées par l'OMS (1993) pour les eaux potables (1,25 ms/cm). La même constatation a été faite pour les chlorures dont les teneurs dépassent celles fixées par l'OMS (1993) pour l'eau potable (200 mg/l).

Les résultats obtenus montrent également que le pH des eaux EM est légèrement acide (6,8) mais reste conforme aux normes (OMS, 1993) pour une utilisation continue en irrigation des terres agricoles (pH = 6,5 à 8,5).

2.2 Paramètres de la pollution organique

Les ions orthophosphates, nitrites, nitrates et ammonium (PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- et NH_4^+) sont les paramètres indicateurs de la pollution organique.

Les résultats des analyses faites sur les eaux de puits montrent que les valeurs obtenues de ces paramètres sont très faibles et sont toutes inférieures aux valeurs maximales fixées par l'OMS (1993) pour une eau potable (tableau VII) avec cependant quelques valeurs limites pour l'ammonium (NH_4^+ - puits 1, 6 et 7).

Les résultats montrent aussi que les valeurs enregistrées pour les trois paramètres (PO_4^{3-} , NO_2^- et NH_4^+) dans les EM sont inférieures à celles notées au niveau des EO et EOM (tableau VI).

De plus, les eaux EOM, destinées pour une utilisation continue en irrigation, présentent des teneurs élevées en PO_4^{3-} (37,6 mg/l), en NO_2^- (9,6 mg/l) et en NH_4^+ (4,5 mg/l) qui dépassent largement les normes en vigueur assignées par la FAO (1992) (25,0 mg/l pour PO_4^{3-} , 0,5 mg/l pour NO_2^- et 0,5 mg/l pour NH_4^+).

Tableau VII: Caractéristiques physicochimiques des eaux des puits de la région de Mrabntine.

Paramètres	Puits 1	Puits 2	Puits 3	Puits 4	Puits 5	Puits 6	Puits 7	Puits 8	Norme de potabilité °
Al (µg/l)	152 ± 11,31* (144,2-160,7)	116,8 ± 18,79 (108,7-124,9)	184,4 ± 5,67 (176,6-192,2)	129,2 ± 11,06 (119,7-135,7)	185,5 ± 5,78 (165,1-200,2)	117,7 ± 13,32 (102,8-128,7)	135,2 ± 11,27 (127,8-148,5)	162,2 ± 10,85 (149,7-170,4)	200
Cd (µg/l)	1,9 ± 0,57 (1,19-2,29)	1,2 ± 0,28 (1,15-1,43)	1,9 ± 0,36 (1,75-2,11)	1,8 ± 0,37 (1,45-2,01)	1,9 ± 0,25 (1,58-2,12)	1,6 ± 0,24 (1,38-1,78)	1,7 ± 0,31 (1,56-1,87)	1,6 ± 0,26 (1,28-1,91)	3
Cu (µg/l)	29,5 ± 5,51 (23,8-34,8)	28,3 ± 5,78 (21,7-32,7)	24,8 ± 3,67 (21,8-28,9)	27,1 ± 4,87 (23,6-32,8)	27,3 ± 4,23 (23,9-32,2)	23,8 ± 3,13 (20,8-26,9)	22,6 ± 3,36 (18,8-24,9)	25,0 ± 4,28 (20,3-28,8)	2000
Pb (µg/l)	50,7 ± 5,61 (47,2-57,8)	36,7 ± 6,57 (29,7-42,9)	36,8 ± 6,88 (30,1-43,8)	48,3 ± 8,86 (42,5-58,6)	45,3 ± 7,42 (39,5-53,6)	38,7 ± 6,04 (32,3-44,2)	32,6 ± 6,23 (27,9-39,6)	63,2 ± 7,56 (57,8-71,9)	50
Se (µg/l)	< LD ^p	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	10
Zn (µg/l)	103,9 ± 9,45 (94,9-113,8)	68,3 ± 7,26 (61,4-75,9)	65,3 ± 8,4 (58,5-74,8)	131,4 ± 12,0 (117,5-139,7)	80,1 ± 5,5 (75,8-86,7)	32,9 ± 5,3 (26,8-36,9)	24,9 ± 5,1 (19,8-29,8)	29,5 ± 6,31 (25,3-36,8)	3000
pH	7,7 ± 0,26	7,6 ± 0,32	7,4 ± 0,22	7,8 ± 0,32	8,1 ± 0,24	8,0 ± 0,22	7,6 ± 0,22	7,7 ± 0,14	6,5 – 8,5
C.E (mS/cm)	1,87 ± 0,37	1,53 ± 0,34	1,85 ± 0,31	1,94 ± 0,42	1,64 ± 0,44	1,92 ± 0,34	1,42 ± 0,32	1,51 ± 0,36	1,25
O ₂ (mg/l)	5,70 ± 0,65	4,30 ± 0,44	3,30 ± 0,33	5,80 ± 0,45	6,80 ± 0,56	6,30 ± 0,52	4,8 ± 0,45	8,6 ± 0,37	5 -7
Oxydabilité (mg/l)	11,8 ± 1,31	12,8 ± 0,91	12,6 ± 0,67	12,1 ± 1,19	12,4 ± 1,26	11,0 ± 0,89	10,6 ± 1,81	11,7 ± 1,93	5
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,5 ± 0,03	0,3 ± 0,05	0,5 ± 0,06	0,3 ± 0,04	0,3 ± 0,03	0,6 ± 0,08	0,5 ± 0,06	0,4 ± 0,06	0,05 -0,5
NO ₂ ⁻ (mg/l)	< LD ^q	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,1
NO ₃ ⁻ (mg/l)	1,5 ± 0,45	1,1 ± 0,42	1,2 ± 0,67	1,2 ± 0,57	1,1 ± 0,34	1,6 ± 0,22	1,1 ± 0,31	1,1 ± 0,43	50
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	125,9 ± 20,47	103,5 ± 6,02	113,7 ± 14,82	116,3 ± 26,14	119,0 ± 27,93	116,8 ± 7,67	167,1 ± 11,71	109,1 ± 12,62	5 – 200
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	0,2 ± 0,06	0,2 ± 0,04	0,7 ± 0,06	0,6 ± 0,07	0,5 ± 0,05	0,6 ± 0,07	0,4 ± 0,05	0,4 ± 0,06	0,5
Ca ²⁺ (mg/l)	161,9 ± 13,56	134,7 ± 11,31	146,7 ± 62,32	153,1 ± 53,28	121,0 ± 14,67	152,3 ± 11,78	485,8 ± 36,68	468,9 ± 27,86	100
Cl ⁻ (mg/l)	220,1 ± 27,13	276,9 ± 39,1	305,3 ± 45,2	312,4 ± 40,7	269,8 ± 32,2	315,30 ± 41,2	471,2 ± 22,1	213,6 ± 19,65	5 – 200
K ⁺ (mg/l)	0,7 ± 0,32	1,5 ± 0,56	0,5 ± 0,14	0,5 ± 0,12	0,7 ± 0,26	0,8 ± 0,23	2,9 ± 0,45	2,5 ± 0,61	< 10 – 12
Na ⁺ (mg/l)	27,9 ± 18,28	27,6 ± 15,32	28,3 ± 17,71	25,2 ± 14,61	27,4 ± 14,91	25,2 ± 16,03	23,6 ± 9,78	32,6 ± 6,57	< 20 – 150

° OMS (1993).

^p Limite de détection : 0,1 µg/l.

^q Limite de détection : 5 µg/l.

*Moyenne ± écart-type
(min-max).

2.3 Paramètres de la pollution minérale

Les éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+) sont des paramètres indicateurs de la "pollution" minérale.

Les résultats des analyses faites sur les eaux de puits montrent de très faibles teneurs en K^+ , celles en Na^+ et SO_4^{2-} restent à peu près égales à celles fixées par l'OMS (1993), quant à celles de Ca^{2+} et Cl^- , elles dépassent légèrement les valeurs maximales admises pour les eaux potables.

Les teneurs moyennes en éléments traces métalliques enregistrées dans les eaux de puits montrent qu'elles sont faibles et n'atteignent pas les valeurs limites fixées par l'OMS (1993) pour le Cu, Se et Zn. Pour Al et Cd, les concentrations mesurées se situent entre 50% et 90% des seuils tolérés. Enfin, les concentrations de Pb sont parfois supérieures au seuil de potabilité actuel ($50\mu\text{g/l}$), quand on sait que ce seuil doit être abaissé à $10\mu\text{g/l}$ (en 2010) on peut être inquiet pour l'approvisionnement en eau potable pour cette population.

Les concentrations en éléments majeurs dans les eaux de la mine (EM) sont supérieures à celles notées dans les autres types d'eaux (EO, EOM et EP). Dans le cas des EOM, les valeurs enregistrées sont inférieures à celles des EM mais supérieures à celles des EO. En effet, les eaux EOM sont un mélange des eaux EM ($7660\text{ m}^3/\text{j}$) et EO ($49\ 320\text{ m}^3/\text{j}$). Un mélange qui dilue la concentration en ces éléments.

Par rapport aux résultats des travaux antérieurs (Mazlani, 1995), les teneurs en sulfates et en cations majeurs des eaux EOM ont montré une légère augmentation (tableau VIII).

Les concentrations moyennes des ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) enregistrées dans les eaux EOM (Tableau VIII) montrent qu'il y a un enrichissement notable de ces eaux en micropolluants minéraux analysés. Cet enrichissement est dû à la charge métallique importante des eaux de la mine (EM) rejetées dans l'Oued Tensift. Ces teneurs restent inférieures aux valeurs limites fixées par la FAO (1992) pour des eaux destinées à une utilisation continue en irrigation, le Pb mis à part ($315,5$ vs $300\ \mu\text{g/l}$).

En se basant sur la valeur du débit moyen des eaux rejetées par la mine ($7\ 660\text{ m}^3/\text{j}$) fournie par Sahili (1996) et El Garmali (2005), et sur les concentrations métalliques des échantillons moyens analysés, nous pouvons calculer la charge (en Kg/j) d'Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn déversée dans l'Oued Tensift, elle est respectivement de 2,28; 0,05; 0,70; 3,50; 0,15 et 2,95 Kg/j . Les flux métalliques calculés antérieurement étaient de l'ordre de 0,005 ; 0,46 et 2,05 Kg/j respectivement pour le Cd, Cu et Zn (Mazlani, 1995). Ces faibles valeurs découlaient des faibles débits qui ne dépassaient pas les $4\ 130\text{ m}^3/\text{j}$.

Tableau VIII: Caractéristiques physicochimiques des eaux EOM.

Caractéristiques	Présente étude	Mazlani (1995)	V.M [†] (FAO, 1992)
pH	7,0 ± 0,6	7,5 ± 1,2	6,5 – 8,5
O ₂ mg/l	7,6 ± 0,4	0,8 ± 0,3	5 – 7
T °C	27,7 ± 0,5	28,4 ± 1,7	-----
CE mS/cm	4,4 ± 0,6	3,9 ± 0,6	8,7
MES mg/l	57,8 ± 4,5	46,5 ± 2,8	-----
SO ₄ ²⁻ mg/l	123,7 ± 8,4	83,5 ± 3,9	-----
Cl ⁻ mg/l	1819 ± 13,1	1399 ± 14,3	-----
NH ₄ ⁺ mg/l	4,5 ± 1,2	7,8 ± 7,7	0,50
NO ₂ ⁻ mg/l	9,6 ± 1,5	0,26 ± 0,32	0,50
PO ₄ ³⁻ mg/l	37,6 ± 4,8	3,9 ± 2,1	25,0
Ca ⁺ mg/l	468,9 ± 17,9	102 ± 11,4	-----
Mg ²⁺ mg/l	224,0 ± 16,5	75,4 ± 74	-----
Na ⁺ mg/l	274,4 ± 19,1	167 ± 152	-----
K ⁺ mg/l	104,5 ± 12,0	46,8 ± 13,6	-----
Eléments traces			
Al µg/l	248,8 ± 42,1	----	5000
Cd µg/l	4,3 ± 1,1	5,3	10
Cu µg/l	67,1 ± 5,9	76	200
Pb µg/l	315,5 ± 45,5	81,3	300
Se µg/l	13,6 ± 4,1	----	20
Zn µg/l	796,8 ± 27,8	437,0	2000

[†] Valeurs maximales permises pour une utilisation continue des eaux d'irrigation sur des terres agricoles.

3. Discussion

La zone Mrabtine est, en grande partie, vouée à l'agriculture. Elle est dépourvue de réseaux d'assainissement et d'alimentation en eau potable, dont l'approvisionnement se fait à partir des puits cimentés et couverts, ce qui limite leur contamination par voie éolienne et/ou par infiltration latérale des eaux pluviales (à travers les sols). Les teneurs inquiétantes en Pb de ces eaux (surtout les puits 1 et 8 et à moindre niveau 4 et 5) ne peuvent résulter fort probablement que d'une contamination par le bas, des eaux de la nappe phréatique dont la mine se sert dans les différents processus d'extraction et du traitement du minerai. De plus, une relation de dépendance a été constatée entre le teneur des eaux des puits en Pb et leur situation par rapport à la mine ; c'est ainsi que les puits les plus proches de la mine (puits 1, 4, 5 et 8) présentent les teneurs les plus élevées en Pb parmi celles mesurées sur l'ensemble des 8 puits analysés.

Les eaux de puits de la région Mrabtine se caractérisent par de faibles concentrations pour les autres micropolluants métalliques. Ces faibles teneurs pourraient être liées à la faible infiltration des eaux de percolation de la mine prospectée à travers les sols de la région, sans oublier les phénomènes de fixation, précipitation et chélation entre divers agents chimiques ce qui limite la contamination hydrique (El Gharmali, 2005).

Cependant, la précipitation sous forme d'hydroxyde d'Al et de Fe reste le processus prépondérant lors du mélange des eaux des lixiviats avec les eaux superficielles ou souterraines (Gray, 1988; Brake et al., 2001; Heikkinen et al., 2002; Lee et al., 2002; Milu et al., 2002) ce qui réduit considérablement les quantités métalliques apportées à ces eaux. De plus, l'Al élémentaire est insoluble dans l'eau froide ou chaude (HSDB, 2002). Dans la gamme de pH comprise entre 5,5 et 8,8 la forme insoluble $Al(OH)_3$ est prédominante (ATSDR, 1999). Il est également possible que l'Al se polymérise pour former des poly-cations comme $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$, voire $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ (Habs et al., 1997). Ces structures peuvent devenir suffisamment importantes pour précipiter et entraîner avec elles l'Al, ce qui réduit aussi bien la mobilité que la teneur en cet élément (Pichard et al., 2004 a).

De nombreuses études (Pichard et al., 2004a ; 2004b) ont insisté sur les capacités élevées du Cd à se fixer sur les particules en suspension dans la colonne d'eau et à former des dépôts sédimentaires contenant d'importantes concentrations en Cd (Lapaquellerie et al., 1995), favorisant par conséquent une diminution de sa concentration dans ces eaux.

La majorité du Cu rejeté dans l'eau est sous forme particulaire (ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998, Pichard et al., 2004 c) et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la

matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de Mn ou aux argiles. Son comportement est influencé par de nombreux processus : complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes $-NH_2$ et $-SH$, et dans une moindre mesure sur le groupe $-OH$) ou minéraux, adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulières, bioaccumulation, présence de cations de compétition (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ...), présence de sels (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ...), échange entre les sédiments et l'eau (ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998).

Le Pb est rarement sous sa forme élémentaire (Bodek et al., 1988 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992, Pichard et al., 2004d). Le sulfure de Pb est la principale forme présente dans l'environnement (Bodek et al., 1988). La plupart des composés inorganiques du Pb (II) sont peu solubles dans l'eau (c'est par exemple le cas de PbS , $PbCO_3$, $PbSO_4$), les composés halogénés du plomb (chlorure, bromure) ou les acétates de Pb étant plus solubles (Bodek et al., 1988). Dans le milieu aquatique, le Pb a tendance à être éliminé de la colonne d'eau en migrant vers les sédiments par adsorption sur la matière organique, par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure) et par réaction avec les ions hydriques et les oxydes de Mn, ce qui justifie fort probablement sa faible présence dans ces eaux de puits. De plus, la quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH (HSDB, 2000).

Le Se est présent dans les écosystèmes aquatiques sous les degrés d'oxydation (VI), (IV), (0) et (-II). Le séléniate est la forme majoritaire (Coughtrey et al., 1983). La solubilité et la mobilité des espèces de Se dépendent largement des conditions pH-Eh (Belzile et al., 2000). Le sélénite sous forme SeO_3^{2-} peut s'adsorber fortement sur des oxyhydroxides de Fe et de Mn (Belzile et al., 2000). Le séléniure (Se^{2-}) peut lui aussi former des composés métalliques, tels que $HgSe$, $PbSe$, $CdSe$... Le Se élémentaire s'associe également aux sulfures métalliques (fer, cuivre, plomb...), en remplaçant certains des atomes de soufre. Ces composés sont insolubles dans l'eau et, par conséquent, peu mobiles ou peu biodisponibles (Haygarth, 1994 ; Tamari, 1998).

Le Zn existe dans l'eau sous diverses formes : ion hydraté ($Zn(H_2O)^{2+}$), Zn complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques), Zn adsorbé sur de la matière solide, oxydes de Zn. La spéciation du Zn dans le compartiment aquatique est un phénomène très complexe qui dépend de nombreux facteurs abiotiques tels que le pH, la quantité de matière organique dissoute, le potentiel redox (Pichard et al., 2003).

Les analyses récentes des eaux de l'Oued Tensift ont montré une évolution importante de leurs caractéristiques physico-chimiques par rapport aux travaux de Mazlani (1995). Ces résultats nous renseignent sur le nouveau degré de pollution de ces eaux, notamment le degré

de contamination métallique, pour un éventuel traitement, afin d'éviter les risques de contamination des champs irrigués et des nappes phréatiques (surtout par le Pb et à moindre degré par le Cd et le Se). Ces risques ont été déjà constatés dans le secteur d'El Azzouzia qui est l'ancienne zone d'épandage de Marrakech (Mazlani, 1996 ; Rada. 1996 ; Boukhars 1998). En outre, il est difficile de faire une comparaison entre nos résultats et les travaux rapportés par la littérature au sujet des eaux usées, car les teneurs métalliques dans celles-ci sont très variables (Fars, 1994 ; Mazlani. 1995) ce qui forme une gamme de concentrations métalliques tellement large, avec des interactions possibles (compétition, précipitation, complexation...), que toute comparaison devient non significative. Cette variabilité de concentrations métalliques dépend de nombreux facteurs tels que le métal considéré, le moment des prélèvements des échantillons et du degré d'industrialisation.

Malgré leur volume qui représente 15% du volume des eaux de l'Oued Tensift (EO), les eaux rejetées par la mine (EM) contribuent en grande partie, vu leur charge métallique importante (Pb 3,5 fois supérieure, Al, Cd, Cu, et Se 2 fois supérieure et Zn 1,6 fois supérieure à celle des EO), dans la charge métallique des eaux EOM. Celles-ci montrent une charge en ETM (Cd, Cu, Se et Pb) proche des seuils fixés par la FAO, et qu'il convient de suivre avec rigueur en fonction de leur utilisation directe pour l'épandage sur le sol. De plus, leur réutilisation se fait sans règle, ni condition restrictive. Cette réutilisation des eaux EOM ne cesse d'augmenter vu le développement des activités économiques de Marrakech. Ce développement se traduit par une expansion industrielle, touristique et une urbanisation intense source d'apport des métaux dans les eaux de l'Oued Tensift (EO). Il faut envisager un suivi de qualité des eaux de l'Oued en effectuant des prélèvements régulièrement (1 à 2 fois par mois), à date et emplacement fixes. Seule cette approche rigoureuse et indépendante permettra de suivre l'état sanitaire de l'Oued et la part respective des activités économiques et de la mine dans la teneur en minéraux. On pourra alors essayer d'évaluer l'impact de l'eau de l'Oued sur l'environnement et la santé de la population.

Le nouveau secteur industriel (Sidi Rhanem), qui ne cesse d'évoluer, est le siège de plusieurs industries. A l'exception de l'industrie agro-alimentaire considérée comme non responsable dans l'enrichissement des eaux résiduaires par les métaux (Yatribi, 2001), les industries artisanales telles que les tanneries, les teintureries et les ateliers de fer forgé ainsi que les industries de textiles utilisent des produits chimiques contenant des ETM. Après utilisation, ces produits sont évacués par les égouts. Certaines industries peuvent relarguer ces micropolluants minéraux à partir des matières premières qu'elles utilisent (exemple de l'industrie du fer forgé). Cette dernière utilise notamment des grands volumes d'acides (pour

l'oxydation des objets fabriqués) qui ne sont évacués que par les égouts ; ce qui peut contribuer notamment à la baisse du pH de ces eaux et à l'augmentation de leur charge métallique. Il faut sans doute envisager un bilan, par entreprise des entrants et des sortants (balance d'utilisation) pour pouvoir en déduire le niveau des rejets.

D'autres secteurs d'apports des éléments traces métalliques dans les eaux usées sont méconnus, notamment les activités de services tels que : le secteur de santé (dentiste (Hg), laboratoires, produits pharmaceutiques, ...), le secteur automobile (garages, station de lavage, ...) et le secteur du commerce (laboratoires photos (Ag), magasins, ...).

Pour estimer le risque dû à la présence des métaux dans les eaux usées de Marrakech, les travaux antérieurs ont réalisé des études de spéciation. Fars (1994) a démontré que le Zn, le Cu et le Pb existent presque à 100% sous forme particulaire. Par contre, plus de 60% du Cd total est sous forme dissoute. L'étude faite par Mazlani (1995) de la spéciation chimique de la fraction soluble de cet élément dans l'Oued Tensift indique que ce métal y existe essentiellement sous forme de Cd^{2+} et $CdCl^+$. Toutefois, les formes $CdCO_3$ et $CdSO_4$ figurent également mais avec des faibles pourcentages (Mazlani, 1995).

La qualité de l'Oued vis-à-vis d'un usage agricole est liée à des contraintes propres à la salinité, à la valeur fertilisante, aux risques infectieux et aux ETM. Sur le plan sanitaire, ces derniers constituent les éléments les plus préoccupants, car certains sont très toxiques (Pb et Cd par exemple). En revanche, si l'on excepte le Pb, les concentrations métalliques enregistrées dans ces eaux restent conformes aux normes recommandées par la FAO (1992) pour une utilisation continue des eaux d'irrigation (Tableau VIII). Ces teneurs peuvent engendrer des problèmes phytotoxiques dont les effets peuvent être estimés en tenant compte de la spéciation chimique des métaux, comme nous avons vu pour le Cd dont les formes biodisponibles Cd^{2+} et $CdCl^+$ sont prédominantes (Rada, 1996; Rada et al., 1996; El Gharmali et al.; 2001; 2002; 2005).

Conclusion partielle

La région de Marrakech, en particulier la ceinture située sur la rive droite de l'Oued Tensift, est soumise à une pollution métallique qui provient de deux sources de contamination principales. D'une part, les eaux rejetées par le quartier industriel de la ville de Marrakech dans l'Oued Tensift et d'autre part, les résidus de traitement déposés à ciel ouvert et les eaux de la mine Drâa Lasfar dans la région Mrabtine à 13 km au nord-ouest de Marrakech.

L'étude menée dans ce chapitre a pu montrer que les micropolluants minéraux compris dans les résidus miniers de la mine Drâa Lasfar sont abondants dans les fractions soluble et échangeable. L'application de la méthode ABA a mis en évidence le pouvoir acidogène de ces résidus miniers, capable d'engendrer un drainage acide. Celui-ci favorise, par abaissement du pH, la solubilisation et le relargage des ETM dans les écosystèmes environnants.

De plus, les rejets liquides de la laverie et des haldes rejetées directement dans l'Oued Tensift se sont avérés très chargés en ETM analysés.

Sur le plan sanitaire, ces derniers constituent les éléments les plus préoccupants, car certains sont toxiques. L'inquiétude sur la possibilité de leur infiltration à travers les sols dans les eaux de la nappe phréatique a justifié l'étude faite sur les eaux de puits de cette zone. Cependant, mis à part le Pb, ces eaux se sont révélées faiblement contaminées par les ETM. En revanche, les eaux de l'Oued Tensift destinées à une utilisation continue en agriculture se sont avérées menaçantes en raison de leur charge minérale certaine après l'adjonction des eaux de la mine de Drâa Lasfar. De plus leur réutilisation se fait sans règle, ni condition restrictive. La réutilisation ne cesse d'augmenter en raison de la pénurie d'eau d'irrigation des terres agricoles périurbaines que connaît le Maroc ces dernières années.

Après avoir fait le bilan de la qualité des eaux de la région de Drâa Lasfar, nous allons suivre le devenir des ETM dans les sols agricoles.

Références

- Adriano D.C., 1986. Trace elements in terrestrial environments. Springer-Verlag, Inc. New-York, 134p.
- AFNOR NFX31-120, 1992. Détermination du cuivre, du manganèse, du zinc et du fer – Extraction par l'acétate d'ammonium en présence d'EDTA.
- AFNOR NFX31-121, 1993. Détermination du cuivre, du manganèse, du zinc et du fer – Extraction en présence de DTPA.
- AFNOR, 1983. Eaux, méthodes d'essai, AFNOR 2ème Ed., Paris, 183p.
- AFNOR., 1996. Qualité des sols. Sols, sédiments. Mise en solution totale par attaque acide, AFNOR (Ed.), Paris, 12p.
- Ahonen L. et Tiövinen O.H., 1995. Bacterial leaching of complex sulphide ores samples in bench-scale column reactors, *hydromet.*, 37, 1-21.
- ATSDR, 1990. Toxicological Profiles for copper. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- ATSDR, 1999. Toxicological Profiles for aluminium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services.
- Banks D., Younger P., Arnesen R.T., Iversen E.R. et Banks S.B., 1997. Mine water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environ. Geol.*, 32 (3), 157-174.
- Belbadaoui M., 1994. Prévion et estimation du drainage acide des roches et minerais. Rapport, C.E.S.E.V.-E.N.C.G., Nancy, France. 40p.
- Belzile N, Chen YW et Xu R, 2000. Early diagenetic behaviour of selenium in freshwater sediments. *Appl Geochem*, 15 : 1439-1454.
- Bodek I., Lyman W., Reehl W. and Rosenblatt D., 1988. Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway, 600p.
- Boon M. et Heijnen J.J., 1993. Mechanisms and rate limiting steps in bioleaching of sphalerite, chalcopyrite and pyrite with *T. ferrooxidans*. *Biohydromet Technologies*, 33, 217-235.
- Boukhars L., 1997. Effet de l'utilisation de différentes sources de métaux lourds (eaux usées brutes et traitées, boues, sels métalliques) sur leur transfert aux plantes-Rapport avec la salinité du sol. Thèse de 3ème cycle, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, 150 p.
- Brake S.S., Connors K.A. et Romberg S.B., 2001. A river runs through it: impact of acid mine drainage on the geochemistry of West Little Sugar Creek pre and post reclamation at the Green Valley coal mine, Indiana, USA. *Environ. Geol.*, 40, 1471-1481.

- Caboi R., Cidu R., Fanfi L., Lattanzi P. et Zuddas P., 1999. Environmental mineralogy and geochemistry of the abandoned Pb-Zn Montevecchio-Ingurtosus mining district, Sardinia, Italy. *Chron. Rech. Minière*, 534, 21-28.
- Civatta C., Govi M., Simoni A. et Sequi P., 1993. Evaluation of heavy metals during stabilisation of organic matter in compost produced with municipal solid wastes. *Bioresource Technology*, 43, 147-153.
- Cornu, S., Clozel, B. 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Etude et Gestion des Sols*. 7(3), 179-189.
- Coughtrey PJ, Jackson D et Thorne MC, 1983. Selenium. In: *Radionuclide Distribution and Transport in terrestrial and aquatic Ecosystems - Vol III*. Balkema, Rotterdam, p. 102-148.
- Dameron C. and Howe P.D., 1998. Copper Environmental Health criteria n°200, World Health Organization. Geneva.
- Dang Z., Liu C. et Haigh M., 2002. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine soils. *Environ. Poll.*, 118 (3), 419-426.
- Das, A., Chakraborty, R., Cervera, M., la Guardia, M. 1995. Metal speciation in solid matrices. *Talanta*. 42, 1007–1030.
- Davidson, C. M., Thomas, R. P., McVey, S. E., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A. M. 1994. Evaluation of a sequential of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta*. 291, 277–286.
- De Nicola D.M. et Stapleton M.G., 2002. Impact of acid mine drainage on benthic communities in streams: the relative roles of substratum vs. aqueous effects. *Environ. Poll.*, 119 (3), 303-315.
- Denimal S., Tribovillard N., Barbecot F. et Dever L., 2002. Leaching of coal-mine tips (Nord-pas-de-Calais coal basin, France) and sulphate transfer to the chalk aquifer. Example of acid mine drainage in buffered environment. *Environ. Geol.*, 42, 966-981.
- El Amri A., 1997. Etude de l'oxydation de la pyrrhotite et sa contribution dans la production de l'acide mine drainage. Application: rejet de flottation de la mine de Hajar (Maroc). Thèse doct. 3ème Cycle, Univ. Mohammed Ben Abdellah, Fac. Sci. Dhar el Mahrez, Fès, 175p.
- El Gharmali A., Nejmeddine A., Rada A. et El Meray M. 2002a. Study of mining residues influence on soil solution complexing capacity of organic ligands. In: *Proc. Environmental pollution control and waste Management (EPCOWM 2002)*, International Symposium and Workshop, Tunis, 7-10 January.
- El Gharmali A., Nejmeddine A, Rada A. et El Meray M. 2002b. Impact des friches industrielles sur la contamination métallique des sols agricoles de la région de la ville de Marrakech. In : *Proc. Analyse de trace, Bioproduits et qualité de l'environnement*, 2ème Colloque du GMRE et XXXIIème Congrès du GFP, Marrakech, 29-31 Mai.
- El Gharmali A, 2005. Impact des résidus miniers et des eaux résiduaires sur la contamination métallique des écosystèmes aquatiques et terrestres de la région de Marrakech, Maroc. Thèse Doct. Thèse Doct. Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, Maroc, 152p.

- El Gharmali A., Rada A., El Meray M. et Nejmeddine A. 2001b. Etude de l'influence du vers de terre *Lumbricus terrestris* sur la capacité complexante de la solution du sol. *Environ. Technol.*, 22, 447-453.
- El Gharmali A., Rada A., El Meray M. et Nejmeddine A. 2002c. Etude de l'effet de vers de terre *Lumbricus terrestris* sur la spéciation des métaux lourds du sol. *Environ. Technol.*, 23, 775-780.
- El Gharmali A. Tahlil N., El Meray M., Nejmeddine A. et Rada A., 2001a. Utilisation de la DPSAV pour la détection de la fraction métallique biodisponible du sol. In : Proc. Journées d'Electrochimie, Congrès international, Marrakech, Maroc, 5-8 juin 2001.
- Ennaciri S., 2000. Impact de l'activité minière sur l'environnement. Mémoire DESA, Univ Mohammed V, EMI, Rabat, Maroc. 64p.
- Etcheber, H., Bourg, A. C. M., Donard, O. 1983. A critical aspects of selective extractions of trace metals from estuarine suspended matter. Fe and Mn hydroxydes and organic matter interactions, Amsterdam.
- Fars S., Sedki A. et Nejmeddine A., 1994. Efficacité du lagunage anaérobie sous climat aride dans l'élimination des métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cd et Cr). *Rev. Fac. Sci. Marrakech*, 8, 71-82.
- Ge Y. Murray P. et Hendershot W.H., 2000. Trace metal speciation and Bioavailability in urban soils. *Environ. Poll.*, 107 (1), 137-144.
- Gray N.F., 1998. Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. *Water Res.*, 32, 2122-2134.
- Guadalix M.E. et Pardo M.T., 1995. Zinc sorption by acid tropical soils as affected by cultivation. *European J. of Soil Sci.*, 46, 317-322.
- Habs H., Simon B., Thiedemann K.U. and Howe P., 1997. Aluminum. Environmental Health Criteria n° 194 World Health Organization: Geneva (Switzerland).
- Haygarth PM, 1994. Global Importance and Global Cycling of Selenium IN: Frankenberger-Jr WT and Benson S. Selenium in the environment t. Dekker, New York, p. 1-27.
- He Q.B. et Singh B.R., 1994. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. *J. of Soil Sci.*, 44, 641-650.
- Heikkinen P.M. Norkka-Niemi K., Lahti M., et Salonen V.P., 2002. Groundwater and surface water contamination in the area of the Hitura nickel mine, Wester Finland. *Environ. Geol.*, 42, 313-329.
- Hibti M., 2001. Les amas sulfurés de Guémassa et des Jbilet (Mesta sud-occidentale, Maroc): témoins de l'hydrothermalisme précoce dans le bassin mesetien. Thèse Doct. Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, Maroc, 318p.
- Holmström H. et Öhlander B., 2001. Layers rich in Fe and Mn oxhydroxydes formed at the tailings pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings. *J. Geochemical Exploration*, 74, 189-203.

Holmström H., Salomn U.J., Carlson E., Petrov P., et Öhlander B., 2001. Geochemical investigations of sulphide-bearing tailings at Kristineberg, northern Sweden, a few years after remediation. *Sci. Total Environ.*, 273, 111-133.

HSDB, 2000. Plomb. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB, 2002. Aluminum. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Miller, J.R. and Lechler, P.J., 2001. Sources, distribution and storage of heavy metals in the Río Pilcomayo, Bolivia. *J Geochem Explor* 72, pp. 229–250.

Iribar V., Izco F., Antigüedad I. et Da Silva A., 2000. Water contamination and remedial measures at the Troya abandoned Pb-Zn mine (the Basque Country, Northern Spain). *Environ. Geol.*,39 (7), 800-806.

Jennings S. Dolhopf D., and Inskeep W., 2000. Acid production from sulphide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Appl. Geochem.*, 15, 247-255.

Juste, C. 1988. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Science du sol*. Vol 26/2, 103-112.

Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1992. Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed.

Lapaquellerie Y, Jouanneau JM, Maillet N et Latouche C., 1995. Cadmium pollution in sediments of the Lot River France, estimate of the mass of cadmium. *Environ techno*,16: 1145-1154.

Lawrence R.W. et Wang Y., 1997. Determination of Neutralization Potential in the prediction of Acid Rock Drainage. In: *Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, BC, 449-464.

Lee C.R., Sergis T.C. et Landan M.C., 1981. Heavy metals uptake by marsh plants in hydroponic solution cultures. *J. Plant. Nutr.*, 3, 139-151.

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

Leroyer A., Hemon D., Nisse C., Bazerques J., Salomez J.L. et Haguenoer J.M., 2001. Environmental exposure to lead in a population of adults living in northern Frensh: lead burden levels and their determinants. *Sci. Total environ.*, 267 (1-3), 87-99.

Ljungberg J. et Ohlander B., 2001. The Geochemical dynamics of oxidising mine tailings at Laver, northern Sweden. *J. Geochem. Expl.*, 74, 57-72.

Madrid L. et Diaz-Barrientos E., 1992. Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. *J. Soil Sci.*, 43, 709-721.

Martinez C.E., and Morri H.L., 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environ. Poll.*, 107 (1), 153-158.

- Mazlani S., 1995. Etude écotoxicologique de la contamination des eaux, des sédiments et des organismes aquatiques de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc). Thèse Doct. d'état, Univ, Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 267p.
- Meguellati N., 1982. Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives des sédiments. Thèse Doct. 3ème cycle, IURS, Univ. Pau, France, 106p.
- Millu V., Leroy J.L. et Peiffert C., 2002. Water contamination downstream from a copper mine in the Apuseni Mountains, Romania. *Environ. Geol.*, 42, 773-782.
- Nordstorm D.K., Alpers C.N., Ptacek C.J. et Blowes D.W., 2000. Negative waters from iron mountain, California. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 254-258.
- Nuttall C. et Younger P.L., 2000. Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor. *Wat. Res.*, 34 (4), 1262-1268.
- Otero X.L., Huerta-Diaz M.A. et Macias F., 2000. Heavy metal geochemistry of saltmarsh soils from the Rio of Ortiguera (mafic and ultramafic areas, NW Iberian Peninsula). *Environ. Poll.*, 110 (2), 285-296.
- Pichard A., Bisson M., Diderich R., Houeix N., Hulot C., Lacroix G., Lefèvre J.P., Lévêque S., Magaud H., Morin A., Pépin G. 2004b. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Le cadmium. Version N°2-2 / janvier 2004.
- Pichard A., Bisson M., Hulot C., Lacroix G., Lefèvre J.P., Magaud H., Oberson D., Geneste , Morin A., Pépin G. 2004d. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Plomb et ses dérivés. Version N°2-1/2003.
- Pichard A., Diderich R., Hulot C., Houeix N., Lacroix G., Lefèvre J.P., Lévêque S., Magaud H., Morin A. 2003. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Zinc et ses dérivés. Version N°2-1/décembre 2003.
- Pichard A., Gay G., Houeix N., Jolibois B., Lefèvre J.P., Magaud H., Migné V., Morin A. et Tissot S. 2004a. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Aluminium et dérivés. Version N°2-1 – juin 2004.
- Pichard A., Houeix N., Gay G., Lacroix G., Lefèvre J.P., Magaud H., Migné V., Morin A. et Tissot S. 2004c. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Le cuivre. Version N° 1-3/ mars 2004.
- Price W.A., et Kwong Y.T.J., 1997. Waste rock weathering, sampling and analysis: observations from the British Columbia Ministry of Employment and investment Database. In: Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 31-45.
- Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F., Fiedler H.D. and Griepink B., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metals content in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 808-814.
- Rada A., 1996. Etude de la contamination métallique des sols de la zone d'épandage de la ville de Marrakech (Maroc) : Contribution du fond géochimique et des apports anthropiques dans le transfert du cadmium dans le système sol-plante. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 153p.

- Rada A., El Gharmali A., El Meray M. et Morel J.L., 1996. Bioavailability of Cd and Cu in two soils from the sewage from Marrakech city (Morocco) – Effect of earthworms. *Agr. Med.*, 124 (4), 364-368.
- Rauret, G *et al.* 1999. Improvement of the BCR three – step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soils reference material. *J. Environ. Monit.* 2, 57–61.
- Rauret, G *et al.*, 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three – step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three - year study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J. Environ. Monit.* 2, 228–233.
- Robertson J. et Kirsten B.C., 1989. Guide technique préliminaire sur le drainage rocheux acide. Volume 1 : rapport du groupe de travail sur le drainage minier acide de la Colombie-Britannique. B-800, Vancouver, C.-B. V6C 3B6.
- Sahili E., 1996. Problématique des rejets liquides et solides au niveau de la région hydraulique du Tensift : diagnostic, impact sur le milieu naturel et humain et proposition d'un plan d'action. Thèse Ing. Chef, MTP-DRHT, Marrakech, 177p.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. 2003. Overview of the use of leaching / extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Anal Chem.* 22 (3), 152-159.
- Schreck P., 1998. Environmental impact of uncontrolled waste disposal in mining and industrial area in central Germany. *Environ. Geol.*, 35, 66-72.
- Skousen J., Renton J., Brown H., Evans P., Leavitt B., Brady K., Cohen L. et Ziemkiewicz P., 1997. Neutralisation potential of overburden samples containing siderite. *J. Environ. Qual.*, 26 (3), 673-681.
- Sponza G. et Karaoglu N., 2002. Environmental geochemistry and pollution studies of Aliaga metal industry district. *Environ. Intern.*, 27, 541-553.
- Stromberg B. et Banwart S., 1999. Weathering of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 59-89.
- Svete P., Milace R. et Pihlar B., 2001. Partitionning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.*, vol X, 1-10.
- Tamari Y., 1998. Methods of analysis for the determination of selenium in biological, geological and water samples. ,In: Frankenberger- Jr WT et Engberg RA. *Environmental chemistry of selenium*. Dekker, New York, p. 27-46.
- Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Ure, A. M., Davidson, C. M., Thomas, R. P. 1995. Single and sequential schemes for trace metal speciation in soil and sediment. In: *Quality assurance for environmental analysis. Method evaluation within the measurements and testing programme (BCR)*.

- Vigneault B., Campbell P.G.C., Tessier A. et De-Vitre R., 2001. Geochemical changes in sulfidic mine tailings stored under a shallow water cover. *Wat. Res.*, 35 (4), 1066-1076.
- Williams T.M. et Smith B., 2000. Hydrochemical characterization of acute acid mine drainage at Iron Duke mine, Mazowe, Zimbabwe. *Environ. Geol.*, 39, 272-278.
- Winterbourn M.J., Mc Diffett W.F. et Eppley S.J., 2000. Aluminium and iron burden of aquatic biota in New-Zealand streams contaminated by acid mine drainage: effects of trophic level. *Sci. Total Environ.*, 254 (1), 45-54.
- Wömmel S. and Calmano W., 1992. Studies on speciation of heavy metals from acidic solutions by foam fractionation with respect to an application on acidic soil extracts. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 2 (5), 265-269.
- Yatribi A. et Najmeddine A., 2000. Fractionnement et mobilité des métaux lourds dans un sol recevant des eaux usées de tanneries. *Sciences de l'eau*, 13 (3), 203-214.
- Yerba-Biurrun M.C. et Moreno-Cid Barinaga A., 2002. Literature survey of on-line spectroscopic methods for lead determination in environmental solid samples. *Chemosphere*, 48 (5), 511-518.
- Yu K.C., Tsai L.J., Chen S.H., et Ho T.H., 2000. Correlation analyses on binding behaviour of heavy metals with sediment matrices. *Wat. Res.*, 34 (11), 3055-3061.
- Yu K.C., Tsai L.J., Chen S.H., et Ho T.H., 2001. Chemical binding of heavy metals in anoxic sediments. 35 (11), 4086-4094.

Chapitre 2

Etude de l'éventuelle contamination des sols agricoles de la zone minière de Drâa Lasfar

Le chapitre précédent a examiné les sources des ETM et a esquissé une évaluation de la contamination des ressources en eaux de la zone Mrabtime de façon relativement globale.

Leurs voies d'exposition, leurs transferts et leurs effets dépendent certes de la présence en quantité et en teneur globale de ces éléments, mais aussi de leur distribution et de leur spéciation. Dans ce chapitre, on complétera l'état des connaissances en étudiant successivement :

-- le degré de contamination des sols et des sédiments de la zone Mrabtime.

-- la spéciation de la partie solide des sols.

Cette dernière partie fera la transition avec le début du chapitre 3 qui traitera le transfert des ETM vers les plantes.

Introduction

La pollution du sol comme celle de l'eau ou de l'air peut avoir une répercussion sur la santé humaine. Une attention particulière a été focalisée récemment sur la présence des ETM dans le sol. Cette attention est justifiée par des problèmes d'intoxications liés à la pollution par ces éléments (Hagler et Bailly, 1995) et elle a été rendue possible par le développement des techniques d'analyse. Des études ont signalé que les sols, les plantes et les animaux ont des teneurs anormalement élevées en ETM à proximité des installations industrielles telles que les mines d'exploitation de métaux de base (Cu, Pb et Zn) (Ge et al., 2000 ; Ginocchio, 2000 ; Madejon et al., 2002 ; Ruth-Balaganskaya et Kudrjajtseva, 2002).

Les résidus de ces sites miniers posent des problèmes environnementaux majeurs lorsqu'ils sont mis en décharge à l'air libre. Les nuisances engendrées par ces déchets, après la suspension des activités de ces industries, peuvent se poursuivre pendant des années dans l'environnement. Cela est dû au drainage minier et au déplacement des déchets, sous forme de matière en suspension, sur les terres environnantes par les eaux de ruissellement et le vent (Sterckeman et al., 2000). Ce transport est influencé par les paramètres climatiques.

En outre, les eaux rejetées par ces mines sont aussi une source non négligeable de la pollution métallique du sol par irrigation (Rada et al., 1996 ; El Gharmali et al., 1998). Ceci a été signalé dans les pays à climat aride et semi aride tels que le Maroc où la population humaine a recours à l'utilisation du potentiel hydrique et du pouvoir fertilisant de cette ressource en eau pour remédier à la pénurie d'eau d'irrigation (Ouazzani, 1998).

La compréhension des phénomènes mis en cause dans la mobilité et la disponibilité des ETM dans le sol est nécessaire pour toute gestion rationnelle de ces polluants dans l'environnement. A ce propos, il faut souligner que la teneur en métal total d'un sol renseigne relativement peu

sur les risques de pollution ; le danger est représenté par les métaux liés aux fractions soluble et échangeable susceptibles de constituer une vraie menace suite à leur relargage dans l'écosystème (El Gharmali et al., 2001 ; Echab, 2002).

L'étude menée en premier chapitre a pu élucider la question sur la façon dont les ETM peuvent être transférés des résidus miniers abandonnés à ciel ouvert vers les eaux de l'Oued Tensift. Celles-ci, utilisées en agriculture sans règle restrictive ni contrôle, constituent une source d'inquiétude et de nuisances, susceptible de transférer leurs charges métalliques aux sols agricoles.

Le principal objectif de cette partie du travail est d'évaluer la réalité de la pollution par les ETM des sols de la zone de Mrabtine et d'en mesurer l'éventuelle ampleur. Cet axe de mesure que nous avons entrepris permet d'évaluer d'une part, le risque lié aux résidus miniers, et d'autre part, le risque lié aux transferts des éléments traces des eaux de l'Oued Tensift servant d'eaux d'irrigation vers les sols agricoles.

Cette étude qui a pris comme modèle expérimental l'écosystème de la zone Mrabtine présente plusieurs aspects :

- Evaluation de la charge métallique des sols.
- Etude de leur spéciation chimique au moyen des extractions séquentielles afin d'appréhender le comportement des éléments métalliques dans ces sols.
- Prédiction de la distribution des ETM en profondeur par l'élaboration au laboratoire d'une étude expérimentale de la migration de ces éléments dans des colonnes de sol reconstitué selon le modèle proposé par Christensen (1989) ; Selim et al. (1989) ; Giusquiani et al. (1992) et Plassard et al. (2000). Cette approche permet de prévoir les risques potentiels qui peuvent résulter de la migration des éléments minéraux vers les nappes phréatiques ou de leur fixation par les sols agricoles.

I. Etude de la contamination des sols agricoles de la zone minière de Drâa Lasfar

1. Présentation

1.1 Situation géographique

La zone Mrabtine située à 10 Km environ à l'ouest de la ville de Marrakech sur la route secondaire Marrakech-Souihla, correspond à une commune rurale de 5 790 ha dont plus de 65% de la superficie est occupé par des terres agricoles (ORMVAH, 1980). Elle est bordée par la route n°9 Marrakech-Safi à l'Est, l'Oued Baja-jdid à l'Ouest et au Nord par l'Oued Tensift.

1.2 Occupation du site

Le site étudié est constitué de domaines privés. L'agriculture et l'élevage constituent la source principale de revenus de la population locale. Sa vocation est essentiellement agricole avec le développement de cultures maraîchères irriguées qui entrent dans l'alimentation quotidienne de la population humaine locale. Cependant, la culture maraîchère (laitue, aubergine, tomate, pomme de terre...) est secondaire par rapport aux cultures céréalières utilisées en vert (le blé surtout) comme fourrage pour le bétail (ovins et bovins), qui occupent surtout la partie nord du secteur où se trouve les deux rejets : les résidus miniers solides à l'Ouest et les eaux de l'Oued Tensift drainant les eaux usées du quartier industriel à l'Est. Le reste de la végétation est constitué d'arbres fruitiers (pommier, oranger, prunier...) qui couvrent environ 35% des terres agricoles.

1.3 Sources et modes d'irrigation

Compte tenu de la sécheresse, accentuée ces dernières années, et des faibles débits des oueds riverains, les besoins en eau pour l'irrigation des zones maraîchères et céréalières ont fortement augmenté.

Le secteur Nord-Est de la zone Mrabtine, depuis Âazib El Aydi jusqu'à Douar Filala, est devenu depuis les années 1990 un deuxième périmètre périurbain de la ville de Marrakech après la zone d'El Azzouzia. Tout le périmètre d'étude est dépourvu de réseaux d'assainissement et d'alimentation en eau potable. L'approvisionnement en eau pour les besoins d'agriculture se fait à partir des puits et des eaux de l'Oued Tensift (49 320 m³/j). Ces dernières sont distribuées sur les terres agricoles par des canalisations à ciel ouvert (figure 8) appelées « Seguias ».

1.4 Type de sols

La zone de Mrabtine comprend plusieurs types de sols (ORMVAH, 1980 ; El Gharmali, 2005). La plus grande partie du site est occupée par les sols modaux isohumique à complexe saturé (sierozems). Les sols reposent sur des graviers ou des cailloux, sur encroûtement calcaire ou sur une croûte en dalle.

1.5 Présentation des stations d'études

Compte tenu des études antérieures de Tahlil (1998) concernant la contamination métallique des végétaux spontanés de la zone Mrabtine, nous avons jugé intéressant de centrer ce travail sur quatre stations. Elles sont notées : SV₁ (sols arrosés par les eaux EO du village Oulad Al

Guern), SV₂ (sols arrosés par les eaux EO du village Oulad Bou Äicha), SOT (sol de l'Oued Tensift) et SDL (les sédiments de l'Oued Tensift) (figure 9).

Afin de comparer les résultats avec un niveau de référence, une station témoin (ST) a été choisie dans une zone rurale loin des influences des eaux rejetées par la mine de Drâa Lasfar à 35 Km au sud de la ville de Marrakech.

Le choix de ces stations est justifié également par l'existence de certaines espèces végétales et animales qui peuvent constituer un support analytique à l'étude de la contamination métallique de ces stations.

2. Matériel et méthodes

2.1 Description des stations de prélèvements

Les stations SV₁, SV₂, SOT (échantillons de sols) et SDL (échantillons de sédiments) sont proches les unes des autres, elles sont localisées au Nord-Ouest de la zone de Mrabtine aux environs des rejets miniers de la mine Drâa Lasfar.

Les stations SV₁ et SV₂ sont situées à un minimum de 200 m environ en aval de la mine, et s'étendent jusqu'au lit de la rivière Tensift et constituent les sols de deux villages : Oued Al Guern au sud de la mine (SV₁), et Oulad Bou Äicha au sud-ouest (SV₂).

Les stations du prélèvement des sédiments (SDL) sont situées au bord de l'Oued Tensift. Celles des sols de l'Oued Tensift (SOT) sont situées au milieu de celui-ci et occupent une grande superficie dans le lit majeur de l'Oued Tensift.

Des stations témoins (ST : sols témoins et T : sédiments témoins) sont situées à 35 Km en amont des rejets, au sud de la zone de Mrabtine, loin de toute influence des rejets de la mine.

2.2 Méthodes de prélèvement

Pour les prélèvements des sols (SV₁, SV₂, SOT et ST), nous nous sommes inspirés de la méthode d'échantillonnage décrite par Rada (1996). Les prélèvements sont effectués à l'aide d'un cylindre en inox de 6 cm de diamètre. Cinq prélèvements sont effectués à l'intérieur d'un cercle de 50 cm de diamètre à une profondeur comprise entre 0 et 20 cm. Six cercles différents sont tracés par station. Le mélange de ces prélèvements, après homogénéisation dans une bassine en plastique, constitue l'échantillon moyen de la station. 12 campagnes d'échantillonnage ont été effectuées sur ces stations entre 2004 et 2005 (Annexe 1).

Pour les sédiments (SDL et T), les cinq à dix premiers centimètres ont été prélevés à l'aide d'une pelle en plastique puis emballés dans des sachets en plastique jusqu'au laboratoire.



Figure 8: Photo d'une canalisation à ciel ouvert (Seguia) servant de distribution des eaux de l'Oued Tensift sur les sols agricoles de la zone étudiée.



Figure 9 : Photo prise par satellite présentant les stations de prélèvements des échantillons de sols des villages étudiés (SV₁ et SV₂), de sols (SOT) et de sédiments (SDL) de l'Oued Tensift.

2.3 Préparation des échantillons

Les échantillons du sol sont transportés après quelques heures au laboratoire où ils sont séchés à l'air libre, tamisés à 2 mm et stockés dans des sachets en plastique avant l'analyse.

Les échantillons de sédiment ont été séchés à l'air libre et tamisés à 2 mm. La fraction fine, inférieure ou égale à 2 mm, a été conservée pour les analyses physico-chimiques.

3. Analyse du sol

3.1 Analyses physico-chimiques

Les méthodes utilisées pour réaliser les analyses physico-chimiques des sols (SOT, SV₁, SV₂ et ST) et des sédiments (SDL et T) sont résumées respectivement dans les tableaux IX et X.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement (LHEA) à la faculté des Sciences Semlalia de l'Université Cady Ayyad de Marrakech.

L'étude de la granulométrie des sols a été réalisée selon la norme NF X31-107 aux laboratoires du centre de recherche REMINEX de la mine de Hajar à Guémassa (Marrakech).

3.2 Méthode de spéciation

Les extractions séquentielles ont été faites sur les échantillons de sol selon la méthode de Legret (1993) décrite dans le chapitre précédent (p 39).

L'étude de la répartition des ETM a été réalisée sur deux composantes chimiques des sédiments : la fraction échangeable ou disponible et la fraction totale.

La fraction échangeable a été extraite par une solution de CaCl₂ 0,1M à un rapport de 1/2,5 (p/v) selon la méthode suivie par Nejmeddine et al. (2003).

10 g de l'échantillon sont mis en contact avec 25 ml de la solution de CaCl₂ 0,1M. Le mélange est soumis à une agitation mécanique pendant une durée de 16 h, puis centrifugé à 8 000 tours/min pendant 30 min. le dosage des éléments métalliques est effectué sur le surnageant.

3.3 Technique de minéralisation

La minéralisation du sol et du sédiment a été faite selon la méthode (AFNOR X31-151) décrite dans le chapitre précédent (Chapitre 1, paragraphe 1.3).

4. Résultats

Les tableaux XI et XII regroupent respectivement les résultats des analyses physico-chimiques des échantillons des sols et des sédiments étudiés.

Tableau IX: Méthodes physico-chimiques d'analyses des sols étudiés.

Paramètres	Méthode d'analyse	Appareillage
Granulométrie	NF X31-107	Pipette d'Andreasen
pH	AFNOR X31-103	ph-mètre type ORION
Conductivité électrique (CE)	AFNOR NFT90-031	Conductivimètre type LF 318/set WTW
Cl ⁻	M. de Mohr (Aubert, 1978)	-----
SO ₄ ²⁻	M. néphélométrique (Rodier, 1984)	Spectrophotomètre UV type UNICAM 8625
Matière organique (MO)	AFNOR X31-105	-----
Carbone organique (CO)	AFNOR X31-105	-----
Calcaire total (CT)	Attaque par HCl (Aubert, 1978)	Spectrophotomètre à flamme type JENWAY
Capacité d'échange cationique (CEC)	AFNOR X31-130	Spectrophotomètre à flamme type JENWAY
Eléments traces métalliques	Minéralisation (AFNOR X31-151)	Spectrophotomètre d'absorption atomique (mode flamme ou four)

Tableau X: Méthodes physico-chimiques d'analyses des sédiments étudiés.

Paramètres	Méthode d'analyse	Appareillage
pH	AFNOR X31-103	ph-mètre type ORION
Conductivité électrique (CE)	AFNOR NFT90-031	Conductivimètre type LF 318/set WTW
Cl ⁻	M. de Mohr (Aubert, 1978)	-----
Matière organique (MO)	AFNOR X31-105	-----
Calcaire total (CT)	Attaque par HCl (Aubert, 1978)	Spectrophotomètre à flamme type JENWAY
Capacité d'échange cationique (CEC)	AFNOR X31-130	Spectrophotomètre à flamme type JENWAY
Eléments traces métalliques	Minéralisation (AFNOR X31-151)	Spectrophotomètre d'absorption atomique (mode flamme ou four)

4.1 Caractérisation des sols

4.1.1 Paramètres physico-chimiques

Les résultats du tableau XI présentent des variations significativement différentes entre les stations. Les sols de la station SOT, par comparaison aux sols de la station ST, ont un pH plus au moins acide et sont plus riches en matières organiques (MO). Les sols des deux stations SV₁ et SV₂ ont des pH élevés et une grande capacité d'échange cationique (CEC).

4.1.2 Pollution métallique

Les résultats des dosages des six ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les sols de cette zone (SV₁, SV₂ et SOT) et des sols témoins (ST) sont représentés sur le tableau XI.

Les teneurs métalliques enregistrées au niveau des sols SV₁ et SV₂ sont supérieures aux seuils fixés par l'OMS (1993) pour les sols agricoles (tableau XII).

Ces résultats montrent aussi des variations spatiales significatives d'un sol à l'autre. Par comparaison au sol témoin (ST), les teneurs en ETM des sols étudiés montrent un accroissement notable. Pour montrer l'importance de cette accroissement, nous avons calculé les facteurs de contamination pour chaque élément (Gonçalves et al., 1992 ; Gonçalves et al., 1994 ; Sanchez et al., 1994 ; Diatta et al., 2003) selon la formule suivante:

$$FC = VS / TL.$$

Avec VS : teneur en ETM dans le sol.

et TL : la teneur limite en ETM fixée par l'OMS (1993).

L'abondance relative des micropolluants analysés dans ces sols permet à partir des FC calculés les classements suivants : Cu, Zn Pb puis Cd pour SV₁, Cu, Cd, Zn puis Pb pour SV₂ et Cd, Cu, Zn puis Pb pour SOT (tableau XII). Le Sélénium étant presque identique dans tous. L'indice de pollution (IP) défini par Diatta et al., (2003) comme étant la moyenne arithmétique des FC des ETM analysés, permet une appréciation du degré de pollution polymétallique (totale) de l'échantillon analysé.

Avec une valeur de $0,5 \leq IP \leq 1$, plusieurs auteurs (Gonçalves et al., 1992 ; Gonçalves et al., 1994 ; Sanchez et al., 1994) suggèrent que les sols présentent une faible contamination engendrée par les activités anthropiques. D'autres auteurs (Boust et al., 1980; Belamie et al., 1982) confirment la présence d'une forte contamination à partir d'une valeur de $IP \geq 2$.

Les IP calculés montrent que les sols SV₁ et SV₂ présentent une contamination importante car leur IP sont supérieurs à 2 (tableau XII). En revanche, les sols SOT demeurent moins contaminés en raison de leur IP (1,47) plus faible. Les sols témoins sont faiblement contaminés en raison de leur $0,5 \leq IP \leq 1$.

Tableau XI: Paramètres physicochimiques des sols étudiés

	SV ₁	SV ₂	SOT	Témoïn
Argiles	21,4 ± 2,08	25,3 ± 2,15	6,2 ± 1,27	26,4 ± 2,25
Limons fins	16,1 ± 1,69	13,5 ± 1,70	16,9 ± 2,52	31,6 ± 3,23
Limons grossiers	9,2 ± 1,21	8,7 ± 1,21	13,7 ± 1,54	20,1 ± 1,15
Sables fins	25,2 ± 1,85	23,4 ± 3,18	25,8 ± 1,92	5,2 ± 0,74
Sables grossiers	27,7 ± 2,54	28,3 ± 3,82	26,2 ± 3,18	5,1 ± 0,78
Propriétés chimiques				
pH	8,1 ± 0,31* (7,8 – 8,4)	7,9 ± 0,29 (7,6 – 8,1)	5,6 ± 0,26 (5,4 – 5,9)	7,8 ± 0,29 (7,6 – 8,1)
C.E (ms/cm)	1,5 ± 0,37 (1,2 – 1,9)	1,7 ± 0,36 (1,3 – 2,0)	2,7 ± 0,45 (2,2 – 3,1)	1,0 ± 0,17 (0,8 – 1,1)
CEC (meq/100g)	31,6 ± 3,06 (29,8 – 35,1)	35,2 ± 2,05 (33,1 – 37,2)	10,6 ± 1,55 (8,8 – 11,8)	16,4 ± 1,66 (14,5 – 17,7)
MO (%)	4,7 ± 0,99 (3,7 – 5,3)	5,5 ± 0,70 (4,8 – 6,2)	6,7 ± 1,08 (5,5 – 7,5)	4,3 ± 0,81 (3,4 – 4,8)
COT (%)	2,7 ± 0,64 (2,0 – 3,2)	3,2 ± 0,40 (2,8 – 3,6)	3,9 ± 0,92 (3,1 – 4,9)	2,5 ± 0,51 (2,1 – 3,1)
S %	0,5 ± 0,08 (0,44 – 0,64)	0,7 ± 0,11 (0,64 – 0,84)	3,4 ± 0,59 (3,01 – 4,12)	1,6 ± 0,53 (1,21 – 2,21)
Cl ⁻	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
CT %	0,9 ± 0,17 (0,8 – 1,1)	1,2 ± 0,31 (0,9 – 1,5)	< 0,1 -----	0,2 ± 0,06 (0,1 – 0,2)
Al (µg/g)	2763 ± 844,4 (1880–3563)	2877 ± 959,6 (1883–3798)	8505 ± 1621,6 (6718 –9884)	2434 ± 938,1 (1392–3213)
Cd (µg/g)	1,1 ± 0,23 (0,8 – 1,2)	2,2 ± 0,50 (1,7 –2,7)	0,8 ± 0,21 (0,6 – 1,0)	0,2 ± 0,06 (0,1 – 0,2)
Cu (µg/g)	228 ± 17,7 (211,7 - 246,7)	331 ± 29,7 (296,5 - 349,8)	87 ± 17,1 (70,8 - 105,8)	41 ± 2,6 (37,8 - 42,8)
Pb (µg/g)	184 ± 27,14 (158,0 - 214,5)	255 ± 24,0 (263,2 - 278,2)	61 ± 12,85 (48,2 -74,2)	12 ± 1,40 (10,8 6 - 13,4)
Se (µg/g)	29,2 ± 3,35 (25,8 – 29,3)	34,1 ± 8,92 (26,2 – 43,8)	34,8 ± 16,80 (26,3 – 59,8)	32,7 ± 6,00 (28,7 – 39,6)
Zn (µg/g)	648 ± 138,1 (521 - 795)	891 ± 134,6 (735 - 972)	223 ± 75,9 (138 - 284)	134 ± 17,1 (118 - 152)

Tableau XII^s: Facteurs de contamination et indice de pollution des sols étudiés.

Eléments	T.L ^t	Facteur de contamination			
		SV1	SV2	SOT	ST
Cd	0,7	1,57	3,14	1,14	0,29
Cu	100	2,28	3,30	0,87	0,41
Pb	100	1,84	2,25	0,61	0,12
Se	10	2,90	3,40	3,48	3,3
Zn	300	2,16	2,97	0,74	0,45
IP		2,15	3,01	1,37	0,91

* Moyenne ± écart-type
(min-max).

^s L'aluminium a été éliminé du tableau en raison d'absence de teneur limite fixée par l'OMS (1993) pour cet élément.

^t Teneur limite (exprimée en mg/kg) en ETM dans les sols agricoles fixée par l'OMS (1993).

4.1.3 Spéciation

Les méthodes des extractions séquentielles permettent de prédire la localisation des éléments traces métalliques dans les différentes phases chimiques constitutives du sol (ou du sédiment) et de prévoir leur disponibilité et leur mobilité.

La validité des résultats fournis par le protocole appliqué a été vérifiée en suivant la procédure décrite dans le chapitre précédent. Elle démontre en effet que tous les résultats sont acceptables car les incertitudes calculées sont inférieures à 10 %. D'après Meguellati (1982), les résultats sont considérés comme corrects si l'incertitude ne dépasse pas 10 à 15 %.

Les figures 10 à 13 représentent les variations de la distribution des micropolluants métalliques dans les différentes phases chimiques des sols étudiés.

L'aluminium

Dans les sols des stations SV₁, SV₂ et SOT, l'aluminium est abondant sous forme réductible (F₅) et résiduelle (F₆). La somme de ces deux fractions représentent respectivement 62, 66 et 75% du métal total dans SV₁, SV₂ et SOT. Les fractions oxydable (F₃) et acido-soluble (F₄) présentent des fluctuations importantes entre les trois stations. De plus, les fractions soluble (F₁) et échangeable (F₂) fixent 3% dans SOT, et respectivement 5 et 6% dans SV₂ et SV₁.

Le cadmium

A l'exception de la fraction résiduelle (F₆) qui ne dépasse pas 13% dans les sols des différentes stations, le cadmium présente des pourcentages variables dans les autres fractions constitutives des sols SV₁, SV₂ et SOT. Dans ce dernier, la fraction échangeable (F₂) héberge 38% du métal total, la fraction carbonatée (F₄) 24% et la fraction soluble (F₁) 16%. Les sols SV₁ et SV₂ ont une distribution identique, mais avec des pourcentages légèrement plus bas. La fraction échangeable (F₂) représente environ 33% du métal total dans les deux sols, alors que la fraction carbonatée (F₄) présente respectivement 23 et 20% du métal total dans les sols SV₁ et SV₂.

Le cuivre

Dans les sols SV₁ et SV₂, le cuivre présente une distribution presque identique. Il est largement abondant sous forme oxydable (F₃) (29 à 35%) suivi des fractions résiduelle (F₆) (27 à 35%) puis réductible (F₅) (19 à 21%). Les fractions soluble (F₁) et échangeable (F₂) sont minimales dans ces sols. Dans les sols SOT, à l'exception des fractions oxydable (F₃) et résiduelle (F₆) qui représentent 36 et 34% du métal total, les autres fractions (F₁, F₂, F₄ et F₅) sont représentées par des pourcentages plus faible, 17% dans la fraction acido-soluble (F₄),

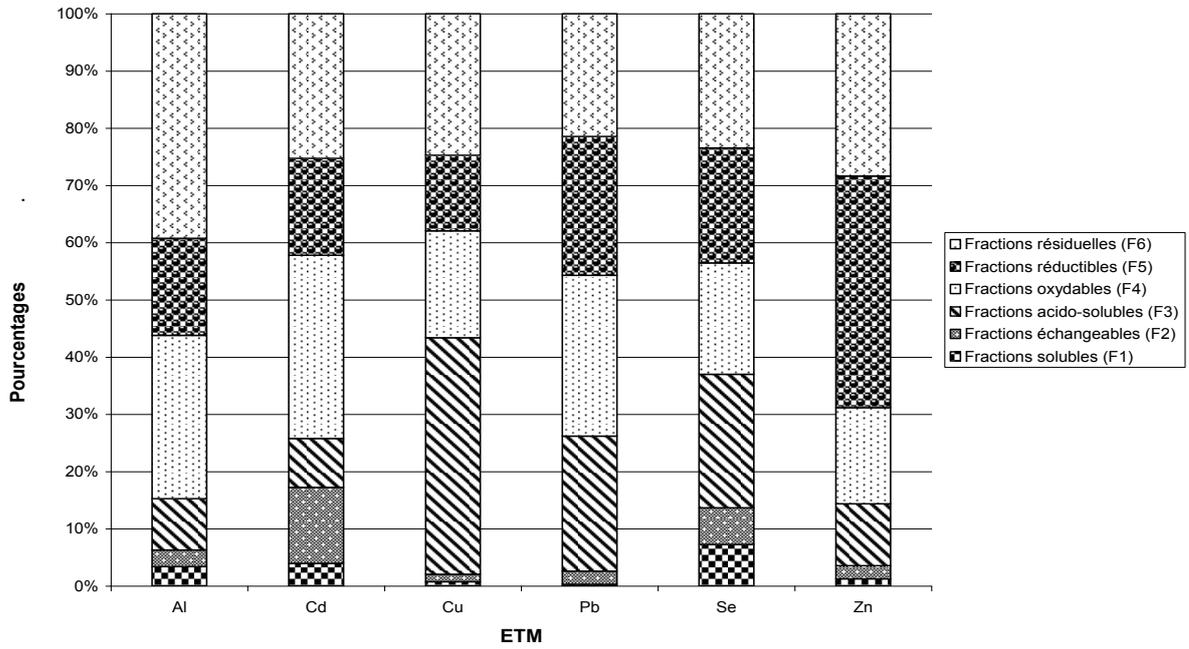


Figure 10: Pourcentages des ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les phases chimiques constitutives des sols du village 1.

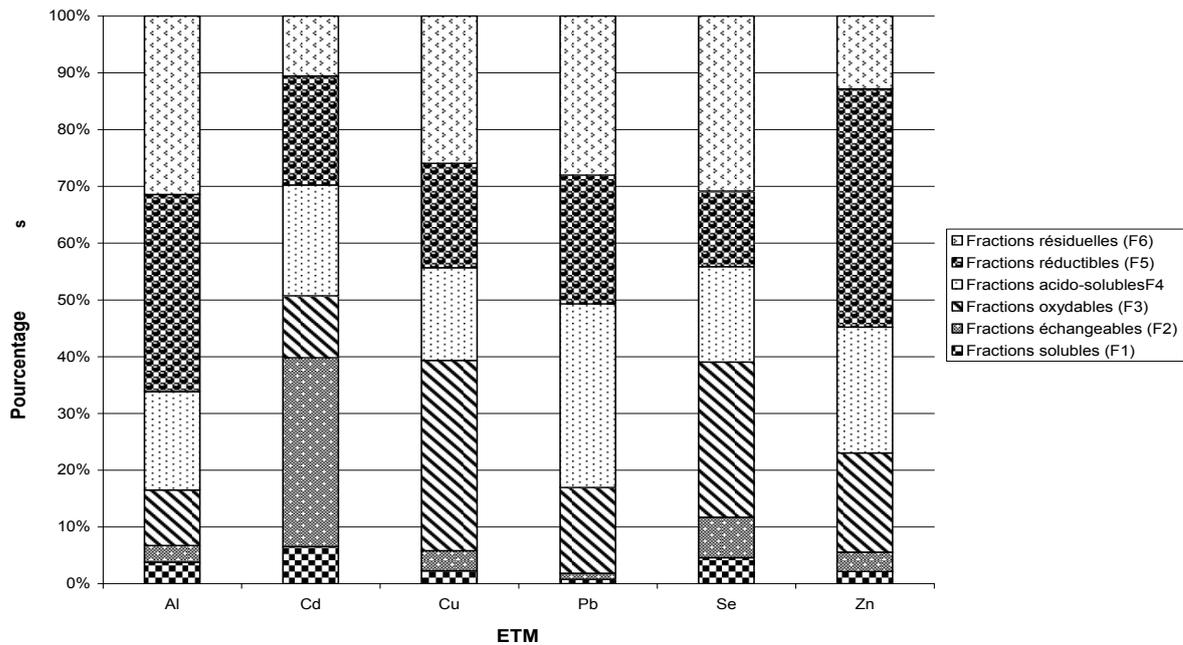


Figure 11 : Pourcentages des ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les phases chimiques constitutives des sols du village 2.

12% dans la fraction réductible (F_5), 7% dans la fraction échangeable (F_2) et 1% dans la fraction soluble (F_1).

Le plomb

La distribution du plomb est identique dans tous les sols étudiés. En effet, après la fraction résiduelle qui correspond respectivement à 26%, 28% et 34% du métal total dans les sols SV_1 , SV_2 et SOT (contre 22% dans le sol T), le métal se trouve localisé, sans ordre précis, dans les fractions oxydable (F_3) (22%, 15% et 11% dans les sols SV_1 , SV_2 et SOT), carbonatée (F_4) (22%, 32% et 23% dans les sols SV_1 , SV_2 et SOT) et réductible (F_5) (28%, 21% et 29% dans les sols SV_1 , SV_2 et SOT). Toutefois, **les fractions solubles et échangeables ne dépassent pas 3% dans les trois sols SV_1 , SV_2 et SOT.**

Le sélénium

Dans les sols étudiés, le sélénium présente une distribution variable. En effet, la fraction résiduelle (F_6) piège un grand pourcentage du métal total qui dépasse dans tous les cas 30%, suivie des fractions oxydable (F_3) puis acido-soluble (F_4) qui piègent respectivement 44 et 43% dans les sols SV_2 et SV_1 . Les sols SOT présentent un pourcentage de sélénium dans la fraction acido-soluble (F_4) d'environ 17%. Les fractions soluble (F_1) et échangeable (F_2) présentent des pourcentages variables qui vont de 13% dans les sols SOT et SV_2 à 19% dans les sols SV_1 et SV_2 .

Le zinc

La distribution du zinc dans les sols étudiés est presque identique dans tous les sols étudiés. En effet, après la fraction réductible (F_5) qui représente entre 31 et 50% du métal total, les fractions résiduelle (F_6), acido-soluble (F_4) et oxydable (F_3) oscillent entre 19 et 28%. Les fractions soluble (F_1) et échangeable (F_2) sont légèrement plus élevées dans les sols SOT et SV_1 (respectivement 3% et 7%).

4.2 Caractérisation des sédiments

4.2.1 Paramètres physico-chimiques

Les résultats du tableau XIII présentent les paramètres physico-chimiques des sédiments de l'Oued Tensift (SDL) et deux autres exemples de sédiments qui ont fait l'objet de l'étude menée par El Gharmali (2005), prélevés de deux sites miniers de la région de Marrakech (SDB : Friche Sidi Bothmane et SK : Friche Kettara).

Ces résultats montrent que tous les sédiments présentent des caractéristiques physico-chimiques semblables. Leurs pH sont neutres, leurs conductivités électriques et leurs teneurs

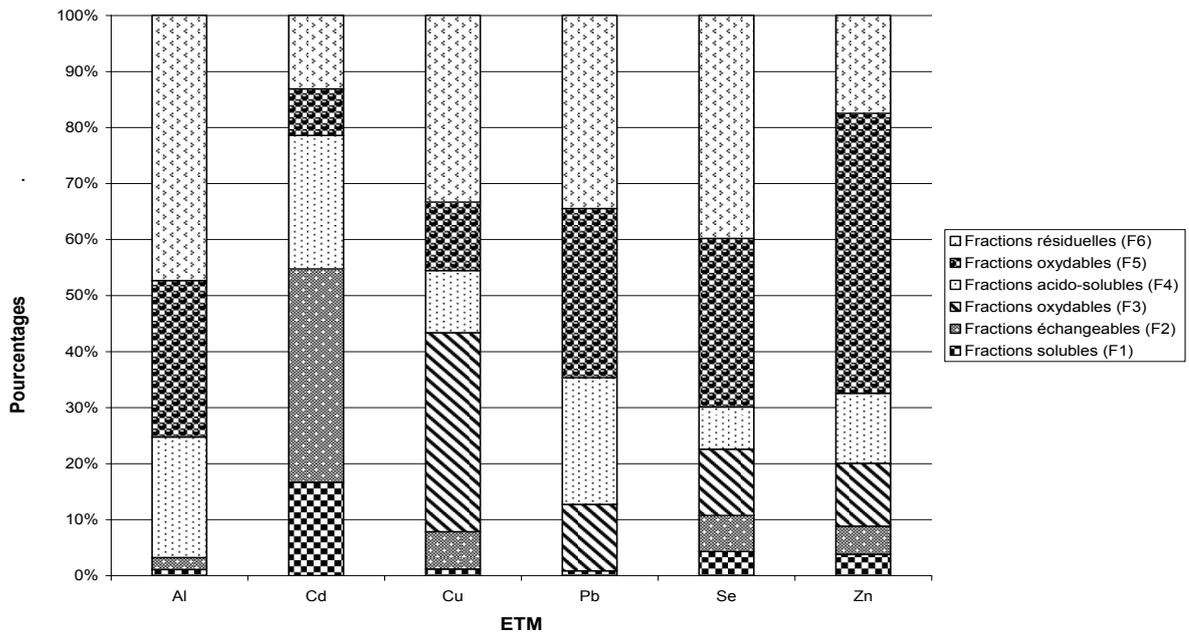


Figure 12 : Pourcentages des ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les phases chimiques constitutives des sols de l'Oued Tensift.

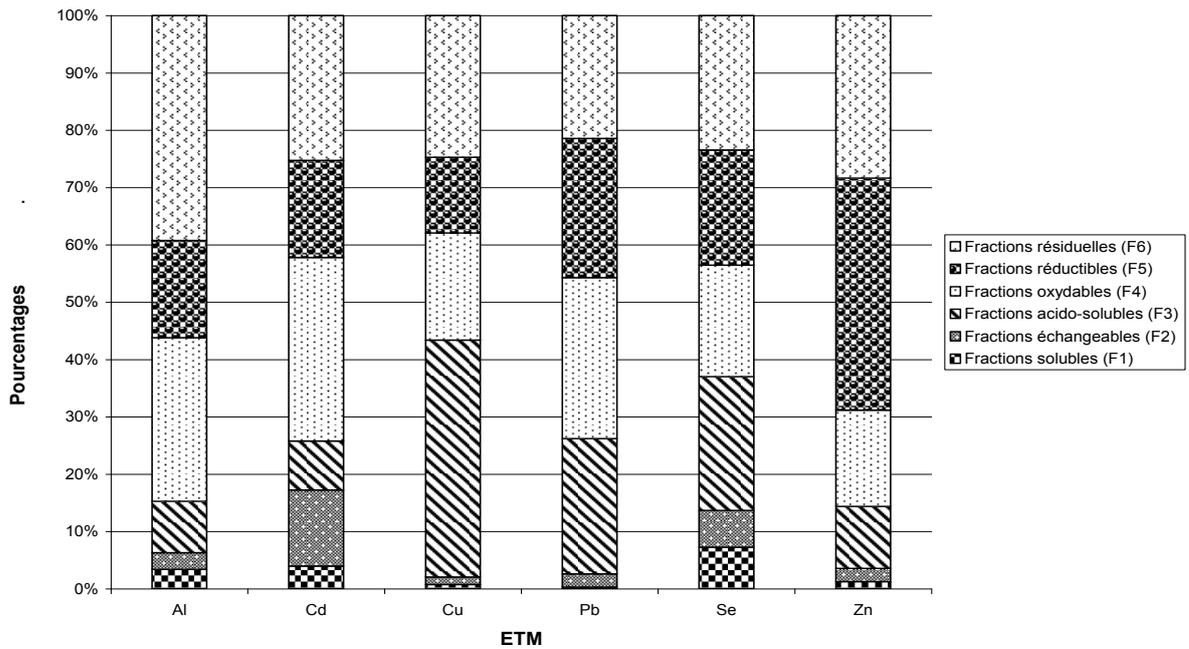


Figure 13: Pourcentages des ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les phases chimiques constitutives des sols témoins.

en matière organique ne présentent pas de grandes différences.

4.2.2 Degré de pollution métallique

Les résultats du tableau XIII montrent que les teneurs métalliques des sédiments de l'Oued Tensift (SDL) sont nettement plus élevées que celles notées au niveau des sédiments témoins (T). L'ampleur de cette contamination est reflétée par les FC calculés (tableau XIV) pour quatre ETM (Cd, Cu, Pb et Zn) en raison de l'absence de valeur limite fixée par l'OMS pour les autres ETM (Al et Se) dans les sédiments. Ces FC montrent qu'il y a une accumulation de quatre ETM (Cd, Cu, Pb et Zn) dans les sédiments de l'Oued Tensift où sont déversées les rejets liquides de la mine. L'indice de pollution (IP) calculé (tableau XIV) pour les sédiments de l'Oued Tensift est largement supérieur à 2 ($IP = 3,7$), ce qui témoigne d'une contamination des sédiments analysés engendrée par les activités anthropiques (Boust et al., 1980; Belamie et al., 1982).

4.2.3 Disponibilité

L'évaluation de la disponibilité des 6 ETM dans les sédiments a été réalisée par extraction de la fraction métallique échangeable des sédiments étudiés en utilisant CaCl_2 (0,1M). Les résultats relatifs aux teneurs métalliques extraites, résumés sur le tableau XV sont exprimés en pourcentage de leur quantité totale dans le sédiment. L'analyse de ces résultats montre respectivement que dans le cas du Cd, du Zn et d'Al, 46, 18 et 17% du métal total sont sous forme échangeable ou disponible dans les sédiments étudiés, alors que dans le cas du Se, du Cu et du Pb, cette fraction est respectivement inférieure à 9, 2 et 1%.

5. Discussion

Plus de 2000 ha de terres agricoles irriguées avec les eaux de l'Oued Tensift sont localisées dans la région du Haouz de Marrakech (CSEC, 1994). Cette irrigation a pu contribuer à un enrichissement du sol en ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) dans les parcelles de la zone Mrabtine.

En fait, l'Oued Tensift draine les eaux résiduaires de tous les quartiers industriels de la ville de Marrakech (Sahili, 1996). Les analyses physico-chimiques faites dans le chapitre précédent confirment que la charge métallique des eaux de cet émissaire ne cesse d'augmenter.

A l'échelle internationale, plusieurs études écotoxicologiques ont rapporté que la pratique de réutilisation des eaux usées pour l'irrigation des terres agricoles contribue à une concentration plus ou moins importante des métaux dans les sols (Wilcke et al., 1998 ; Cao et Hu, 2000 ;

Tableau XIII: Paramètres physicochimiques des sédiments étudiés comparés à d'autres sédiments tirés de la littérature.

paramètres	SDB	SK	SDL (cette étude)	T	T.L ^u
pH	7,5	7,2	7,5 ± 0,55	7,6 ± 0,60	-----
C.E (ms/cm)	4,2	2,8	5,3 ± 0,81	5,2 ± 0,64	-----
MO (%)	1,2	2,1	2,2 ± 0,50	1,6 ± 0,26	-----
CT (%)	14,4	6,8	11,2 ± 2,55	12 ± 1,32	-----
Métal total (µg/g)					
Al	ND	ND	2557 ± 200,8 * (2346 – 2746)	1756 ± 185,7 (1575 – 1946)	-----
Cd	6,5	1,9	3,1 ± 0,50 (2,6 – 3,6)	0,7 ± 0,11 (0,6 – 0,8)	0.7
Cu	64,3 b	264,8	313,7 ± 8,05 (303,8 – 319,5)	20,0 ± 2,67 (17,2 – 22,5)	45
Pb	1450	30,6	312,6 ± 23,55 (301,6 – 339,8)	10,1 ± 0,95 (9,2 – 11,1)	100
Se	ND	ND	10,1 ± 0,96 (9,7 – 11,2)	8,4 ± 0,71 (7,7 – 9,1)	-----
Zn	1562	62,5	101,0 ± 1,15 (100,2 – 102,5)	32,4 ± 2,59 (29,5 – 34,6)	300

SDB : Friche Sidi Bothmane et SK : Friche Kettara.
ND : Non déterminé.

Tableau XIV: Facteurs de contamination et indice de pollution (IP) des sédiments étudiés.

Facteur de contamination				
Eléments	SDB	SK	SDL (cette étude)	T
Cd	9,3	2,8	4,4	1,0
Cu	1,4	5,9	7,0	0,4
Pb	1,5	0,3	3,1	0,1
Zn	5,1	0,2	0,3	0,1
IP	4,3	2,3	3,7	0,4

Tableau XV: Résultats de l'étude de spéciation des ETM dans les sédiments étudiés.

Fraction disponible (%)				
Eléments	SDB	SK	SDL (cette étude)	T
Al	ND	ND	17,3	16,5
Cd	49,2	49,2	46,4	7,1
Cu	4,3	5,7	1,6	1,5
Pb	0,8	1,9	0,5	0,2
Se	ND	ND	8,5	6,5
Zn	43,5	46,2	17,9	8,5

* Moyenne ± écart-type
(min-max).

^u Teneur limite (exprimée en mg/kg) en ETM dans les sédiments fixée par l'OMS (1993).

Ge et al., 2000). A l'échelle nationale, plusieurs travaux (Nejmeddine et Fars, 1993 ; Fars et al., 1994 ; Mazlani, 1995) ont rapporté qu'une surcharge en métaux des ressources en eaux superficielles et/ou souterraines est impliquée dans la contamination des sols agricoles (Rada, 1996 ; El Gharmali et al., 1998), des plantes supérieures spontanées (Tahlil, 1998) et de la faune locale : vers de terre, oiseaux, bovins et ovins (Sedki, 1995).

Les résultats de ces travaux montrent en effet qu'il peut y avoir un réel transfert des micropolluants minéraux à travers les sols pollués vers les maillons des chaînes trophiques pour atteindre finalement l'Homme, vivant sédentairement dans ces zones, via les denrées animales et végétales (Sedki et al., 1998 ; Lekouch et al., 1999).

Dans la partie nord-ouest de la zone Mrabtine, les résultats de notre étude (tableau XI) montrent que les parcelles de terres arables (SV_1 et SV_2) des deux villages au voisinage de la mine Drâa Lasfar sont contaminées par les ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn), suite à l'utilisation des eaux de l'Oued Tensift comme principale source d'eau d'irrigation dans cette zone. Les facteurs de contamination (FC) en plus des indices de pollution (IP) calculés le prouvent (tableau XII). La même constatation a été faite par plusieurs auteurs (Simon et al., 1999 ; Simon et al., 2001 ; Galan et al., 2002 ; Kemper et Sommer, 2002 ; Madejon et al., 2002 ; Sponza et Karaoglu., 2002), qui ont souligné la surcharge des sols au voisinage des sites des activités minières d'exploitation des métaux de base.

De plus, les IP calculés pour les sols SV_1 et SV_2 montrent une différence du degré de contamination entre les deux sols, avec un IP supérieur au niveau des sols SV_2 résultant de valeurs de facteurs de contamination supérieurs pour les 5 éléments exploités (Cd, Cu, Pb, Se et Zn). Ce constat peut être justifié d'une part, par l'utilisation des eaux (EOM) de l'Oued Tensift mélangées avec les eaux de la mine contaminées comme principale source d'eau d'irrigation au niveau du village V_2 , tandis que la situation du village V_1 par rapport aux rejets liquides de la mine ne lui permet qu'une utilisation des eaux de l'Oued Tensift non encore mélangées aux eaux de la mine. D'autre part, ce constat peut être justifié par l'effet de l'érosion éolienne qui transporte et dissémine des particules fines (78,8%) des résidus miniers sur les sols agricoles. Dans ce contexte, l'étude réalisée par Barkouch et al. (2006) a mis en évidence que les sites des prélèvements des sols de deux villages SV_1 et SV_2 sont hors du domaine des directions des vents dominants de la zone étudiée, ce qui exclut la contamination de ces sols de par voie éolienne : la contamination de l'agro-écosystème de la zone Mrabtine est due principalement à l'utilisation des eaux de l'Oued Tensift mélangées aux eaux de la mine contaminées (contamination d'origine hydrique).

En amont des rejets, les sols de la station témoin de la zone Mrabtine contiennent de faibles teneurs métalliques. Ces dernières correspondent probablement au fond géochimique. Ce

dernier varie naturellement en fonction de la nature et de la composition chimique des roches mères sous-jacentes (Jeng et Bergseth, 1992). D'ailleurs, même si les teneurs métalliques moyennes enregistrées dans cette station rentrent dans la gamme des concentrations métalliques naturellement retrouvées dans les sols, elles restent légèrement plus élevées que les concentrations moyennes relevées dans la littérature pour les sols non pollués, surtout pour le Zn, le Pb et le Cd. Pour ces derniers, les valeurs estimées naturelles sont respectivement de 5 à 20, 1,6 à 10 et 0,02 à 0,77 mg/kg (Wagner et al., 2001). Ceci est dû au fait que dans la région de Marrakech, le fond géochimique participe à l'augmentation des teneurs métalliques des sols (Hibti, 2001).

Les éléments traces métalliques dans l'agro-écosystème de la zone Mrabtine ont une spéciation chimique différente d'un élément trace à l'autre. En effet, il a été démontré que la répartition chimique des micropolluants dépend non seulement des paramètres du sol : pH, texture, matières organiques, carbonates et interactions métalliques, mais également de l'espèce métallique et de ses affinités spécifiques (Dong et al., 2000 ; Morera et al., 2001).

Par rapport au sol de la station témoin, la répartition chimique des éléments traces métalliques étudiés dans les sols (SV₁ et SV₂) des deux villages proches de la mine de Drâa Lasfar a permis de sélectionner le Cd comme étant le seul élément ayant le plus fort pourcentage de la fraction échangeable. Cette constatation a été faite également, à l'échelle nationale, sur d'autres sols périurbains de la zone El Azzouzi dans la région de Marrakech (El Gharmali et al., 1998 ; Boukhars et Rada, 2000) et internationale à Tarnowskie Góry (sud-ouest de la Pologne) (Chlopecka et al., 1996) et à Bangkok (Thaïlande) (Wilcke et al., 1998).

Dans le sol de l'Oued Tensift (SOT), le Cd, le Cu et le Zn ont des pourcentages élevés dans les fractions soluble et échangeable par rapport au sol témoin. Ce type de comportement métallique a été mis en évidence dans certains sols au voisinage des industries minières d'exploitation des métaux de base et précieux (Van Straaten, 2000 ; Galan et al., 2002).

En s'appuyant sur les travaux de Kemper et Sommer (2002), les caractéristiques physico-chimiques des sols de l'Oued Tensift, en particulier le pH acide (pH=5,6), la conductivité électrique élevée (CE=2,7 ms/cm) et l'enrichissement en soufre total (S%=3,4), démontrent qu'il y a une accumulation dans ces sols des produits du DAM des résidus de la friche Drâa Lasfar. De même, il peut y avoir des dépôts à la surface du sol des particules de ces résidus miniers qui ont été transportées par les eaux de ruissellement et/ou le vent. Ces dépôts sont susceptibles de s'oxyder sur place et de produire des substances acides (El Gharmali, 2005). Dans ce contexte, l'étude faite par Barkouch et al. (2006) sur le risque potentiel de la contamination environnementale par la dispersion éolienne (Annexe 6) a pu conclure que le site des prélèvements des sols de l'Oued Tensift (SOT) se situe dans le domaine de la

direction des vents dominants de la région, ce qui favorise le déplacement des particules fines des résidus miniers vers ces sites.

Etant donné que le pH des sols est le facteur dont l'action sur la solubilité des métaux du sol est la plus déterminante, son abaissement (acidification) favorise la mise en solution de ces éléments par dissolution des sels métalliques, destruction des phases solides de rétention ou par échange protonique (Martinez et Morro, 2000 ; Yin et al., 2002). Dans ce sens, Halen et al. (1991) ont montré que le maintien du pH à des valeurs supérieures à 6 est indispensable afin d'immobiliser les métaux dans le sol. Le pH est encore une variable explicative des affinités des espèces métalliques. En effet, à des faibles valeurs de pH, les complexes organométalliques insolubles formés avec le Zn et le Se sont instables (Frankenberger et Karlson, 1994), à l'inverse de ceux du Cu, d'Al et en particulier ceux du Pb qui se maintiennent en état stable jusqu'à des pH de l'ordre de 3 à 4 (Habs et al., 1997 ; Dong et al., 2000; Yin et al., 2002). Pour des pH inférieurs à 5,5, les sols ne retiennent pas ou peu le Cd (Halen et Van Bladel, 1990). Cette variabilité peut être à l'origine du maintien de l'Al, du Cu et du Pb dans les fractions stables de la phase solide du sol. En effet, nous avons constaté que malgré le pH acide des sols de l'Oued Tensift (pH = 6,2), le Pb reste très peu abondant dans les fractions soluble et échangeable, en général sa spéciation reste presque inchangée dans les sols étudiés. Son affinité pour les fractions carbonatée et réductible a été soulignée aussi dans les travaux de Pichtel et al., (2000). Quant au Zn et à Al, ils présentent une affinité élevée pour la fraction réductible, contrairement au Se qui a tendance à réagir surtout avec les substances organiques (Séby et al., 1998 ; Yamada et al., 1998 ; Yamada et al., 1999,). Une telle constatation faite sur le Zn a été rapportée par Abollino et al. (2002). La plus grande affinité du Cu pour la fraction oxydable dans le sol est devenue universelle (Cao et Hu, 2000 ; Ginocchio, 2000; Schramel et al., 2000 ; Morera et al., 2001 ; El Gharmali et al., 2002 ; Yin et al., 2002). Pour le Cd, à l'exception de la fraction échangeable, il montre, comme il a été rapporté par Abollino et al. (2002), une tendance à s'associer de préférence à la fraction carbonatée.

En outre l'association des micropolluants métalliques avec la fraction solide du sol n'est pas définitive. Les fortes variations des caractéristiques physicochimiques du milieu pourront la déstabiliser (Martinez et Morro, 2000). Dans ce cas, le devenir de la phase organique relativement stable, dépend de sa dégradation qui peut être accélérée par augmentation du potentiel redox. Par contre, la fraction réductible est sensible à la diminution de ce dernier et les carbonates du sol sont réduits par l'augmentation de l'acidité. La phase résiduelle héberge des composés très stables qui ne libèrent le métal à court ou à moyen terme qu'exceptionnellement (Maiz et al., 2000).

Les fractions soluble (F_1) et échangeable (F_2) des ETM représentent la part des micropolluants métalliques disponible et mobile (fractions instables) dans le sol (Boukhars et Rada, 2000 ; Echab, 2002). Les autres fractions, plus immobiles, constituent dans ce cas un réservoir des métaux partiellement disponible et susceptible de jouer un rôle tampon de la fraction instable, hormis la phase résiduelle où se trouve regroupés les composés très stables et qui, sauf dans certains cas très exceptionnels, ne libéreront pas le métal à court ou à moyen terme (Maiz et al., 2000). De ce fait, l'augmentation de la fraction échangeable (F_2) des éléments traces métalliques dans les différents sols de la zone Mrabtime par rapport au sol témoin, entraînerait une augmentation de leur disponibilité et de leur mobilité. Dans ce sens, des travaux menés sur des sols urbains (Toumi, 2003) ont signalé que, à l'exception du Cd, la non disponibilité de leurs métaux est liée à l'abondance de la matière organique et des carbonates dans ces sols. En effet, la matière organique immobilise les ETM dans le sol par adsorption et complexation (Pardo et Guadalix, 1996 ; Yin et al., 2002). Cependant, les complexes organométalliques formés avec le Cd sont instables (El Gharmali et al., 2001b). De plus, les carbonates constituent une phase de contrôle du processus de rétention métallique par adsorption et précipitation (Andreu et Gimeno-Garcia, 1996).

Les micropolluants minéraux du sol ne sont pas retenus de façon irréversible, des auteurs comme Legret et al. (1987) ont montré que la fraction potentiellement remobilisée d'un métal pourrait être déduite par la somme de la fraction échangeable et de la fraction liée aux matières organiques. En effet, d'après le calcul du pourcentage de cette fraction, il apparaît que l'aptitude de remobilisation de chaque métal est variable en fonction des caractéristiques physicochimiques des sols. Dans ce cas, des échelles de remobilisation des métaux peuvent être établies. Seulement ces échelles sont très critiquées dans la littérature, vu la composition, la nature et l'état de la matière organique du sol en question et les affinités des espèces métalliques (Lo et al., 1992).

En évoquant le mécanisme de la mobilité des éléments traces métalliques dans le sol, il est impossible d'écarter l'effet de la compétition ionique qui joue un rôle important dans le contrôle de la rétention de ces éléments par le sol. En effet, la présence des cations Ca^{2+} dans le milieu défavorise la rétention des ions Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} (Kiekens, 1990). L'effet du Cu sur l'adsorption du Zn est moins important que celui du Zn sur le Cu. Le premier diminue l'adsorption de Zn de 25% alors que le deuxième l'affecte de 35% (Eulalia de Mesquita et al., 1993).

Sédiments

Les sédiments des cours d'eaux récepteurs du DAM (drainage acide minier) et des eaux rejetées par la mine prospectée sont également pollués. Leurs indices de pollution (IP) (Tableau XIV) montre une accumulation importante des ETM (surtout pour le Cd, le Cu et le Pb). Cette accumulation est favorisée par les processus de précipitation de fortes quantités métalliques dissoutes et particulaires transportées par le drainage minier et par les dépôts de la fraction fine des résidus transportés par le lessivage au moment des fortes chutes de pluie. Ces processus ont été cités par plusieurs auteurs (Marquès et al., 2001 ; Svete et al., 2001 ; Sponza et karaougly, 2002 ; Sonke et al., 2002) pour expliquer la forte accumulation des métaux lourds dans les sédiments des cours d'eaux recevant le DAM.

Dans ce contexte, Badri (1993) a signalé que ces processus débutent par une érosion intense suivie par le dépôt d'un nouveau substrat, ce qui assure le charriage des anciens sédiments sur une couche plus ou moins profonde. Si ces derniers sont contaminés, il y aura donc une diffusion de cette pollution.

Plusieurs auteurs (Gonçalves et al., 1994 ; Cherry et al., 2001) ont identifié dans leurs travaux une importante contamination (Al, Cd, Cu, Cr, Pb et Zn) des sédiments localisés au niveau des stations situées à une centaine de kilomètres en aval des sites miniers (au Portugal et aux Etats Unis). Ces auteurs ont attribué cette contamination au phénomène d'alternance des phases où la vitesse du courant d'eau augmente (période de haute eau) et diminue (période de basse eau), ce qui permet la diffusion des sédiments contaminés par leur remise en suspension et leur dépôt plus au moins loin lorsque la vitesse du courant devient faible. Cependant, le danger potentiel que représente cette contamination est en relation étroite avec les fractions chimiques des métaux facilement relargables en cas de changement de paramètres physicochimiques du sédiment. En effet, les formes métalliques les plus sensibles aux variations de pH et du potentiel redox et par conséquent les plus dangereuses pour la qualité des eaux et le transfert des polluants vers la chaîne alimentaire sont : la fraction échangeable (F_2), la fraction liée aux carbonates (F_4), la fraction liée aux phases réductibles (F_5) et aux matières organiques (F_5) (Meguellati et al., 1982). Il a été montré que la disponibilité des micropolluants minéraux au niveau des sédiments peut être testée chimiquement par extraction de la fraction métallique échangeable (Gonçalves et al., 1994 ; Svete et al., 2001). Dans ce sens, les travaux de Sanchez et al., (1994) réalisés sur les sédiments à proximité des sites miniers d'extraction du Pb et du Zn (Pays Basque) ont identifié une large disponibilité de certains ETM qui peut atteindre jusqu'à 40 à 50% du métal total, surtout pour le Zn.

II. Étude du transfert des ETM des eaux contaminées vers les sols agricoles

Le sol, l'eau et la biodiversité sont les éléments fondamentaux des écosystèmes. Ils font l'objet de nombreuses études agraires, écologiques, biologiques et hydrologiques. Une grande partie des écosystèmes est constituée de cultures arables, soumises à de nombreux traitements techniques, agricoles et agrochimiques, qui forment la couche supérieure du sol. Des quantités importantes d'éléments chimiques diffusent avec l'eau qui s'écoule des terres cultivées, et qui servira par la suite de source vitale pour d'autres êtres vivants (Beeby et Eaves, 1983 ; Hopkin, 1989 ; Alexander, 2000 ; Pederson et al., Notten et al., 2005) .

L'étude du transfert des ETM dans un milieu poreux nécessite de bien connaître sa géochimie. Les phénomènes de précipitation-dissolution et d'adsorption-désorption exercent une influence déterminante sur la spéciation des ETM et contrôlent leur mobilité dans le milieu (Marcos, 2001 ; Schwab, 2005).

La distance et la vitesse de migration d'un contaminant sont la résultante d'un système très complexe (Marcos, 2001). Leur degré de mobilité, d'activité et de biodisponibilité varient en fonction de plusieurs facteurs tels la nature des sols, les propriétés des métaux (Miquel, 2001 ; Hellweg et al, 2005), le pH (Kuo and Mc Neal, 1984 ; Stahl and James, 1991), la capacité d'échange cationique, la teneur en matière organique et en argile du sol (Mc Bride and Blasiak, 1979), la compétition avec d'autres éléments métalliques (Elliott et al., 1986 ; Covelo et al., 2004) la température, la concentration de la solution du sol (Schmitt et Stider, 1991) et la présence de ligands inorganiques solubles ou de ligands organiques solubles (McLean and Bledsoe, 1992 ; Bradl, 2004) qui influencent grandement l'adsorption des ETM au sol par la formation de complexes stables (Chairidchai and Ritchie, 1990).

Il apparaît donc nécessaire de mieux comprendre l'ensemble de ces facteurs et leurs interactions afin d'être en mesure de prévoir les risques de pollution des sols et probablement par voie de conséquences des nappes phréatiques.

La présente étude a pour objectif une meilleure connaissance des éléments influençant les processus de migration des ETM dans des systèmes simplifiés, elle s'appuie sur l'étude du transfert du Pb, au laboratoire, en colonne remplie avec du sol de la région de Draâ Lasfar suivant le protocole développé par plusieurs auteurs (Christensen, 1989 ; Selim et al., 1989).

Cette partie de l'étude a fait l'objet d'un article accepté pour publication dans *Water, Air and Soil Pollution* (réf : DOI : 10.1007/s11270-007-9450-9), et que l'on peut resumer ainsi :

L'étude du transfert des ETM (surtout le plomb) dans les conditions réelles est très difficile à réaliser du fait de la complexité physico-chimique et hydrodynamique du sol réel

(écoulements préférentiels, conditions de non-saturation...), de la présence de colloïdes et de nombreux éléments compétiteurs.

La présente étude a pour objectif une meilleure connaissance des éléments influençant les processus de migration des éléments traces dans des systèmes simplifiés. Elle s'appuie sur l'étude du transfert du Pb en colonne de laboratoire remplie avec du sol de la région de Draâ Lasfar en fonction de cinq paramètres :

L : la hauteur du remplissage de la colonne,

S : la surface de contact entre l'eau et le sol,

τ : la tortuosité du lit particulaire,

V : le volume d'eau,

U : la vitesse d'écoulement d'eau dans le sol.

Les résultats de cette étude ont montré que toute augmentation de L, S et τ favorise la rétention du Pb par exposition de nouveaux sites de fixation, alors que l'augmentation de U et V la freine suite à la diminution de temps de contact nécessaire à l'établissement de liaisons de rétention du Pb sur les sites de fixation.

Article 1: A new approach for understanding lead transfer in agricultural soil

Yassir Barkouch ^{1,2,*}, A. Sedki ², A. Pineau ¹

¹ Laboratoire de Toxicologie et d'hygiène industrielle, 1 rue Gaston Veil, 44035, Nantes Cedex, France.

² Laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement, Bd Moulay Abdellah BP 2390 - 40001 Marrakech – Maroc.

Abstract

Surface water is frequently contaminated by the trace metals, in particular lead and zinc, produced by mining activities. The infiltration of this water is likely to pollute surface soils and ground water.

The study of the transfer of trace elements, especially lead, under real conditions is difficult to carry out due to the physicochemical and hydrodynamic complexity of real soil (preferential flows, conditions of unsaturation...), of the presence of colloids and of many candidate elements.

The objective of the present study was to gain a better understanding of the parameters influencing the migration processes of trace elements in simplified systems; it was based on the study of Pb transfer in laboratory columns filled with soil from the Daraâ Lasfar district.

The results showed that retention of lead in soil is strongly dependent on feed flow rate, particulate bed tortuosity, bed height, water-soil surface contact and volume of water. Increase in bed height, water-soil surface contact and particulate bed tortuosity leads to higher contact time thus higher lead retention by soil, whereas increase in feed flow rate and volume of water leads to lower contact time thus lower lead retention by soil.

Keywords: *soil retention, lead, feed flow rate, particulate bed tortuosity, bed height, water-soil surface contact, volume of water.*

Introduction

Soil, water and bio-diversity are fundamental elements of the ecosystem and are the subject of many agrarian, ecological, biological and hydrological

studies. A high percentage of ecosystems consist of arable land which is treated with agrochemical products forming the upper soil layers. Large quantities of chemical elements infiltrate the waters running off

the cultivated soils thereby entering the animal and human food chain (Hopkin, 1989; Beeby and Eaves, 1983; Alexander, 2000; Pedersen et al., 2002; Notten et al., 2005).

For many years, industries located near rivers (Anxiang et al., 2005) to facilitate cooling processes and transport, have released their element-charged effluents into the water (Serrano et al., 2005), hence amplifying the transfer of contaminant elements into the water.

In addition to this phenomenon, increasingly limited by the installation of wastewater plants, weathering products, soil leaching and road runoff also contribute to pollutant flows and the spreading of these pollutants over increasingly large surfaces (Marcos, 2001). Water plays a fundamental role in pollution supporting, in the case of trace elements, as for other compounds, many chemical reactions.

Water transports trace elements which accumulate easily in the upper layers of the soil (Baker, 1990; Samsøe-Petersen et al., 2002; El Gharmali, 2005) from where they enter the food chain by bioaccumulation (Stalikas et al., 1996; Flynn et al., 2002).

Even if only traces of these elements are generally present, they are no less dangerous, contributing to potential problems, such as toxicity of the plants and animals and (Berti and Jacobs, 1996; Ma

and Liu, 1997; Ma et al., 2002) consequently a disturbance in terrestrial ecosystems (Stalikas et al., 1996; Flynn et al., 2002).

Present in water and the terrestrial environment, certain trace elements, such as Zn and Se, are essential to normal plant life. They play an important role in the transformation of matter, mainly in animal enzymatic mechanisms (Stadman, 1996; Stadman 2002).

Generally, a weak concentration of these elements in the environment has a positive effect and stimulates the activity of the living organisms (Stadman, 1996; Burk and Hill, 1999; Gladyshev and Hatfield, 1999; Holben and Smith, 1999; Stadman 2002). Beyond the maximum threshold, they restrain growth and development and can even be toxic.

It is now clear that our natural environment is a system in which there is a flow of matter; the environment is thus necessarily dynamic with scientific problems which concern the comprehension, the quantification and the modelling of these transfers, and more precisely the transfer of trace elements from contaminated water into soil.

The study of the transfer of trace elements in a porous environment requires a good knowledge of their geochemistry. The phenomena of precipitation-dissolution and adsorption-desorption exert a determining

influence on the speciation of trace elements and control their mobility in the environment (Schwab and Banks, 1993; Marcos, 2001; Schwab et al., 2005).

The distance and speed of migration of a contaminant are the result of a very complex system (Marcos, 2001), their degree of mobility, activity and bioavailability varying according to several factors such as nature of the soil, properties of the metals (Hellweg et al., 2005), pH (Kuo and McNeal, 1984; Stahl and James, 1991), cation exchange capacity, organic matter and clay content (Mc Bride and Blasiak, 1979), competition with other metal elements (Elliott, 1986; Covelo et al., 2004), temperature, concentration in soil solution (Schmidt, 2003) and presence of soluble inorganic ligands or soluble organic ligands (McLean and Bledsoe, 1992; Bradl, 2004) which largely influence trace element adsorption by soil through the formation of stable complexes (Chairidcha and Ritchie, 1990; McLean and Bledsoe, 1992).

Trace metal binding is also described as a time-dependent process (Marcos, 2001). The results of Ma and Liu (1997) on the adsorption of zinc on a calcareous soil clearly show the existence of binding kinetics. Christensen (1984a) showed that 95% cadmium is bound in the first 10 minutes on two different natural soils.

Fixing then continues, but very slowly. Zachara et al. (1988) observed exactly the same phenomenon for the adsorption of zinc in micro-molar concentrations on calcite.

The bio-availability of metallic trace elements is directly related to residence time (Plassard et al., 2000). This relation is justified by the effect of time on the reactions between metal ions and soil; these include mainly complexation, adsorption and precipitation of metal ions on the surface, and their diffusion in the mesopores and micropores of soil (Plassard et al., 2000). Under these conditions, the $C_i - C_s / C_i$ ratio known as the extraction-ratio or elimination-ratio measures the rate of extraction (K_e) of a pollutant (Derache, 1989). The process of elimination of metallic trace elements is exponential (Derache, 1989).

$C_t = C_i - C_s$ is the concentration of metallic trace element fixed by the soil or the resident concentration of metallic trace element:

$$dC_t / dt = - K C_i$$

$$dC_t / C_i = - K dt$$

$$\int dC_t / C_i = - \int K dt$$

$$\ln C_t / C_i = - K t$$

$$C_t / C_i = \exp (-Kt)$$

$$C_t = C_i \cdot \exp (-Kt) \quad (1)$$

In addition, expression of pollutant concentration at the exit of the column is:

$$C_s = C_i - C_t$$

(1) becomes : $C_s = C_i (1 - \exp (-Kt))$.

The constant K is no other than an expression which accounts for all the different parameters which intervene in the transfer of trace elements from contaminated water into soil.

A thorough understanding of all these factors and their interactions is required to take the necessary measures to reduce the risks of soil and ground water pollution..

pH effect

In most cases, trace element adsorption increases with pH. This observation is not necessarily true in competitive systems where trace elements coexist with certain complex agents such as dissolved organic matters. In general, when the pH increases, the bound metal portion passes from 0 to 100% within a very narrow range of pH (Marcos, 2001), known as a jump in adsorption. This phenomenon has been clearly observed for trace metal adsorption on amorphous iron oxyhydroxides

(Benjamin and Leckie, 1981a; 1981b) and on goethite (Coughlin and Stone, 1995), for the adsorption of zinc on clays (Farrah and Pickering, 1976) and on calcite (Zachara et al., 1988). Two factors could explain this phenomenon: firstly, increased pH decreases competition with other protons. Secondly, new reactional sites could be unprotonated and contribute to an increased reactivity of the environment. Thus, the oxide surface is positively charged at pH values below their isoelectric point and negatively charged when the pH increases beyond this critical value.

Dissolved organic ligands effect

Organic ligands present in solution can promote or, on the contrary, significantly hinder the fixation of metal cations (Marcos, 2001).

Certain organic acids, generally produced by plant roots and soil micro-organisms behave like chelating agents and can potentially increase or decrease the mobility of trace elements in soil (Shuman, 1999; Joner and Leyval, 2001; Schmidt, 2003; Schwab et al., 2005).

The formation of neutral or negatively charged complexes prevents the adsorption of complex trace elements. The formation of cationic metal complexes can also reduce the adsorption of the complex by the soil (Farrah and Pickering, 1976).

Ligands in solution are also susceptible to cause a desorption of the bound metal

cations forming dissolved metallic complexes (Christensen, 1989).

1. Material and methods

Throughout this study, soil is conceptualized as a porous medium which is considered as a continuous environment, cohesive or not, presenting internally a

volume fraction accessible to a fluid. This "vacuum" volume fraction, composed of caves, cracks, pores..., constitutes the porosity of the environment. It is through these vacuums that the water flow processes in the soil take place (Marcos, 2001).

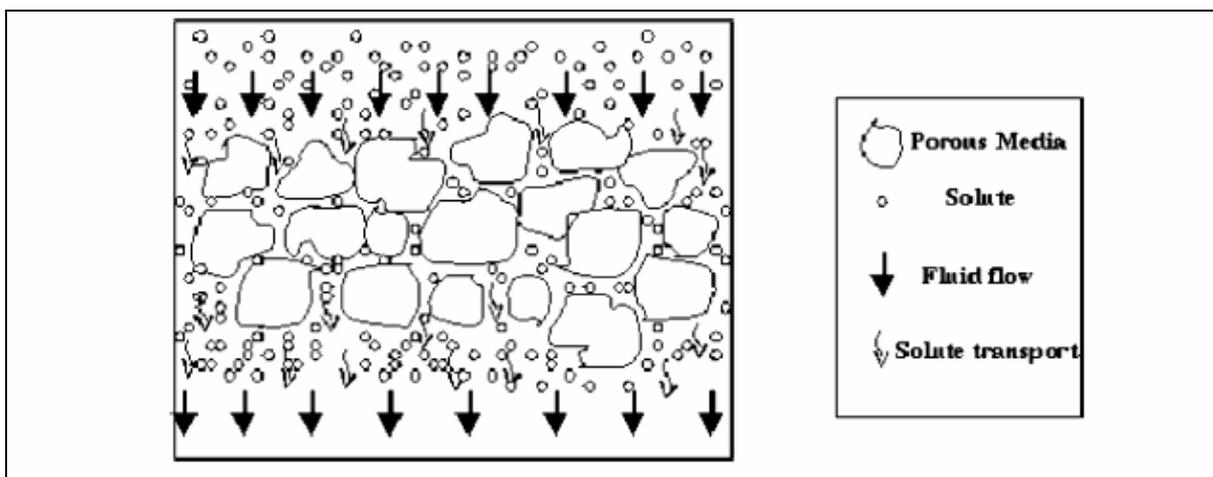


Figure 1: Migration of contaminants through the soil.

Soil sampling

Bulk samples of surface soil were collected using a 6cm diameter steel cylinder (Rada, 1996). Four uncontaminated soil samples (100 cm width x 20 cm depth) (El Gharmali, 2005) were collected and mixed in a plastic basin, to give an average site sample (Rada, 1996).

Part of this soil was air-dried, passed through a 200 μm sieve, homogenized and stored in plastic bags before analysis. Granulometric analysis showed that the studied soil has a sand-mud texture which is rich in clay. The results obtained are shown in table 1. All physicochemical

analyses were carried out on the fine fraction of the soil which contains important metal ratios (El Gharmali, 2005). pH was measured using a pH-meter on a mixture of fine soil and distilled water with a soil to water ratio of $\frac{1}{2}$ (Aubert, 1978). Electrical conductivity (EC) was determined after 30 minutes stirring of a mixture of fine soil and distilled water and two hours of decantation in 1/5 soil distilled water ratio (Aubert G, 1978). Cation exchange capacity (CEC) was determined using a 0.1 mol Γ^{-1} BaCl_2 displacement method (Hendershot et al., 1993; Liu et al., 2001) and organic matter (OM) was

measured by $K_2Cr_2O_7$ digestion method (Nelson and Sommers, 1996).

Principal physicochemical parameters of the soil are represented in table 2.

Metal ion concentrations were measured by flame atomic absorption spectrometry (PERKIN ELMER, Model 3100 EDS).

Table 1: Results of granulometric analysis of the studied soil.

Fractions	Percentages (%)
Clay	21,4 ± 2,1
Fine silt	16,1 ± 1,7
Coarse slit	9,2 ± 1,4
Fine sand	25,2 ± 2,9
Coarse sand	27,7 ± 2,5

(n=3 samples)

Table 2: Physicochemical parameters of the studied soil.

Parameters	
pH	8,1 ± 0,6
C.E (ms/cm)	1,5 ± 0,4
C.O (%)	2,7 ± 0,6
M.O (%)	4,7 ± 1,1
CEC (meq/100g)	31,6 ± 3,1
Pb (µg/g)	42,7 ± 6,2

(n=3 samples)

Columns

Retention capacity was determined by percolating metal solutions through soil columns (Christensen, 1989; Selim et al., 1989; Giusquiani et al., 1992; Plassard et al., 2000), 100 cm in length, with various diameters, filled to various heights with soil from the mining area.

All columns were closed at both ends with perforated caps. The upper cap hole was large enough to receive a tube from a peristaltic pump and allow air circulation. A test tube was connected to the hole in the lower cap to collect eluates.

There are several advantages to this dynamic approach compared to a statistical study on a batch reactor such as a better representation of the transfer conditions during rain water infiltration. Natural proportions of soil mass and water volume in contact with the soil are also respected. Moreover, the porous environment is not dispersed as during stirring in batch experiments. Under these conditions, trace element transfer is controlled by flow and adsorption reactions on the matrix, precipitation-dissolution and complexation in the solution (Marcos, 2001).

Study of the soil tortuosity effect on retention of Pb

The space in the porous environment not occupied by the solid phase constitutes the soil's poral space. It is through these vacuums that the flow processes take place. Porosity should not be judged only according to its volume and to its distribution, but also to the continuity of the vacuums. Soil pores are differentiated by their opening and their degree of connection (De Marsilly, 1981) which define the more or less privileged tortuous

ways that water can cross the soil. This is known as "soil tortuosity".

The study of the effect of soil tortuosity on the lead holding capacity of soil was carried out by adding glass balls (rayon = 0,5 cm) to various proportions of volume in the column not occupied by the solid phase (30% and 60% of the total volume of the column).

Study of the particulate bed height effect on retention of Pb

To study the effect of column filling height on the dynamics of lead and its binding to soil, this part of study was carried out on 3 columns of the same diameter ($D = 5\text{ cm}$) (Tony and Pant, 2006) filled to different heights with soil; 10 cm, 18 cm (Tony and Pant, 2006) and 30 cm (De Matos et al., 2001, Tony and Pant, 2006).

Study of the water-soil surface contact effect on retention of Pb

The aim of this part of the study was to investigate the effect of water-soil surface contact on the soil lead binding. Three columns were filled to 18 cm height (Tony and Pant, 2006) with different diameters: 2 cm (Tony and Pant, 2006), 5 cm (Tony and Pant, 2006) and 14.5 cm (De Matos et al., 2001).

Study of water volume effect on retention of Pb

To study the effect of volume on soil lead retention, 3 different volumes of contaminated solution (75ml, 150ml and 250ml) were passed through three columns of same diameter ($D = 5\text{ cm}$) and same soil filling height ($H = 18\text{ cm}$).

Study of water flow speed in soil on retention of Pb

The effect of flow speed on soil lead holding capacity was studied by changing the water flow speed at the entry of the column. Three speeds were used (50ml/min, 150ml/min and 250ml/min).

For each study, a representative sample of each part of the column was taken. After air drying, 0.5g of each sample was calcined to 450°C for 2 hrs in a muffle furnace, made up to 5ml with hydrofluoric acid (50%) and dried. The residue was dissolved in a mixture of 2.5ml HNO_3 (60%) and 7.5 ml HCl (37%) for 2 hrs until disappearance of the russet-red vapours. The solution obtained was added to 25 ml of bi-distilled water (Aubert, 1978).

Recovered column solutions (eluates) were also recovered in order to follow the evolution of their Pb concentration with the time of their infiltration through the column soil.

Results and discussion

Soil tortuosity

Soil lead retention in relation to time was monitored in the eluates and then, after drying the soil, in relation to position in the column. Concentrations in eluates and dried soils are shown in figure 2 and table 3, respectively.

Figure 2 shows eluate concentrations over time recovered from three columns with the same filling height but with various porosities. Increased lead concentration was observed in all three solutions. The speed of this increase became increasingly weak and stabilized to reach a maximum equilibrium value (MEV). This value remained lower than the concentration of the contaminated starting solution.

Figure 2 also shows a clear relation between the MEV, reflecting soil holding capacity, and its porosity. As soil ventilation increased, a strong decrease in heavy metal content in column solutions

was observed. This finding can be justified by the role of soil ventilation (porosity) in the appearance and exposure of new lead binding sites (El Ghermali, 2005).

Table 3 shows soil lead concentrations in different sections of each.

The results obtained show that all soils used in this study had the ability to fix lead from the contamination solution and accumulate it. In all 3 cases, lead concentrations followed the same pattern; the first soil layers of the column lodged more lead than lower ones. This finding points to the process of lead soil retention as being linked to the saturation of binding sites. Each time sites at one level are saturated, the lead passes to a lower level where it can bind or move on to leave the column, justifying the low values of lead measured in the first solutions recovered at the column ends.

Table 3: Lead concentrations in recovered column sols in relation to soil tortuosity (n=3 samples).

Characteristics		Concentration ($\mu\text{g/g}$)	SD
0%	<i>beginning</i>	183,3	2,3
	<i>middle</i>	140,0	3,5
	<i>end</i>	132,0	2,0
30%	<i>beginning</i>	198,0	2,0
	<i>middle</i>	172,0	3,5
	<i>end</i>	144,0	2,0
60%	<i>beginning</i>	160,0	4,0
	<i>middle</i>	159,3	3,1
	<i>end</i>	152,7	2,3

SD: Standard deviation

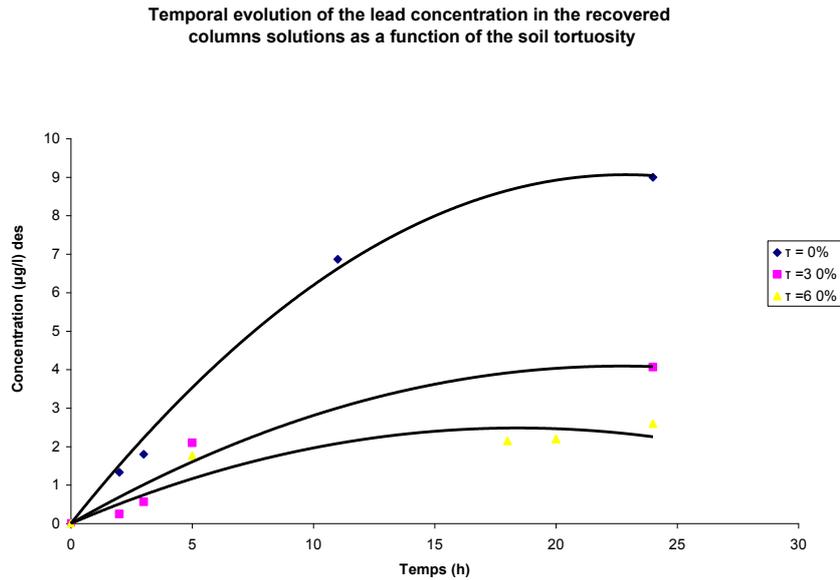


Figure 2: Lead concentrations in recovered column solutions over time as a function of soil tortuosity.

Particulate bed height

Lead concentrations in recovered solutions and dried soils are shown in figure 3 and table 4, respectively.

Figure 3 shows lead concentrations in recovered solutions after percolation through three columns of the same diameter but of various filling heights in relation to time. The results show that lead soil retention seems to be a two-step process (Mouflih et al, 2005). During the first minutes, lead binding capacity increased rapidly. After this initial binding period, holding capacity increased gradually

before reaching an equilibrium of adsorption (Mouflih et al, 2005).

The MEV varied from one case to another; in some cases, it was due to a single varying parameter: filling height. Lead concentration of the recovered solution was inversely related to column filling height.

Table 4 shows the soil bound lead in different sections of the three columns. All three columns had unequal distribution of lead in the various sections of the colum: high in the first layers and decreasing with column depth. This finding can be justified by the height effect which provides new lead binding sites.

Table. 4: Lead concentrations in recovered column sols in relation to particulate bed height (n=3 samples).

Characteristics		Concentration ($\mu\text{g/g}$)	SD
l=10 cm	beginning	204,0	12,5
	middle	196,7	3,1
	end	170,0	2,0
l=18 cm	beginning	183,3	2,3
	middle	140,0	3,5
	end	132,0	2,0
l=30 cm	beginning	178,7	2,3
	middle	166,0	2,0
	end	152,0	4,0

SD: Standard deviation

Temporal evolution of the lead concentration in the recovered columns solutions as a function of the particulate bed height

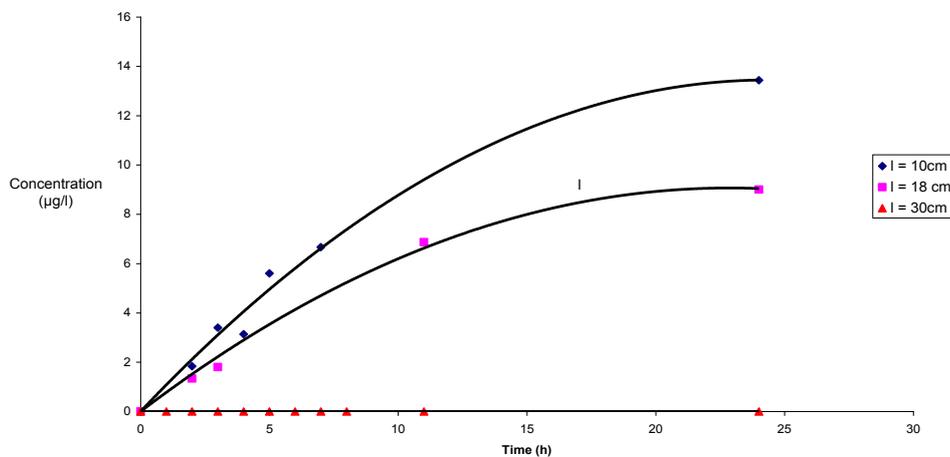


Figure.3: Lead concentrations in recovered column solutions over time in relation to particulate bed height.

Water-soil surface contact

Lead concentrations in recovered solutions and dried soils are shown in figure 4 and table 5, respectively.

Figure 4 shows lead concentrations in recovered solutions from 3 different columns with different diameters in relation to time. In all 3 cases, lead concentrations followed the same pattern, increasing with

time to reach the MEV.

The MEV varied from one case to another due to the contact surface effect which provided new lead binding sites leading to a reduction in lead concentrations in the recovered solutions, and thus a reduced MEV.

Table 5 shows soil bound lead in different sections of the three columns. In all three

columns, lead concentrations increased with column depth. This finding can be justified by the fact that lead is retained by

saturation of the binding sites through the soil layers.

Table 5: Lead concentrations in recovered column sols in relation to water-soil surface contact (n=3 samples).

Characteristics		Concentration ($\mu\text{g/g}$)	SD
D=2.5 cm	beginning	240,0	2,0
	middle	160,0	2,0
	end	158,0	4,0
D=6.25 cm	beginning	183,3	2,3
	middle	140,0	3,5
	end	132,0	2,0
D=14.5 cm	beginning	147,3	4,2
	middle	188,0	5,3
	end	134,7	3,1

SD: Standard deviation

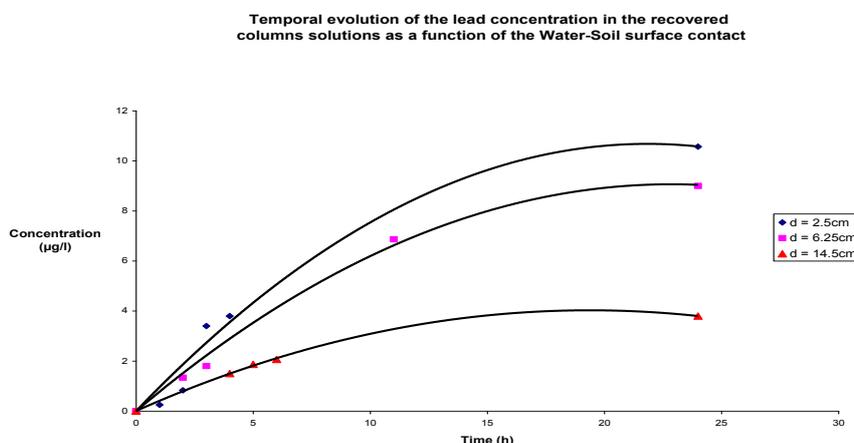


Figure 4: Lead concentrations in recovered column solutions over time in relation to water-soil surface contact.

Water volume

Lead concentrations in recovered solutions and dried soils are shown in figure 5 and table 6, respectively.

Figure 5 shows lead concentrations in recovered solutions from three columns of the same dimension. In all 3 cases, lead concentrations followed the same pattern, increasing with time to reach the MEV.

This value was higher for lower volumes of water. This finding can be explained by the effect of gravity which leads to reduced water-soil contact and consequently minimized lead binding capacity.

Table 6 shows soil bound lead in different sections of the three columns. In two columns, lead concentrations increased with column depth when water volume

increased. This finding can be justified by the antagonistic effect of gravity (due to the water weight) on lead soil binding. The effect was attenuated with passage through the soil column due to resistance forces which ensured sufficient contact time to establish liaisons between metallic trace

elements and soil binding sites.

In this case, the effect of volume is expressed as the effect of gravity leading to a reduction in contact time, and consequently minimized lead holding capacity in soil binding sites.

Table 6: Lead concentrations in recovered column sols in relation to water volume

Characteristics		Concentration ($\mu\text{g/g}$)	SD
75 ml	beginning	183,3	2,3
	middle	140,0	3,5
	end	132,0	2,0
150 ml	beginning	160,7	1,2
	middle	164,0	4,0
	end	173,3	2,3
250 ml	beginning	166,0	2,0
	middle	172,0	2,0
	end	192,7	8,1

SD: Standard deviation

Temporal evolution of the lead concentration in the recovered columns solutions as a function of the volume of Water

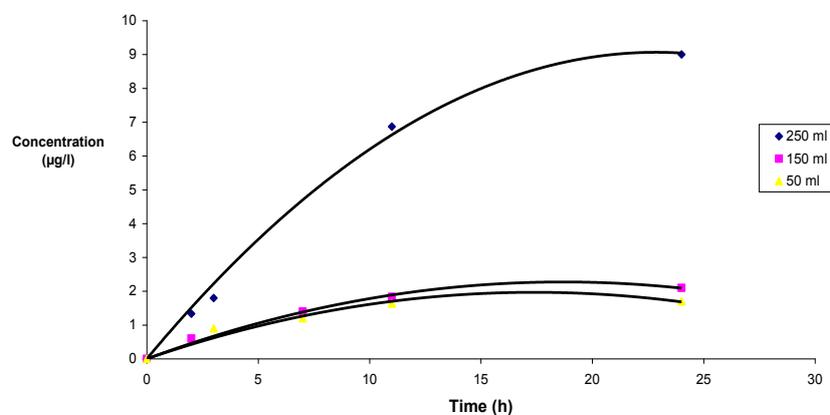


Figure 5: Lead concentrations in recovered column solutions over time in relation to water volume

Water flow speed in soil

A distinction must be made between Darcy speed and flow speed in soil. Darcy speed, defined by the Darcy law, is a volumetric flux density, determined by water volumetric flow and total surface of the considered porous section. In fact, water flows only through the pores of the particular bed. A correct definition of flow speed implies a redefinition of the section through which the flow passes.

Lead concentrations in recovered solutions and dried soils are shown in figure 6 and table 7, respectively.

Figure 6 shows lead concentrations in recovered solutions from three columns of the same dimension. In all 3 cases, lead

concentrations followed the same pattern, increasing with time to reach the MEV. This value was higher for lower water speeds, a finding which can be explained by the fact that high speeds reduce the contact time necessary for liaisons between lead and soil binding sites, thereby decreasing soil retention capacity.

Table 7 shows soil bound lead in different sections of the three columns. Lead concentrations increased with column depth confirming that water speed hindered soil lead retention. The effect was attenuated with passage through the soil column due to resistance forces, such as friction, which decreased water speed and ensured sufficient contact time. Consequently, soil lead binding capacity was higher in lower layers

Table 7: Lead concentrations in recovered column sols in relation to water flow speed (n=3).

<i>Characteristics</i>		<i>Concentration (µg/g)</i>	<i>SD</i>
<i>50ml/min</i>	<i>beginning</i>	<i>183,3</i>	<i>2,3</i>
	<i>middle</i>	<i>140,0</i>	<i>3,5</i>
	<i>end</i>	<i>132,0</i>	<i>2,0</i>
<i>150ml/min</i>	<i>beginning</i>	<i>144,7</i>	<i>1,2</i>
	<i>middle</i>	<i>212,0</i>	<i>1,0</i>
	<i>end</i>	<i>203,7</i>	<i>0,6</i>
<i>250ml/min</i>	<i>beginning</i>	<i>152,7</i>	<i>2,3</i>
	<i>middle</i>	<i>190,7</i>	<i>4,6</i>
	<i>end</i>	<i>247,3</i>	<i>0,6</i>

SD: Standard deviation

Temporal evolution of the lead concentration in the recovered columns solutions as a function of the water flow speed in soil

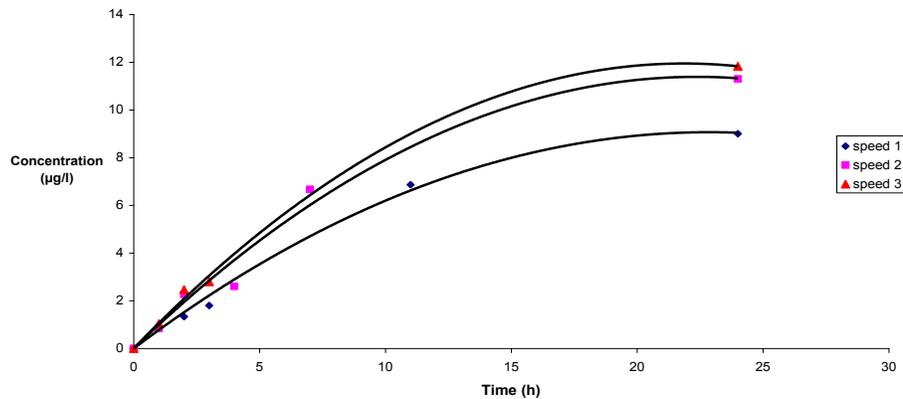


Figure 6: Lead concentrations in recovered column solutions over time in relation to water flow speed.

Conclusion

Soil is one of the key elements of all terrestrial ecosystems and is a very complex heterogeneous medium consisting of soil matrix, soil water and soil air. Heavy metal ions are the most toxic inorganic pollutants which occur in soils and can be of natural or of anthropogenic origin.

Retention of lead on soil in a mining area has stronger dependence on feed flow rate, particulate bed tortuosity, bed height, water-soil surface contact, water volume and initial concentration. Increase in bed height, water-soil surface contact and particulate bed tortuosity leads to higher contact time thus higher lead retention by soil, whereas increase in feed flow rate and water volume

leads to lower contact time thus lower lead retention by soil.

Since the accuracy of any model is generally a function of the number of adjustable parameters used in the model, it can be concluded that sound correlations of the model parameters with operating variables are needed before the models can be used for design and scale-up studies. The information provided in this study can be applied to the successful design of a module for the removal of lead from surface water or groundwater knowing the physico-chemical properties used in agriculture to soil.

Acknowledgements

The authors would like to thank Y. François for his invaluable technical assistance. They gratefully acknowledge the assistance

provided by Mme Nadira TALBI for her assistance and Mme Susan GAMON in proof-reading the manuscript.

References

- Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 34, pp. 4259–4264 (2000).
- Anxiang Lu, Shuzhen Zhang and Xiao-quan Shan. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma* 125: 225–234 (2005).
- Aubert G. Méthodes d'analyses des sols. G.R.D.P., Marseille, 191p (1978).
- Baker D.E. Copper. In: B.J. Alloway, Editor, *Heavy Metals in Soils*, Blackie & Sons, London, UK pp. 151–176 (1990).
- Beeby A. and Eaves S.L. Short-term changes in Ca, Pb, Zn and Cd concentrations of the garden snail *Helix aspersa* Müller from a central London car park. *Environmental Pollution (series A)* 30: 233-244 (1983).
- Benjamin M.M., Leckie J.O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn et Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid interface Sci.*, 79 (1), 209-221 (1981a).
- Benjamin M.M., Leckie J.O. Conceptuel model for metal-ligand surface interactions during adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 15(9), 1050-1056 (1981b).
- Berti W.R. and Jacobs L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications, *J. Environ. Qual.* 25: pp. 1025–1032 (1996).
- Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *J. Colloid. Interface Sci.* 277, pp. 1(2004).
- Burk R.F. and Hill, K.E. Orphan selenoproteins. *BioEssays* 21: 231–237(1999).
- Chairidcha P. I and Ritchie G.S.P. Zinc adsorption by a lateritic soil in the presence of organic ligands, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, pp. 1242–1248 (1990).
- Christensen T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations: VII. Effect of stable solid waste leachate complexes. *Water, Air, Soil Pollut.* 44, pp. 43–56 (1989).
- Coughlin B.R. and Stone A.T. Nonreversible adsorption of divalent metal ion (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II)) onto goethite : effects of acidification, Fe(II) addition, and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2445- 2455 (1995).
- Covelo E.F., Andrade M.L. and Vega F.A. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics, *J. Colloid Interface Sci.* 280: pp. 1–8 (2004).
- De Marsilly. G. *Hydrogéologie quantitative*, Paris : Masson, 1981, 215p. (Collection Sciences de la Terre).
- De Matos A. T., Fontes M. P. F., Da Costa L. M. and Martinez M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environnemental Pollution*, Volume 111, Issue 3, 2001: 429-435 (2001).
- Derache P.. *Toxicologie & sécurité des aliments: Mécanisme d'action des toxiques*. Lavoisier,

- Tec & Doc 1986, deuxième tirage. Page 39-64 (1989).*
- El Gharmali. A. Impact des résidus miniers et des eaux résiduaires sur la contamination métallique des écosystèmes aquatiques et terrestres de la région de Marrakech, Maroc. Thèse de 3ème cycle (2005).*
- Elliott H.A., M.R. Liberati and C.P. Haug. Competitive adsorption of heavy metals by soil, J. Environ. Qual. 15 (1986), pp. 214–219 (1986).*
- Farrah H. and Pickering F. The sorption of zinc species by clay minerals. Aust. J. chem., 29, 1649-1656 (1976).*
- Flynn H., Mc Mahon V., Diaz G.C., Demergasso C.S., Corbisier P., Meharg A.A, et Paton G.I.. Assessment of bioavailability of arsenic and copper in soils and sediments from the Antofagasta region of Northern Chile. Sci. Total Environ., 286 (1-3), 51-59 (2002).*
- Giusquiani P.L., Gigliotti, G. and Businelli, D. Mobility of heavy metals in urban waste-amended soil. J. Environ. Qual. 21, pp. 330–335 (1992).*
- Gladyshev, V.N. and Hatfield, D.L. Selenocysteine-containing proteins in mammals. J. Biomed. Sci. 6, pp. 151–160 (1999).*
- Hellweg Stefanie, Ulrich Fischer, Thomas B. Hofstetter and Konrad Hungerbühler. Site-dependent fate assessment in LCA: transport of heavy metals in soil. Journal of Cleaner Production 13 (2005) 341-361(2005).*
- Hendershot W. H, Lalande H. and Duquette M. Ion exchange and exchangeable cations. In: M.R. Carter, Editor, Soil Sampling and Methods of Analysis, Lewis Publisher, Boca Raton, FL, USA, pp. 167–175 (1993).*
- Holben D.H. and Smith, A.M.. The diverse role of selenium within selenoproteins: a review. Journal of the American Dietetic Association, Volume 99, Issue 7, July 1999, Pages 836-843 (1999).*
- Hopkin S.P. Ecophysiology of metals in terrestrial invertebrates. Elsevier Applied Science, New York (1989).*
- Joner E.J. and Leyval C. Time-course of heavy metal uptake in maize and clover as affected by root density and different mycorrhizal inoculation regimes, Biol. Fertil. Soils 33 : pp. 351–357 (2001).*
- Kuo S. and B.L. McNeal. Effect of pH and phosphate on cadmium sorption by hydrous ferric oxide, Soil Sci. Soc. Am. J. 48, pp. 1040–1044(1984).*
- Liu D., Yang S., Xie J. et Zhao J. Physiology and development of two *Roegneria kamoji* populations stressed by copper. Ying Young Sheng Tai Xue Bao, 12(3), 455-457 (2001).*
- Ma Y., Dickinson N.M. and Wong M.H. Toxicity of Pb/Zn mine tailings to earthworm *Pheretima* and the effect of burrowing on metal availability, Biol. Fertil. Soils 36, pp. 79–86(2002).*
- Ma Y.B. and Liu J.F. Adsorption Kinetic of zinc in a calcareous soil as affected by pH and temperature. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 28 (13 and 14), 1117-1126 (1997).*
- Marcos Laurent. Etude expérimentale et*

- modélisation du transfert du Zinc et du Plomb dans des milieux sableux modèles, thèse à l'école des mines de Nantes. N° ED 0376-001 (2001).*
- Mc Bride M.B. and Blasiak J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49: 866-870 (1979).
- McLean, J.E. and Bledsoe, B.E. Behavior of metals in soils. EPA Groundwater Issue, EPA/540/S-92/018, US EPA, Washington, DC (1992).
- Mouflih M. Aklil A. and Sebti S. Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate. *Journal of Hazardous Materials*. 2005.
- Nelson, D.W. and Sommers L.E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: D.L. Sparks, Editor, *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, Soil Science Society of American, Madison, WI, USA, pp. 961–1010 (1996).
- Notten M.J.M., Oosthoek A.J.P., Rozema J. and Aerts R. Heavy metal concentrations in a soil–plant–snail food chain along a terrestrial soil pollution gradient. *Environmental Pollution*, Volume 138, Issue 1, November 2005, Pages 178-190 (2005).
- Pedersen M.B., Kjar C. and Elmegaard N. Toxicity and Bioaccumulation of copper to black bindweed (*Fallopia convolvulus*) in relation to bioavailability and the age of soil contamination, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, pp. 431–439 (2000).
- Plassard F., Winiarski T. and Petit-Ramel M. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 42, Issues 2-4, 31 March 2000, 99-111 (2000).
- Rada. A. Etude de la contamination métallique des sols de la zone d'épandage de la ville de Marrakech (Maroc): Contribution du fond géochimique et des apports anthropiques dans le transfert du cadmium dans le système sol-plante. Thèse Doct. D'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech (1996).
- Samsøe-Petersen L., Larsen E.H., Larsen P.B. and Bruun P. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetable from contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.* 36, pp. 3057–3063 (2002).
- Schmidt, U. Enhancing phytoextraction: the effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation, and leaching of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 32, 1939–1954 (2003).
- Schwab A.P., Ying hong He and M.K. Banks. The influence of organic ligands on the retention of lead in soil. *Chemosphere*, Volume 61, Issue 6, November 2005, Pages 856-866 (2005).
- Schwab, A.P. and Banks, M.K. The impacts of vegetation on the leaching of heavy metals from mine tailings: solubilization of zinc by organic acids. In: *Proc. AWMA*, Denver, CO, Paper 93-WA-89.06 (1993).
- Selim H.M., Amarcher M.C. and Iskandar I.K. Modeling the transport of Chromium (IV) in soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, pp. 996–1004 (1989).
- Serrano S., Garrido F., Campbell C.G. and

- García-González M.T. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma*, Volume 124, Issues 1-2, January 2005, Pages 91-104 (2005).
- Shuman, L.M. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. *J. Environ. Qual.* 28, 1442–1447 (1999).
- Stadman, T.C. Selenocysteine. *Ann. Rev. Biochem.* 65, pp. 83–100 (1996).
- Stadman, T.C. Discoveries of vitamin B12 and selenium enzymes. *Ann. Rev. Biochem.* 71, pp. 1–16 (2002).
- Stahl R.S. and James B.R. Zinc sorption by B horizon soils as a function of pH, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55 (1991), pp. 1592–1597 (1991).
- Stalikas C.D., Mantalovas A. and Pilidis G.A. Multielement concentration in vegetable species grown in two typical agricultural areas of Greece, *Sci. Total Environ.* 206, pp. 17–24(1997).
- Tony S.S. and Pant K.K. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, Volume 48, Issue 3, 15 March 2006, Pages 288-296 (2006).
- Zachara J.M., Kittrick J.A. and Harsh J.B. The mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2281-2291(1988).

Conclusion partielle

Afin de remédier à la pénurie d'eau d'irrigation et en raison de la sécheresse accentuée ces dernières années, la population de la zone Mrabtine a trouvé la solution dans l'utilisation du potentiel hydrique et du pouvoir fertilisant des eaux de l'Oued Tensift, recevant les eaux de la mine Drâa Lasfar chargées en ETM.

Cette utilisation non réglementée constitue un risque réel pour la santé humaine non seulement par la contamination des eaux superficielles mais aussi par la contamination des sols du périmètre agricole.

L'étude menée dans ce chapitre illustre bien la contamination des sols agricoles de la zone Mrabtine, suite à l'utilisation des eaux de l'Oued Tensift comme source d'eaux d'irrigation. Contamination dont l'ampleur peut être accentuée par l'effet du vent qui contribue au transfert et au dépôt des fractions fines (<2mm) des résidus miniers abandonnés à ciel ouvert.

L'étude de la spéciation des ETM dans ces sols a montré que la répartition chimique des micropolluants dépend non seulement des paramètres du sol : pH, texture, matières organiques, carbonates et interactions métalliques, mais également de l'espèce métallique et de ses affinités spécifiques.

L'étude au laboratoire du mécanisme de la distribution des ETM en profondeur a pu mettre en évidence que la distance et la vitesse de leur migration sont la résultante d'un système très complexe. Leur degré de mobilité, d'activité et de biodisponibilité varient en fonction de plusieurs facteurs parmi lesquelles seuls cinq paramètres ont fait l'objet de notre étude (la tortuosité, la longueur du remplissage de la colonne, la surface du contact eau-sol, le volume d'eau et la vitesse d'écoulement d'eau). Ces travaux nous ont permis d'exprimer le transfert des ETM des eaux d'irrigation vers les sols agricoles de la façon suivante :

$$C_S = C_E (1 - e^{(-Kt)})$$

Où C_E est la teneur en ETM dans l'eau d'irrigation ;

C_S est la teneur en ETM dans le sol ;

K est une expression mathématique impliquant les 5 paramètres étudiés.

Références

Abollino O., Acets M., Malandrino M., Mentasti E., Sarzanini C. and Barberis R., 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environ. Poll.* 119 (2), 177-193.

Andreu V. and Gimeno-Garcia E., 1996. Total content and extractable fraction of cadmium, cobalt, copper, nickel, lead and zinc in calcareous soils. *Commun. Soil Sci. Plant anal.*, 27, (13-14), 2633-2648.

Badri A., 1993. Influence des crues sur les écosystèmes lotiques du haut Atlas. Etude des perturbations et des mécanismes de recolonisation à travers les peuplements d'algues et d'invertébrés. Thèse Doct. d'Etat, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 143p.

Boukars L. et Rada A., 2000. Exposition au cadmium des végétaux cultivés sur des sols calcaires salés marocains amendés avec des boues et des eaux usées. *Environ. Technol.*, 21, 641-652.

Cao Z.H., and Hu Z.Y., 2000. Copper contamination in paddy soil irrigated with wastewater. *Chemosphere*, 41 (1-2), 3-6.

Cherry D.S., Curie R.J., Latimer H.A. and Trent G.C., 2001. An integrative assessment of a watershed impacted by abandoned mined land discharges. *Environ. Poll.* 111 (3), 377-388.

Chlopecka A., Bacon J.R., Wilson M.J and Kay J., 1996. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. *J. Environ. Qual.*, 25, 69-79.

CSEC (Conseil Supérieur de l'Eau et du Climat), 1994. Réutilisation des eaux usées en agricultures. Ministère de l'environnement, Rabat (Maroc), 314p.

Diatta J.B., Grzebisz W., Apolinarska K., 2003. A study of soil pollution by heavy metals in the city of Poznań (Poland) using Dandelion (*Taraxacum officinale* web) as a bioindicator. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Environmental Development*, Volume 6, Issue 2.

Dong Y., Ma L.Q. and Rhue R.D., 2000. Relation of enhanced Pb solubility to Fe partitioning in soils. *Environ. Poll.*, 110 (3), 515-522.

Echab A., 2002. Aspect écotoxicologique de la valorisation agricole des boues de stations d'épuration des eaux usées : Comportement des métaux lourds. Thèse Doct. National, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 144p.

El Gharmali A., 2005. Impact des résidus miniers et des eaux résiduaires sur la contamination métallique des écosystèmes aquatiques et terrestres de la région de Marrakech, Maroc. Thèse Doct. Thèse Doct. Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, Maroc, 152p.

El Garmali A., Nejmeddine A, El Meray M. et Rada A., 1998. Contamination of soil from springing zone of Marrakech city (Morocco) by heavy metals (Cr, As, Hg,...). In: *Proc. Environnement, Catalyse et Génie des procédés, IIème Colloque International, ECGP'2 EST-Fès*, 18-19 Mai.

El Garmali A., Nejmeddine A, Rada A. et El Meray M. 2002. Study of mining residues influence on soil solution complexing capacity of organic ligands. In: Proc. Environmental pollution control and waste Management (EPCOWM 2002), International Symposium and Workshop, Tunis, 7-10 January.

El Garmali A., Rada A., El Meray M. et Nejmeddine A. 2001b. Etude de l'influence du vers de terre *Lumbricus terrestris* sur la capacité complexante de la solution du sol. Environ. Technol., 22, 447-453.

El Garmali A., Rada A., ElMeray M. et Nejmeddine A., 1995. Contamination des sols du champ d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech par les métaux lourds. Etude de la spéciation chimique des métaux lourds. In : Proc. Milieux aquatiques et continentaux, Congrès national de l'AML, Fac. Sci. Dhar El Mehraz, Fès, 20-21 Décembre.

El Gharmali A. Tahlil N., El Meray M., Nejmeddine A. et Rada A., 2001a. Utilisation de la DPSAV pour la détection de la fraction métallique biodisponible du sol. In : Proc. Journées d'Electrochimie, Congrès international, Marrakech, Maroc, 5-8 juin 2001.

Eulalia de Mesquita M. Vieirae Silva J.M., Sequeira E.M. and Domingues H., 1993. Copper and zinc sorption and interaction on a schistic soil land two sewage sludge. Environ. Poll., 2, 291-297.

FAO, 1985. In : Jemali O., 1995. Contribution à l'étude de la valeur fertilisante de l'azote des eaux usées et des boues résiduelles de la ville d'Ouarzazate. Thèse Doct. 3ème cycle, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 136p.

Fars S., Sedki A. et Nejmeddine A., 1994. Efficacité du lagunage anaérobie sous climat aride dans l'élimination des métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cd et Cr). Rev. Fac. Sci. Marrakech, 8, 71-82.

Frankenberger Jr WT et Karlson U., 1994. Microbial Volatilization of Selenium from Soils and Sediments. In: Frankenberger-Jr WT and Benson S. Selenium in the environment. Dekker, New York, p. 369-387.

Galan E., Gonzalez I. and Fernandez-Caliani J.C., 2002. Residual pollution load of soils impacted by Aznalcollar (Spain) mining spill after clean-up operations. Sci. Total Environ., 286 (1-3), 167-179.

Ge Y. Murray P. et Hendershot W.H., 2000. Trace metal speciation and Bioavailability in urban soils. Environ. Poll., 107 (1), 137-144.

Ginocchio R., 2000. Effects of copper smelter on a grassland community in the Puchuncia Valley, Chile. Chemosphere, 41 (1-2), 15-23.

Gonçalves E.P.R., Boaventura R.A.R. and Mouvet C., 1992. Sediments and aquatic mosses as pollution indicators for heavy metals in the Ave River Basin (Portugal). Sci. Total Environ., 114, 7-24.

Gonçalves E.P.R., Soares H.M.V.M., Boaventura R.A.R., Machado A.A.S.C. and Esteves Da Silva J.C.G., 1994. Seasonal variations of heavy metals in sediments and aquatic mosses from the Cavado River Basin (Portugal). *Sci. Total Environ.*, 142, 143-156.

Habs H., Simon B., Thiedemann K.U. and Howe P., 1997 - Aluminum. *Environmental Health Criteria n° 194 World Health Organization: Geneva (Switzerland)*.

Hagler H. et Bailly M., 1995. La prévention de la pollution dans l'entreprise : un outil de protection de l'environnement. Rapport d'étude relatif au projet n° 298-0365.08 passé entre le MEM et l'Agence Américaine pour le Développement International (USAID).

Halen H., Van Bladel R. and Cloos P., 1991. Relations pH-adsorption du cuivre, du zinc et du cadmium pour quelques sols et minéraux argileux. *Pédologie, Avril-Mai, XL-1*, 47-68.

Hibti M., 2001. Les amas sulfurés de Guémassa et des Jbilet (Mesta sud-occidentale, Maroc): témoins de l'hydrothermalisme précoce dans le bassin mesetien. Thèse Doct. Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, Maroc, 318p.

Jeng A.S. et Bergseth H., 1992. Chemical and mineralogical properties of Norwegian lum shale soils with special emphasis on heavy metal content and availability. *Acta. Agric. Scand., B, Soil and Plant Sci.*, 42, 88-93.

Kemper T. et Sommer S., 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (12), 2742-2747.

Kiekens L., 1990. Zinc. In : Alloway B.J. (Ed). *Heavy metals in soils*. Blackite, London, Wiley, New York, 197-279.

Legret M., 1993. Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. *Internat. J. Environ.*, 51, 161-165.

Lekouch N., Sedki A., Bouhouch S., Nejmeddine A., Pineau A. et Pihan J.C., 1999. Trace elements in children's hair as related exposure in wastewater spreading field of Marrakech (Morocco). *Sci. Total Environ.*, 243 (244), 323-328.

Lo K.S.L., Yang W.F. and Lin Y.C., 1992. Effects of organic matter on the specific adsorption of heavy metals by soils. *Environental Toxicology Chemistry.*, 34, 139-153.

Madejon P., Murillo J.M., Maranon T., Cabrera F. and Lopez R., 2002. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses by the Aznalcollar mine spill (SW Spain). *Sci. Total Environ.*, 290, 105-120.

Maiz I., Arambarri I., Garcia R. and Millan E., 2000. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environ. Poll.*, 110 (1), 3-9.

Marqués M.J., Martinez-Conde E., Rovira J.V. and Ordonez S., 2001. Heavy metal pollution of aquatic ecosystems in the vicinity of recently closed underground lead-zinc mine (Basque country, Spain). *Environ Geol.*, 40, 1125-1137.

Martinez C.E., and Morri H.L., 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environ. Poll.*, 107 (1), 153-158.

Mazlani S., 1995. Etude écotoxicologique de la contamination des eaux, des sédiments et des organismes aquatiques de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc). Thèse Doct. d'état, Univ, Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 267p.

Meguellati N., 1982. Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives des sédiments. Thèse Doct. 3ème cycle, IURS, Univ. Pau, France, 106p.

Morera M.T., Echeverria J.C., Mazkaran C; and Garrido J.J., 2001. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ. Poll.*, 113 (2), 135-144.

Nejmeddine A., Echab A., Fars S. and Hafidi M., 2003. Accumulation des éléments traces métalliques par le ray-grass (*Lolium Perenne*) cultivé sur des sols amendés par des boues de stations d'épuration. *Agri.*, 12, 33-38.

Nejmeddine A. et Fars S., 1993. Étude comparative de deux systèmes de traitement des eaux usées dans l'élimination des métaux lourds. In : Proc. Limnologie-océanographie, Second Congress Internationa, Evian, 25-28 Mai.

ORMVAH, 1980. Cartographie détaillée des sols au 1/5000° dans le Haouz central, MARADER, Marrakech, 154p.

Ouazzani N., 1998. Traitement extensif des eaux usées sous climat aride en vue de réutilisation en agriculture. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 221p.

Pardo M.T. and Guadalix M.E., 1996. Zinc sorption-desorption by two adepts: effect of pH and support medium. *European J. Soil Sci.*, 47, 257-263.

Pichtel J. Kuroiwa K. and Sawyerr H.T., 2000. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. *Environ. Poll.*, 110 (1), 171-178.

Rada A., 1996. Etude de la contamination métallique des sols de la zone d'épandage de la ville de Marrakech (Maroc) : Contribution du fond géochimique et des apports anthropiques dans le transfert du cadmium dans le système sol-plante. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 153p.

Ruth-Balaganskaya E. and Kudrjajtseva O., 2002. Sulfur migration in the soil-plant system contaminated by deposits from nickel industry: a field manipulation. *Environ. Poll.*, 177, (2), 855-859.

Sahili E., 1996. Problématique des rejets liquides et solides au niveau de la région hydraulique du Tensift : diagnostic, impact sur le milieu naturel et humain et proposition d'un plan d'action. Thèse Ing. Chef, MTP-DRHT, Marrakech, 177p.

Sanchez. J., Vaquero C. and Legorburu I., 1994. Metal pollution from old lead-zinc mine works : biota and sediment from oirtzun valle, Environ. Technol., 15, 1069-1076.

Schramel O., Michalke B. and Kettrup A., 2000. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. Sci. Total Environ., 263 (1-3), 11-22.

Séby, F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Donard O.F.X., (1998). Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere." *Analisis* 26, 193-198.

Sedki A., 1995. Etude écotoxicologique et épidémiologique de la contamination métallique de deux chaînes trophiques terrestres dans la palmeraie périurbaine de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech. Thèse Doct. d'Etat, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 139p.

Sedki A., Lekouch N. et Pihan J.C., 1998. Heavy metals in cattle and sheep reared in the wastewater spreading field of Marrakech (Morocco). *Agr. Med.*, 128, 1-6.

Simon M., Martin F., Garcia I., Fernandez J., Dorronsoro C. and Aguilar J., 2001. Soil pollution by oxidation of tin lings from toxic spill of a pyrite mine. *Sci. Total Environ.*, 279 (1-3), 63-74.

Simon M., Ortiz I., Garcia I., Fernandez J., Dorronsoro C. and Aguilar J., 1999. Pollution of soils by toxic spill of a pyrite mine (Aznalcollar, Spain). *Sci. Total Environ.*, 242, 105-115.

Sponza G. et Karaoglu N., 2002. Environmental geochemistry and pollution studies of Aliaga metal industry district. *Environ. Intern.*, 27, 541-553.

Sterckeman T., Douay F., Proix N. and Fourier H., 2000. Vertical distridution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the north of France. *Environ. Poll.*, 107 (3), 377-389.

Svete P., Milace R. et Pihlar B., 2001. Partitionning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR thre-step sequentiel extraction procedure. *J. Eviron. Moni.*, vol X, 1-10.

Tahlil N., 1998. Contamination métallique des plantes par l'épandage des déchets urbains et miniers. Utilisation des peroxydases comme marqueurs de stress chez deux variétés de courgette (*Cucurbita pepo* L.). Thèse Doct. d'etat, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 143p.

Toumi A., 2003. Devenir des métaux lourds dans un système d'épuration biologique des eaux usées (lagunage à haut rendement 'LHR') au Maroc : étude de la toxicité et de biosorption des métaux chez l'algue *Micractinium pusillum* (Chlorophyceae). Thèse Doct. Thèse Doct. Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, Maroc, 150p.

Van Straaten P., 2000. Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe. *Sci. Total Environ.*, 259 (1-3), 105-113.

Wilcke W., Muller S., Kanchanakool N. and Zech W., 1998. Urban soil contamination in Bangkok: heavy metal and aluminium partitioning in topsoils. *Geoderma*. 86 (3-4), 211-228.

Yamada H., Kang Y., Aso T., Uesugi H., Fujimura T. et Yonebayashi K., 1998. Chemical forms and stability of selenium in soil. *Soil Sci Plant Nutri*, 44(3): 385-392.

Yamada H., Kase Y., Usuki M., Kajiyama S. et Yonebayashi K., 1999. Selective determination and formation of elemental selenium in soils. *Soil Sci Plant Nutri*, 45(2): 403-408.

Yin Y., Impellitteri C.A., You S.J. and Allen H.E., 2002. The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *Sci. Total Environ.*, 287 (1-2), 107-119.

Chapitre 3

Etude de l'accumulation des ETM par certaines plantes de la zone minière de la région Drâa Lasfar

Après avoir récapitulé les principales connaissances sur la dynamique du relargage et de la diffusion des ETM à partir des résidus miniers vers les ressources en eaux de la zone Mrabtime, la fin du chapitre précédent était consacrée à la présentation de l'état des connaissances sur la spéciation des ETM dans la partie solide des sols. Le présent chapitre s'intéresse à l'étude du devenir de ces ETM dans les sols et de leur possibilité de transfert vers les végétaux, premier maillon de la chaîne alimentaire terrestre.

Introduction

L'évaluation des risques constitue aujourd'hui un outil majeur d'aide à la décision en matière de gestion des situations environnementales. Un des aspects de la sécurité alimentaire (pour l'Homme et le bétail) est le contrôle des teneurs en ETM des aliments d'origine végétale.

Présents dans l'eau et l'environnement terrestre, certains éléments en traces tels Zn, Se..., sont nécessaires au fonctionnement normal des plantes. Ils jouent un rôle important dans la transformation de la matière, principalement dans les mécanismes enzymatiques des végétaux (Stadman, 1996 ; Stadman, 2002). Une faible concentration de ces éléments dans l'environnement a généralement un effet positif et stimule l'activité des organismes vivants (Stadman, 2002 ; Holben et Smith, 1999 ; Gladyshev et Hatfield, 1999 ; Burk and Hill, 1999).

Indépendamment de l'origine des métaux dans le sol, les niveaux excessifs de beaucoup d'entre eux peuvent avoir comme conséquence la dégradation de la qualité des sols et par voie de conséquences des produits agricoles ainsi que la réduction du rendement des cultures (Long et al., 2002 ; Yang et al., 2005). Ils peuvent présenter des risques pour la santé humaine, animale et aux écosystèmes (Blaylock et Huang., 2000 ; Yang et al., 2005). La menace des métaux pour la santé humaine et animale s'aggrave et se multiplie suite à leur rémanence dans l'environnement (Gisbert et al., 2003 ; Yang et al., 2005).

Ce souci est devenu plus inquiétant avec les études qui ont mis en évidence le transfert de ces éléments dans les différents maillons de la chaîne alimentaire par accumulation (Das et al., 1997 ; Knasmuller et al., 1998 ; McLaughlin et al., 1999).

Il est maintenant reconnu que notre environnement naturel est un système dans lequel - ou sur lequel - transitent des flux de matière importants. La vision de l'environnement est donc nécessairement dynamique avec des problématiques scientifiques qui concernent la

compréhension, la quantification et la modélisation de ces transferts, et plus précisément le transfert des éléments traces des sols contaminés vers les plantes.

L'étude menée dans les deux chapitres précédents a pu mettre en évidence un transfert des ETM à partir des résidus miniers abandonnés à ciel ouvert et des eaux rejetées par la mine Drâa Lasfar via les eaux de l'Oued Tensift, recevant celles-ci et servant de source principale d'eau d'irrigation, vers les sols agricoles de la zone Mrabtine. Ces derniers se sont révélés contaminés et par conséquent se montrent susceptibles de relarguer une partie de leur charge métallique (biodisponible) aux plantes.

L'objectif principal de cette partie d'étude est de faire le point sur le transfert de quatre éléments traces (Cd, Cu, Pb et Zn) des sols vers les plantes et d'aborder rapidement l'aspect alimentaire d'origine végétale et l'exposition du consommateur à ces éléments issus des aliments d'origine végétale. Cette partie de l'étude s'intéressera à quatre ETM (Cd, Cu, Pb et Zn) en raison des faibles facteurs de contamination rencontrés pour l'Al et le Se dans les sols de la zone étudiée.

I. Étude de la contamination de deux plantes de la zone de Drâa Lasfar (Chiendent et blé)

1. Description des stations de prélèvements

Les stations de prélèvements des plantes PV₁ et PV₂ sont proches l'une de l'autre, elles sont localisées au nord-ouest de la zone de Mrabtine aux environs des rejets miniers de la friche Drâa Lasfar, dans les deux villages d'Oulad Bou Aïcha au sud-ouest et d'Oulad El Guern au sud.

Seules deux espèces végétales ont été prélevées au niveau des deux villages : le blé utilisé comme aliment principal par la population (plus de 25% du régime alimentaire selon Tahlil (1998) et El Ghermali (2005)) et le chiendent utilisé à vert comme aliment principal pour le bétail.

Les échantillons du blé ont été prélevés dans quatre parcelles de chaque village, les échantillons de chiendent ont été prélevés sur les mêmes parcelles où certaines espèces végétales spontanées poussent.

Huit campagnes d'échantillonnage ont été faites sur ces stations pour prélever le blé et le chiendent (annexe 1).

Afin de comparer les résultats avec un niveau de référence, une campagne de prélèvement des espèces témoins (blé et chiendent) a été faite en novembre 2004 dans une zone rurale loin des influences des rejets de la mine de Drâa Lasfar à 35 Km au sud de la ville de Marrakech.

2. Matériel et méthode

2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de plantes (partie aérienne et souterraine) ont été lavés à l'eau bidistillée (Dudka et al., 1996 ; Dudka et Miller ; 1999) puis séchés à l'étuve à 60 °C pendant 48 heures à poids constant. Tous les échantillons ont été stockés dans des sacs en papiers à température ambiante.

2.2 Minéralisation des échantillons

1g du matériel végétal séché et finement broyé a été calciné dans un four à moufle à 450 °C pendant 4 heures. Les cendres récupérées sont mouillées par quelques gouttes d'acide nitrique puis remises au four à 400 °C pendant une heure. Le résidu obtenu est repris dans 5ml d'HCl concentré puis ramené à sec sur un bain de sable pendant une heure. Le résidu obtenu est ensuite solubilisé par 5ml d'HCl dilué à 5 % à chaud pendant 1 h. La solution finale est ajustée à 10 ml par HCl 5 % (AFNOR x 31-151).

2.3 Analyse des échantillons

Les solutions récupérées après minéralisation sont dosées par spectroscopie d'absorption atomique, en flamme (SAAF) ou four (SAAE) selon les éléments métalliques recherchés.

3. Résultats

Les résultats des différents dosages des ETM effectués sur les solutions obtenues sont résumés dans les tableaux XVI et XVII.

Les résultats obtenus montrent que les deux plantes étudiées sont capables de fixer les ETM du sol et de les accumuler sous différentes conditions de contamination en ETM des sols (témoin, SV₁ et SV₂) (Schneider et Marquard, 1996 ; Cieslinski et al., 1996 ; Angelova et al., 2004), une accumulation qui devient de plus en plus importante avec la croissance des plantes (Annexe 2).

Les résultats montrent aussi une différence de distribution des ETM entre les différents organes des plantes. Les plus grandes teneurs ont été constatées au niveau des racines des deux plantes. Cependant, les parties aériennes (partie consommable) accumulent de faibles teneurs, qui accroissent parallèlement avec la croissance de la plante et peuvent atteindre et même dépasser les valeurs maximales recommandées par l'OMS (1993) au niveau des plantes comestibles.

Tableau XVI: Evolution de la concentration en ETM dans les parties souterraines (racines) et aériennes (feuilles) du chiendent au cours des mois de prélèvements (n = 4 avec 3 répétitions par point).

Mois		Chiendent							
		Cd (mg/kg poids sec)		Cu (mg/kg poids sec)		Pb (mg/kg poids sec)		Zn (mg/kg poids sec)	
		racines	feuilles	racines	feuilles	racines	feuilles	racines	feuilles
Novembre	V ₁	0.41 ± 0.04	0.28 ± 0.02	7.86 ± 0.30	1.07 ± 0.19	5.73 ± 0.32	0.41 ± 0.07	370.99 ± 38.36	121.43 ± 7.16
	V ₂	0.50 ± 0.01	0.25 ± 0.01	10.74 ± 0.27	1.73 ± 0.04	8.43 ± 0.17	0.58 ± 0.08	589.40 ± 20.07	162.86 ± 1.65
	Témoin	0.12 ± 0.05	< LD ²²	3.15 ± 0.45	0.56 ± 0.12	1.72 ± 0.82	< LD ²³	63.19 ± 9.23	37.43 ± 11.61
Décembre	V ₁	0.66 ± 0.02	0.46 ± 0.01	10.16 ± 0.44	1.38 ± 0.28	6.00 ± 0.18	0.61 ± 0.11	534.60 ± 8.85	174.99 ± 1.65
	V ₂	0.83 ± 0.05	0.42 ± 0.01	13.64 ± 0.34	2.20 ± 0.05	9.74 ± 0.14	0.72 ± 0.12	1098.44 ± 34.58	303.51 ± 2.84
Janvier	V ₁	0.67 ± 0.04	0.47 ± 0.02	12.04 ± 0.20	1.63 ± 0.13	16.01 ± 0.23	1.12 ± 0.23	722.22 ± 23.24	236.40 ± 4.34
	V ₂	1.02 ± 0.09	0.52 ± 0.01	14.35 ± 0.44	2.31 ± 0.07	19.70 ± 0.29	1.38 ± 0.16	1370.01 ± 162.76	378.55 ± 13.38
Février	V ₁	0.75 ± 0.05	0.61 ± 0.02	13.00 ± 0.50	3.40 ± 0.36	37.88 ± 0.69	2.64 ± 0.24	978.02 ± 45.89	336.48 ± 11.69
	V ₂	1.58 ± 0.15	0.63 ± 0.03	15.11 ± 0.57	5.37 ± 0.29	38.17 ± 1.66	3.96 ± 0.23	1558.02 ± 25.77	539.40 ± 73.60
Mars	V ₁	1.08 ± 0.04	0.62 ± 0.02	14.47 ± 0.48	5.51 ± 0.43	51.84 ± 0.77	2.94 ± 0.33	1281.88 ± 67.03	245.31 ± 11.79
	V ₂	1.83 ± 0.03	0.71 ± 0.01	17.32 ± 1.03	7.99 ± 0.42	67.06 ± 1.39	4.64 ± 0.41	2016.88 ± 33.24	549.42 ± 135.67
Avril	V ₁	1.19 ± 0.08	0.68 ± 0.04	16.01 ± 0.22	6.09 ± 0.20	61.84 ± 0.97	4.26 ± 0.31	1443.68 ± 81.72	276.27 ± 14.38
	V ₂	2.06 ± 0.05	0.80 ± 0.03	19.25 ± 1.04	8.88 ± 0.43	78.17 ± 1.66	5.98 ± 0.44	2097.67 ± 18.70	571.43 ± 76.34
Mai	V ₁	1.33 ± 0.03	0.76 ± 0.02	24.04 ± 0.45	9.15 ± 0.41	92.59 ± 1.99	7.36 ± 0.47	2266.97 ± 54.69	540.56 ± 94.98
	V ₂	2.73 ± 0.05	1.07 ± 0.04	27.49 ± 1.72	12.69 ± 0.71	100.42 ± 2.16	9.12 ± 0.13	2824.74 ± 539.79	617.55 ± 19.13
Juin	V ₁	1.55 ± 0.81	0.88 ± 0.36	28.19 ± 0.38	10.73 ± 0.34	94.65 ± 1.20	8.61 ± 0.24	2754.27 ± 533.01	589.85 ± 41.56
	V ₂	3.07 ± 0.21	1.20 ± 0.10	29.65 ± 0.30	13.68 ± 0.26	102.64 ± 2.21	11.48 ± 0.29	3082.27 ± 236.18	750.29 ± 26.58

²² Limite de détection (Cd) = 0.1 mg/kg

²³ Limite de détection (Pb) = 0.1 mg/kg

4. Discussion

L'utilisation des eaux usées à des fins agricoles est devenue une nécessité et une pratique ancienne au Maroc, c'est le cas de la zone Mrabtine qui a reçu depuis des années 1990 les eaux de l'Oued Tensift dont la population se sert pour remédier à la pénurie d'eau d'irrigation des terres agricoles périurbaines (Ouazzani, 1998).

La majorité des travaux antérieurs sur les ETM a été abordée par deux types d'approches menées séparément. Une approche qui peut être qualifiée de « chimiste » qui consiste à étudier les interactions ETM-sol en l'absence de plante (Mc Laren et Crawford, 1973 ; Shuman, 1988; Mc Bride, 1989) et une approche qui peut être qualifiée de « physiologiste » qui étudie leur absorption (la terminologie exacte étant resorption) par les plantes en solution, en l'absence de sol (Lexmond et van der Vorm, 1981 ; Alva et Chen, 1995 ; Wheeler et Power, 1995 ; Mocquot et al., 1996). Toutefois, il est admis que les plantes influencent physiquement et chimiquement leur milieu. Par conséquent, il est important de confronter les deux types d'approche pour évaluer les modifications engendrées par les plantes dans le sol et estimer leurs conséquences en matière de biodisponibilité des ETM pour la plante.

L'étude de la contamination des plantes qui poussent dans les sols de la région Mrabtine irrigués essentiellement par les eaux de l'Oued Tensift, pourrait élucider la question sur la façon dont les ETM pénètrent dans les plantes et sur les emplacements de leur probable accumulation.

Les résultats obtenus prouvent que les plantes étudiées ont des capacités différentes d'absorber et d'accumuler les ETM dans les différentes parties du végétal (partie souterraine et aérienne). Cette capacité varie aussi bien d'une espèce à une autre (chiendent ou blé) qu'au sein de la même espèce. Ces résultats coïncident parfaitement avec ceux de l'étude faite par Tahlil (1998) sur plusieurs plantes (courgette d'Alger, navet 'Candia', *Malva Sylvestris*, maïs, orge, artichaut) poussant dans la même zone, qui accumulent différemment les ETM (Cd, Cu, Pb et Zn) et dépassent souvent (comme c'est le cas du blé du village 2 pour le Cd et le chiendent des 2 villages pour le Zn), au moment de leur cueillette (Annexe 2), la teneur métallique moyenne maximale recommandée par l'OMS (1993) au niveau des plantes destinées à la consommation humaine et/ou animale.

La différence d'accumulation des ETM par les plantes étudiées peut-être justifiée par la différence de leurs génotypes qui répondent plus au moins sensiblement ou relativement indépendant et indifférent à la présence (ou au changement) de la teneur de ces éléments dans le sol (Marquard et al., 1990 ; Gaudchau et Schneider, 1996 ; Schneider et al., 1996 ; Li et al., 1997 ; Hocking et McLaughlin, 2000). Sheppard et al. (1980) ont suggéré que la concentration des ETM dans les

Tableau XVII: Evolution de la concentration en ETM dans les parties souterraines (racines) et aériennes (graines) du blé en au cours des mois de prélèvements (n = 4 avec 3 répétitions par point).

Mois		Blé ²⁴							
		Cd (mg/kg poids sec)		Cu (mg/kg poids sec)		Pb (mg/kg poids sec)		Zn (mg/kg poids sec)	
		racines	graines	racines	graines	racines	graines	racines	graines
Novembre	V ₁	0.28 ± 0.03	0.18 ± 0.01	5.35 ± 0.23	1.54 ± 0.02	2.01 ± 0.03	0.13 ± 0.01	163.75 ± 27.28	148.63 ± 21.40
	V ₂	0.44 ± 0.01	0.26 ± 0.01	8.59 ± 1.07	3.12 ± 0.23	2.99 ± 0.03	0.45 ± 0.01	398.56 ± 86.45	157.50 ± 45.23
	Témoin	0.19 ± 0.04	< LD	2.17 ± 0.27	0.78 ± 0.07	0.98 ± 0.08	< LD	53.12 ± 17.19	36.78 ± 12.75
Décembre	V ₁	0.66 ± 0.03	0.42 ± 0.01	6.96 ± 0.74	2.01 ± 0.05	3.20 ± 0.08	0.35 ± 0.03	319.57 ± 59.77	288.83 ± 46.88
	V ₂	0.80 ± 0.07	0.47 ± 0.06	10.18 ± 1.00	3.70 ± 0.22	4.97 ± 0.36	0.85 ± 0.05	548.72 ± 65.42	253.32 ± 15.26
Janvier	V ₁	1.05 ± 0.03	0.44 ± 0.01	8.75 ± 0.06	2.84 ± 0.02	3.23 ± 0.16	0.52 ± 0.01	457.27 ± 19.58	271.41 ± 28.39
	V ₂	1.17 ± 0.06	0.58 ± 0.17	12.62 ± 0.24	4.62 ± 0.07	6.94 ± 0.08	0.84 ± 0.08	812.27 ± 27.37	365.33 ± 44.51
Février	V ₁	1.22 ± 0.02	0.47 ± 0.07	15.81 ± 0.40	3.02 ± 0.01	7.81 ± 0.25	1.03 ± 0.01	492.27 ± 34.00	366.78 ± 17.15
	V ₂	1.60 ± 0.06	0.79 ± 0.06	18.51 ± 0.62	5.64 ± 0.01	9.83 ± 0.68	2.12 ± 0.08	780.17 ± 23.14	432.95 ± 29.35
Mars	V ₁	1.45 ± 0.03	0.58 ± 0.17	17.01 ± 0.33	3.09 ± 0.09	8.54 ± 0.14	1.11 ± 0.01	591.99 ± 53.07	224.15 ± 19.21
	V ₂	1.75 ± 0.04	0.93 ± 0.05	21.50 ± 0.75	6.17 ± 0.06	11.93 ± 0.13	2.60 ± 0.32	918.32 ± 68.10	522.61 ± 55.88
Avril	V ₁	1.70 ± 0.03	0.60 ± 0.06	17.74 ± 0.86	4.15 ± 0.03	9.36 ± 0.09	2.00 ± 0.01	658.02 ± 7.21	290.00 ± 42.43
	V ₂	1.93 ± 0.04	1.18 ± 0.04	21.93 ± 0.82	6.58 ± 0.06	11.60 ± 0.11	2.62 ± 0.01	970.19 ± 18.97	598.11 ± 34.85
Mai	V ₁	1.78 ± 0.04	0.83 ± 0.04	18.95 ± 0.48	5.23 ± 0.36	10.89 ± 0.39	2.94 ± 0.06	693.99 ± 85.22	332.62 ± 38.87
	V ₂	2.19 ± 0.05	1.40 ± 0.02	23.48 ± 0.31	6.69 ± 0.12	12.51 ± 0.29	3.87 ± 0.53	1016.22 ± 31.14	624.21 ± 20.28
Juin	V ₁	2.23 ± 0.19	0.88 ± 0.05	23.79 ± 0.46	5.56 ± 1.30	11.22 ± 0.11	3.68 ± 0.59	725.54 ± 31.14	378.90 ± 15.45
	V ₂	2.79 ± 0.06	1.70 ± 0.08	28.72 ± 0.97	7.10 ± 0.54	13.92 ± 0.13	4.82 ± 0.58	1085.47 ± 133.29	670.72 ± 44.88

²⁴ Teneurs métalliques moyennes maximales recommandées par l'OMS (1993) au niveau des feuilles ou graines des plantes destinées à une consommation humaine ou animale: Cd = 1 µg/g, Cu = 15 µg/g, Pb = 8 µg/g et Zn = 150 µg/g.

condes dépend de la physiologie de la plante et de son adaptation à son environnement géochimique (Lopatkina, 1970).

Cette adaptation peut se manifester par un nouveau comportement de la plante vis-à-vis de la teneur et de la nature du métal dans le sol. Baker (1981) le résume en deux éventuelles réactions : l'accumulation par laquelle le micropolluant sera accumulé dans la plante, ou l'exclusion par laquelle le transport du micropolluant sera restreint et limité.

Les résultats obtenus montrent également une différence d'accumulation des ETM au sein de la même espèce. Cette différence ne peut-être due qu'à la différence en teneur métallique (fraction biodisponible) dans les sols des deux villages au voisinage de la mine, avec des teneurs plus élevées au niveau du village 2. En fait, les plantes (chiendent ou blé) qui poussent dans les sols du village 2 accumulent plus de micropolluants métalliques que celles dans le village 1, ce qui laisse penser à l'existence d'une relation entre la teneur métallique des sols et celle accumulée par les plantes.

Plusieurs auteurs (Brodersen et al., 1990 ; Lorenz et al., 1994 ; Ovcharenko et al., 1996 ; Golovatyj, 2002 ; Scott et al., 1996 ; Voutsas et al., 1996 ; Lake et al., 1984) ont signalé dans leurs travaux que la teneur en ETM du sol joue le rôle clef dans le processus de leur accumulation par les plantes. En fait, cette teneur (totale) du sol en ETM est une donnée relativement accessoire si ce n'est pour déterminer le danger global (concentration maximale mobilisable). Pour expliquer l'accumulation des ETM par le végétal, plusieurs auteurs (Kabata-Pendias et Pendias, 1984 ; Lebourg et al., 1996 ; Dudka et Miller, 1999 ; Nejmeddine et al., 2003) ont considéré les fractions soluble et échangeable comme principaux facteurs régulateurs de la biodisponibilité des micropolluants minéraux dans le sol, et ont défini sous le terme de phytodisponibilité la potentialité d'un élément à être absorbé par une plante.

Plusieurs facteurs peuvent influencer cette biodisponibilité des ETM dans le sol : la nature elle-même de l'élément et certaines propriétés du sol telles que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la capacité d'échange cationique et la teneur en matière organique (Juste et Sôlda, 1998 ; Morel, 1997 ; Dousset et al., 1999 ; Brodersen et autres, 1990 ; Lorenz et autres, 1994 ; Ovcharenko et autres, 1996 ; Golovatyj, 2002). El Gharmali (2005) a mis en évidence le rôle des vers de terre (Lombric) à favoriser le déplacement partiel des ETM de la fraction oxydable vers les fractions échangeable et acido-soluble.

Les bactéries de la rhizosphère peuvent elles aussi jouer un rôle important dans l'accumulation de ETM dans les tissus des plantes. Plusieurs mécanismes possibles par lesquels les interactions plantes-bactéries peuvent influencer leur accumulation dans les tissus végétaux sont suggérés : stimulation de la production de composés organiques qui augmentent l'accumulation d'éléments traces dans les végétaux, notamment les protéines dans la

membrane plasmique des racines ; augmentation de la surface d'échange ; biotransformation des éléments traces toxiques en formes plus facilement prélevées par les racines (De Souza et al., 1999).

Les résultats obtenus montrent aussi que l'accumulation des micropolluants métalliques par les plantes n'est pas la même pour toutes, elle varie selon l'élément et d'un organe à l'autre. En fait, l'accumulation des ETM est un phénomène complexe. Il implique plusieurs étapes, comme : (a) transport des ETM à travers la membrane plasmique des cellules de la racine ; (b) chargement et translocation du xylem et (c) désintoxication et séquestration au niveau cellulaire (Lombi et al., 2002; Yang et al., 2005).

Diverses études (Carlson et Ragsdale, 1988 ; Boom et Soltanpour, 1992 ; Kim et al., 1988) faites sur le cadmium ont montré que son accumulation peut se faire soit dans les racines de certaines plantes (lentilles et fèves), soit dans les feuilles chez d'autres (laitue et épinard). Adriano (1986) a prouvé que la plus grande partie du cuivre et du zinc présente dans les racines n'est pas transférée vers les parties aériennes et reste plutôt concentrée au niveau de la racine. Ce résultat a été constaté dans d'autres travaux (Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Baker et Senft, 1995 ; Juste, 1995). Pour le plomb, Alloway (1995) a signalé qu'il est absorbé passivement par les racines et est rapidement immobilisé dans les vacuoles des cellules racinaires ou retenu par les parois des cellules de l'endoderme. Son accumulation depuis le sol est assez limitée et le phénomène de sa translocation vers les parties aériennes des plantes est faible (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

II. Étude du transfert des éléments traces métalliques des sols vers les plantes

Introduction

Pendant les dernières décennies une attention toute particulière a été donnée aux problèmes liés à la présence des ETM dans les eaux et plus particulièrement dans les sols. Ces préoccupations soulevées par la contamination des sols agricoles par les éléments traces métalliques sont étroitement liées à la sûreté des aliments, aux risques sanitaires potentiels pour la santé humaine et aux effets que peut générer l'accumulation des ces éléments dans l'écosystème (Cui and al., 2004).

Bien que ces éléments soient présents naturellement dans la croûte terrestre et beaucoup d'entre eux soient essentiels pour la cellule aussi bien animale que végétale (Cu, Fe, Mn, Ni et Zn par exemple), ils sont toxiques à des concentrations élevées (Yang et al., 2005).

Étant donné leur pouvoir d'accumulation et de persistance considérable dans les milieux (Blaylock et Huang., 2000), ces micropolluants peuvent entraîner un impact à long terme en plus d'un impact immédiat (Ramade, 1992). Ils constituent de ce fait un grand risque pour la santé des êtres vivants, y compris l'Homme (Lekouch et al., 1999).

Malgré les teneurs parfois élevées en ETM que révèlent les analyses de routine dans les sols (Rada et al., 1996 ; El Gharmali et al., 2000 ; 2002b ; 2002c), cet aspect analytique n'est jamais exhaustif et n'a qu'une valeur relative pour la prédiction écotoxicologique, il ne peut préciser ni la biodisponibilité de ces éléments ni leurs interactions.

Vu les interactions importantes qui existent entre les plantes et leur biotope, celles-ci sont de plus en plus prises en compte par les écologistes pour l'évaluation des risques environnementaux (Fagot, 1993) et surtout à la suite des dernières études qui ont mis en évidence le transfert de ces éléments dans les différents maillons de la chaîne alimentaire par accumulation. En fait, l'eau transporte les éléments en traces qui s'accumulent facilement dans la couche supérieure du sol (Samsoe-Petersen et al., 2002 ; Baker, 1990) et les transfert par bioaccumulation dans les chaînes alimentaires (Forstner, 1995 ; Stalikas et al., 1997).

Cette partie de l'étude a fait l'objet d'un article²⁵ accepté pour publication dans "Environmental Science : An Indian Journal " que l'on peut résumer ainsi :

L'objectif principal est de faire le point sur le transfert de quatre ETM (Cd, Cu, Pb et Zn) des sols vers les plantes (le blé utilisé comme aliment principal par la population, le chiendent utilisé à vert comme aliment principal pour le bétail et l'espèce végétale *Tamarix Galica* utilisée comme indicateur de pollution de l'Oued Tensift).

L'étude de la contamination des plantes qui poussent dans les sols de la région Mrabtime, irrigués essentiellement par les eaux de l'Oued Tensift, a montré que le chiendent possède une grande capacité d'absorber et d'accumuler les ETM par rapport aux autres plantes (Cd = $3.07 \pm 0.21 \mu\text{g/g}$, Cu = $29.65 \pm 0.30 \mu\text{g/g}$, Pb = $102.64 \pm 2.21 \mu\text{g/g}$ et Zn = $3082.27 \pm 236.18 \mu\text{g/g}$ au niveau racinaire et Cd = $1.20 \pm 0.10 \mu\text{g/g}$, Cu = $13.68 \pm 0.26 \mu\text{g/g}$, Pb = $11.48 \pm 0.29 \mu\text{g/g}$ et Zn = $750.29 \pm 26.58 \mu\text{g/g}$ au niveau des feuilles).

L'étude a pu aussi élucider la question sur la façon dont ces ETM pénètrent dans les plantes et sur les emplacements de leur probable accumulation, et a permis d'exprimer par une relation mathématique le phénomène afin de faciliter la compréhension du transfert sol-plantes des ETM : $C_t = C_o e^{(K1 - K2TF) t}$, Où C_t est la teneur en ETM dans la plantes, et C_o est la teneur en ETM dans le sol.

²⁵ MS No.: En36811545

Web Publication Date : 3/11/2007 (<http://tsijournals.com/esajj/pip.htm>).

Article 2: Heavy metal contamination from mining site in Marrakech-Morocco: Diffusional transport of trace elements from contaminated soil to crop plants

Yassir Barkouch ^{1,2,*}, A. Sedki ², A. Pineau ¹

¹ Laboratoire de Toxicologie et d'hygiène industrielle, 1 rue Gaston Veil, 44035, Nantes Cedex, France.

² Laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement, Bd Moulay Abdellah BP 2390 - 40001 Marrakech – Maroc.

Abstract

Couch grass, Tamarix Galica and wheat, grown in industrially polluted region, were included in the present research. The experimental plots were situated at two different villages near a mine area (district of DARĀA LASFAR) who is located in North-West of the Mrabtine zone, located at approximately 10 km in the west of Marrakech-MORROCO.

The aim of this work was to estimate whether a given soil is suitable for cultivation of plants used as food or feed. The paper discusses the transfer of metal ions (Al, Cd, Cu, Pb and Zn) from contaminated soils to plants.

We investigated the level of soils pollution and the way heavy metals enter the fibre crops, by taking soil and plant samples. The contents of heavy metals in plant materials (roots and leaves) were determined after the method of the dry mineralization. The quantitative measurements were carried out with atomic absorption spectroscopy (AAS).

A clearly distinguished species peculiarity exists in the accumulation of heavy metals in the vegetative and reproductive organs of the three corps. Couch grass seems to be the most strongly absorber and accumulator of heavy metals from the soil; it removes considerable quantities of heavy metals from the soil with its root system.

Such a relationship is generally observed between the total soil content of a given metal and that of the plant. For this reason, it was necessary to develop a mathematic expression to get easy the comprehension of the way heavy metals enter the fibre crops and their transfer from contaminated soils, based on diffusional transport of the soil solute towards the roots.

Keywords: *trace elements, transfer, soil, plants.*

*- Correspondance author

Introduction

Heavy metals are the main group of inorganic contaminants and a considerable large area of land is contaminated with them due to use of sludge or municipal compost, pesticides, fertilizers, and emissions from municipal waste incinerators, car exhausts, residues from metalliferous mines, and smelting industries (Garbisu et al., 2003; Halim et al., 2003; Yang et al., 2002; 2005).

Irrespective of the origin of the metals in the soil, excessive levels of many metals can result in soil quality degradation, crop yield reduction, and poor quality of agricultural products (Long et al., 2002), pose significant hazards to human, animal, and ecosystem health (Blaylock and Huang, 2000; Yang et al., 2005). It is the case of the district of DARĀ LASFAR who is located in North-West of the Mrabtin zone, located at approximately 10 km in the west of Marrakech.

Although metals are present naturally in the Earth's crust at various levels and many metals are essential for cells (e.g. copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), zinc (Zn)), all metals are toxic at higher concentrations (Chojnacka et al., 2005; Mc Laughlin et al., 1999; Yang et al., 2005).

The accumulation of heavy metals and metalloids in agricultural soils is of increasing concern due to the food safety issues and potential health risks as well as

its detrimental effects on soil ecosystems (Fayiga et al., 2004; EPA, 2001; Chojnacka et al., 2005; Mc Laughlin et al., 1999).

The threat of heavy metals to human and animal health is aggravated by their long-term persistence in the environment (Gisbert, 2003; Yang et al., 2005), they may be transferred and accumulated in the bodies of animals or human beings through food chain, which will probably cause DNA damage and carcinogenic effects by their mutagenic ability (Das, 1997; Knasmüller et al., 1998; Mc Laughlin et al., 1999, Yang et al., 2005).

Soil-to-plant transfer of heavy metals is the major pathway of human exposure to soil contamination. Health risk due to soil contamination with single heavy metal has been widely studied. For example, lifetime exposure to low level soil contamination with cadmium (Cd) has shown to cause renal dysfunction in residents living near the contamination sites in Japan (Ryan, 1982) and China (Cai et al., 1990; Jin et al., 2002; Nordberg, 1997; Watanabe et al., 2000; Watanabe et al., 1998; Cui et al., 2004).

The bioavailability of metallic elements to plants is controlled by many factors associated with soil and climatic conditions, plant genotype and agronomic management, including: active/passive transfer processes, sequestration and speciation, redox states, the type of plant

root system and the response of plants to elements in relation to seasonal cycles (Kabata-Pendias and Pendias, 1984; Chojnacka et al, 2005), the nature of the soil on which the plant is grown and the degree of maturity of the plant at the time of harvesting (Lake, 1984; Scott et al., 1996; Voutsas et al., 1996). The nature of the soil is one of the most important factors in determining the heavy metal content of food plants (Itanna, 2002; Madyiwa et al., 2002). However, the heavy metal content in plants can also be affected by other factors such as the application of fertilisers, sewage sludge or irrigation with wastewater (Mangwayana, 1995; Devkota and Schmidt, 2000; Frost and Ketchum, 2000; Muchuweti et al., 2005).

The aim of this work was to estimate whether a given soil is suitable for cultivation of plants used as food or feed on the basis of the composition of soil extract by studying metal ions transfer from soil to plant and to predict before sowing (based on soil composition) whether the concentration of a given contaminant in plants would be below the acceptable level. An important part of this investigation was the elaboration of a mathematic expression (simple model) that enabled estimation of the content of metals in soil transferred to plants during the growing season.

A significant problem is the choice of a variable that has the largest impact on the

level of concentration of a given element in plants. For many years, such a variable chosen was the total content of a given trace element in soil. But it was difficult to find a clear dependence, since not all the forms of metals present in soil are available to plants (Chojnacka et al., 2005).

As is well known, a major fraction of a trace element present in the rooting-zone may be fixed to soil constituents. This has led to the development of the concept of 'bioavailability' of trace substances in soil (Desmet, 1991 ; Schnoor, 1996).

Procedures which are simple and reliable unfortunately do not seem to be available for determining the bioavailable fractions of metallic elements traces in soils. Commonly, sequential extraction techniques are applied which use a sequence of progressively aggressive reagents to selectively leach the fractions of trace substances bound to specific soil components (Beckett, 1989 ; 19; Pickering, 1981; Quevauviller, 1996; Riise, 1990), they provide a scale of availability of these pollutants. Both selectivity and reproducibility of the extraction steps, however, have been debated (Beckett, 1989; Clark, 1996; Kheboian and Bauer, 1987; Martin et al., 1987; Nirel, 1990; Xiao-Quan and Bin, 1993). Specifically, a relationship between the operationally-defined 'bioavailable' fraction determined by these techniques and plant root uptake

remains to be established (Ehlken and Kirchner, 2002).

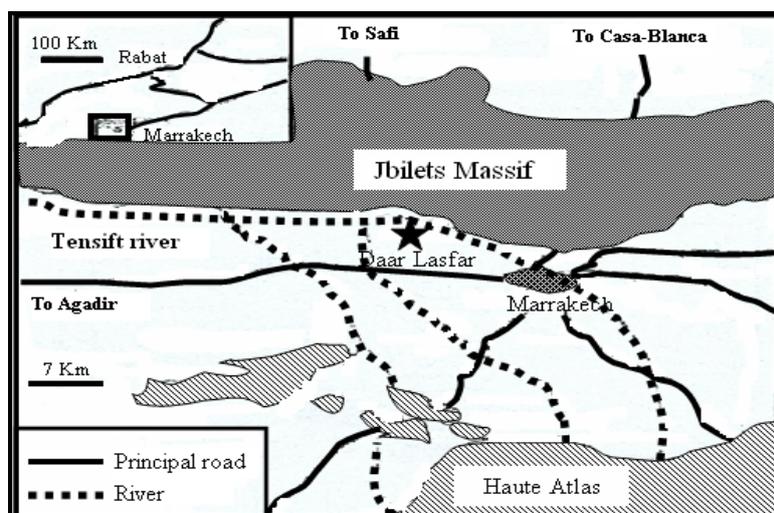


Figure 1: Drâa Lasfar mine localisation in Marrakech region .

Materiel and method

In order to investigate the level of pollution and the way heavy metals enter the plants, soil and plant samples were taken.

Soil samples were taken at depth from 0 to 20 cm, they were air-dried and crushed to pass through a 2 mm nylon screen and were then used to determine total metallic elements traces (Al, Cd, Cu, Pb, Se and Zn). A 1.000-g sample of the < 2 mm soil fraction mineralised into a Muffle furnace ($T = 400^{\circ}\text{C}$) for 4 h, then was digested in an open system in Teflon crucibles with a solution of concentrated HF at 150°C to assure complete dissolution of silica. General soil properties (OM, pH, texture) were analyzed using standard methods (Page, 1982). Soil chemical and physical properties of the samples are listed in table 1.

Plant samples were washed in deionised water (Dudka et al., 1996), transferred to paper bags, and dried in an air-forced oven at 60°C for 48 h. Dry plant material was ground in a stainless steel blender to pass through a 2-mm screen. All samples were stored at ambient temperature and humidity.

The contents of heavy metals in the plant material were determined after the method of the dry mineralization. The results are summarised in tables 1, 2 and 3.

A sample was weighed in a quartz crucible to 1g and put into a Muffle furnace ($T = 400^{\circ}\text{C}$) for 4 h until ashing. After cooling to room temperature, 1ml HNO_3 (1:1) was added, evaporated in a sand bath and put again into the Muffle furnace ($T = 400^{\circ}\text{C}$). The procedures were repeated until the ash was white. It was finally dissolved in 5ml 5% HCl, transferred in a scaled 10 ml flask

and brought to volume with bi-distilled water (Angelova et al, 2004).

Tableau 1: Organic and mineralogical proprieties of soils (n=3).

	S1 (village 1)	S2 (village 2)
Clay	21,4 ± 2,1	25,3 ± 3,1
Fine silt	16,1 ± 1,7	13,5 ± 2,7
Coarse slit	9,2 ± 1,4	8,7 ± 1,5
Fine sand	25,2 ± 2,9	23,4 ± 3,1
Coarse sand	27,7 ± 2,5	28,3 ± 2,8
<i>chemical properties</i>		
pH	8,12 ± 0,57	7,93 ± 0,64
C.E (ms/cm)	1,51 ± 0,43	1,67 ± 0,36
CEC (meq/100g)	31,61 ± 3,06	35,24 ± 2,67
MO (%)	4,72 ± 1,09	5,54 ± 0,68
COT (%)	2,74 ± 0,63	3,22 ± 0,40
Al (µg/g)	4762,71 ± 1210,02	2577,12 ± 916,35
Cd (µg/g)	1,11 ± 0,66	2,21 ± 0,15
Cu (µg/g)	227,83 ± 225,27	330,53 ± 22,76
Pb (µg/g)	221,36 ± 40,70	288,61 ± 44,24
Se (µg/g)	9,23 ± 3,42	34,05 ± 9,93
Zn (µg/g)	648,04 ± 174,30	890,45 ± 101,03

Results

Hyperaccumulation of heavy metals by higher plants is a complex phenomenon. It involves several steps, such as: (a) transport of metals across the plasma

membrane of root cells; (b) xylem loading and translocation; and (c) detoxification and sequestration of metals at the whole plant and cellular levels (Lombi et al., 2002; Yang et al., 2005).

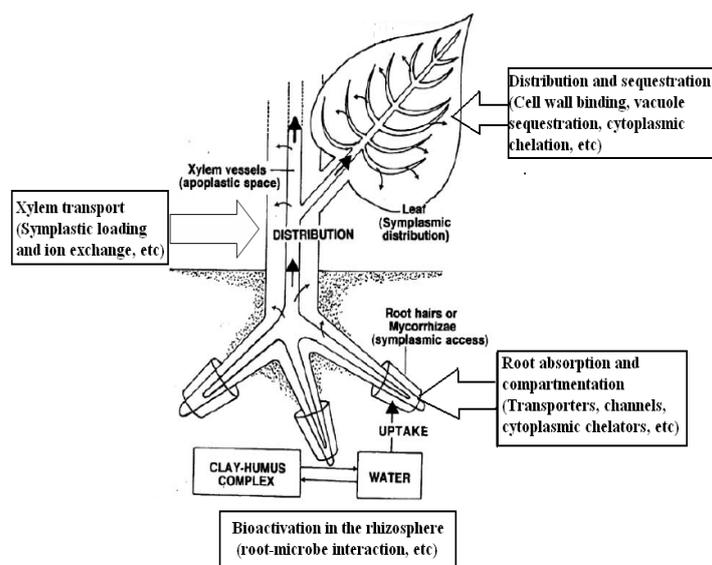


Figure 2: Major processes proposed to be involved in heavy metal hyperaccumulation by plants. Heavy metals had no influence on the Anthropogenic increase of heavy metal crops' development and productivity. concentration leads to increase uptake of

heavy metals by Couch grass, *Tamarix Galica* and wheat without evident yield depression or decrease of quality of harvested products (Angelova et al, 2004).

Our results, presented in tables. 2, 3 and 4, show that all plants used in this study have an ability to absorb metals from the soil and accumulate them in the shoots under low and high metal levels (Kabata-Pendias and Pendias, 1984; Ma et al., 2005; Yang et al., 2005). The plant response to heavy metals in soil depends on the plant species, the total soil metal concentration, and on the bioavailability of the metal itself depending on physico-chemical properties of soils (Boulabrah et al, 2005).

The results for the heavy metals contents in the studied plants given in tables 2, 3 and 4 show considerable differences in the metals distribution in the separate plant parts. For all metallic trace elements, the main concentrations were accumulated in the roots and their quantity increased as their time of growing increased.

This report indicated a clearly expressed tendency: For the same heavy metals contents in the soil, as the duration of the crops flowering stage increased, as strong tendency towards increase of heavy metals contents in the roots of studied crops was observed.

The results obtained proved that heavy metals movement and accumulation in the

vegetative organs of the studied crops differed considerably.

The highest values were obtained after eighth month in couch grass roots, where Pb reached 94,7 mg/kg in village 1 VS 102.6 mg/kg in village 2, Cd 1,6 mg/kg in village 1 VS 3,1 mg/kg in village 2, Cu 28,2 mg/kg in village 1 VS 29.7 mg/kg in village 2, Zn 2754.27 mg/kg in village 1 VS 3082.3 mg/kg in village 2 et al. 4925,6 mg/kg in village 1 VS 13653,4 mg/kg in village 2 (table 2). Lower values were established in *Tamarix Galiva* roots—2,8 mg/kg Pb, 14,8 mg/kg Cu, 486,4 mg/kg Zn and 0.5 mg/kg Cd (table 4). The results obtained could be explained with the anatomic and biological features of the plants (Angelova et al, 2004). A bigger part of the heavy metals that had entered the soil were fixed and accumulated in the couch grass roots, as couch grass formed weakly developed root system. The lower values, obtained in *Tamarix Galiva*, were correlated to its more deeply penetrating root system.

The results for the heavy metals contents in the roots wheat (table 3), grown in the studied region, were analogous, but the obtained values were far lower compared to those obtained for couch grass. Pb contents varied from 2 mg/kg in village and 3.0 mg/kg in village 2 in the first month to 11.2 mg/kg and 13.9 mg/kg in the eighth one, Cd from 0,3 and 0.4 mg/kg to 2,2 and 2.8 mg/kg, Cu from 5,4 and 8.6 mg/kg to

23.8 and 28,7 mg/kg, Al from 197,0 and 245.1 mg/kg to 673.3 and 833,2 mg/kg and Zn from 163,7 and 398.6 mg/kg to 725.5 and 1085,5 mg/kg.

Our results show that the trace elements quantities in the fiber crops' leaves were considerably lower compared to the root system, which proved that heavy metals movement along the plants conductive system was strongly limited (Angelova et al, 2004).

These results show a clearly distinguished species peculiarity existed in the accumulation of heavy metals in *Tamarix Galica*, couch grass and wheat vegetative and reproductive organs. Couch grass was the crop that most strongly extracted and accumulated heavy metals from the soil, followed by wheat and *Tamarix Galica*. This was probably in connection with the plants anatomic and biological features, as well as with the presence of protective mechanisms in plants (Yang et al., 2005).

Finally, the results show that heavy metals contents in *Tamarix Galica* leaves were higher compared to root system, while the opposite tendency was observed in couch grass and wheat. Pb in couch grass leaves reached 11.5 mg/kg (table 1), while the obtained values in *Tamarix Galica* and wheat were very close—7.2 and 4.8 mg/kg respectively (tables 3 and 4). The results obtained for Al, Cu and Zn were analogous. This higher heavy metals accumulation was

probably due to the fact that the *Tamarix Galica* leaves were exposed to the dominant wind directions which enabled the transfer and embedding of aerosol contaminants on their surface and their absorption into the leaves. Our results corresponded to the ones obtained from Litvinovich and Pavlova (1995), according to which, under conditions of soil and air pollution from pollution (from a factory producing amorphous), considerable quantities of Pb and Zn were deposited and absorbed in the leaves of cotton plants (Litvinovich et al., 1995; Yang et al., 2005). The obtained results matched well with those of Watson et al. (1985) and Mullins and Burmester (1991), who found that Cd, Cu, Fe, Mn and Zn contents were the highest in leaves of some plants.

The study of the wind rose of the city of Marrakech— MOROCCO – (figure.3) can be used to justify the increase of concentrations of metallic elements traces obtained in *Tamarix galica* leaves. Strictly defined, the wind rose denotes a class of diagrams designed to display the distribution of wind direction experienced at a given location over a period of time.

The wind rose shows that northwest-southeast wind directions are dominant (Barkouch et al., 2006) and that the relative frequency of the wind speed covers the samples site of *Tamarix Galica*, which

explain the role of wind as a principal transportation and dispersion factor of metallic elements.

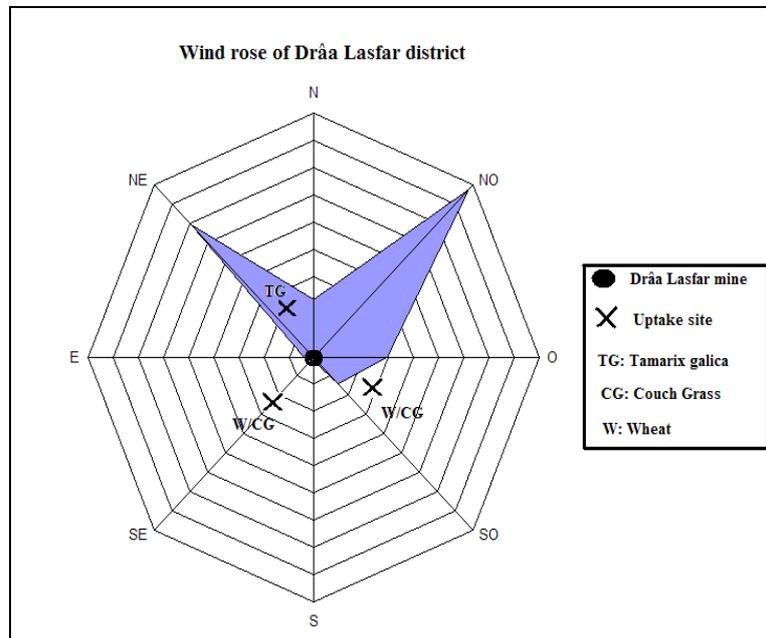


Figure 3: The wind rose of Drâa Lasfar district.

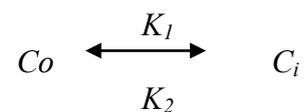
Diffusional transport

Solutes are transported to plant roots by mass flow and diffusion (Barber, 1962). Mass flow occurs with the convective flow of water which is created by root water uptake in response to transpiration. If, however, root uptake rates of a solute exceed mass flow rates, depletion of the solute at the root–soil interface creates a concentration gradient which initiates additional diffusional transport of the solute towards the roots. As a consequence, a depletion zone around the absorbing root develops, which in the long term reduces uptake rates of the solute (Nye and Tinker 1977; Ehlken and Kirchner, 2002).

The passive diffusion tends to establish a balance between the concentrations exist on

both sides of a biological membrane. The toxic cell accumulation is comparable to the oil-water partition.

At the equilibrium state, the following equation will be satisfied (Derache, 1989):



When an organism is exposed to a poison, the movements of entry per unit of time can be described by (Pickering, 1981):

$$dC_t/dt = K_1C_o - K_2C_i$$

$$dC_t/dt = C_o(K_1 - K_2C_i/C_o)$$

$$dC_t/C_o = (K_1 - K_2C_i/C_o) dt$$

$$\ln(C_t/C_o) = (K_1 - K_2C_i/C_o) t + cst \quad (1)$$

At $t = t_{eq}$, $C_t/C_o = 1$

And $K_1 C_o = K_2 C_i$

So $cst = 0$

(1) Becomes $\ln(C_t/C_o) = (K_1 - K_2 C_i/C_o) t$

$$C_t/C_o = e^{(K_1 - K_2 C_i/C_o) t}$$

$$C_t = C_o e^{(K_1 - K_2 C_i/C_o) t} \quad (2)$$

To characterize quantitatively the transfer of an element from soil to plant, the soil-plant Partition Coefficient (Chojnacka et al, 2005) or Transfer Factor (TF) or Concentration Ratio or Biological Accumulation Coefficient (BAC) that expresses the ratio of contaminant concentration in plant parts to concentration in dry soil can be used (Chamberlain 1983; Dinelli and Lombini, 1996; Gast et al., 1998; Ho and Evans, 2000; Chojnacka et al, 2005; Roca and Vallejo, 1995; Rodriguez et al., 2002; Ehlken and Kirchner, 2002; Tome et al., 2003).

$$TF = C_{Plant} / C_{Total_Soil}$$

(2) Becomes $C_t = C_o e^{(K_1 - K_2 TF) t}$

C_t : heavy metals concentration in plantes.

C_o : heavy metals concentration in soil.

Conclusion

High correlation between heavy metal content in soil and in plants was found for all studied soils and crops. Species of plants, type of soil and physicochemical properties of heavy metals determine the most important parameters of this dependence.

Couch grass is a crop, suitable for growing in industrially polluted regions, as they remove considerable quantities of heavy metals from the soil with their root system and can be used as potential crops for cleaning soil from heavy metals.

Acknowledgements

The authors would like to thank Y. François for his invaluable technical assistance. They gratefully acknowledge the assistance provided by Mme Nadira TALBI in proof-reading the manuscript and the collect of samples.

References

- Angelova V., Ivanova R., Delibaltova V., Ivanov K., 2004. Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Industrial Crops and Products* 19: 197–205.
- Barber S. A., 1962. A diffusion and mass-flow concept of soil nutrient availability. *Soil Science*, 93: 39–49.
- Barkouch Y., Bertheau P-O, Piron L., Piron-Frenet M., Pineau A., 2006. Study of a potential polluted site due to a lead extraction

- mine. 15th IUAPPA regional conference - 17th EFCA speciality conference. Air pollution and environmental health, from science to action :The challenge of particulate matter, Paris and Lille, 5-8 sep 2006.
- Beckett P. H. T., 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Advances in Soil Science*, 9: 143–176.
- Blaylock M.J and Huang J.W., 2000. Phytoextraction of metals. In: Raskin I, Ensley BD, editors. *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean-up the environment*. New York: Wiley; 2000. p. 53–70.
- Boularbah A., Schwartz C., Bitton G., Aboudrar W., Ouhammou A. and Morel J.L., 2005. Heavy metal contamination from mining sites in south Morocco: 2. Assessment of metal accumulation and toxicity in plants. *Chemosphere* (2005).
- Cai S., Yue L., Hu Z.N., Zhong X.Z., Ye Z.L., Xu H.D., 1990. Cadmium exposure and health effects among residents in an irrigation area with ore dressing waste water. *Science of the Total Environment*. 90: 67–73.
- Chamberlain, A.C., 1983. Fallout of lead and uptake by crops. *Atmospheric Environment*, 17, 693–706.
- Chojnacka K., Chojnacki A., Gorecka H. and Gorecki H., 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of the Total Environment* 337 (2005) 175–182.
- Clark, S. B., Johnson, W. H., Malek, M. A., Serkiz, S. M., and Hinton, T. G., 1996. A comparison of sequential extraction techniques to estimate geochemical controls on the mobility of fission product, actinide, and heavy metal contaminants in soils. *Radiochimica Acta*, 74: 173–179.
- Cui Y.J., Zhu Y.G., Zhai R.H., Chen D.Y., Huang Y.Z., YI Q. and LIANG J.Z., 2004. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. *Environment International* 30 (2004) 785–791.
- Das P., Samantaray S. and Rout G.R., 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environ Pollut.* 98: 29–36.
- Derache P., 1989. Toxicologie & sécurité des aliments: Mécanisme d'action des toxiques, 1989. p : 39-64. Lavoisier, Tec & Doc 1986, deuxième tirage, 1989.
- Desmet, G. M., van Loon, L. R., and Howard, B. J., 1991. Chemical speciation and bioavailability in the environment and their relevance to radioecology. *Science of the Total Environment*, 100: 105–124.
- Devkota, B. and Schmidt, G.H., 2000. Accumulation of heavy metals in food plants and grasshoppers from the Taigetos Mountains, Greece. *Agric. Ecosyst. Environ.* 78: 85–91.
- Dinelli E. and Lombini A., 1996. Metal distributions in plants growing on copper mine spoils in Northern Apennines, Italy: the

- evaluation of seasonal variations. *Appl Geochem.* 11:375–85.
- Dudka S., Piotrowska M. and Terelak H., 1996. Transfer of cadmium, lead, and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: a field study. *Environmental Pollution*, Vol. 94, No. 2, pp. 181–188. 1996.
- Ehlken S. and Kirchner G., 2002. Environmental processes affecting plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data: a review. *Radioactivity.* 58: 97–112.
- EPA, 2001. *Drinking Water Standards for Arsenic.* United States Environmental Protection Agency 815-F-00-015.
- Fayiga A.O., Ma L.Q., Cao X. and Rathinasabapathi B., 2004. Effects of heavy metals on growth and arsenic accumulation in the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution.* 132: 289–296.
- Frost, H.L. and Ketchum, L.H., 2000. Trace metal concentration in durum wheat from application of sewage sludge and commercial fertilizer. *Adv. Environ. Res.* 4: 347–355.
- Garbisu C. et al. Kortá I., 2003. Basic concepts on heavy metal soil bioremediation. *Eur J Min Proc Environ Protect.* 13:58–66.
- Gast, C. H., Jansen, E., Bierling, J., and Haanstra, L., 1988. Heavy metals in mushrooms and their relationship with soil characteristics. *Chemosphere,* 17: 789–799.
- Gisbert C., Ros R., De Haro A., Walker D.J., Bernal M.P., Serrano R., Navarro-Avino J., 2003. A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation. *Biochem Biophys Res Commun* 2003;303:440–5.
- Halim M, Conte P and Piccolo A., 2003. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere* 2003;52(1):265–75.
- Ho M. D. and Evans, G. J., 2000. Sequential extraction of metal contaminated soils with radiochemical assessment of readsorption effects. *Environmental Science and Technology,* 34, 1030–1035.
- Hope BK. A review of models for estimating terrestrial ecological receptor exposure to chemical contaminants. *Chemosphere* 1995; 30(12):2267–87.
- Itanna F., 2002. Metals in leafy vegetables grown in Addis Ababa and toxicological implications. *Ethiopian. J. Health Dev.* 6, 295–302.
- Jin T., Nordberg M., Frech W., Dumont X., Bernard A., Ye T., 2002. Cadmium biomonitoring and renal dysfunction among a population environmentally exposed to cadmium from smelting in China (ChinaCad). *BioMetals* 2002;15:397–410.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1984. *Trace elements in soils and plants.* Boca Raton, FL7 CRC Press.
- Kheboian C., and Bauer C. F., 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal

- speciation in model aquatic sediments. *Analytical Chemistry*, 59: 1417–1423.
- Knasmüller S., Gottmann E., Steinkellner H., Fomin A., Pickl C., Paschke A., God R., Kundi M., 1998. Detection of genotoxic effects of heavy metal contaminated soils with plant bioassay. *Mutat Res.* 420: 37–48.
- Lake D.L., Kirk P.W.W. and Lester J.N., 1984. The fractionation, characterisation and speciation of heavy metals in sewage sludge and sewage sludge amended soils: a review. *J. Environ. Qual.* 13: 175–183.
- Litvinovich, A.V., Pavlova, O.Yu., 1995. Cultivation of cotton in zone affected by industry. *Agrochimia* 12: 105–110.
- Lombi E., Tearall K.L., Howarth J.R., Zhao F.J., Hawkesford M.J. and McGrath S.P., 2002. Influence of iron status on calcium and zinc uptake by different ecotypes of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant Physiol* 2002;128:1359–67.
- Long X.X., Yang X.E. and Ni W.Z., 2002. Current status and perspective on phytoremediation of heavy metal polluted soils. *J Appl Ecol* 2002;13:757–62.
- Ma L.Q, Komar K.M, Tu C., Zhang W., Cai Y., Kennelly E.D., 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature* 2001; 409:579.
- Madyiwa, S., Chimbari, M., Nyamangara, J., Bangira, C., 2002. Cumulative effects of sewage sludge and effluent mixture application on soil properties of a sandy soil under a mixture of star and kikuyu grasses in Zimbabwe. *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C* 27, 747–753.
- Mangwayana E.S., 1995. Heavy metals pollution from sewage sludge and effluent of soil and grasses at Crowborough Farm. B.Sc. Thesis. University of Zimbabwe, p. 63.
- Martin, J. M., Nirel P. and Thomas A. J., 1987. Sequential extraction techniques: promises and problems. *Marine Chemistry*, 22, 313–341.
- Mc Laughlin M.J., Parker D.R. and Clark J.M., 1999. Metals and micronutrients—food safety issues. *Field Crops Res.* 1999; 60: 143–63.
- Muchuweti M., Birkett J.W., Chinyanga E., Zvauya R., Scrimshaw M.D. and Lester J.N., 2005. Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: Implications for human health. *Agriculture, Ecosystems and Environment* (2005).
- Mullins G.L. and Burmester C.H., 1991. Cotton accumulates small amounts of copper, iron, manganese and zinc. *Better Crops Plant Food* 4: 6–8.
- Nirel P. M. V., and Morel F. M. M., 1990. Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, 24: 1055–1056.
- Nordberg G.F., Jin T., Kong Q., Ye T., Cai S. and Wang Z., 1997. Biological monitoring of cadmium exposure and renal effects in a population group residing in a polluted area in China. *Science of the Total Environment* 1997;199: 111 – 4.

- Nye P. H., and Tinker P. B., 1977. *Solute Movement in the Soil-Root System*. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications.
- Page A. L., Miller R. H. and Keeney D. R. (eds), 1982. *Methods of Soil Analysis. II. Chemical and Microbiological Properties*, 2nd edn. ASA, SSSA, Madison, WI, USA, 1159 pp.
- Pickering W. F., 1981. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 12: 233–266.
- Quevauviller P., 1996. Harmonization of leaching=extraction tests for environmental risk assessment (special issue). *The Science of the Total Environment*, 178, 1–145.
- Riise G., Bjornstad H. E., Lien H. N., Oughton D. H. and Salbu B., 1990. A study on radionuclide association with soil components using a sequential extraction procedure. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 142, 531–538.
- Roca M.C and Vallejo V.R., 1995. Effect of soil potassium and calcium on cesium and strontium uptake by plant roots. *J Environ Radioact* 1995; 28(2):141– 59.
- Rodriguez P.B., Tome F.V. and Lozano J.C., 2002. About the assumption of linearity in soil-to-plant transfer factors for uranium and thorium isotopes and ^{226}Ra . *Sci Total Environ* 2002;284:167–75.
- Ryan J.A., Pahren H.R. and Lucas J.B., 1982. Controlling cadmium in the human food chain: a review and rationale based on health effects. *Environmental Research* 1982; 28: 251–302.
- Schnoor J. L., 1996. *Environmental modeling:Fate and transport of pollutants in water, air, and soil*. New York: Wiley.
- Scott D., Keoghan J.M.et al.Ian B.E., 1996. Native and low-input grasses— a New Zealand high country perspective. *N. Z. J. Agric. Res.* 39: 499– 512.
- Tome F.V., Rodriguez M.P.B. and Lozano J.C., 2003. Soil-to-plant transfer factors for natural radionuclides and stable elements in a Mediterranean area. *J Environ Radioact* 2003; 65: 161– 75.
- Voutsas D., Grimanis A., Samara C., 1996. Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter. *Environ. Pollut.* 94, 325– 335.
- Watanabe T., Zhang Z.W., Qu J.B., Gao W.P., Jian Z.K. and Shimbo S., 2000. Background lead and cadmium exposure of adult women in Xian City and two farming villages in Shaanxi Province, China. *Science of the Total Environment* 2000; 247:1– 13.
- Watanabe T., Zhang Z.W., Qu J.B., Xu G.F., Wang J.J. and Shimbo S., 1998. Urban– rural comparison on cadmium exposure among general populations in Shandong Province, China. *Science of the Total Environment* 1998; 217:1– 8.
- Watson J.E., Pepper I.L., Unger M. and Fuller W.H., 1985. Yields and leaf elemental

composition of cotton grown on sludge amended soil. J. Environ. Qual. 14, 174–177.

Xiao-Quan S. and Bin C., 1993. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. Analytical Chemistry, 65, 802–807.

Yang X.E. et al, 2005. Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 18 (2005) 339–353.

Yang X.E., Long X.X. and Ni W.Z., 2002. Physiological and molecular mechanisms of heavy metal uptake by hyperaccumulating plant species. J Plant Nutr Fert 2002; 8:8–15.

Table 2: Evolution of heavy metals concentration in Couch Grass vegetative and reproductive organs during corps flowering stage.

months		Couch Grass									
		Al (mg/kg dry weight)		Cd (mg/kg dry weight)		Cu (mg/kg dry weight)		Pb (mg/kg dry weight)		Zn (mg/kg dry weight)	
		roots	leaves	roots	leaves	roots	leaves	roots	leaves	roots	leaves
Nov	V1	134.44 ± 8.80	3.53 ± 0.11	0.41 ± 0.04	0.28 ± 0.02	7.86 ± 0.30	1.07 ± 0.19	5.73 ± 0.32	0.41 ± 0.07	370.99 ± 38.36	121.43 ± 7.16
	V2	664.24 ± 34.13	10.23 ± 1.71	0.50 ± 0.01	0.25 ± 0.01	10.74 ± 0.27	1.73 ± 0.04	8.43 ± 0.17	0.58 ± 0.08	589.40 ± 20.07	162.86 ± 1.65
Dec	V1	1246.48 ± 119.71	32.77 ± 1.54	0.66 ± 0.02	0.46 ± 0.01	10.16 ± 0.44	1.38 ± 0.28	6.00 ± 0.18	0.61 ± 0.11	534.60 ± 8.85	174.99 ± 1.65
	V2	2204.67 ± 44.87	33.96 ± 0.93	0.83 ± 0.05	0.42 ± 0.01	13.64 ± 0.34	2.20 ± 0.05	9.74 ± 0.14	0.72 ± 0.12	1098.44 ± 34.58	303.51 ± 2.84
Jan	V1	1477.45 ± 91.25	38.84 ± 1.17	0.67 ± 0.04	0.47 ± 0.02	12.04 ± 0.20	1.63 ± 0.13	16.01 ± 0.23	1.12 ± 0.23	722.22 ± 23.24	236.40 ± 4.34
	V2	2897.34 ± 65.54	44.63 ± 1.36	1.02 ± 0.09	0.52 ± 0.01	14.35 ± 0.44	2.31 ± 0.07	19.70 ± 0.29	1.38 ± 0.16	1370.01 ± 162.76	378.55 ± 13.38
Fev	V1	1977.47 ± 77.36	56.50 ± 1.22	0.75 ± 0.05	0.61 ± 0.02	13.00 ± 0.50	3.40 ± 0.36	37.88 ± 0.69	2.64 ± 0.24	978.02 ± 45.89	336.48 ± 11.69
	V2	3900.21 ± 303.95	66.32 ± 1.10	1.58 ± 0.15	0.93 ± 0.03	15.11 ± 0.57	5.37 ± 0.29	38.17 ± 1.66	3.96 ± 0.23	1558.02 ± 25.77	539.40 ± 73.60
Mars	V1	3302.46 ± 39.13	63.51 ± 2.23	1.08 ± 0.04	0.62 ± 0.02	14.47 ± 0.48	5.51 ± 0.43	51.84 ± 0.77	2.94 ± 0.33	1281.88 ± 67.03	245.31 ± 11.79
	V2	4115.33 ± 237.21	86.69 ± 1.71	1.83 ± 0.03	0.71 ± 0.01	17.32 ± 1.03	7.99 ± 0.42	67.06 ± 1.39	4.64 ± 0.41	2016.88 ± 33.24	549.42 ± 135.67
Apr	V1	4021.99 ± 117.57	80.76 ± 3.29	1.19 ± 0.08	0.68 ± 0.04	16.01 ± 0.22	6.09 ± 0.20	61.84 ± 0.97	4.26 ± 0.31	1443.68 ± 81.72	276.27 ± 14.38
	V2	6263.10 ± 53.99	96.65 ± 3.05	2.06 ± 0.05	0.80 ± 0.03	19.25 ± 1.04	8.88 ± 0.43	78.17 ± 1.66	5.98 ± 0.44	2097.67 ± 18.70	571.43 ± 76.34
Mai	V1	4210.68 ± 281.11	90.76 ± 3.26	1.33 ± 0.03	0.76 ± 0.02	24.04 ± 0.45	9.15 ± 0.41	92.59 ± 1.99	7.36 ± 0.47	2266.97 ± 54.69	540.56 ± 94.98
	V2	8921.25 ± 11.89	115.04 ± 3.11	2.73 ± 0.05	1.07 ± 0.04	27.49 ± 1.72	12.69 ± 0.71	100.42 ± 2.16	9.12 ± 0.13	2824.74 ± 539.79	617.55 ± 19.13
Jun	V1	4925.63 ± 144.58	113.06 ± 4.27	1.55 ± 0.81	0.88 ± 0.36	28.19 ± 0.38	10.73 ± 0.34	94.65 ± 1.20	8.61 ± 0.24	2754.27 ± 533.01	589.85 ± 41.56
	V2	13653.36 ± 22.44	138.90 ± 4.33	3.07 ± 0.21	1.20 ± 0.10	29.65 ± 0.30	13.68 ± 0.26	102.64 ± 2.21	11.48 ± 0.29	3082.27 ± 236.18	750.29 ± 26.58

Table 3: Evolution of heavy metals concentration in wheat vegetative and reproductive organs during corps flowering stage.

months		Wheat									
		Al (mg/kg dry weight)		Cd (mg/kg dry weight)		Cu (mg/kg dry weight)		Pb (mg/kg dry weight)		Zn (mg/kg dry weight)	
		roots	seeds	roots	seeds	roots	seeds	roots	seeds	roots	seeds
Nov	V1	197.03 ± 42.37	72.75 ± 2.93	0.28 ± 0.03	0.18 ± 0.01	5.35 ± 0.23	1.54 ± 0.02	2.01 ± 0.03	0.03 ± 0.01	163.75 ± 27.28	148.63 ± 21.40
	V2	245.10 ± 16.01	86.30 ± 3.42	0.44 ± 0.01	0.26 ± 0.01	8.59 ± 1.07	3.12 ± 0.23	2.99 ± 0.03	0.45 ± 0.01	398.56 ± 86.45	157.50 ± 45.23
Dec	V1	253.99 ± 56.54	93.79 ± 3.91	0.66 ± 0.03	0.42 ± 0.01	6.96 ± 0.74	2.01 ± 0.05	3.20 ± 0.08	0.35 ± 0.03	319.57 ± 59.77	288.83 ± 46.88
	V2	302.77 ± 9.73	106.61 ± 2.08	0.80 ± 0.07	0.47 ± 0.06	10.18 ± 1.00	3.70 ± 0.22	4.97 ± 0.36	0.85 ± 0.05	548.72 ± 65.42	253.32 ± 15.26
Jan	V1	297.01 ± 4.98	122.38 ± 5.08	1.05 ± 0.03	0.44 ± 0.01	8.75 ± 0.06	2.84 ± 0.02	3.23 ± 0.16	0.52 ± 0.01	457.27 ± 19.58	271.41 ± 28.39
	V2	404.63 ± 14.37	135.59 ± 1.35	1.17 ± 0.06	0.58 ± 0.17	12.62 ± 0.24	4.62 ± 0.07	6.94 ± 0.08	0.84 ± 0.08	812.27 ± 27.37	365.33 ± 44.51
Fev	V1	342.25 ± 2.29	141.96 ± 1.69	1.22 ± 0.02	0.47 ± 0.07	15.81 ± 0.40	3.02 ± 0.01	7.81 ± 0.25	1.03 ± 0.01	492.27 ± 34.00	366.78 ± 17.15
	V2	448.54 ± 13.04	193.68 ± 2.28	1.60 ± 0.06	0.79 ± 0.06	18.51 ± 0.62	5.64 ± 0.01	9.83 ± 0.68	2.12 ± 0.08	780.17 ± 23.14	432.95 ± 29.35
Mars	V1	383.06 ± 4.51	177.51 ± 3.52	1.45 ± 0.03	0.58 ± 0.17	17.01 ± 0.33	3.09 ± 0.09	8.54 ± 0.14	1.11 ± 0.01	591.99 ± 53.07	224.15 ± 19.21
	V2	496.73 ± 100.34	210.70 ± 2.27	1.75 ± 0.04	0.93 ± 0.05	21.50 ± 0.75	6.17 ± 0.06	11.93 ± 0.13	2.60 ± 0.32	918.32 ± 68.10	522.61 ± 55.88
Apr	V1	413.04 ± 20.48	195.21 ± 5.84	1.70 ± 0.03	0.60 ± 0.06	17.74 ± 0.86	4.15 ± 0.03	9.36 ± 0.09	2.00 ± 0.01	658.02 ± 7.21	290.00 ± 42.43
	V2	569.30 ± 5.88	242.51 ± 3.85	1.93 ± 0.04	1.18 ± 0.04	21.93 ± 0.82	6.58 ± 0.06	11.60 ± 0.11	2.62 ± 0.01	970.19 ± 18.97	598.11 ± 34.85
Mai	V1	468.54 ± 45.17	204.10 ± 3.43	1.78 ± 0.04	0.83 ± 0.04	18.95 ± 0.48	5.23 ± 0.36	10.89 ± 0.39	2.94 ± 0.06	693.99 ± 85.22	332.62 ± 38.87
	V2	626.39 ± 47.29	331.45 ± 2.01	2.19 ± 0.05	1.40 ± 0.02	23.48 ± 0.31	6.69 ± 0.12	12.51 ± 0.29	3.87 ± 0.53	1016.22 ± 31.14	624.21 ± 20.28
Jun	V1	673.33 ± 137.29	394.30 ± 5.39	2.23 ± 0.19	0.88 ± 0.05	23.79 ± 0.46	5.56 ± 1.30	11.22 ± 0.11	3.68 ± 0.59	725.54 ± 31.14	378.90 ± 15.45
	V2	833.17 ± 159.04	422.53 ± 69.57	2.79 ± 0.06	1.70 ± 0.08	28.72 ± 0.97	7.10 ± 0.54	13.92 ± 0.13	4.82 ± 0.58	1085.47 ± 133.29	670.72 ± 44.88

Table 4: Evolution of heavy metals concentration in *Tamarix Galica* vegetative and reproductive organs during corps flowering stage.

months	<i>Tamarix Galica</i>									
	<i>Al (mg/kg dry weight)</i>		<i>Cd (mg/kg dry weight)</i>		<i>Cu (mg/kg dry weight)</i>		<i>Pb (mg/kg dry weight)</i>		<i>Zn (mg/kg dry weight)</i>	
	<i>roots</i>	<i>leaves</i>	<i>roots</i>	<i>leaves</i>	<i>roots</i>	<i>leaves</i>	<i>roots</i>	<i>leaves</i>	<i>roots</i>	<i>leaves</i>
<i>Dec</i>	771.8 ± 19.9	941.9 ± 43.4	0.28 ± 0.02	0.92 ± 0.01	5.92 ± 0.17	12.64 ± 0.19	1.38 ± 0.03	3.83 ± 0.14	168.19 ± 8.87	474.33 ± 5.06
<i>Jan</i>	805.5 ± 43.4	1091.0 ± 47.0	0.29 ± 0.02	0.89 ± 0.05	6.74 ± 0.06	14.65 ± 0.17	1.75 ± 0.07	5.73 ± 0.13	380.61 ± 41.76	508.31 ± 22.49
<i>Fev</i>	812.2 ± 53.7	1153.4 ± 78.2	0.33 ± 0.03	0.78 ± 0.06	10.83 ± 0.37	13.05 ± 0.62	1.82 ± 0.09	6.35 ± 0.21	428.21 ± 31.74	446.60 ± 10.04
<i>Mars</i>	1130.5 ± 165.1	1484.5 ± 219.3	0.48 ± 0.03	0.54 ± 0.01	14.82 ± 0.45	13.75 ± 0.13	2.75 ± 0.12	7.19 ± 0.30	486.36 ± 39.48	818.68 ± 48.56

Conclusion partielle

L'irrigation des sols agricoles par les eaux usées est devenue une pratique ancienne au Maroc. Ainsi, la zone Mrabtine a reçu depuis des années 1990 les eaux de l'Oued Tensift dont la population se sert pour remédier à la pénurie d'eau d'irrigation des terres agricoles périurbaines.

L'étude de la contamination de certaines plantes qui poussent dans la région industriellement polluées de Drâa Lasfar a pu proposer un schéma sur la façon dont les ETM pénètrent dans les plantes et sur les emplacements de leur probable accumulation. Cette accumulation dépend de plusieurs facteurs et montre que la réponse des plantes aux teneurs élevées en ETM dans les sols, ne dépend pas seulement de l'espèce végétale mais aussi de la teneur du sol en ETM, de l'élément en question et de sa biodisponibilité. Cette dernière dépend elle-même des propriétés physico-chimiques du sol, des bactéries de la rhizosphère et des vers de terre.

Le transfert sol-plante des éléments traces toxiques est l'un des mécanismes les plus préoccupants, dans la mesure où les végétaux jouent le rôle de vecteur de ces éléments vers les animaux et l'Homme. L'étude menée sur le site prospecté a permis d'établir une relation mathématique mettant en relation la teneur en ETM disponible dans le sol et celle transférée par un mécanisme de transport diffusionnel dans la racine du végétal.

$$C_p = C_s e^{(K_1 - K_2 TF) t}$$

Où C_p est la teneur en ETM dans la racine du végétal ;

C_s est la teneur phytodisponible en ETM du sol ;

TF est le facteur de transfert.

Cette équation montre clairement que la teneur en ETM accumulée par le végétal dépend de sa durée de croissance (Harvesting) au cours de laquelle il est en contact avec les ETM des sols pollués. Ce facteur temps est un paramètre limitant 'supplémentaire' pour l'estimation de la menace que peut présenter la consommation (humaine ou animale) des plantes cultivées sur des sols irrigués aux eaux de l'Oued Tensift.

Le chapitre suivant traitera de la caractérisation du risque de la pollution métallique des plantes consommées par les ovins de la région de Drâa Lasfar (chiendent), en se basant en partie sur la mesure des concentrations métalliques de certains organes animaux qui renseignent sur le transfert et l'accumulation des micropolluants dans les chaînes alimentaires.

Références

- Adriano D.C., 1986. Zinc. Trace elements in the terrestrial environment, pp. 46-72
- Alloway B., 1995. Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional. 2nd Ed.
- Alloway B.J., Jackson A.P. and Morgan H., 1990. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. *Sci Total Environ.* 91 : 223–236.
- Alva A. K. and Chen E. Q., 1995. Effects of external copper concentrations on uptake of trace elements by citrus seedlings.- *Soil Science*, 159 : 59-64.
- Angelova V., Ivanova R., Delibaltova V., Ivanov K., 2004. Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Industrial Crops and Products* 19 : 197–205.
- ATSDR, 1999. Toxicological Profiles for aluminium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>. (Juillet 2007)
- Bachelier G., 1978. La faune des sols, son écologie et son action. ORSTOM Bondy, documents techniques, 38, 391 p.
- Baize, D. 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Ed., Paris, 410 pp.
- Baker A.J.M., 1981. Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition* 3 : 643-654.
- Baker D.E. and Senft J.P., 1995. Copper. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional. London (UK). Alloway B. J., vol chapter 8, pp. 224-243.
- Barkouch Y., Bertheau P-O, Piron L., Piron-Frenet M., Pineau A., 2006. Study of a potential polluted site due to a lead extraction mine. 15th IUAPPA regional conference - 17th EFCA speciality conference. Air pollution and environmental health, from science to action: The challenge of particulate matter, Paris and Lille, 5-8 Sep 2006.
- Blaylock M.J. and Huang J.W., 2000. Phytoextraction of metals. In: Raskin I, Ensley BD, editors. *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean-up the environment*. New York: Wiley. p. 53–70.
- Boon, D. Y. and Soltanpour, P. N., 1992. Lead, cadmium and zinc contamination of aspen garden soils and vegetation. *J Environ Qual* 21(1), 82-86
- Boularbah A., Schwartz C., Bitton G., Abouddrar W., Ouhammou A., et Morel J.L. 2006. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 2. Assessment of metal accumulation and toxicity in plants, *Chemosphere*, 63(5), 811-817.
- Brodersen K., Christiansen H., Jorgensen K.H. and Mackenzie G.A., 1990. Application of the ECCES model to forest soils. *Environ Models. Amsterdam* 7 Riso Int. p. 387– 96.

- Burk R.F. and Hill, K.E., 1999. Orphan selenoproteins. *BioEssays* 21, pp. 231–237.
- Cannon H.L., 1952. The effect of uranium-vanadium deposits on the vegetation of the Colorado Plateau. *American Journal of Science*, 250: 735-770.
- Carlson A.R., Phipps G.L., Mattson V.R., Kosian P.A. and Cotter A.M., 1991. The role of AVS in determining Cd bioavailability and toxicity in freshwater sediments. *Environmental Toxicity and Chemistry*, 10, 1309-1319.
- Cieslinski, G., Van Rees, K.C.J., Huang, P.M., Kozak, L.M., Rostad, H.P.W., Knott, D.R., 1996. Cadmium uptake and bioaccumulation in selected cultivars of durum wheat and flax as affected by soil type. *Plant Soil* 182, 115–124.
- Coppenet M., Golven J., Simon J.C., Le Roy M., 1993. Evolution chimique des sols en exploitations d'élevage intensif: exemple du Finistère. *Agronomie*, 13, 77-83.
- Cui Y.J. *et al*, 2004. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. *Environment International* 30, 785–791.
- Das P., Samantaray S. and Rout G.R., 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environ Pollut.* 98, 29–36.
- De Souza, M.P., Chu, D., Zhao, M., Zayed, A.M., Ruzin, S.E., Schichnes, D. and Terry, N., 1999. Rhizosphere Bacteria Enhance Selenium Accumulation and Volatilization by Indian Mustard. *Plant Physiology* 1999, 119, 565-574.
- Dousset, S., Morel, J. L., Wiart, J. 1999. Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues de station d'épuration. *Etude et Gestion des Sols*. 6, 105– 114.
- Dudka S, Piotrowska M, Terelak H., 1996. Transfer of cadmium, lead and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: a field study. *Environ Pollut.* 94(2), 181–188.
- Dudka S. et Miller W.P., 1999. Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain. *J. Environ. Sci. Health B.*, 34 (4), 681-708.
- El Garmali A., Nejmeddine A, Rada A. et El Meray M. 2002b. Impact des friches industrielles sur la contamination métallique des sols agricoles de la région de la ville de Marrakech. In : Proc. Analyse de trace, Bioproduits et qualité de l'environnement, 2ème Colloque du GMRE et XXXIIème Congrès du GFP, Marrakech, 29-31 Mai.
- El Garmali A., Rada A., El Meray M. et Nejmeddine A. 2002c. Etude de l'effet de vers de terre *Lumbricus terrestris* sur la spéciation des métaux lourds du sol. *Environ. Technol.*, 23, 775-780.
- El Gharmali A. Tahlil N., El Meray M., Nejmeddine A. et Rada A., 2001a. Utilisation de la DPSAV pour la détection de la fraction métallique biodisponible du sol. In : Proc. Journées d'Electrochimie, Congrès international, Marrakech, Maroc, 5-8 juin 2001.

El Gharmali Abdelhay, 2005. Impact des résidus miniers et des eaux résiduaires sur la contamination métallique des écosystèmes aquatiques et terrestres de la région de Marrakech, Maroc. Thèse Doct. Thèse Doct. Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, Maroc. 152p.

Fagot J., 1993. Apport de la botanique dans la stratégie de réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds. Thèse Doct., Fac. Sci. Agr. Gembloux, Belgique. 202p.

Gaudchau, M., Schneider, M., 1996. Investigation of heavy metal accumulation in various medicinal plant and linseed. Beitr. Zuchtungsforsch. 2, 381–384.

Gisbert C., Ros R., De Haro A., Walker D.J., Bernal M.P., Serrano R. and Navarro-Avino J. , 2003. A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation. Biochem Biophys Res Commun. 303, 440–5.

Gladyshev, V.N. and Hatfield, D.L., 1999. Selenocysteine-containing proteins in mammals. J. Biomed. Sci. 6, 151–160.

Golovatyj S.Y., 2002. Heavy metals in agroecosystems. p. 92– 119 Minsk [in Russian].

Gorlach, E., Gambus, F., 1992. A study of the effect of sorption and desorption of selected heavy metals in soils on their uptake by plants. Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych 398, 47–52.

Habs H., Simon B., Thiedemann K.U. and Howe P., 1997. Aluminum. Environmental Health Criteria n° 194 World Health Organization: Geneva (Switzerland).

Hinsinger P., 2001. Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere. In: Trace elements in the rhizosphere. W. W. W. Gobran G.R., Lombi E., CRC Press: 25-41.

Hocking, P.J., McLaughlin, M.J., 2000. Genotypic variation in cadmium accumulation by seed of linseed and comparison with seeds of some other crop species. Aust. J. Agric. Res. 51, 427–433.

Holben D.H. and Smith, A.M., 1999. The diverse role of selenium within selenoproteins: a review. Journal of the American Dietetic Association, 99(7), 836-843.

Jondreville C., Revy P.S., Dourmad J.Y., 2002. Dietary means to better control the environmental impact of copper and zinc in pig feeding. In : Book of Abstracts of the 53rd Annual Meeting of the European Association for Animal Production, Cairo, Egypt, 8, 100.

Jones D. L., 1998. Organic acids in the rhizosphere – a critical review.- Plant and Soil, 205 : 25-44.

Juste C., Chassin P. and Gomez A., 1995. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration. France, ADEME, INRA, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, 208pp.

Juste, C., Soldâ, P. 1988. Influence de l'addition de différentes matières fertilisantes sur la biodisponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendé par des boues de station d'épuration. Agronomie. 8, 897–904.

Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, FL7 CRC Press; 1984.

Kabata-Pendias A. and Pendias H., 1992. Trace elements in soils and plants, Zinc. Boca Raton, CRC Press, pp. 120-131, 2nd Ed.

Kim S.J., Chang A.C., Page A.L. and Warneke J.E., 1988. Relative concentrations of cadmium and zinc in tissue selected food plants grown on sludge-treated soils. *J Environ Qual*, 17, 2, 239-246.

Knasmuller S., Gottmann E., Steinkellner H., Fomin A., Pickl C., Paschke A., God R. and Kundi M., 1998. Detection of genotoxic effects of heavy metal contaminated soils with plant bioassay. *Mutat Res.* 420:37–48.

Lake, D.L., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., 1984. The fractionation, characterisation and speciation of heavy metals in sewage sludge and sewage sludge amended soils: a review. *J. Environ. Qual.* 13, 175–183.

Laroche L., 2005. Transfert racinaire de l'uranium (vi) en solution chez une plante supérieure : spéciation en solution hydroponique, prise en charge par la plante, microlocalisation et effets biologiques induits. Thèse Doct. Univ. De Provence – Marseille, 241p.

Lavelle P., Spain. A.V., 2001. Soil ecology. Kluwer academic Publishers, Dordrecht (Netherlands), 654 pp.

Lebourg A., Sterckman T., Ciesielski H. et Proix N., 1996. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 16, 201-215.

Lekouch N., Sedki A., Bouhouch S., Nejmeddine A., Pineau A. et Pihan J.C., 1999. Trace elements in children's hair as related exposure in wastewater spreading field of Marrakech (Morocco). *Sci. Total Environ.*, 243 (244), 323-328.

Lexmond Th., M. and van der Vorm P., D., J., 1981. The effect of pH on copper toxicity to hydroponically grown maize.- *Netherlands Journal of Agricultural*, 29 : 217-238.

Li, Y.M., Chaney, R.I., Schneiter, A.A., Miller, J.F., Elias, E.M., Hammond, J.J., 1997. Screening for low grain cadmium genotypes in sunflower, durum wheat and flax. *Euphytica* 94, 23–30.

Long X.X., Yang X.E. and Ni W.Z., 2002. Current status and perspective on phytoremediation of heavy metal polluted soils. *J Appl Ecol.* 13:757–62.

Lopatkina A.P., Komarov V.S., Sergeyer A.N., Andreyev A.G., 1970. On concentration of uranium by living and dead peat-forming plants. *Geochem. Int*, 7, 277-282.

Lorenz S.E., Hamon R.E., McGrath S.P., Holm P.E. and Christensen T.H. 1994. Applications of fertilizer cations affect cadmium, zinc concentrations in soil solutions and uptake by plants. *Eur J Soil Sci.* 45:159– 65.

Marquard, R., Bohm, H., Friedt, W., 1990. Untersuchungen über Cadmiumgehalte in Leinsaat (*Linum usitatissimum* L.). *Fat Sci. Technol.* 12, 468–472.

Marschner H., 1995. Mineral nutrition of higher plants.- Second Edition, Academic Press, 889pp.

Mc Bride M. B., 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils.- *Advances in Soil Science*, 10 : 1-56.

Mc Laren R. G. and Crawford D. V., 1973. -Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils.- *Journal of Soil Science*, 24 : 443-452.

Mc Laughlin M.J., Parker D.R. and Clark J.M., 1999. Metals and micronutrients—food safety issues. *Field Crops Res.* 60:143–63.

Mench M., Morel J.L. and Guckert A., 1987. Metal binding properties of high molecular weight soluble exsudates from maize (*Zea mays*) roots. *Biol. Fertil. Soils*, 3, 165-169.

Mench M., Morel J.L. and Guckert A., 1988. Metal binding with exsudates of low molecular weight. *J. Soil Sci.*, 39, 521-527.

Mocquot B., Vangronsveld J., Clijsters H. and Mench M., 1996. Copper toxicity in young maize (*Zea mays* L.) plants : effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzyme activities.- *Plant and Soil*, 182 : 287-300.

Morel J.L., Mench M. and Guckert A., 1987. Measurement of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} binding with mucilage exsudates from maize (*Zea mays*) roots. *Biol. Fertil. Soils*, 2, 29-34.

Morel, J. L. 1997. Assessment of phytoavailability of trace elements in soils. *Analisis Magazine*. 25, 70–72.

Nejmeddine A., 1992. Etude des protéines fixant le cadmium chez deux espèces d'Annelides, *Nereis diversicolor* (Annelide polychete) et *Allolobophora Caliginosa* (Annelide Oligochète). Thèse d'Etat, Univ. Cadi Ayyad, Fac. des Sciences Semlalia, Marrakech, Maroc, 120p.

Nejmeddine A., Echab A., Fars S. and Hafidi M., 2003. Accumulation des éléments traces métalliques par le ray-grass (*Lolium Perenne*) cultivé sur des sols amendés par des boues de stations d'épuration. *Agri.*, 12, 33-38.

Nye P. H., 1986. Acid-base changes in the rhizosphere.- *Advances in Plant Nutrition*, 2 : 129-1253.

Ouazzani N., 1998. Traitement extensif des eaux usées sous climat aride en vue de réutilisation en agriculture. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 221p.

Ovcharenko M.M., Grafskaja G.A. and Shilnikov I.A., 1996. Soil fertility and content of heavy metals in plants. *Chem Agric.* 5:40– 3 [in Russian].

Poulsen H.D., 1998. Zinc and copper as feed additives, growth factors or unwanted environmental factors. *J. Anim. Feed Sci.* 7, 135-142.

Rada A., El Gharmali A., El Meray M. et Morel J.L., 1996. Bioavailability of Cd and Cu in two soils from the sewage from Marrakech city (Morocco) – Effect of earthworms. *Agr. Med.*, 124 (4), 364-368.

- Ramade F., 1992. Précis d'écotoxicologie, collection d'écologie., 22 (éd) Masson. 300p.
- Rout G.R., Samantaray S. and Das P. (2001) - Aluminum toxicity in plants: a review. *Agronomie*, 21, 1, 3-21.
- Schneider, M., Marquard, R., 1996. Aufnahme und Akkumulation von Cadmium und Weitere Schwermetalle bei *Hypericum perforatum* L. und *Linum usitatissimum* L. *Zeitsch. Arznei Gewurzpflanz.* 1, 111–116.
- Schneider, M., Marquard, R., Kuhlmann, H., 1996. Cadmium accumulation of *Fagopyrum esculentum* and *Linum usitatissimum* grown on different soils in pot and field areas. *Beitr. Zuchtunsforsch.* 2, 385–388.
- Scott, D., Keoghan, J.M., Allan, B.E., 1996. Native and low-input grasses— a New Zealand high country perspective. *N. Z. J. Agric. Res.* 39, 499– 512.
- Sedki A., 1995. Etude écotoxicologique et épidémiologique de la contamination métallique de deux chaînes trophiques terrestres dans la palmeraie périurbaine de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 139p.
- Sheppard M.I., 1980. The environmental behaviour of uranium and thorium. Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba, AECL-6795.
- Shuman L. M., 1988. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper iron, and zinc in soil fractions.- *Soil Science*, 146 : 192-198.
- Stadman, T.C., 1996. Selenocysteine. *Ann. Rev. Biochem.* 65, pp. 83–100.
- Stadman, T.C., 2002. Discoveries of vitamin B12 and selenium enzymes. *Ann. Rev. Biochem.* 71, pp.
- Voutsas, D., Grimanis, A., Samara, C., 1996. Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter. *Environ. Pollut.* 94, 325–335.
- Wheeler D. M. and Power I. L., 1995. -Comparison of plant uptake and plant toxicity of various ions in wheat.- *Plant and Soil*, 172 : 167-173.
- Yang X.E. Ying F., Zhenli H. and Peter J.S., 2005. Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 18 (2005) 339–353.
- Youssef R.A. et Chino M., 1991. Movement of metals from soil to plant roots. *WAt. Air and soil Poll.*, 57-58, 249-258.

Chapitre 4

Étude de l'accumulation des ETM par les ovins de la région Drâa Lasfar

L'étude menée dans les trois chapitres précédents a pu montrer l'existence d'un transfert des ETM à partir des résidus miniers et des eaux rejetées par la mine via les eaux de l'Oued Tensift (chapitre 1) et les sols agricoles (chapitre 2) vers les plantes (chapitre 3). Ce transfert s'est avéré plus accentué vers le chiendent utilisé comme principal aliment du bétail dans cette zone.

Cette partie de l'étude s'intéresse à l'étude de transferts de ETM à partir des plantes poussant dans la zone minière de Drâa Lasfar (le chiendent) vers les ovins.

Introduction

La contamination de l'environnement par de nombreux produits chimiques potentiellement toxiques, est devenue une évidence et une source d'inquiétude. C'est ainsi qu'un intérêt croissant s'est manifesté ces dernières années pour l'étude des répercussions éventuelles de la dégradation de l'environnement sur la santé publique et animale, et pour le développement des techniques de dépistage des sources de nuisance.

À l'heure actuelle, plusieurs travaux (El Gharmali, 2005 ; Yang et al., 2005 ; Loumbourdis, 1997 ; Mc Laughlin et al., 1999 ; Knasmuller et al., 1998 ; Das, 1997) ont rapporté que les activités minières conduisent à la production de quantités importantes de substances chimiques toxiques qui engendrent une pollution multiforme due à l'oxydation des sulfures contenus dans leurs résidus et les stériles. Ainsi leur mise en conditions atmosphériques peut entraîner des drainages acides miniers (Ritchie, 1994), une remobilisation des éléments toxiques (Cd, Pb...) (Webster et al., 1994), une pollution au niveau des sédiments et des sols, par piégeage temporaire ou stable sur long terme de ces ETM (Hudson-Edwards et al., 1999). Leur accumulation dans les sols cultivés suscite actuellement un vif intérêt dans les zones à forte densité d'élevage (Coppenet et al., 1993 ; Poulsen, 1998 ; Jondreville et al., 2002). Il est donc important de décrire les mécanismes de transfert de ces éléments entre le milieu externe et les organismes vivants ainsi que les mécanismes de transport vers les organes ou les cellules cibles.

L'étude des mécanismes du transfert de ces toxiques anthropiques dans l'environnement ainsi que leur éventuelle accumulation dans des organismes vivants doit faire l'objet de recherches intensives pour montrer ou infirmer leur innocuité.

Dans cette perspective, la caractérisation du risque dû à la pollution métallique du sol et des plantes poussant dans la zone Drâa Lasfar, est basée en partie sur la mesure des concentrations métalliques des organismes animaux qui renseignent sur le risque de transfert des micropolluants dans les chaînes alimentaires (Sedki, 1995). Raison pour laquelle, cette partie de l'étude s'est intéressée aux animaux domestiques (ovins) pour l'évaluation

toxicologique des milieux pollués de la zone Drâa Lasfar (Rivière, 1993), la surveillance du niveau de la pollution métallique (Mehennaoui et al., 1988 ; Craste et al, 1995; Mehennaoui et al., 1988; Sedki et al, 2003) et afin de mettre en évidence la présence ou non de transferts des éléments toxiques à partir des plantes poussant dans la zone d'étude vers les ovins élevés dans le périmètre pollué. Cette étude a été rendue possible grâce à la collaboration du laboratoire LHEA, Dr vétérinaire Abdessadeq BARKOUCH et des agriculteurs des régions concernées.

Cette partie d'étude a fait l'objet d'un article²⁶ accepté pour publication dans "Environmental Science : An Indian Journal ", et que l'on peut résumer ainsi :

Cette étude a pour objectif d'évaluer la contribution de la pollution anthropique entraînée par les rejets liquides et solides de la mine Drâa Lasfar dans le l'évolution du taux d'imprégnation de quatre ETM (Cd, Cu, Pb et Zn) chez les ovins de cette région minière.

Des échantillons du sang, de laine, du foie et du rein des ovins âgés de 24 à 60 mois ont été prélevés chez 50 moutons de la zone minière Drâa Lasfar et chez 12 moutons d'une zone rurale loin des influences des rejets miniers à 35 Km au sud de la ville de Marrakech.

Après digestion à l'acide nitrique, les dosages des ETM ont été déterminés par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Les résultats obtenus montrent que les moutons de la région de Drâa Lasfar présentent dans leurs tissus des niveaux plus élevés en Cd, Cu, Pb et Zn que ceux des moutons de la zone rurale (témoin). Les taux importants d'imprégnation déterminés par le calcul des facteur de pollution, ont été constatés pour le Cd, le Pb et le Zn au niveau du rein (PFCd-k = 3.7 ; PFPb-k = 1.7 et PFZn-k = 1.4), et pour le Cu dans le foie (PFCu-l = 2.2).

²⁶ MS No.: En86022742

Article 3: Metallic trace elements in blood, wool, kidney and liver of sheep from a mine area of Marrakech-Morocco

Yassir Barkouch ^{1,2,*}, A. Sedki ², A. Pineau ¹

¹ Laboratoire de Toxicologie et d'hygiène industrielle, 1 rue Gaston Veil, 44035, Nantes Cedex, France.

² Laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement, Bd Moulay Abdellah BP 2390 - 40001 Marrakech – Maroc.

Abstract

This study evaluated the contribution of anthropogenic pollution to toxic metal residues (Cd, Cu, Pb and Zn) in sheep in Drâa Lasfar mining area of Marrakech (Morocco). Samples of blood, wool, liver and kidney from animals aged 24-60 months were obtained from the mining area (50 sheep) and from a rural area (12 sheep). Samples were acid-digested, and levels of metals determined by atomic absorption spectrophotometry. Sheep from Drâa Lasfar mining area showed higher tissue levels of Cd, Cu, Pb and Zn than sheep from the rural area. The most effect of pollution on Cd, Pb and Zn were seen in the kidney (PFCd-k = 3,7; PFPb-k = 1,7 and PFZn-k = 1,4), and on Cu in the liver (PFCu-l = 2,2).

As these trace elements are known to be highly toxic compounds to which chronic exposure results in severe diseases or even death, there is an urgent need to initiate an extensive epidemiological study of people consuming animal products originating from this area.

Key words: *Accumulation, metallic trace elements, tissues, sheep, mine area.*

*- Correspondance author

Introduction

Although metals are present naturally in the Earth's crust at various levels and many metals are essential for cells (e.g. copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), zinc (Zn)), all metals are toxic at higher concentrations (Chojnacka et al., 2005; Mc Laughlin et al., 1999; Yang et al., 2005).

A variety of human activities, notably industrial and mining process have been responsible for the wider diffusion of heavy metals into the environment (Loumbourdis, 1997).

The accumulation of heavy metals and metalloids in agricultural soils is of increasing concern due to the food safety issues and potential health risks as well as its detrimental effects on soil ecosystems (Fayiga et al, 2004; EPA, 2001; Chojnacka et al, 2005; Mc Laughlin et al., 1999).

The threat of heavy metals to human and animal health is aggravated by their long-term persistence in the environment (Gisbert, 2003; Yang et al., 2005), they may be transferred and accumulated in the bodies of animals or human beings through food chain, which will probably include teratogenesis, anomalies in reproduction

(Loumbourdis and Wray, 1998, Loumbourdis et al., 2006), cause DNA damage and carcinogenic effects by their mutagenic ability (Das, 1997; Knasmuller et al., 1998; Mc Laughlin et al., 1999, Yang et al., 2005).

The main aim of the present study was to determine the presence of some trace elements in blood, kidney, liver and wool of ovine reared and slaughtered in two villages near a mine area (District of Draâa Lasfar) located in north-west of the Mrabtine zone at approximately 10 Km in the west of Marrakech city (figure.1).

The liver and the kidney were examined because they accumulate the highest concentrations of heavy metals (Schulz-Schroder, 1991; Potthast, 1993; López Alonso et al., 2004). The wool was examined because the current scientific approach is to use a biological material which is easy to collect and to preserve (Klevay, 1970a; 1970b; 1981a; 1981b; Katz et al., 1992). Its analysis can make it possible to detect and quantify the presence of toxic metals (such as mercury, lead, cadmium, arsenic...) in the animals' organism and thus reveal any exposure to these pollutants (Katz, 1979; Suzuki et al., 1992).

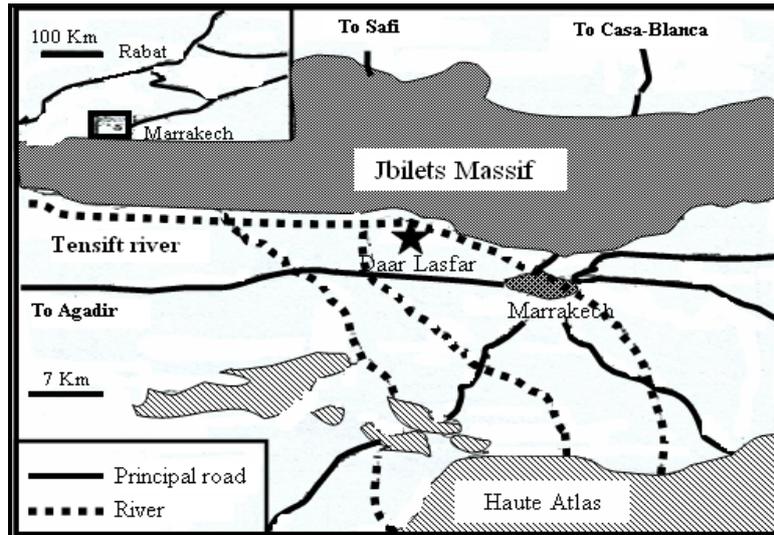


Figure 4: Drâa Lasfar mine localisation in Marrakech region.

Toxic Accumulation kinetics

Several investigations have studied the transfer of heavy metals from soil to animals either by direct contamination or via the vegetation (Penumarthy and Oehme, 1980; Medeiros et al., 1988).

Derache (1989) defined the ratio $C_i - C_s / C_i$, known as the extraction-ratio or elimination-ratio that measures the rate of extraction (K_e) of a pollutant. He also defined a clearance of the toxic substance which represented the virtual volume of tissues completely removed from the substance per unit of time.

$$Cl = K_e \times V$$

The process of elimination of metallic trace elements is exponential (Derache, 1989).

$$dC_t / dt = - K_e \cdot C_i$$

$$dC_t / C_i = - K_e dt$$

$$\int dC_t / C_i = - \int K_e dt$$

$$\ln C_t / C_i = - K_e \cdot t$$

$$C_t / C_i = \exp (-K_e \cdot t)$$

$$C_t = C_i \cdot \exp (-K_e \cdot t) \quad (1)$$

In addition, expression of pollutant concentration accumulated in the organism is:

$$C_a = C_i - C_t$$

$$(2) \text{ becomes } C_a = C_i (1 - \exp (-K_e \cdot t)).$$

Material and methods

Sampling

50 sheep were the subject of this study. They belong to owners of Drâa Lasfar area. The majority of the sheep was born and/or

reared at least one year on the spot. They are distributed as following:

- 8 sheep of less than two years including 4 females and 4 males.
- 12 sheep between two and three years including 4 females and 8 males.
- 4 sheep between three and four years including 1 female and 3 males.
- 26 sheep of more than four years including 11 females and 15 males.

All the sheep receive the same feed ration composed of bad grasses (Couch grass mainly), they water from the same source: the Tensift river receiving the Drâa Lasfar mine wastewater.

Control samples were collected from 12 sheep raised in a rural area. The rural area selected was at approximately 35Km in the southern part of the Marrakech region, to minimize the possible influence of atmospheric deposition from the industrial region (the prevailing wind direction in Marrakech is from the northwest).

Before sampling blood, approximately 10 g of wool of each animal are taken on from the nape of the neck then placed in plastic bags and numbered.

Sampling blood was carried out by puncture in the jugular vein after careful disinfection using the cotton soaked with

surgical alcohol. Approximately 3 ml of blood were collected aseptically with needles of single use and stored in a heparinised tube. Tubes are numbered and placed in a refrigerator.

Liver and kidney (including both cortex and medulla) samples were collected immediately after slaughter. All samples were packed in numbered plastic bags and immediately transported to the laboratory and stored at -18°C until analysis.

Preparation of samples

- Liver and kidney

Approximately 1g sub-samples were dried to a constant weight at 80°C and then powdered. Accurately weighted aliquots of approximately 100 mg of each powder organ were digested in 2 ml of concentrated nitric acid at 250°C for 4 h. The volume was adjusted to 20 ml double distilled water (sedki et al., 2003).

- Blood

Approximately 2 ml of blood sub-samples were dried to constant weight at 85°C . Dried samples were cold digested in 1.5 ml of concentrated nitric acid overnight (López Alonso et al., 2004).

- Wool

The measurement of trace elements in wool is not without its own inherent problems. In

fact, analysis must only take into account the internal (endogenous) fraction (Pineau, 1987; Katz et al., 1988) which highlights the importance of removing the external (exogenous) contaminant fraction coming from the metal-rich dust deposited on the hair (Pineau, 1987).

This part of work, the objective was to compare two washing procedures to select the most effective method in fully or almost fully removing the trace elements of external origin, that is, those settling on the wool, without affecting the hair matrix and removing the internal fraction which alone reflects trace metal accumulation in the organism.

Two washing procedures were compared. The first washing (A) was carried out as it's described by Mehennaoui (1988); the wool is soaked in ebullient water overnight. One then carries out a rinsing with water demineralised and the need a brushing to remove any macroscopic particle.

A second washing procedure (B) is based on the use of a rock product (Rhassoul) mixed with ebullient water until obtaining a consistent paste. The wool is soaked and kept in the pasty mixture at least 30 min. the wool is then washed abundantly with bi-demineralised water.

Approximately 2g sub-samples were dried to a constant weight at 80°C. A precisely

weighed 50 mg test specimen of washed/non-washed wool was carefully dried at constant temperature to constant weight. This specimen was introduced into a polystyrene tube, and 1ml nitric acid 8N was added (Nechay and Sunderman, 1973; Lekouch et al., 1999).

The corked tube was preserved at ambient temperature for 24h. During this preliminary phase, most of the sample dissolved in the acid. To perfect dissolution, the corked tubes were placed for 1h in a boiler at 60° (Lekouch et al., 1999). Corks were maintained in place by pressure (plate plus weight).

The recovered liquids were diluted in a suitable amount of bi-demineralised water for trace element analysis.

Analysis

Trace metal concentrations were determined by flame atomic absorption spectroscopy for copper and zinc, and by graphite furnace atomic absorption spectroscopy for cadmium and lead. Metal concentrations were expressed as mean individual values \pm standard deviation.

Results

Washing procedure

Table 1 summaries results of trace elements variation concentrations in non-washed

and washed wool with the two different methods. It shows that both of the two washing methods could decrease the trace elements concentration in the wool matrix but at different degrees. This decrease is undoubtedly due to the removal of contaminants bound onto the wool.

The results show also that washing with ebullient water had more difficulties to remove trace elements from the wool than Rhassoul. Thus, ebullient water removing 12.3 % of Cd, 7.5 % of Cu, 68.5 % of Pb and 19.5 % of Zn seems to be less efficient than Rhassoul removing 15.8 % of Cd, 31.9 % of Cu, 85.1 % of Pb and 34.1 % of Zn.

Rhassoul was the subject of many recent studies (Chahi et al., 1997; Chahi et al., 1999; Nibou et al., 2003; Khaldoun et al., 2002; Elmachaouri et al., 2003; Mahboub et al., 2003; Khaldoun et al., 2004).

From the mineralogical point of view, Rhassoul contains in addition to the stevensite (trioctaedric smectite) other minerals such as quartz, gypsum, dolomite or sepiolite but in small proportions (Trauth, 1974).

In order to maintain the electro-neutrality of the constitutive layers of the smectite, their negative charge resulting of isomorphic substitutions of Al_3^+ by Mg_2^+/Fe_2^+ or from the deprotonation of the layers edges is compensated by the

adsorption of an equivalent quantity of ions (Ca, Mg, K, Na, H...), they are compensation anions (Benhammou, 2005).

These counter anions are localised on external surfaces of the particles like between the unit layers. Because substitutions are localised mainly in the octahedral layer (external surface), the compensation anions are slightly related to the surface of the particles and can be exchanged by other cations (Cd, Cu, Pb, Hg, Zn...) present in the medium (figure 2).

Tissues Accumulation

Descriptive statistics on blood, wool, liver and kidney concentrations of cadmium, copper, lead and zinc analysed in the 50 sheep (30 males and 20 females) from the mining area and in the 12 sheep (6males and 6 females) from a rural area, are shown in tables 2 and 3.

The obtained results show a difference in the capacity of accumulation of these trace elements by sheep, it varies according to the targeted organ, the trace element in question, the age of animal and its sex.

Results show that sheep from the mining area showed significantly higher trace elements levels than sheep from the rural area in all tissues analysed except zinc in wool.

Tableau 1: Results of trace elements concentrations in non-washed and washed wool with the two different methods.

		No-Washed	Washed with water (A)	Washed with rhassoul (B)
Cd	M	0.11	0.10	0.10
	SD	0.05	0.05	0.07
	Max	0.25	0.28	0.34
	Min	0.06	0.04	0.04
	CV	0.42	0.55	0.71
Cu	M	6.48	5.99	4.41
	SD	6.15	4.86	2.67
	Max	33.36	27.64	14.77
	Min	1.78	2.08	1.84
	CV	0.95	0.81	0.60
Pb	M	45.65	14.32	6.78
	SD	39.03	15.70	5.84
	Max	181.45	68.63	21.18
	Min	11.34	1.85	0.22
	CV	0.85	1.10	0.86
Zn	M	140.14	112.81	92.35
	SD	53.37	20.43	20.83
	Max	383.48	151.30	140.21
	Min	87.61	75.59	48.11
	CV	0.38	0.18	0.23

M: mean; SD: Standard deviation; Max: maximum value; Min: Minimum value; CV: coefficient of variation.

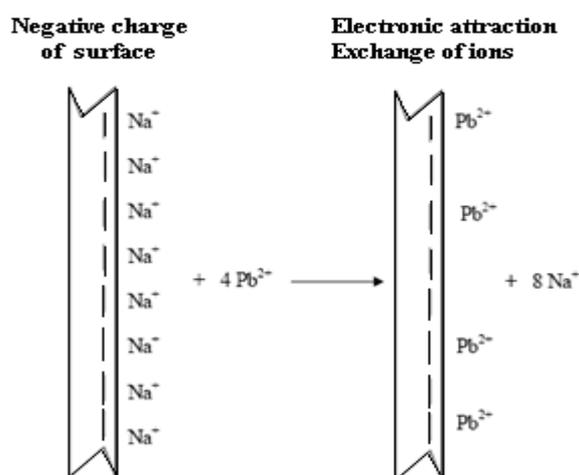


Figure 2: Electronic attraction and exchange of the compensation cations by metallic pollutants.

Tableau 2: Cd, Cu, Pb and Zn levels in liver, kidney, wool (mg/kg) and blood (mg/l) of female sheep raised in the industrial area and the rural area.

	Mining area				Rural area				PF
	GM	SD	Max	Min	GM	SD	Max	Min	
<i>Cd</i>									
<i>Liver</i>	1.7	0.7	3.2	0.9	0.9	0.1	1.2	0.8	1.9
<i>Kidney</i>	5.5	3.3	14.7	2.1	1.6	0.8	3.2	0.9	3.4
<i>Wool</i>	0.11	0.08	0.40	0.10	0.09	0.02	0.12	0.07	1.2
<i>Blood</i>	3.9	2.2	8.4	0.4	2.9	1.4	4.4	1.3	1.3
<i>Cu</i>									
<i>Liver</i>	116.9	48.9	231.8	47.8	53.0	30.4	125.5	30.3	2.2
<i>Kidney</i>	24.2	23.0	125.5	17.5	20.3	0.3	20.6	18.5	1.2
<i>Wool</i>	4.3	2.1	10.3	1.5	4.2	0.7	5.0	3.2	1.0
<i>Blood</i>	311.1	98.6	510.0	143.3	253.3	43.5	296.7	206.7	1.2
<i>Pb</i>									
<i>Liver</i>	6.7	2.9	13.7	3.7	4.0	1.0	5.6	2.8	1.7
<i>Kidney</i>	5.7	2.3	12.7	2.6	4.6	1.2	4.7	3.7	1.4
<i>Wool</i>	10.8	10.2	41.6	1.1	6.9	1.0	7.9	5.9	1.6
<i>Blood</i>	38.7	3.5	50.8	33.4	34.0	13.0	47.7	18.0	1.1
<i>Zn</i>									
<i>Liver</i>	65.4	18.3	98.0	36.2	65.0	13.5	69.1	31.2	1.0
<i>Kidney</i>	84.2	35.6	231.1	38.1	62.9	13.0	77.0	38.1	1.3
<i>Wool</i>	11.4	10.3	31.6	0.4	11.7	8.4	26.4	6.2	1.0
<i>Blood</i>	418.4	95.9	632.7	268.0	354.1	81.9	428.3	257.3	1.2

GM: Geometric Mean;

SD: Standard Deviation;

PF: Pollution Factor.

Tableau 3: Cd, Cu, Pb and Zn levels in liver, kidney, wool (mg/kg) and blood (mg/l) of male sheep raised in the industrial area and the rural area.

	Mining area				Rural area				PF
	GM	SD	Max	Min	GM	SD	Max	Min	
<i>Cd</i>									
Liver	1.6	1.0	5.4	0.8	1.0	0.1	1.2	0.9	1.6
Kidney	5.1	2.6	11.5	2.2	1.3	0.1	1.5	1.1	3.9
Wool	0.01	0.07	0.30	0.10	0.05	0.01	0.07	0.05	2.0
Blood	3.2	2.0	5.0	0.7	2.1	1.4	2.0	2.3	1.4
<i>Cu</i>									
Liver	122.8	60.6	270.9	29.5	55.0	41.3	137.5	32.8	2.2
Kidney	31.5	30.0	141.1	13.6	23.2	4.2	25.0	17.7	1.4
Wool	4.4	2.7	14.8	1.8	4.2	0.7	3.8	1.8	1.0
Blood	282.2	148.2	807.4	96.1	191.4	61.8	256.6	168.0	1.5
<i>Pb</i>									
Liver	7.0	3.0	13.4	3.1	5.9	1.4	8.4	4.8	1.2
Kidney	7.6	2.9	16.1	4.4	3.9	0.2	4.7	3.7	1.9
Wool	6.8	5.8	21.2	0.2	6.6	5.3	18.7	1.7	1.0
Blood	36.4	15.8	62.0	6.0	35.3	13.0	47.7	18.0	1.0
<i>Zn</i>									
Liver	57.7	18.9	103.5	29.9	55.8	17.5	69.1	31.2	1.0
Kidney	93.4	32.8	188.1	31.2	63.0	12.8	76.9	47.1	1.5
Wool	9.2	2.1	14.0	4.8	9.3	0.3	9.6	8.7	1.0
Blood	466.1	141.9	824.7	252.0	354.5	81.9	407.3	284.0	1.3

Cd levels were very low in both groups of animals and a large part of samples of all tissues types did not contain detectable concentrations. This was particularly pronounced for wool.

In both groups of animals, *Cd* levels were significantly higher in the kidney than in the liver ($p < 0.001$). These levels varied from one animal to another, they spread from 2,1 mg/kg to 14,7 mg/kg wet weight. Levels in both organs (liver and kidney) were significantly higher than in wool and blood.

The maximum pollution factor (PF), calculated as ratios of *Cd* (in general trace element) levels in the mining zone to the same element levels in the rural zone (control), was noted for kidney (3.4 for females and 3.9 for males).

Results show also that copper levels were significantly higher ($p < 0.001$) in liver and blood than in kidney and wool. The most marked effect of pollution on copper was seen in the liver (PF = 2.2 respectively for males and females), and to lesser extent in the kidney (PF = 1.4 for males and PF = 1.2 for females). No significant copper

accumulation was noted in the wool of sheep ($PF = 1$).

Lead levels were significantly higher in blood than in the other tissues, in which an equal Pb repartition in liver and kidney was noted ($p < 0.05$) for males but not for females. These levels ($7,0 \pm 2, 8$ mg/kg in the liver and $6,9 \pm 2, 9$ mg/kg in the kidney) remain higher than those noted by Baxter et al. (1982) ($4,3 \mu\text{g/g}$ in kidney), Vos et al. (1988) ($0,42 \mu\text{g/g}$ in kidney and $0,96 \mu\text{g/g}$ in liver) and those published by Hestrom and West (1989) ($0,1 \mu\text{g/g}$ in the kidneys and $1,8 \mu\text{g/g}$ in the livers). Nevertheless, several authors (Falandysz, 1993; Anthony and Kozlowski, 1982) noted contents more than in our study ($12 \mu\text{g/g}$ in the kidneys) ($7,1 \mu\text{g/g}$ in the kidneys). The most marked effect of pollution on lead was noted in kidney for males ($PF = 1.9$) and in wool for females ($PF = 2$). No significant lead accumulation ($PF=1$) was seen in the blood of sheep (males and females).

Zn levels were significantly higher in blood than in kidney ($p < 0.001$) and levels in both tissues were significantly higher than in liver and wool. Zn levels in no case differed significantly between sheep from mining and rural areas, with PFs being close to 1 for all tissues except kidney, in which the most marked effect of pollution on zinc was noted ($PF = 1.5$ for males and 1.3 for females). No significant zinc accumulation

was seen in the liver and wool of sheep (males and females).

Discussion

It is clear from the results of this study that environment contamination has a significant effect on toxic metal levels in Drâa Lasfar sheep. The results show cadmium to concentrate primarily in the kidney, Cu in the liver, Pb in blood and Zn in the kidney. This unequal distribution amongst the organs is related to differences in the specific physiological functions of these elements and depends on their relative abundance in intracellular ligands able to bind metals, such as metalloproteins (Koh and Judson, 1986; Kagi and Kojima, 1987).

Results show that sheep have a high capacity to accumulate Cd in kidney (figure 3). The same observation was made by several authors (Vogiatzis and Loumbourdis, 1997; 1998) who reported in their work that kidney is the principal organ of cadmium accumulation.

Cd levels varied from one animal to another. This difference in renal cadmium concentration is undoubtedly explained by the effect of the age on its accumulation. The study of this interaction age-cadmium accumulation revealed the existence of a positive correlation between these two parameters. In the same optics, several

authors confirmed this report (Vos et al., 1987; Langlands et al., 1988; Frank et al., 1989; Kluge-Berge et al., 1992; Morcombe et al., 1994; Tahvonen and Kumpulainen, 1994).

The results show also that the renal cadmium concentrations were slightly higher in the female kidney than in the male to such a degree that all correlations between the sex effect and the cadmium accumulation were rejected ($p < 0,05$). Kottferova and Korenekova (1995) announced in their work that this light

increase in renal cadmium concentration can be explained by the longest biological half-life of cadmium in the females than in the males (Bremner, 1979; Lopez Alonso et al.; 2000). This difference in cadmium conservation aptitude between males and females could be due to a more effective metallothionein synthesis (Webb, 1979; Lopez Alonso et al.; 2000).

The cadmium levels in blood and wool were generally low (table 1). These results are consistent with previous works (Lopez Alonso et al.; 2000). In fact, the low sheep

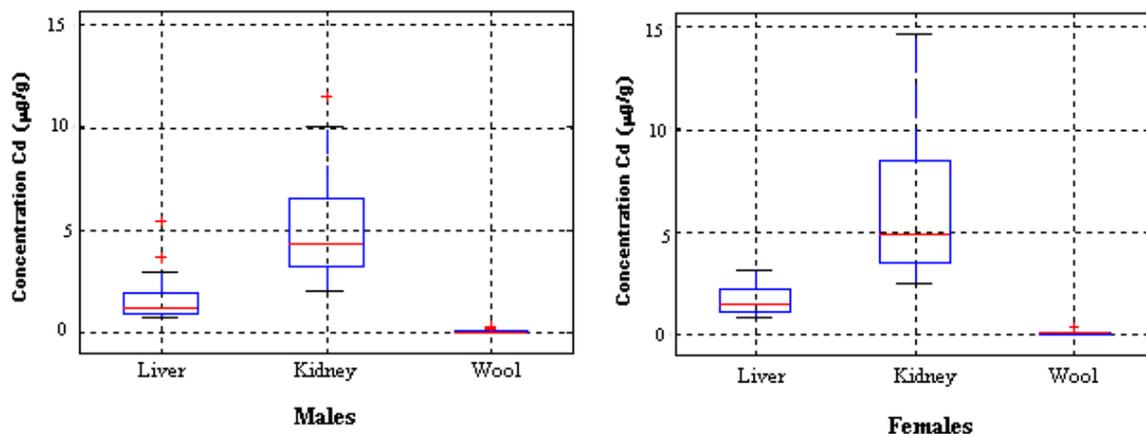


Figure 3: Cd levels in liver, kidney, wool (mg/kg) of male and female sheep raised in the industrial area.

blood cadmium contents can be explained by studying the mechanisms implied in its transport in the organism. Zalups and Ahmed (2003) reported in their work that the intestinal absorption of cadmium is characterized by a rapid rate accumulation in the intestinal mucous membrane and a low rate of diffusive transfer in systemic

circulation. Other works (Zalups and Ahmed 2003, Loumbourdis et al., 2006) postulated that in response to a cadmium exposure, there is an induction of metallothionein synthesis in the enterocytes. The synthesis of this protein at high concentrations can act as a barrier which would reduce the amount of Cd entering

into systemic circulation and consequently traps it in the small intestine mucous membrane (Zalups and Ahmed 2003). The retention of cadmium by the enterocytes would consequently reduce the cadmium quantity loaded to target organs (such liver and the kidney) (Bremner, 1979; Min et al., 1991).

Copper levels show a high capacity of sheep to accumulate it in the liver (figure.4). These results coincide perfectly with works of Terres Martos et al.(1997).

López Alonso et al. (2004); Bohosiewicz et al. (1981) and Falandysz, (1993) reported in their works that there is no indicative reference value of copper toxicity. In this connection, Buck et al. (1981) and Humphreys. (1990) had noted some clinical signs when copper hepatic levels reached 150 mg/kg wet weight. Gummow (1996) made the same observations for about 152 mg/kg. Perrin (1990) also made the same observations but for weaker hepatic copper concentrations for about 126 mg/kg. In our study, 23% of the cases exceed 150 mg/kg.

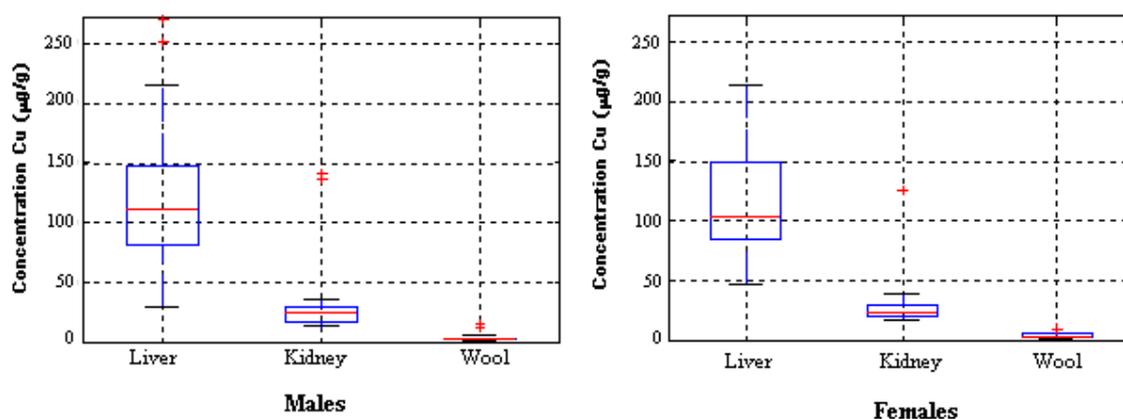


Figure 4: Cu levels in liver, kidney, wool (mg/kg) of male and female sheep raised in the industrial area.

Several studies made on the copper accumulation in the kidney (Buck et al., 1981; Gummow, 1996) recorded clinical signs for a copper renal level of 15mg/kg. Blood et al. (1992) reported in their work that this level is not a good indicator of copper impregnation in the organism since the hepatic contents in copper were normal. In our study, the renal contents of copper

were higher than the limit fixed by Buck et al. (1981) for 90% of the studied cases. Levels of copper in the blood of sheep of Drâa Lasfar mining area showed that there is not a significant difference ($p < 0,05$) between males and females, with higher concentrations in female blood. This result was justified by Terres Martos et al. (1997) by their higher gut absorption efficiency for

copper than males. In the same optic, Piscator (1979) justifies this result by the influence of female oestrogens on copper metabolism.

López Alonso et al. (2004), Bremner and Beattie (1995) and Bremner (1998) reported in their works that copper is a poor inductor of metallothionein synthesis, but it can be fixed by a competition phenomenon with zinc for the metallothionein binding sites. In fact, Cu has a higher avidity to metallothionein than

Zn; Cu can compete with and displace Zn from the metallothionein even after Zn has induced its synthesis (Bremner and Beattie, 1995; Bremner, 1998).

Lead levels show that sheep have a low capacity to accumulate Pb in all analyzed tissues; they accumulated it at low levels (8,8 µg/g in wool, 6,9 µg/g in liver and 6,6µg/g in kidney) (figure 5).

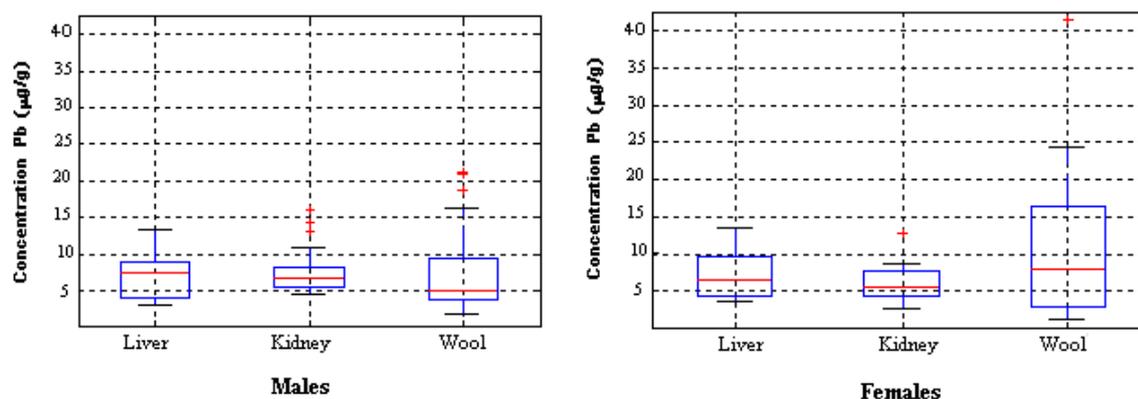


Figure 4: Pb levels in liver, kidney, wool (mg/kg) of male and female sheep raised in the industrial area.

Until these last years, it was traditionally considered that lead penetration through the intestinal wall is weak and ranging between 5 and 10%, correspondent to 90% (to 95%) of ingested lead fecal elimination (Derache, 1989). This report can justify the low lead level found in tissues sheep. In fact, the calcium, which has certain common properties with lead, can compete with Pb for certain intestinal proteins

responsible of Pb absorption (Barton and al., 1978). In the same optic, the phosphate ion decreases lead absorption in considerable proportions (from 63 to 10%), this action is pronounced for simultaneous calcium absorption (Heard and Chamberlain, 1982). This same antagonistic action was observed with iron and at less degree, with zinc.

Zinc levels show an unequal distribution of this essential metal in analysed tissues, they show also a high capacity of sheep to accumulate it in the Kidney (84,2 $\mu\text{g/g}$ for females and 93,4 $\mu\text{g/g}$ for males) (figure 6). Zinc organotropism in analyzed tissues depends especially on the organs physiological function (Sedki, 1995). In addition to the strong blood irrigation of kidney and its purifying properties, the presence of proteins rich in thiols-groups explains this strong accumulation capacity; capacity especially ensured by the presence of the metallothionein, whose synthesis is

strongly induced by the exposure to zinc synthesis (Weser et al., 1973; Whanger and Ridlington, 1982; Roels et al., 1983; Onasaka et al., 1984; Blazka et al., 1988).

Generally, zinc is complexed to plasmatic organic ligands (Gordon et al., 1981) such albumin and certain acid-amino. In this form, zinc is easily exchangeable and can bind to various tissue proteins (mainly metallothionein) in liver and kidney. A weak part of circulating zinc is trapped by α -2 macroglobulin and this complex can dissociate only in liver (Henkin, 1974).

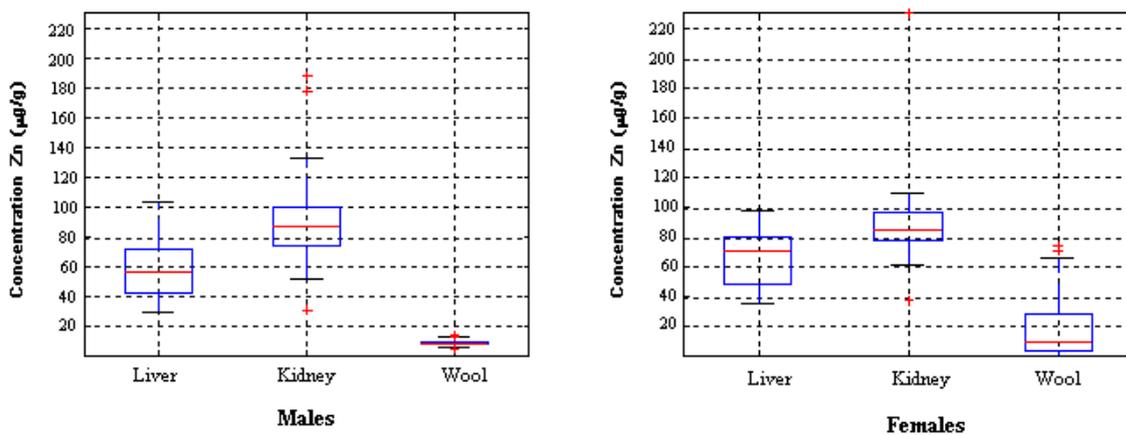


Figure 6: Zn levels in liver, kidney, wool (mg/kg) of male and female sheep raised in the industrial area.

Acknowledgements

The authors would like to thank A. Barkouch for his invaluable assistance in samples collecting. They gratefully acknowledge the assistance provided by Mme Nadira Talbi in proof-reading the manuscript.

References

- Anthony, R.G., and Kozlowski, R. (1982) Heavy metals in tissues of small mammals inhabiting waste-water-irrigated habitats. *J. Environ. Qual.* 11, 20-22.
- Baxter J.C., Barry B., Jhonson D.E. and Kienholz E.W., 1982. Heavy metal relation in cattle tissues from ingestion of sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 11: 303-309.
- Barton JC, Conrad ME, Harrison L and Nuby S, 1978. Effects of calcium on the absorption and retention of lead. *J Lab Clin Med* 1978; 91:366-376.
- Baxter, J.C., Barry, B., Johnson, D.E., and Kienholz, E.W., 1982. Heavy metal retention in cattle tissues from ingestion of. sewage sludge. *J. envir. Qual.*, 11 :303-309.
- Benhammou A., 2005. Valorisation de la stevensite du Jbel Rhassoul : application a l'adsorption des métaux lourds. Thèse de doctorat, Université de Cady Ayyad de Marrakech, p 150.
- Blazka M.E., Nolan C.V. and Shaikh Z.A., 1988. Developmental and sex differences in cadmium distribution and metallothionein induction and localisation. *J. Appl. Toxicol.* 8 (3): 217-222.
- Bohosiewicz M, Jopek Z, Mikolajszak B. Investigations on the content of some metals in materials from the Legnica-Glogow copper area. III. Copper, lead and zinc content in ' liver, kidneys and bones of cattle from the areas affected by copper smelters in Polish . *Zesz Nauk Akad Roln Wroclaw Weter* 1981; 129:45-59.
- Bremner I. Mammalian absorption transport and excretion of cadmium. In: Webb M, editor. *The chemistry, biochemistry and biology of cadmium. Topics in environmental health. Amsterdam: Elsevier, 1979:175-193.*
- Bremner, I., 1998. Manifestations of copper excess. *American Journal of Clinical Nutrition* 67, 1069S–1073S.
- Bremner, I., Beattie, J.H., 1995. Copper and zinc metabolism in health and disease: speciation and interactions. *Proceedings of the Nutrition Society* 54, 489–499.
- Buck WB, Osweiler GD, Gelder G. *Toxicologia veterinaria clinica y diagnostica. Zaragoza: Acribia, 1981:347-446.*
- Buck WB, Osweiler GD, Gelder G. *Toxicologia veterinaria clinica y diagnostica. Zaragoza: Acribia, 1981:347-446.*

- Chahi A., Durringer Ph., Ais M., Bouabdelli M., Guathier F., Lafaye. and Fritz B., 1999. Diagenetic transformation of dolomite into stevensite in lacustrine sediments from Jbel Rhassoul, Morocco. *J. Sedim. Research*, 69 (6), 1125-1135.
- Chahi A., Fritz B., Duplay J., Weber F., Lucas J., 1997. Textural transition and genetic relationship between precursor stevensite and sepiolite in lacustrine sediments Jbel hassoul (Morocco). *Clays and Clay Minerals*, 45, 3, 378-389.
- Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H, Gorecki H (2005). Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci Total Environ* 337: 175-182.
- Das P., Samantaray S. and Rout G.R., 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environ Pollut*. 98: 29–36.
- Derache P., 1989. *Toxicologie & sécurité des aliments: Mécanisme d'action des toxiques*. Lavoisier, Tec & Doc 1986, deuxième tirage, 1989. Page 39-64.
- Elmchaouri A., Mahboub R., Elmozdahir Y. Contribution à l'élimination de colorants de textile par adsorption sur des matériaux type stevensite. *Les premiers journées matériaux et environnement, Settat, 21-22 Mai (2003)*.
- EPA, 2001. *Drinking Water Standards for Arsenic*. United States Environmental Protection Agency 815-F-00-015.
- Falandysz J., 1993. Some toxic and essential trace metals in cattle from the northern part of Poland. *Sci Total Environ* 1993;136:177-191.
- Fayiga AO, Ma LQ, Cao X, Rathinasabapathi B. Effects of heavy metals on growth and arsenic accumulation of arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata*L. *Environ Pollut* 132: 289–296.
- Frank R, Suda P, Luyken H. Cadmium levels in bovine liver and kidney from agricultural regions on and off the Canadian shield 1985-1988. *Bull Environ Contam Toxicol* 1985;1989:737-741.
- Gisbert C., Ros R., De Haro A., Walker D.J., Bernal M.P., Serrano R., Navarro-Avino J., 2003. A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation. *Biochem Biophys Res Commun* 2003;Long3:440–445.
- Gordon E.F., Gordon R.C. and Passal D.B. (1981) - Zinc metabolism: basic, clinical, and behavioral aspects. *J Pediatr*, 99, 3, 341-349.
- Gummow B. Experimentally induced chronic copper toxicity in cattle. *Onderstepoort J Vet* 1996;63:277-288.
- Heard, M.J. and Chamberlain, A.C., 1982. Effect of Minerals and Food on Uptake of Lead from the Gastrointestinal Tract in Humans, *Human Toxicology*, 1:411-445

- Hegstrom LJ, West SD., 1989. Heavy metal accumulation in small mammals. following sewage sludge application to forests. *J Environ Qual* 18:345-349.
- Henkin R.I., 1974. Metal-albumin-amino acid interactions: chemical and physiological interrelationships. *Adv Exp Med Biol*, 48 : 299-328.
- Humphreys DJ. *Toxicologia Veterinaria*. Buenos Aires: Mc-Graw-Hill-Interamericana, 1990:17-85.
- Kagi, J. H. R., and Kojima, Y., 1987. *Metallothionein II. Experientia. Suppl. 52*, Birkhauser Verlag, Basel. Vol 52. 775p.
- Koh TS, Judson GJ., 1986. Trace elements in sheep grazing near a lead-zinc smelting complex at Port Pirie, South Australia. *Bull Environ Contam Toxicol* 37: 87-95.
- Katz SA, Chatt A., 1988. *Hair analysis: Applications in the biomedical and environmental sciences*. New York: VCH Publishers, Inc, 1-16.
- Katz SA, Katz RB., 1992. Use of hair analysis for evaluating mercury intoxication of the human body: a review. *J Appl Toxicol*. 1992 Apr; 12(2):79-84. Review.
- Khaldoun A., Eiser E., Wegdam G. H., Garcia López-Duran J. D., González-Caballero F., Kerkeb M. L., 2004. Influence of Heavy Metals Adsorption on The Surface Energetic Properties of Fluorinated Montmorillonite Clays "Rassoul". Fourth International Symposium on contact angle, Wettability and Adhesion. Philadelphia, PA (USA), June 14-16 (2004).
- Khaldoun A., González-Caballero F., Kerkeb M. L., 2002. Rheological properties of Rassoul suspensions, REMCES 9, 30, 31 Oct-1er Nov, Agadir, Maroc (2002).
- Klevay LM., 1970a. Hair as a biopsy material II. Assessment of copper nutriture. *Am. J. Clin. Nutr.* 23: 1194-1202.
- Klevay LM., 1981a. Hair as a biopsy material in the assessment of trace element exposure. *Proceedings of the International Conference on Feed Additives*. Budapest. ed. S. Szentmihalyi. 3: 11-18.
- Klevay LM., 1970b. Hair as a biopsy material. I. Assessment of zinc nutriture. *Am. J. Clin. Nutr.* 23: 284-289.
- Klevay LM., 1981b. Hair as a biopsy material. VI. Hair copper as an index of copper in heart and kidney of rats. *Nutr. Rep. Int.* 23: 371-376.

Kluge-Berge S, Skjerve E, Sivertsen T, Godal A., 1992. Lead, cadmium, mercury and arsenic in Norwegian cattle and pigs. *3rd World Congress on Foodborne Infections and Intoxications, Berlin, 16-19 June 1992*:745-748.

Knasmuller S., Gottmann E., Steinkellner H., Fomin A., Pickl C., Paschke A., God R., Kundi M., 1998. Detection of genotoxic effects of heavy metal contaminated soils with plant bioassay. *Mutat Res.* 420: 37–48.

Kottferova J, Korenekova B. The effect of emissions on heavy metals concentrations in cattle from the area of an industrial plant in Slovakia. *Arch Environ Contam Toxicol* 1995; 29:400-405.

Langlands JP, Donald GE, Bowles JE., 1988. Cadmium concentrations in liver, kidney and muscle in Australian sheep and cattle. *Aust J Exp Agric.* 28: 291-297.

Lekouch N, Sedki A, Bouhouch S, Nejmeddine A, Pineau A, Pihan JC., 1999. Trace elements in children's hair, as related exposure in wastewater spreading field of Marrakesh (Morocco). *Sci Total Environ.* 243-244: 323-8.

López Alonso M, Prieto Montaña F, Miranda M, Castillo C, Hernández J, Benedito JL., 2004. Interactions between toxic (As, Cd, Hg and Pb) and nutritional essential (Ca, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Se, Zn) elements in the tissues of cattle from NW Spain. *BioMetals.* 17:389–97.

Lopez Alonso M., Benedito J.L., Miranda M., Castillo C., Hernandez J. and Shore R.F., 2000. Arsenic, cadmium, lead, copper and zinc in cattle from Galicia, NW Spain. *The Science of the Total Environment.* 246, 237-248.

Loumbourdis, N.S. and D. Wray., 1998. Heavy-metal concentration in the frog *Rana ridibunda* from a small river of Macedonia, Northern Greece. *Environ.Int.* 24: 427-431.

Loumbourdis N.S., Kostaropoulos I., Theodoropoulou B. and Kalmanti D., 2006. Heavy metal accumulation and metallothionein concentration in the frog *Rana ridibunda* after exposure to chromium or a mixture of chromium and cadmium. *Environmental Pollution.* 1-6.

Loumbourdis, N.S. 1997. Heavy metal contamination in a liard, *Agumu stellio stelljo*, compared in urban, high altitude and agricultural, low altitude areas of Greece. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 58: 945-952.

Mahboub R., El Mouzdahir Y., Elmchaouri A., 2003. Etude d'adsorption du Perchloroéthylène par une stevensite Marocaine. *Premier Symposium Marocain sur les Argiles (SMA1) - Marrakech, 11-13 décembre (2003).*

Mc Laughlin M.J., Parker D.R. and Clark J.M., 1999. Metals and micronutrients—food safety issues. *Field Crops Res.* 1999; 60: 143–63.

- Medeiros LC, Field RA, Medeiros DM., 1988. *Effect of high altitude on copper and zinc content in beef. J Food Sci.* 53:1222–1223.
- Mehennaoui S., 1988. *Surveillance biologique du saturnisme sub-clinique chez les bovins : Etude du poil en tant qu'indicateur d'exposition. Thèse de doctorat 3eme cycle. E.N.V.Alfort. Paris 110p.*
- Min, K.S., Fujita, Y., Onosaka, S., Tanaka, K., 1991. *Role of intestinal metallothionein in absorption and distribution of orally administered cadmium. Toxicol. Appl. Pharmacol.* 109, 7-16.
- Morcombe PW, Petterson DS, Masters HG, Ross PJ, Edwards JR., 1994. *Cadmium concentrations in kidneys of sheep and cattle in Western Australia. I. Regional distribution. Aust J Agric Res* 45:851-862.
- Nechay, M.W. and Sunderman, F.W. Jr., 1973. *Measurements of nickel in hair by atomic absorption spectrometry. Ann. clin. lab. Sci.* 3(1): 30-35.
- Nibou L., Benhammou A., Yaacoubi A., Bonnet J.-P., Tanouti B., 2003. *Synthèse et caractérisation de céramiques de cordiérite obtenues à partir du Rhassoul. Annales de chimie Science des Matériaux*, 28, 83-90.
- Onasaka S., Tanaka K. and Cherian M.G., 1984. *Effect of cadmium and zinc on tissue levels of metallothionein. Environ. Health. Persp.* 54: 67-72.
- Penumarthy L and Oehme FW. 1980. *Lead, cadmium and mercury tissue residues in healthy swine, cattle, dogs and horses from the midwestern United States. Arch Environ Cont Toxicol.* 9:193–206.
- Perrin DJ, Schiefer HB, and Blakley BR., 1990. *Chronic copper toxicity in a dairy herd. Can Vet J* 31:629-632.
- Pineau A., 1987. *Contribution à l'étude de l'élimination des éléments traces par les produits de la sécrétion pileuse. Thèse d'Etat, Nantes 1987, 125 pp.*
- Piscator M. Copper. In: Friberg L, Piscator M, Nordberg G, Vouk VB, 1979. *Handbook on the Toxicology of Metals. Amsterdam: Elsevier, 411-420.*
- Potthast K., 1993. *Residues in meat and meat products. Fleischwirtsch.* 73:432-434.
- Roels L., Lanwerys L. Buchet J.P., Bernard A., Carvey J.S. and Linton H.J., 1983. *Significance of urinary metallothionein in workers exposed to cadmium. Springer-verlag.* 160-166.
- Schulz-Schroeder, G., 1991. *Blei- und Cadmiumgehalte in Fleisch-, Leber- und Nierenproben von Lammern und Schafen. Fleischwirtsch.* 71 (12): 1435-1438.

- Sedki A., Lekouch N., Gamon S., Pineau A., 2003. Toxic and essential trace metals in muscle, liver and kidney of bovines from a polluted area of Morocco. *The Science of the Total Environment* 317 : 201–205.
- Sedki A., 1995. *Etude écotoxicologique et épidémiologique de la contamination métallique de deux chaînes trophiques terrestres dans la palmeraie périurbaine de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 139p.*
- Suzuki T., T. Hongo, N. Matsuo, H. Imai, Nakazawa M., Abe T., Yamamura Y., Yoshida M. and Aoyama H., 1992. *Hum. Exp. Toxicol.* 11: 53.
- Tahvonen R and Kumpulainen J., 1991. Lead and cadmium contents in pork, beef and chicken and in pig and cow liver in Finland during. *Food Addit Contam.* 11:415-426.
- Terres Martos C, Navarro Alarcon M, Martin Lagos F, Lo G de la Serrana H, Lopez Martinez MC. Determination of copper levels in serum of healthy subjects by atomic absorption spectrometry. *Sci Total Environ* 1997;198:97-103.
- Trauth N. *Argiles évaporatives dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg (1974).*
- Vogiatzis, A.K., Loumbourdis, N.S., 1997. Uptake, tissue distribution, and depuration of cadmium (Cd) in the frog *Rana ridibunda*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 770-776.
- Vogiatzis, A.K., Loumbourdis, N.S., 1998. Cadmium accumulation in liver and kidneys and hepatic metallothionein and glutathione levels in *Rana ridibunda*, after exposure to CdCl₂. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 34, 64-68.
- Vos G, Hovens JPC and Delft WV., 1987. Arsenic, cadmium, lead and mercury in meat, livers and kidneys of cattle slaughtered in the Netherlands during 1980-1985. *Food Addit Contam* 4:73-88.
- Vos G., Lammers H. and Van Delft W., 1988. Arsenic, cadmium, lead et mercury in meat, liver and kidney of sheep slaughtered in the Netherlands. *Originalarbeiten* 124: 1-7.
- Webb M., 1979. The metallothioneins. In: Webb M, editor. *The chemistry, biochemistry and biology of cadmium. Topics in environmental health.* Amsterdam: Elsevier, 195-266.
- Weser U., Donay F. and Rupp H., 1973. Cadmium induced synthesis of hepatic metallothionein in chicken and rats. *Febs Lettre* 32: 171-174.
- Whanger P.D. and Ridlington J.W., 1982. Role of metallothionein in zinc metabolism. *Environ. Health. Persp.* 32: 263-276.

Yang X.E., Feng Y., He Z. and Stoffella P.J., 2005. Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 18 : 339–353.

Zalups, R.K. and Ahmad, S., 2003. Molecular handling of cadmium in transporting epithelia. Toxicol. Appl. Pharmacol. 186, 163-188.

Conclusion partielle

L'analyse statistique des résultats obtenus a permis de mettre en évidence les tissus préférentiels pour l'accumulation de certains éléments traces métalliques. C'est ainsi que le cadmium se concentre préférentiellement au niveau du rein et le cuivre au niveau du foie. Le plomb et le zinc sont présents dans tous les tissus avec une grande affinité du zinc pour le rein. Cette distribution inégale (du point de vue teneur) de ces ETM au niveau des tissus analysés dépend surtout de la fonction de l'organe. En raison de sa forte irrigation sanguine et de ses caractéristiques épuratrices, le rein est de loin l'organe à forte capacité d'accumulation. De plus, cette accumulation varie en fonction de l'âge de l'animal, de son sexe ainsi que de l'ETM en question.

L'étude des mécanismes impliqués dans l'accumulation de ces substances toxiques par les ovins a permis d'aboutir à l'expression mathématique (l'équation) suivante :

$$C_A = C_P (1 - e^{-K_e t}).$$

Où C_A : la teneur en élément trace accumulé.

C_P : la teneur en élément trace contenue dans l'aliment de bétail ingéré par l'animal.

L'accumulation des ETM par les plantes (C_P), leur accumulation par les ovins (C_A) de la région Drâa Lasfar ainsi que la compréhension des mécanismes y impliqués ont justifié l'extension de cette étude vers la population humaine de cette zone.

Dans le chapitre suivant, nous allons élaborer une étude écotoxicologique au voisinage de la mine sur l'exposition de la population humaine, afin d'estimer l'impact de la contamination des écosystèmes environnementaux sur cette population.

Chapitre 5

Étude de l'impact de la pollution métallique sur la population humaine de la zone de Drâa Lasfar

L'étude menée dans les quatre chapitres précédents a pu évaluer le niveau de transfert d'ETM entre les différents maillons de la chaîne alimentaire étudiée (eaux, plantes puis ovins) compte tenu de la biodisponibilité des minéraux. Ce transfert peut atteindre en dernier l'Homme vivant dans cette zone, via la consommation de denrées alimentaires végétales et/ou animales. Un moyen pour estimer le risque que peut présenter la consommation de ces denrées est l'étude de la bioaccumulation des ETM chez cette population.

Introduction

Les connaissances scientifiques ont permis de mettre en lumière de nombreux problèmes d'environnement et de développement, d'alerter sur leur gravité et de contribuer à leur mise à l'ordre du jour des négociations internationales et de l'action collective.

L'incidence sur l'environnement des substances potentiellement toxiques provenant des résidus miniers abandonnés est un problème reconnu comme important d'un bout à l'autre du Maroc. La majorité des études menées sur l'impact de la contamination minière sur l'environnement avait pour dénominateur commun le calcul des pertes économiques des zones touchées, et d'une manière moindre, l'impact sur la vie quotidienne des populations sans information sur leur santé.

En effet, la compréhension des phénomènes du transfert des éléments toxiques minéraux nécessite des études écotoxicologiques et toxicologiques sur l'impact des facteurs environnementaux sur les niveaux d'exposition et d'imprégnation des populations locales.

L'objectif principal de cette partie de l'étude est d'estimer l'exposition de la population humaine de la région de Drâa Lasfar aux ETM associée à la présence des résidus miniers abandonnés à ciel ouvert (Cd, Cu, Pb et Zn). Les résultats de l'exposition aux contaminants métalliques sont comparés avec des données de références obtenues dans une population rurale loin de toutes sources de contamination à ces éléments.

1. Matériels et méthodes

Les personnes ayant participé volontairement à cette partie d'études appartiennent aux deux villages de la région Drâa Lasfar. La majorité d'entre elles ont vécu un minimum d'un an sur place. L'étude a porté sur un effectif de 67 sujets réparties comme suit :

-- 46 personnes âgées de plus de sept ans dont 18 femmes et 28 hommes.

-- 21 personnes âgées de moins de sept ans 6 filles et 15 garçons.

Afin de comparer les résultats avec un niveau de référence, 30 prélèvements sanguins ont été effectués sur une population témoin, vivant loin des influences des rejets de la mine de Drâa Lasfar. Le village était situé à 35 Km au sud de la ville de Marrakech sur le même site que celui exploré pour les ovins.

-- 20 personnes âgées de plus de sept ans dont 8 femmes et 12 hommes.

-- 10 personnes âgées de moins de sept ans 4 filles et 6 garçons.

1.1 Prélèvements biologiques

Avant de procéder à tout prélèvement, un questionnaire a été distribué aux personnes vivant depuis un minimum d'un an dans la zone minière étudiée afin de recueillir des variables concernant les facteurs individuels susceptibles d'influer sur le taux des éléments traces dans le sang et les variables concernant les différents facteurs de risque étudiés (sexe et âge surtout).

Le questionnaire, présenté en annexe 3 a été adopté des questionnaires précédemment utilisés au cours des études similaires menées dans des sites présentant un risque aux ETM (Lekouch, 2005).

Prélèvements du sang

Les prélèvements ont été effectués par deux infirmiers avec les précautions requises, en particulier le nettoyage soigneux de la peau avant le prélèvement.

Les prélèvements du sang ont été effectués par ponction à la veine cubitale médiane après désinfection soigneuse à l'aide du coton imbibé d'alcool. Les prélèvements sont réalisés aseptiquement à l'aide de tubes stériles héparinés avec des aiguilles à usage unique fixées à un porte-aiguille. Les prélèvements ont été réalisés entre 8h et 12h du matin. Les tubes sont numérotés et disposés dans un portoir puis placés dans une glacière, avant d'être acheminés au laboratoire en vue de la minéralisation du sang.

Prélèvements de cheveux

Avant de procéder au prélèvement sanguin, environ 10 g de cheveux de chaque participant au prélèvement sanguin sont prélevés au niveau de la nuque puis placés dans un sac en plastique numéroté. De plus, d'autres échantillons de cheveux ont été récoltés au sein de ces deux populations (étudiée et témoin). En totalité, nous avons pu prélever :

-- 155 échantillons de la population étudiée : 46 femmes, 69 hommes, 16 filles et 24 garçons.

-- 147 échantillons de la population témoin : 37 femmes, 55 hommes, 19 filles et 36 garçons.

Les prélèvements de cheveux sont plus simples à réaliser, mieux acceptés, leur arrachement, leur transport et leur conservation sont aisés.

1.2 Lavage de cheveux

Depuis longtemps, on a cherché à utiliser les concentrations des éléments minéraux dans les phanères et plus particulièrement dans les cheveux pour évaluer le niveau d'imprégnation de l'organisme, dans le but de mettre en évidence une intoxication aiguë ou chronique ou encore de détecter une carence en oligo-éléments (zinc, cuivre) (Gibson, 1984 ; Jamall et Allen, 1990). En tant que milieu biologique destiné à l'analyse, les cheveux présentent des avantages intéressants : leur prélèvement est aisé et non traumatisant, leur transport est facile, leur composition est stable et leur conservation ne pose aucun problème, même pendant des périodes très prolongées (Pineau, 1987). De plus, comparée à celle des liquides biologiques, leurs teneurs en éléments minéraux sont généralement élevées, ce qui simplifie leur dosage et favorise la qualité des résultats (Ellis et al., 1981 ; Suzuki et al., 1984).

Cependant, l'utilisation des cheveux comme moyen d'évaluation de l'imprégnation de l'organisme par les éléments traces métalliques soulève deux problèmes qui ont suscité de nombreuses controverses (Boiteau et al., 1983a ; Medeiros et al., 1988).

Le premier a trait aux origines des éléments que l'on peut doser. Une partie, d'origine externe, provient de l'environnement (poussières ou eau) ou bien de certains traitements capillaires contenant des éléments susceptibles d'imprégner leur cuticule (Pineau, 1987). Une autre partie, d'origine interne, provient du sang et se trouve incorporée aux structures moléculaires des cheveux, au cours de leur synthèse par les bulbes pileux. Cette seconde fraction, qui est en relation avec le milieu intérieur, est la seule intéressante car elle reflète l'imprégnation de l'organisme (Boiteau et al., 1983b).

Le second problème concerne la signification biologique qu'on peut accorder aux concentrations d'éléments traces métalliques trouvées dans les cheveux. Dans quelle mesure reflètent-elles le niveau d'imprégnation de l'organisme ? Y a-t-il une relation entre la concentration de ces éléments dans les cheveux et celle qui existe dans le sang ou dans les divers organes ?

Le choix d'une procédure de lavage des cheveux a fait l'objet d'un article²⁷ accepté pour publication dans "Analytical Chemistry : an Indian Journal", et que l'on peut résumer ainsi :

²⁷ MS No.: An97811427

Web Publication Date: 5/5/2007. (http://tsijournals.com/acaij/AnVol5_1to6.htm).

L'objectif est de comparer l'ampleur de l'action mobilisante de 7 procédures de lavage afin de choisir une méthode efficace qui permettra d'éliminer totalement ou partiellement les ETM d'origine externe qui se sont déposés sur la tige pileaire, sans être agressive au point de toucher à l'intégrité de la matrice pileaire en mobilisant la fraction d'origine interne qui seule reflète l'imprégnation de l'organisme.

Le choix de la méthode finalement adoptée dans cette étude passe par 2 étapes :

Étude de l'efficacité de lavage :

Cette étude a montré que tous les produits utilisés contribuent à une élimination (totale ou partielle) de la fraction exogène, avec une bonne élimination des ETM par lavage à l'acide nitrique 10%, 4 fois 10 min et à l'acide nitrique 10% combiné aux ultrasons, 3 fois 10 min.

Étude de l'agressivité de lavage :

Cette étude a montré que l'utilisation des ultrasons induit un phénomène mécanique de cavitation des membranes pileaires par l'effet de la variation de la pression locale, ce qui conduit par la suite à une mobilisation de la fraction interne en ETM de la matrice pileaire.

La procédure de lavage des cheveux 'acide nitrique (10%), 4 fois 10 min' semble être la plus adaptée pour l'élimination de la majorité des ETM d'origine externe qui se sont déposés sur la tige pileaire (70.0% d'Al, 70.6% d'As, 71.1% de Cd, 71.5 de Cu, 71.9% de Ni, 72.0% de Pb, 72.5% de Se et 90.0% de Zn), sans être agressive au point de toucher à l'intégrité de la matrice.

Article 4: Hair as an indicator of trace elements bioaccumulation in Human body: optimization of a washing procedure

Yassir Barkouch ^{1,2}, A. Sedki ², JC. Amiard ³, A. Pineau ¹

¹ Laboratoire de Toxicologie et d'hygiène industrielle, 1 rue Gaston Veil, 44035, Nantes Cedex, France

² Laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement, Bd Moulay Abdellah BP 2390 - 40001

Marrakech - Maroc

³ PPF Pôle mer et littoral. 2, rue de la Houssinière, BP 92208 44322 Nantes Cedex 3, France

Abstract:

For many years, hair analysis has played an important role in the monitoring of toxic risks. Concentrations of trace elements in hair reflect their mean level in the human body. At the beginning of the XXth century, the use of hair was limited to forensic toxicology, for instance, to detect arsenical intoxications. Thereafter, its application was extended to other fields, such as anthropology, archaeology and history. Thus, interesting a posteriori revelations on the possible toxic etiology of the deaths of certain famous characters have been made.

Measuring the concentrations of harmful trace elements (Pb, Cd and Hg) in hair can be used to monitor a population's exposure to pollution or to estimate intake from contaminated foodstuffs. A further application is the biomonitoring of personnel occupationally exposed to heavy metals.

To ensure the significance and reliability of results, the quality of the analytical procedure is paramount. Indeed, when measuring trace element levels in hair only the internal (endogenous) fraction should be taken into account, hence, the importance of the washing procedure used prior to analysis.

The objective of this study was to test the effectiveness and aggressiveness of seven washing procedures to compare removal of endogenous elements and external contaminants. The procedure finally adopted was the one that most effectively removed all external contaminants without being too aggressive and removing the elements incorporated into the hair matrix during its growth, as this fraction alone reflects the accumulation of trace elements in the organism.

Introduction

In toxicological studies, various biological indicators such as blood, urine, nails, milk... can be used to estimate the rate of accumulation of trace metals in the human organism, an indication that can only be made more accurate by measurement in blood. The difficulties of collecting and preserving blood complicate this method and make it impractical in many cases.

The current approach is to use a biological material which is easy to collect and to preserve: hair (Klevay, 1970a; 1970b; 1981a; 1981b; Pineau, 1987; Katz and al., 1992). Mineral analysis of hair is an inexpensive, non-invasive technique, which makes it possible to detect and quantify the presence of toxic metals (such as mercury, lead, cadmium, arsenic...) in the human organism and thus reveal any exposure to these pollutants (Katz, 1979; Suzuki and al., 1992). The analysis of other elements (such as calcium, magnesium, sodium...) makes it possible to appreciate, prevent and overcome possible health problems and to highlight the use of particular medicines (Klevay and al., 1987; Katz and al., 1988; Suzuki and al., 1992).

Hair precisely reflects the mineral content of the body accumulated over recent months, rather than an analysis of blood or urine which reflects mineral content at the time of sampling. Furthermore, hair is easily transportable (by post) compared to blood which is often too problematic to transport.

However, the measurement of heavy metals in hair is not without its own inherent problems. In fact, analysis must only take into account the internal (endogenous) fraction (Pineau, 1987; Katz and al., 1988) which highlights the importance of removing the external (exogenous) contaminant fraction coming from the metal-rich dust deposited on the hair (Pineau, 1987). To adopt hair as a reliable and reproducible means for the determination of trace metals in the human organism as a reflection of their accumulation and thus of the level of exposure of the organism to them, certain aspects such as sample preprocessing and analytical procedure have been studied (Petering and al., 1971; Airey, 1983; Yukawa and al., 1984; Katz and al., 1988; Kratzer, 1994).

Authors emphasize the importance of the hair-washing procedure used prior to trace element analysis. The objective of this study was to compare a number of washing procedures to select the most effective method in fully or almost fully removing the trace elements of external origin, that is, those settling on the hair, without effecting the hair matrix and removing the internal fraction which alone reflects trace metal accumulation in the organism.

Material and methods

Throughout this study, 5ml graduated polystyrene crystal tubes, with polyethylene corks were used (Pineau, 1987; Sen and Chaudhuri, 1996).

Prior to use, all tubes and corks were cleaned by immersion in 10% HCl for 24h, thoroughly rinsed with distilled water and then dried safe from dust in a desiccator on calcium chloride (Pineau, 1987).

Preparation of samples

Contamination

This phase initially consisted in simulating voluntary artificial contamination of the hair (Akagi and al., 1995; Sen and Chaudhuri, 1996; Lekouch and al., 1999; Balykova and al., 2003); elimination by the tested washing procedures was then measured. To this end, the hair (Sen and Chaudhuri, 1996) was completely immersed for 24h in a solution of eight elements (Al, As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn), 1% each, in demineralized water of pH = 6.3 (Pineau, 1987)

All tests were conducted on a homogeneous pool of hair. Each treatment was repeated six times.

A pool of non-contaminated hair served as a control for the different hair-washing methods.

The goal of this study was to test several hair-washing procedures intended for eliminating deposited metals (Petering and al., 1971; Hopps, 1977; Airey, 1983; Pineau, 1987; Kratzer, 1994).

Washing with acetone (IAEA): this procedure involved sequential washing of hair samples 3x with acetone, 3x with water and finally 3x with acetone. During this process, the hair must be completely immersed in the decontamination solution (Petering and al., 1971; Sen and Chaudhuri, 1996; Lekouch and al, 1999).

Several studies have used this washing procedure as a routine method (Bate and al., 1966; Foo and al., 1988; Valkovic, 1988; Sen and Chaudhuri, 1996). Others have used procedures with organic solvents such as isopropanol (Hambidge, 1982; Morton and al., 2002). Some studies have shown that this method may reduce the original hair lipid content by more than 10% (Suzuki, 1988). It is considered the most efficient method to free hair of the contaminants and dust which settle on it.

Further methods use ionic surfactants such as Sodium-Lauryl-Sulphate (SLS) (Petering and al., 1973; Batzevich, 1995; Morton and al., 2002), nonionic surfactants (Salmela and al., 1981; Airey, 1983; Stupar and Dolinsek, 1996) such as triton X-100 (Airey, 1983; Foo and al., 1988; Schuhmacher and al., 1996; McClean and al., 1998), acids such as hydrochloric acid 1% (Hopps, 1977; Airey, 1983; Sen and Chaudhuri, 1996; Akalin and al., 2004) or nitric acid 1% (Airey, 1983; Sen and Chaudhuri, 1996). A combination of different washing procedures may be preferred, such as organic washing followed by washing with a surfactant (Katz and al., 1979; Sky-Peck, 1990; Uematsu and al., 1990; Cheng and al., 1996) or even a combination of a chemical method and a physical method (sonification, agitation...) (Yukawa and al., 1984).

The procedure finally adopted was the one that most effectively removed all external contaminants without being too aggressive and removing the elements incorporated into the hair matrix during its growth, as this fraction only

reflects the accumulation of trace elements in the organism (Lekouch and al., 1999).

Digestion

A precisely weighed 50 mg (Pineau, 1987) test specimen of hair (contaminated or non-contaminated) was carefully washed and dried at constant temperature to constant weight. This specimen was introduced into a polystyrene tube, and 1ml nitric acid 8N was added (Nechay and Sunderman, 1973; Lekouch and al., 1999).

The corked tube was preserved at ambient temperature for 24h. During this preliminary phase, most of the sample dissolved in the acid. The liquid recovered was yellow, more or less dark, depending on hair color (Foo and al., 1993) and had a viscous consistency. For perfect dissolution, the corked tubes were placed for 1h in a boiler at 60° (Lekouch and al., 1999). Corks were maintained in place by pressure (plate plus weight). The result was a clear, yellowish liquid.

Analysis

The recovered liquids were diluted in a suitable amount of demineralized water for trace element analysis.

Trace metal concentrations were determined by flame atomic absorption spectroscopy for nickel and zinc, and by graphite furnace atomic absorption spectroscopy for aluminium, arsenic, cadmium, copper, lead and selenium. Metal concentrations were expressed as mean individual values \pm standard deviation.

Results and discussion

Study of effectiveness

Table 1 shows the concentrations of trace elements in contaminated and non-contaminated hair before and after washing with seven different methods:

- Acetone/water/acetone (IAEA): 10 minutes each (reference method) (A) (Pineau, 1987).
- 1% nitric acid: 3 x 10 min (B)
- 10% nitric acid: 3 x 10 min (C)
- 1% nitric acid: 4 x 10 min (B4)
- 10% nitric acid: 4 x 10 min (C4)
- 1% hydrochloric acid: 3 x 10 min (E)
- 10% nitric acid with ultrasound: 3 x 10 min (D)

Table 1 shows the concentrations of trace elements (Al, AS, Cd, Cu, Ni, Pb, Se and Zn) in contaminated and non-contaminated hair washed with the various procedures described above. It shows that all hair-washing procedures decrease the concentration of trace elements in the hair matrix both in contaminated and in non-contaminated hair. It seems that trace element concentration is dependent on the washing method used (Nechay and Sunderman, 1973).

This decrease could be due to the removal of the contaminants bound onto the hair shaft and also of the fraction incorporated into the hair matrix. Decrease varies from one product to another.

Tableau 1: Comparison of the concentrations of eight trace elements (Al, As, Cd, Cu, Ni, Pb, Se and Zn) in contaminated (C) and non-contaminated hair (NC).

Washings		Direct	IAEA	HNO ₃ (1%) (3 x)	HNO ₃ (10%) (3 x)	HNO ₃ (1%) (4 x)	HNO ₃ (10%) (4 x)	HCl (1%) (3 x)	HNO ₃ (10%) and ultrasound (3 x)
Elements									
Al	C	19.0 ± 0.9	17.9 ± 2.6	9.4 ± 2.9	12.5 ± 2.1	9.0 ± 3.5	6.3 ± 0.3	7.8 ± 0.9	5.8 ± 1.2
	NC	16.9 ± 0.4	16.7 ± 3.6	8.7 ± 3.7	10.7 ± 0.9	8.7 ± 2.4	6.2 ± 0.6	6.3 ± 1.0	5.6 ± 0.8
As	C	120.4 ± 14.7	7.0 ± 0.9	3.8 ± 0.8	3.4 ± 2.4	3.0 ± 3.6	1.4 ± 2.6	3.2 ± 2.7	1.4 ± 2.6
	NC	6.6 ± 0.9	3.4 ± 1.8	ND	ND	ND	ND	1.8 ± 0.9	ND
Cd	C	12.7 ± 2.6	11.5 ± 3.4	5.8 ± 1.0	4.3 ± 0.6	6.7 ± 0.9	2.3 ± 0.2	6.6 ± 0.1	2.6 ± 0.3
	NC	3.7 ± 0.5	3.6 ± 0.2	3.2 ± 1.0	3.1 ± 0.7	3.1 ± 0.4	3.0 ± 0.3	3.1 ± 0.5	1.3 ± 0.2
Cu	C	14.8 ± 0.9	16.0 ± 5.8	13.3 ± 0.8	8.5 ± 1.3	9.4 ± 2.1	6.4 ± 0.8	8.6 ± 1.9	6.9 ± 1.0
	NC	13.1 ± 2.2	15.8 ± 0.9	13.1 ± 0.5	8.2 ± 0.5	9.1 ± 1.9	6.3 ± 1.1	7.3 ± 0.8	6.8 ± 0.9
Ni	C	10.4 ± 1.9	8.3 ± 0.5	5.6 ± 1.2	4.0 ± 1.5	5.2 ± 2.4	3.6 ± 0.8	6.4 ± 1.5	3.1 ± 1.6
	NC	6.0 ± 4.0	5.7 ± 0.6	4.8 ± 0.7	3.5 ± 1.5	4.6 ± 1.9	3.5 ± 1.8	5.5 ± 1.6	2.9 ± 1.1
Pb	C	8.3 ± 0.3	4.3 ± 0.3	3.1 ± 0.5	1.7 ± 0.2	2.8 ± 0.4	1.0 ± 0.1	2.3 ± 0.4	1.0 ± 0.1
	NC	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.2	1.0 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Se	C	23.6 ± 6.2	10.3 ± 1.3	13.1 ± 1.9	9.2 ± 0.6	12.0 ± 1.3	7.0 ± 10.4	14.2 ± 2.1	6.7 ± 7.5
	NC	5 ± 0.58	3.22 ± 1.1	3.17 ± 0.14	2.66 ± 0.57	3.19 ± 0.63	3.64 ± 0.35	4.91 ± 0.47	3.65 ± 2.46
Zn	C	153.0 ± 15.3	142.4 ± 34.5	136.8 ± 20.0	97.4 ± 13.1	109.1 ± 22.2	82.6 ± 19.2	125.6 ± 11.2	92.9 ± 3.7
	NC	129.4 ± 5.1	129.6 ± 4.8	130.6 ± 9.8	93.3 ± 14.3	102.9 ± 11.7	82.1 ± 15.4	98. ± 15.2	91.7 ± 12.5

$m \pm \sigma$ ($n = 6$ samples)

The results show that 3 washes with acetone and hydrochloric acid (1%) had difficulty in removing certain trace elements. Thus, acetone removed 43.7% aluminium, 95.8% arsenic, 37.5% cadmium, 88.5% copper, 39.5% nickel, 53.9% lead, 62.3% selenium and 46.4% zinc. Hydrochloric acid eliminated only 28.9% aluminium, 83.8% copper, 50.6% selenium and 22.8% zinc although it seemed to be more effective than IAEA in removing 98.8% arsenic, 72.4% cadmium, 78.5% nickel and 80.3% lead.

In the majority of cases, 3 washes with 1% nitric acid appeared less effective than 4 washes with 1% nitric acid. This observation was also valid for 10% nitric acid, which points to a relationship between the effectiveness of the washing method in removing trace elements and the number of washes carried out. This approach indicates that the result is directly related not only to the washing method (the product used) but also to the washing conditions (length, number of baths...).

Three washes with 1% nitric acid gave good results but these were less interesting than those obtained using 4 washes with 1% nitric acid. Three washes with 1% nitric acid removed the majority of trace elements at a rate above 68% except for selenium which was eliminated at a lower rate of 47%. Four washes with 1% nitric acid was more successful, eliminating all the elements at a higher percentage than 3 washes with 1% nitric acid, even for copper which was eliminated at a rate exceeding 52%.

Three washes with 10% nitric acid compared to 3 washes with 1% nitric acid gave good results

in the majority of cases. This was also observed when comparing 4 washes with 10% nitric acid and 1% nitric acid. This result testifies the dependence of the effectiveness of hair washing on the concentration of the washing agent.

Four washes with 10% nitric acid efficiently removed the majority of trace elements: aluminium 95.7%, arsenic 98.8%, cadmium 94%, copper 98.8%, nickel 98.7%, lead 94.9%, selenium 82% and zinc 97.9%.

Three washes with 10% nitric acid and combined ultrasound improved the elimination of trace elements from hair compared to all other procedures except for 4 washes with 10% nitric acid. This improvement is due to the physical disturbances generated by ultrasound when hair is exposed to its radiations leading to a rise in temperature and a local variation in pressure (Arbeille, 2003). There is a triple-combined effect on washing: concentration - temperature - pressure.

Study of the effect of the number of washings on the effectiveness of washing

Only the two procedures giving the best results above were included in this study: 10% nitric acid alone and combined with ultrasound.

This second study was carried out to determine the effect of the number of washes on the effectiveness of 10% nitric acid alone and combined with ultrasound to remove the trace elements bound to the hair. The principle consisted in monitoring trace element concentrations in artificially contaminated and non-contaminated hair after washing with nitric

acid 10% alone and combined with ultrasound for 2, 3, 4, 5 and 6 x 10 min cycles.

The resulting concentrations for 8 trace elements are shown in Tables 2 and 3

The data from the various analyses show that the concentration of trace elements in hair tends to decrease with the increase in the number of washes although no overall generalization can be made as the concentrations remain almost stable between 4 and 5 washes with 10% nitric acid before decreasing to minimal values with 6 washes. Two washes with 10% nitric acid alone removed 61.3% aluminium, 62.2% arsenic, 62.7% cadmium, 63.3% copper, 63.8% nickel, 64% lead, 64.5% selenium and 87.9% zinc from non-contaminated hair whereas 57% aluminium, 57.9% arsenic, 58.6% cadmium, 59.2% copper, 59.7% nickel, 60% lead, 60.1% selenium and

86.6% zinc were removed from artificially contaminated hair.

These percentages increased when 3 cycles were used before reaching almost stable values for the 4th and 5th cycles. Thus, for non-contaminated hair, 4 washes with 10% nitric acid alone removed 70% aluminium, 70.6% arsenic, 71.1% cadmium, 71.5% copper, 71.9% nickel, 72% lead, 72.5% selenium and 90.6% zinc whereas for 5 washes, 70.6% aluminium, 71.2% arsenic, 71.6% cadmium, 72% copper, 72.4% nickel, 72.5% lead, 73% selenium and 90.8% zinc were removed.

After this plateau, the percentage of trace elements eliminated increased abruptly to maximum values after 6 washes (figures 1 and .2).

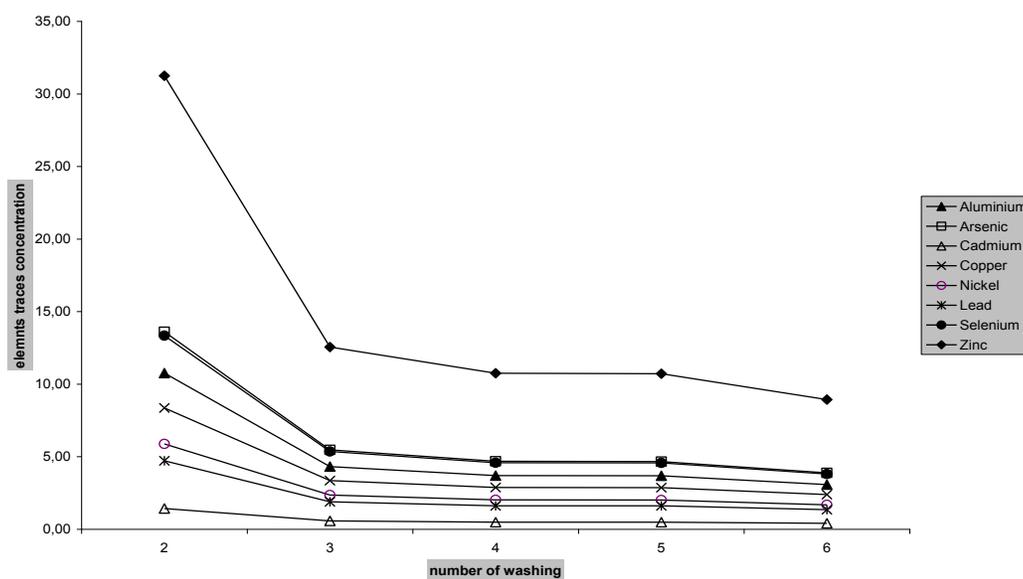


Figure 1: Evolution of trace element concentrations eliminated from contaminated hair as a function of number of washes with 10% nitric acid alone.

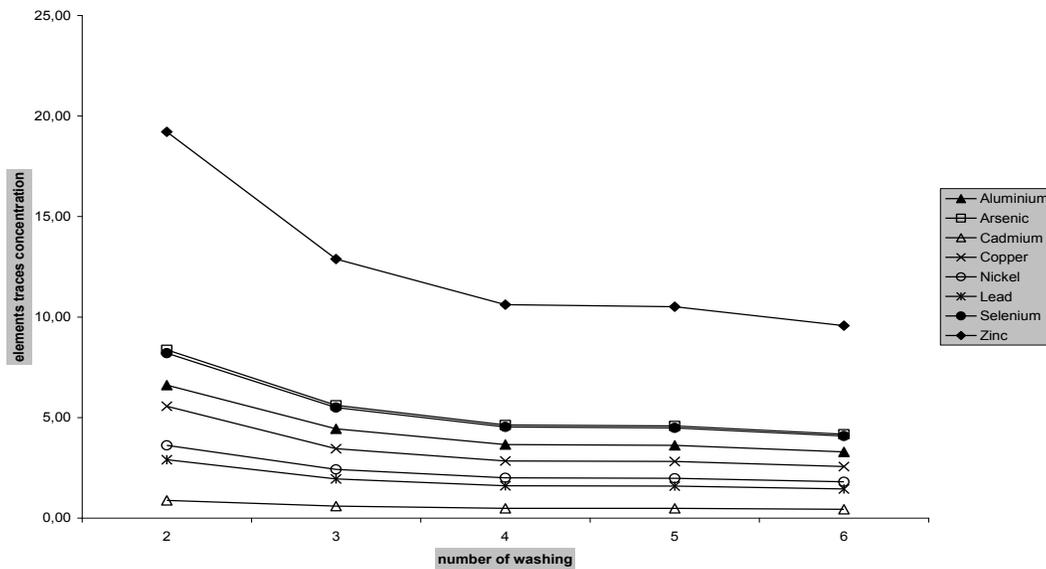


Figure 2: Evolution of trace element concentrations eliminated from non-contaminated hair as a function of number of washes with 10% nitric acid alone.

The same observations were made for 10% nitric acid combined with ultrasound (figures 3 and 4). This increased loss could be explained by the

fact that using 6 washes with 10% nitric acid becomes so aggressive that it removes the endogenous fraction of trace elements from the hair shaft.

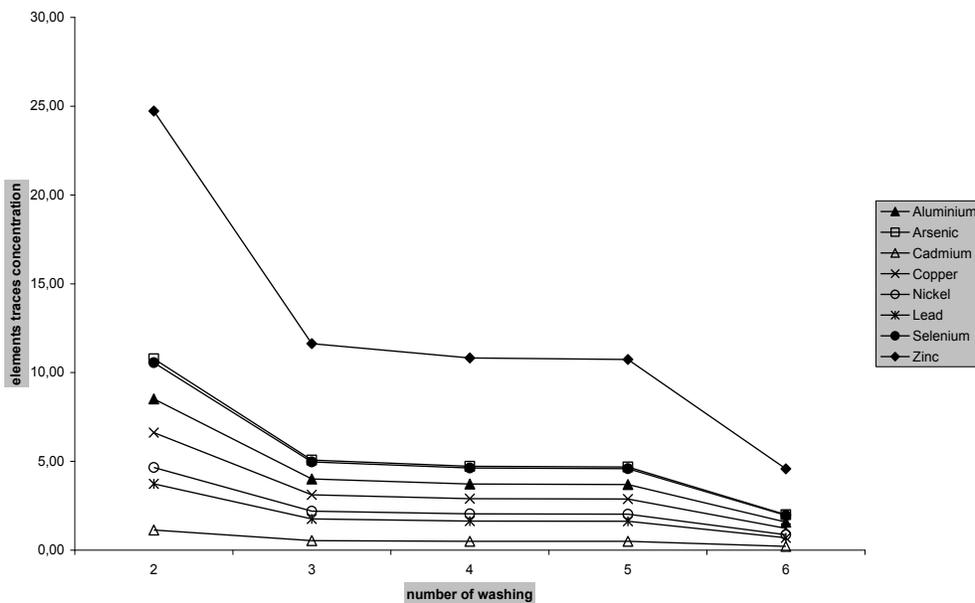


Figure 3: Evolution of trace element concentrations eliminated from contaminated hair as a function of number of washes with 10% nitric acid and ultrasound.

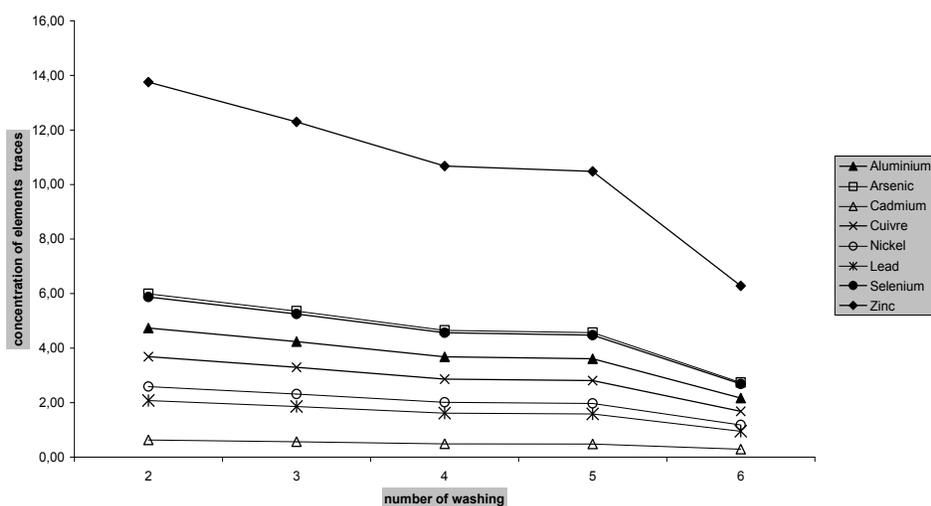


Figure 4: Evolution of trace element concentrations eliminated from non-contaminated hair as a function of number of washes with 10% nitric acid and ultrasound.

Study of aggressiveness

A study was elaborated to test the aggressiveness of the different washing procedures. The principle of the analysis was to compare the differences in quantity of contaminating elements in the hair before and after decontamination (washing), that is, a comparison between the quantity of exogenous contaminating trace elements settling on the hair and that eliminated by the different washing procedures tested.

To achieve this goal, a test specimen of 3.8g hair was contaminated for 24h at ambient temperature with a contamination solution (120ml).

The quantities (Q_1) of trace elements contained in the contaminated solution are reported in table 4. The solutions used for contamination

were recovered to determine the remaining quantities (Q_2) of trace elements after contamination. The difference (Q_3) between (Q_1) and (Q_2) represented the quantity of trace elements artificially fixed onto the hair, which, in this study, corresponds to the exogenous fraction to be entirely eliminated by the various washing procedures tested.

After contamination, the hair was washed with the various washing procedures. The recovered washing solutions were used to determine the quantities (Q_4) of trace elements eliminated by washing.

Any concentrations above the quantity fixed by contamination will testify to the aggressiveness

Tableau 2: Comparison of the concentrations of eight trace elements (Al, AS, Cd, Cu, Ni, Pb, Se and Zn) in contaminated hair (C) and non-contaminated hair (NC) washed with HNO₃ (10%) alone.

Procedure		Direct	C2	C3	C4	C5	C6
Elements							
Al	NC	13.5 ± 2.1	6.6 ± 1.2	4.4 ± 0.7	3.6 ± 1.1	3.6 ± 1.0	3.3 ± 0.9
	C	21.8 ± 5.2	10.8 ± 1.3	4.3 ± 1.0	3.7 ± 0.9	3.7 ± 0.7	3.1 ± 1.2
As	NC	17.0 ± 2.7	8.5 ± 1.6	5.7 ± 0.9	4.7 ± 1.3	4.7 ± 1.3	4.3 ± 1.1
	C	27.5 ± 6.5	13.9 ± 1.6	5.6 ± 1.3	4.8 ± 1.1	4.8 ± 0.9	4.0 ± 1.5
Cd	NC	1.8 ± 0.3	0.9 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1
	C	2.9 ± 0.7	1.5 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.2
Cu	NC	10.5 ± 1.6	5.8 ± 1.1	3.6 ± 0.6	2.9 ± 0.8	2.9 ± 0.8	2.7 ± 0.7
	C	16.9 ± 4.0	8.8 ± 1.0	3.5 ± 0.8	3.0 ± 0.8	3.0 ± 0.8	2.5 ± 0.9
Ni	NC	7.4 ± 1.2	3.7 ± 0.7	2.5 ± 0.4	2.0 ± 0.6	2.0 ± 0.6	1.8 ± 0.5
	C	11.9 ± 2.8	6.0 ± 0.7	2.4 ± 0.6	2.1 ± 0.5	2.1 ± 0.4	1.7 ± 0.6
Pb	NC	5.8 ± 0.9	3.0 ± 0.5	2.0 ± 0.3	1.6 ± 0.5	1.6 ± 0.5	1.5 ± 0.5
	C	9.5 ± 2.3	4.8 ± 0.6	1.9 ± 0.5	1.7 ± 0.4	1.7 ± 0.3	1.4 ± 0.5
Se	NC	10.7 ± 2.6	8.6 ± 1.5	5.8 ± 0.9	4.8 ± 1.3	4.7 ± 1.3	4.3 ± 1.1
	C	27.0 ± 6.4	14.0 ± 1.6	5.6 ± 1.3	4.8 ± 1.1	4.8 ± 0.8	4.0 ± 1.4
Zn	NC	113.8 ± 17.8	19.2 ± 3.6	12.9 ± 2.1	10.6 ± 3.1	10.5 ± 3.0	9.6 ± 2.5
	C	184.1 ± 43.7	31.2 ± 3.7	12.6 ± 3.0	10.8 ± 2.6	10.7 ± 1.9	8.9 ± 3.4

Tableau 3: Comparison of the concentrations of eight trace elements (Al, AS, Cd, Cu, Ni, Pb, Se and Zn) in contaminated hair (C) and non-contaminated hair (NC) washed with HNO₃ (10%) combined with ultrasound.

Procedure		Direct	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆
Elements	NC	13.5 ± 2.1	5.2 ± 1.6	4.6 ± 0.9	4.0 ± 0.5	3.9 ± 0.7	2.4 ± 0.5
	C	21.8 ± 5.2	9.4 ± 2.5	4.4 ± 0.7	4.1 ± 1.1	4.1 ± 0.9	1.7 ± 0.6
Al	NC	17.0 ± 2.7	6.4 ± 1.9	5.7 ± 1.2	5.0 ± 0.9	4.9 ± 0.9	2.1 ± 0.6
	C	27.5 ± 6.5	11.8 ± 3.2	5.5 ± 0.9	5.1 ± 1.3	5.0 ± 1.1	2.9 ± 0.8
As	NC	1.8 ± 0.3	0.7 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.1
	C	2.9 ± 0.7	1.2 ± 0.3	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1
Cd	NC	10.5 ± 1.6	3.8 ± 1.2	3.43 ± 0.7	2.9 ± 0.6	2.9 ± 0.5	1.7 ± 0.4
	C	16.9 ± 4.0	6.9 ± 2.0	3.2 ± 0.6	3.0 ± 0.8	3.0 ± 0.9	1.3 ± 0.5
Cu	NC	7.4 ± 1.1	2.7 ± 0.8	2.4 ± 0.5	2.1 ± 0.40	2.0 ± 0.4	1.2 ± 0.3
	C	11.9 ± 2.8	4.8 ± 1.4	2.3 ± 0.4	2.1 ± 0.6	2.1 ± 0.6	0.9 ± 0.3
Ni	NC	5.8 ± 0.9	2.1 ± 0.7	1.9 ± 0.4	1.6 ± 0.3	1.6 ± 0.3	1.0 ± 0.2
	C	9.5 ± 2.3	3.8 ± 1.1	1.8 ± 0.3	1.7 ± 0.5	1.6 ± 0.4	0.7 ± 0.3
Pb	NC	10.7 ± 2.6	5.9 ± 1.9	5.3 ± 1.2	4.6 ± 0.9	4.5 ± 0.9	2.7 ± 0.6
	C	27.0 ± 6.4	10.6 ± 0.9	5.0 ± 0.9	4.7 ± 1.3	4.6 ± 1.1	2.0 ± 0.8
Se	NC	113.8 ± 17.8	13.8 ± 4.5	12.3 ± 2.8	10.7 ± 2.1	10.5 ± 2.0	6.3 ± 1.4
	C	184.1 ± 43.7	24.7 ± 7.3	11.6 ± 2.1	10.8 ± 3.1	10.7 ± 2.5	4.6 ± 1.8
Zn	NC						
	C						

of the washing procedure and, on the contrary, procedures giving results under this threshold will be considered non-aggressive. The concentrations measured in the various solutions are shown in table 4.

The data from the various analyses made on the contamination solution before and after contamination of the hair and on the washing solutions after decontamination (washing) of contaminated hair shows that, in the majority of cases, none of the procedures affect the internal fraction of trace elements except nitric acid 10% with ultrasound which leads to a more excessive loss of certain trace elements (As, Cu, Ni, Pb, Se and Zn) than those settled by contamination. This observation can be justified by the effect of the variation of local pressure which is generated by the ultrasound and which induces a mechanical phenomenon of cavitation of the hair shaft leading thereafter to the removal mobilization of the internal fraction of trace elements in the hair matrix.

Washing four times with nitric acid 10% seems to be the most effective method to remove trace elements giving results in all cases close to the rate induced by the contamination solution, eliminating 69.4% aluminum, 96.9% arsenic, 85.4% copper, 56.1% cadmium, 94.9% nickel, 86.5% lead, 77% selenium and 77.8% zinc.

Conclusion

While it has never been doubted that hair is a good medium to determine exposure to various trace elements, this study has shown that washing hair before their analysis constitutes a

crucial stage to eliminate the exogenous fraction of trace elements and consequently to allow a good estimate of internal fraction which only reflects the impregnation of human organism.

The choice of a suitable hair washing procedure must hold in account two important parameters: effectiveness and aggressiveness of the product. The finally adopted method must be, on the one hand, the most effective one which involves the totality (or the majority) of the exogenous fraction of trace elements, and on the other hand, the least aggressive one which doesn't mobilize the internal fraction.

Acknowledgements

The authors would like to thank Y. François for his invaluable technical assistance. They gratefully acknowledge the assistance provided by Mme Susan GAMON in proof-reading the manuscript.

References

- Airey D. Mercury in human hair due to environment and diet: a review. *Environ. Health Perspect.* Vol. 52, pp. 303-316 (1983).
- Akagi, H., Malm, O., Branches, F. J. P., Kinjo, Y., Kashima, Y., Guimaraes, J. R. D., Oliveira, R. B., Haraguchi, K., Pfeiffer, W. C., Takizawa, Y., and Kato, K. Human exposure to mercury due to goldmining in the Tapajos River basin, Amazon, Brazil: Speciation of mercury in human hair, blood and urine. *Water Air Soil Pollut.* 80, 85-94 (1995a).
- Akalin M, Nigar Merdan, Dilara Kocak, ismail Usta. *E_ects of ultrasonic energy on the wash*

fatness of relative dyes. *ELSEVIER Ultrasonics* 42 :161-164(2004).

Arbeille P. Risques d'effets biologiques par échographie, Doppler pulse et couleur informations provenant de l'American Institute of Ultrasound in Medicine (AIUM), Bioe_ect Committee, British Medical Ultrasound Society (BMUS), et European Committee for Medical Ultrasound Safety (ECMUS). *Mise au point* 2003.

Balykova M.A., V. Habrdova. Hair analysis for opiates: evaluation of washing and incubation procedures. *Journal of Chromatography B*, 789 (2003) 93-100.

Bate LC. Adsorption and elution of trace elements on human hair. *Int J Appl Rad Isot.* 1966; 17:417-23.

Cheng PC, Saito S. Kojima Y. Lead content in human scalp hair of rural and urban residents in Taiwan. *Bull Environ Contam Toxicol* 1996, 57: 952-956.

Foo S.C, C.H. Ngim, W.O. Phoon, J. Lee. Mercury in scalp hair of healthy Singapore residents. *Sci. Total Environ.* 72 (1988) 113-122.

Foo S.C., A. Khoo, L.H. Heng, S.E. Chua, C.N. Chia, C.H. Ong, N. Jeyaratman, J. Jeyaratman. Metals in hair as biological indices for exposure. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 65 (1993) S83.

Hambidge, K. M. (1982) Hair analyses: worthless for vitamins, limited for minerals. *Am. J. Clin. Nutr.* 36: 943-949.

Hopps HC. The biological bases for using hair and nail for analysis of trace elements. *Sci Total Environ.* 1977; 7:71-89.

Katz SA, Chatt A. *Hair analysis: Applications in the biomedical and environmental sciences.* New York: VCH Publishers, Inc, 1988:1-16.

Katz SA, Katz RB. Use of hair analysis for evaluating mercury intoxication of the human body: a review. *J Appl Toxicol.* 1992 Apr; 12(2):79-84. Review.

Katz SA. The use of hair as a biopsy material for trace elements in the body. *American Laboratory (Shelton, CT, United States)* (1979), 11(2), 44-8, 50, 52 CODEN: ALBYBL; ISSN: 0044-7749.

Klevay LM (1970a): Hair as a biopsy material II. Assessment of copper nutriture. *Am. J. Clin. Nutr.* 23, 1194-1202.

Klevay LM (1970b): Hair as a biopsy material. I. Assessment of zinc nutriture. *Am. J. Clin. Nutr.* 23, 284-289.

Klevay LM (1981a): Hair as a biopsy material in the assessment of trace element exposure. *Proceedings of the International Conference on Feed Additives. Budapest. ed. S. Szentmihalyi, 3, pp. 11-18.*

Klevay LM (1981b): Hair as a biopsy material. VI. Hair copper as an index of copper in heart and kidney of rats. *Nutr. Rep. Int.* 23, 371-376.

Klevay LM, Bistran BR, Fleming CR & Neumann CG (1987): *Hair analysis in clinical and experimental medicine.* *Am. J. Clin. Nutr.* 46, 233-236.

Kratzer K., P. Benes, V. Spevackova, D. Kolihoava, J. Zilkova, J. Anal. Atmos. Spectrom. 9 (1994) 303.

Lekouch N, Sedki A, Bouhouch S, Nejmeddine A, Pineau A, Pihan JC. Trace elements in children's hair, as related exposure in wastewater spreading field of Marrakesh (Morocco). *Sci Total Environ.* 1999 Dec 15; 243-244:323-8.

McClellan S., E. O'Kane, D.J.M. Coulter, S. McLean, W.F. Smyth. Capillary electrophoretic determination of trace metals in hair samples and its comparison with high performance liquid chromatography and atomic absorption spectrometry techniques. *Electrophoresis* 19 (1998) 11.

Morton J., V A Carolan, P H.E. Gardiner. Removal of exogenously bound elements from human hair by various washing procedures and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2002; 455 (1).

Nechay, M.W. & Sunderman, F.W. Jr (1973) Measurements of nickel in hair by atomic absorption spectrometry. *Ann. clin. lab. Sci.*, 3(1): 30-35.

Petering HG, Yeager DW & Witherup SO (1971): Trace metal content of hair. I. Zinc and copper content of human hair in relation to age and sex. *Arch. Environ. Health* 23, 202-207.

PubMed

Petering HG, Yeager DW & Witherup SO (1973): Trace metal content of hair. II. Cadmium and lead of human hair in relation to age and

sex. *Arch. Environ. Health* 27, 327-330.

PubMed

Pineau A. Contribution à l'étude de l'élimination des éléments traces par les produits de la sécrétion pileuse. Thèse d'Etat, Nantes 1987 :125.

Salmela S, Vuori E, Kilpio JO. The effect of washing procedures on trace element content of human hair. *Anal Chim Acta* 1981;125:131-137.

Schuhmacher M, Belles M, Rico A, Domingo JL, Corbella J. Impact of reduction of lead in gasoline on the blood and hair lead levels in the population of Tarragona Province, Spain, 1990-1995. *Sci Total Environ.* 1996 May 31; 184(3):203-9.

Sen, J., and Chaudhuri, A.B.D. 1996. Human hair lead and copper levels in three occupationally unexposed population groups in Calcutta. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57 (2):321-326. ICA no. S-5127.

Sky-Peck, HH, Distribution of Trace Elements in human Hair, *Clin. Physiol. Biochem.* 8:70-80(1990).

Stupar J, Dolinsek F. 1996. Determination of chromium, manganese, lead, and cadmium in biological samples including hair using direct electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta B* 51:665-683.

Suzuki T., Hair and nails: advantages and pitfalls when used in biological monitoring, in: T.W. Clarkson, L. Friberg, G.F. Nordberg, P.R. Sager (Eds.), *Biological Monitoring of Toxic Metals*, Plenum Press, New York, 1988, p. 623.

Suzuki T., T. Hongo, N. Matsuo, H. Imai, M. Nakazawa, T. Abe, Y. Yamamura, M. Yoshida, H. Aoyama, *Hum. Exp. Toxicol.* 11 (1992) 53.

Uematsu T., R. Sato, O. Fujimori, M. Nakashima. *Human scalp hair as evidence of individual dosage history of haloperidol: a possible linkage of haloperidol excretion into hair with hair pigment.* *Arch. Dermatol. Res.* 282 (1990) 120.

Valkovic V., *Human Hair: Volume 1. Fundamentals and methods for measurement of elemental composition; Volume 2. Trace element levels.*, CRC Press, FL, 1988.

Yukawa M, Suzuki-Yasumoto M, Tanaka S. *The variation of trace element concentration in human hair: the trace element profile in human long hair by sectional analysis using neutron activation analysis[J].* *Sci Total Environ.* 1984, 38:41-45.

Tableau 4: Quantity of trace elements in the contamination solution before (S Bf) and after (S Af) contamination and in the different washing solutions.

<i>Elements</i>	<i>Solutions</i>								
	<i>S-Bf</i>	<i>S-Af</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>B₄</i>	<i>C₄</i>
<i>Al</i>	59.0 ± 34.4	26.3 ± 12.3	9.1 ± 2.3	15.6 ± 2.6	22.6 ± 3	29.4 ± 4.4	9.5 ± 2.5	16.8 ± 3.6	22.7 ± 12.5
<i>As</i>	17.4 ± 0.1	0.2 ± 0.1	11.5 ± 9.9	11.4 ± 9.8	11.0 ± 9.5	19.9 ± 5.4	11.3 ± 9.7	11.2 ± 9.7	16.7 ± 1.4
<i>Cd</i>	12.8 ± 1.3	3.0 ± 0.6	<i>ND</i>	1.2 ± 0.7	1.8 ± 0.5	3.0 ± 0.6	1.0 ± 0.4	4.2 ± 0.4	5.5 ± 0.2
<i>Cu</i>	5.8 ± 0.9	1.0 ± 0.1	3.0 ± 0.2	1.7 ± 0.4	1.8 ± 0.3	5.0 ± 4.4	3.6 ± 0.1	2.5 ± 0.8	4.1 ± 0.5
<i>Ni</i>	49.8 ± 5.4	41.9 ± 3.9	<i>ND</i>	6.5 ± 1.4	7.8 ± 0.9	8.6 ± 1.9	7.0 ± 1.7	7.1 ± 2.0	7.5 ± 2.6
<i>Pb</i>	5.5 ± 0.4	1.8 ± 0.3	0.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	3.2 ± 0.1	4.2 ± 0.1	1.4 ± 0.1	2.3 ± 0.1	3.2 ± 0.1
<i>Se</i>	24.0 ± 2.8	17.9 ± 2.2	1.4 ± 0.2	3.8 ± 0.1	3.5 ± 0.6	6.6 ± 0.5	5.2 ± 0.1	2.1 ± 0.4	4.7 ± 0.6
<i>Zn</i>	28.7 ± 3.5	21.5 ± 2.6	<i>ND</i>	4.7 ± 0.8	4.2 ± 0.7	7.9 ± 0.6	6.8 ± 0.2	4.9 ± 0.2	5.6 ± 0.7

1.3 Minéralisation

Sang

Une prise d'essai d'environ 1ml du sang total a été séchée à poids constant à l'étuve à 85°C. La minéralisation est ensuite effectuée par une attaque à l'acide nitrique pur (1ml) pendant une nuit (Miranda et al., 2004 ; Lekouch, 2005 ; Blanco-Penedo, 2006). Les minéralisats ainsi récupérés sont complétés à 10 ml par de l'eau bidistillée puis stockés au réfrigérateur à 4°C en attendant leur dosage (Sedki 1995 ; Lekouch et al., 1999 ; Lopez et al., 2000 ; Sedki et al., 2003 ; Miranda et al., 2004 ; Lekouch, 2005 ; Blanco-Penedo, 2006).

Cheveux

A partir de cheveux lavés à l'acide nitrique 10% 4 fois 10 minutes puis rincés à l'acétone 3 fois 10 minutes (Barkouch et al., 2007) et séchés à poids constant, une prise d'essai exactement pesée d'environ 50 mg de cheveux est introduite dans un tube en polystyrène, puis additionnée de 1 ml d'acide nitrique 8N (Yukawa et al., 1984; Pineau, 1987 ; Goullé et al., 2005).

Bouché, le tube est conservé à température ambiante pendant 24h, au cours de cette phase préliminaire, la majeure partie de l'échantillon se dissout dans l'acide. Le liquide récupéré prend une teinte jaune plus au moins foncée, selon la coloration des cheveux (Cheng et al., 1996), et une consistance visqueuse.

Pour parfaire la dissolution, les tubes bouchés sont placés pendant 1h dans un bain-marie à 60° (Yukawa et al., 1984). Les bouchons sont maintenus en place par pression (plaque et poids).

1.4 Dosage

Le dosage des éléments traces est effectué par spectrométrie d'absorption atomique en mode four de graphite (Cd, Cu et Pb) ou par spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme (Zn).

302 échantillons de cheveux (155 échantillons prélevés de la population étudiée et 147 de la population témoin) et 97 échantillons de sang²⁸ (67 échantillons prélevés de la population étudiée et 30 de la population témoin) ont été analysés.

²⁸ Il st à noter que le dosage des ETM a été effectué sur du sang total. Cette méthode n'est pas pratiquée habituellement. Le choix de cette méthode est dû à l'indisponibilité, sur place et au moment des prélèvements, du matériel nécessaire pour centrifuger les échantillons de sang frais pour récupérer du plasma. De plus, et afin de faciliter leur dosage (avoir le même mode opératoire du dosage) nous avons choisi cette méthode.

Tableau XVIII: Comparaison des teneurs moyennes en éléments traces métalliques dans les cheveux des deux populations étudiées

		Cd (µg/g)		Cu (µg/g)		Pb (µg/g)		Zn (µg/g)	
		M ²⁹	ET ³⁰	M	ET	M	ET	M	ET
Population étudiée	Garçons	1,86	0,41	24,78	13,26	15,01	7,18	161,06	48,20
	Hommes	2,03	0,77	26,24	5,90	19,36	5,65	159,56	57,94
	Filles	1,62	0,86	22,13	3,43	17,06	5,67	158,68	27,46
	Femmes	1,91	0,64	25,36	1,86	22,44	6,37	157,48	37,55
Population témoin	Garçons	0,37	0,13	12,87	1,09	5,74	1,57	96,77	9,06
	Hommes	0,43	0,12	13,10	1,56	5,33	1,18	117,40	35,69
	Filles	0,35	0,06	12,04	2,54	6,02	2,03	90,05	9,97
	Femmes	0,40	0,15	12,90	1,78	6,11	1,26	104,24	17,20

Tableau XIX : Comparaison des teneurs moyennes en éléments traces métalliques dans le sang des deux populations étudiées.

		Cd (µg/l)		Cu (µg/l)		Pb (µg/l)		Zn (mg/l)	
		M	ET	M	ET	M	ET	M	ET
Population étudiée	Garçons	1,28	0,80	1891,7	335,5	194,0	36,5	3,4	0,91
	Hommes	1,67	0,84	1551,1	418,2	194,7	75,4	4,0	0,81
	Filles	1,95	1,10	1826,7	266,4	186,2	28,4	3,2	0,86
	Femmes	1,86	1,06	1328,8	479,2	262,3	57,3	3,7	1,06
Population témoin	Garçons	0,69	0,45	716,7	298,9	37,4	2,2	2,1	0,42
	Hommes	0,71	0,41	544,8	104,2	40,0	4,9	2,3	0,33
	Filles	0,70	0,32	488,4	93,6	52,0	2,0	2,0	0,47
	Femmes	0,73	0,36	603,3	130,9	58,1	2,3	2,2	0,33

²⁹ M : Moyenne

³⁰ ET : Ecart Type

Résultats

Nous avons éliminé les valeurs manifestement trop élevées qui se situaient en dehors d'une zone de variation acceptable et qui traduisaient par conséquent soit une exposition particulière aux micropolluants, soit une contamination pendant la préparation des échantillons.

Nous avons éliminé également les échantillons de sang et de cheveux prélevés chez des fumeurs (tabac et drogues végétales) et des buveurs d'alcool car d'après la littérature ces deux facteurs peuvent intervenir dans l'évolution des concentrations en métaux chez les sujets étudiés (Goullé et al., 2005 ; Lekouch, 2005).

2.1 Éléments traces dans les cheveux

Les résultats du dosage des éléments traces métalliques (Cd, Cu, Pb et Zn) dans les cheveux et dans le sang sont représentés respectivement sur les Tableaux XVIII et XIX.

Cadmium

Le traitement statistique (Annexe 4) des résultats obtenus montre que la teneur moyenne en Cd trouvée chez les hommes de la zone minière ($2,03 \pm 0,77 \mu\text{g/g}$) est supérieure à celle notée chez les femmes ($1,91 \pm 0,64 \mu\text{g/g}$) (figure 14). Ces deux valeurs moyennes ne sont pas significativement différentes ($P < 0,05$), mais elles le sont par rapport aux teneurs moyennes notées chez la population témoin, $0,40 \pm 0,15 \mu\text{g/g}$ et $0,43 \pm 0,12 \mu\text{g/g}$ respectivement chez les femmes et les hommes.

De plus, ce traitement statistique montre également que les garçons accumulent plus de Cd ($1,86 \pm 0,41 \mu\text{g/g}$) dans leurs cheveux que les filles ($1,62 \pm 0,86 \mu\text{g/g}$) sans que la différence entre ces deux valeurs moyennes ne soit significative ($p < 0,05$).

Dans tous les cas (population étudiée et témoin), le traitement statistique n'a pas mis en évidence un effet ni d'âge ni de sexe sur l'accumulation du Cd dans les cheveux des individus de la même zone, par contre la différence entre la population exposée et la population témoin est très significative ($p < 0,05$).

Rappelons enfin les teneurs de références citées par Iyengar et Woittiez (1988) du cadmium dans les cheveux de l'ordre de $2,4 \mu\text{g/g}$.

Cuivre

Le traitement statistique des résultats montre que la différence entre les teneurs moyennes en cuivre dans les cheveux des deux sexes ($26,2 \pm 5,9 \mu\text{g/g}$ chez les hommes et $25,4 \pm 1,9 \mu\text{g/g}$ chez

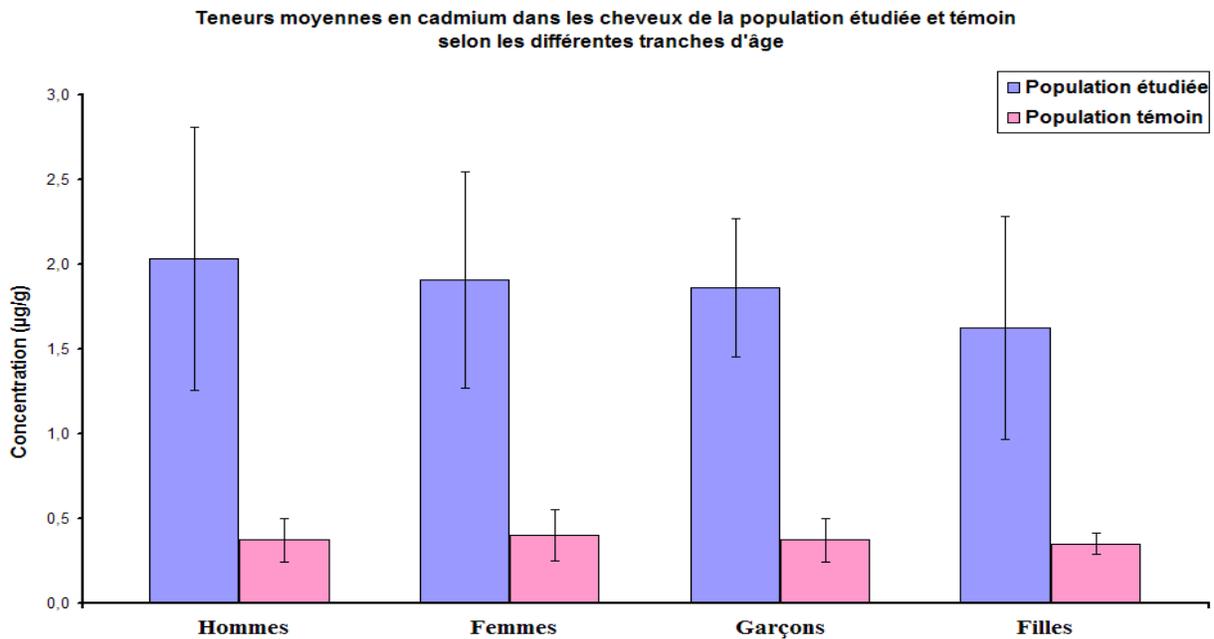


Figure 14: Comparaison des teneurs moyennes en cadmium dans les cheveux des deux populations étudiées

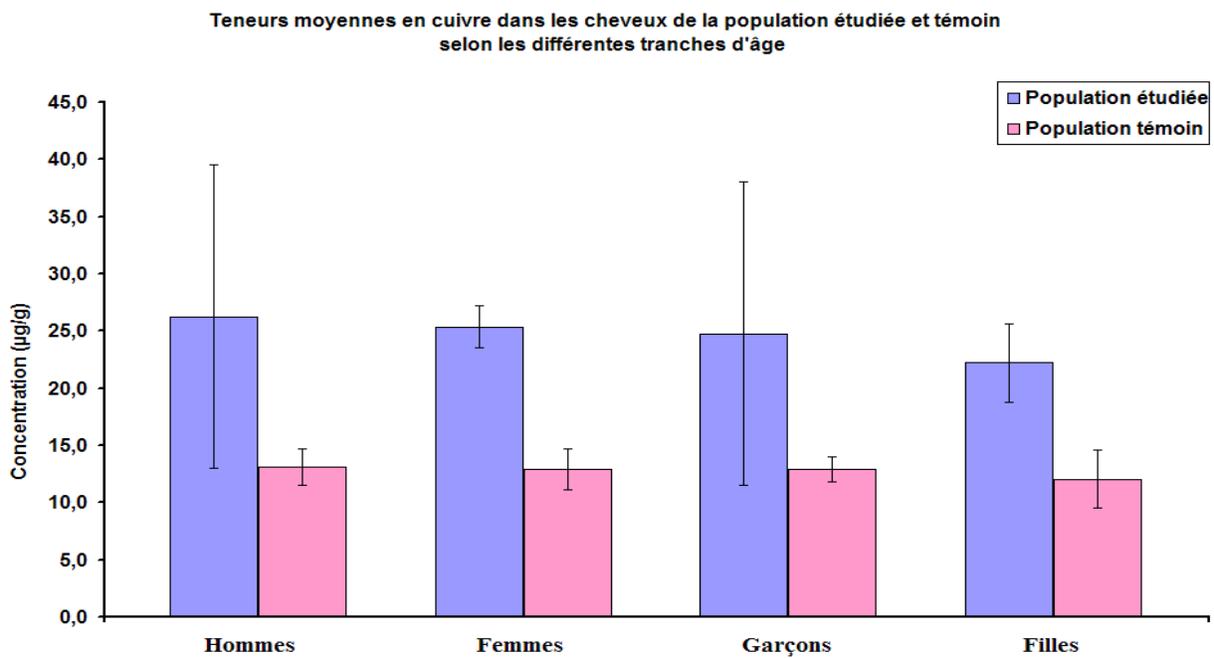


Figure 15: Comparaison des teneurs moyennes en cuivre dans les cheveux des deux populations étudiées.

les femmes) n'est pas significative ($P < 0,05$). Ainsi, ces teneurs moyennes demeurent plus importantes que celles notées chez la population témoin ($13,1 \pm 1,6 \mu\text{g/g}$ chez les hommes et $12,9 \pm 1,8 \mu\text{g/g}$ chez les femmes). Le même constat a été fait chez les enfants (figure 15).

Plomb

L'analyse statistique des résultats obtenus montre que contrairement au cadmium, les teneurs moyennes en Pb sont plus importantes dans les cheveux du sexe féminin que dans ceux du sexe masculin. C'est ainsi que les teneurs en plomb notées respectivement chez les femmes et les filles ($22,4 \pm 6,4 \mu\text{g/g}$ et $17,1 \pm 5,7 \mu\text{g/g}$) sont plus importantes que celles observées chez les hommes et les garçons ($19,4 \pm 5,7 \mu\text{g/g}$ et $15,0 \pm 7,2 \mu\text{g/g}$) (figure 16). Cependant, la différence n'est pas significative ($P < 0,05$). De plus, les teneurs notées chez les deux sexes sont largement supérieures à celles des témoins ($6,1 \pm 1,3 \mu\text{g/g}$ et $6,0 \pm 2,0 \mu\text{g/g}$ respectivement chez les femmes et les filles, et $5,3 \pm 1,2 \mu\text{g/g}$ et $5,7 \pm 1,6 \mu\text{g/g}$ chez les hommes et les garçons).

Zinc

L'étude des résultats obtenus montre que les teneurs des cheveux en zinc sont proches chez les femmes ($157,5 \pm 37,5 \mu\text{g/g}$) et chez les hommes ($159,6 \pm 57,9 \mu\text{g/g}$) avec une légère augmentation chez ces derniers sans que la différence ne soit significative au seuil de 95 %. Cependant, ces teneurs en zinc obtenues sont plus importantes que celles des témoins pour les deux sexes ($117,4 \pm 35,7 \mu\text{g/g}$ chez les hommes et $104,2 \pm 17,2 \mu\text{g/g}$ chez les femmes). Le même constat a été fait pour les enfants (figure 17).

De plus, l'étude de l'effet de l'âge sur l'accumulation du zinc dans les cheveux a révélé qu'il n'y a pas de différence significative entre les teneurs moyennes en zinc dans les cheveux chez les enfants et chez les adultes ($p < 0,05$).

2.2 Éléments traces dans le sang

Le cadmium

Contrairement à la tendance notée pour les cheveux, la cadmiémie (concentration en cadmium dans le sang = CdS) chez les femmes ($1,76 \pm 1,06 \mu\text{g/l}$) est plus élevée que celle des hommes ($1,67 \pm 0,84 \mu\text{g/l}$) (figure 18), mais la différence n'est pas significative ($P < 0,05$). Par contre, une différence significative est notée entre les sujets de la zone étudiée et les témoins ($0,71 \mu\text{g/l}$ et $0,73 \mu\text{g/l}$ respectivement chez les hommes et les femmes).

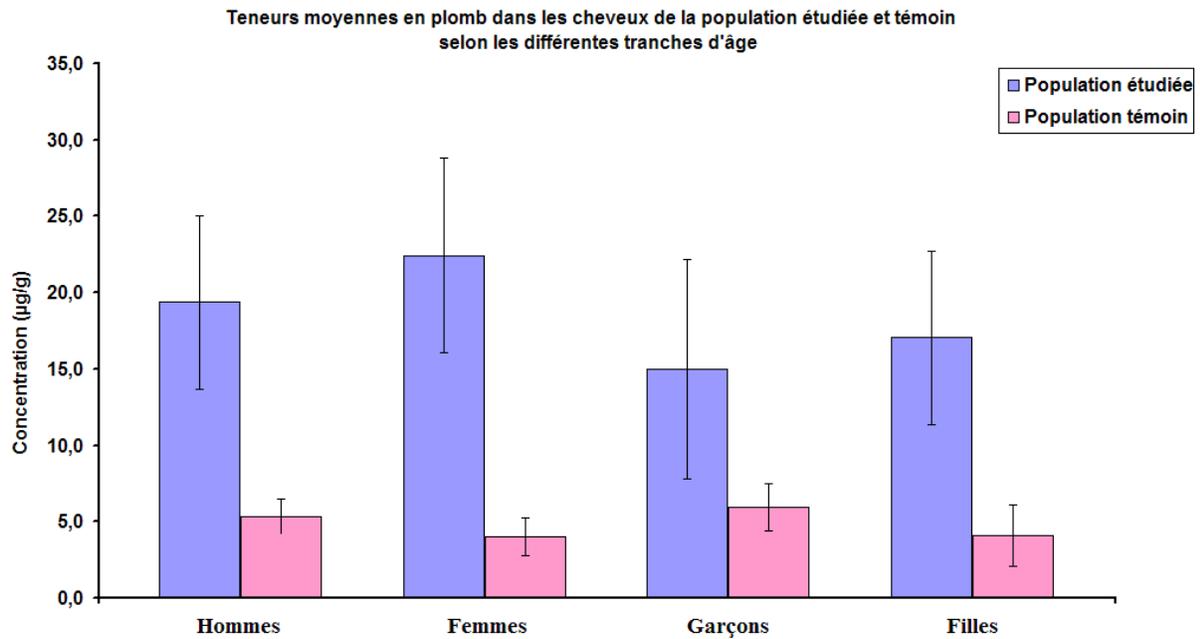


Figure 16: Comparaison des teneurs moyennes en plomb dans les cheveux des deux populations étudiées

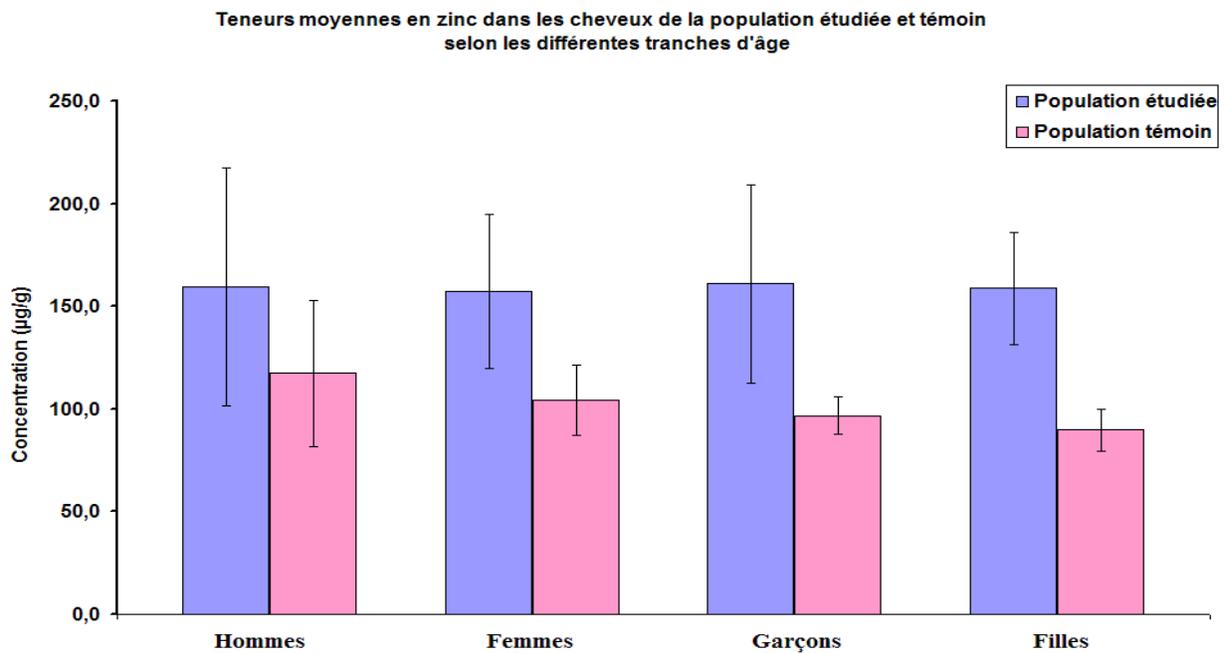


Figure 17: Comparaison des teneurs moyennes en zinc dans les cheveux des deux populations étudiées.

Pour les enfants, une cadmiémie importante a été signalée chez les filles ($1,95 \pm 1,10 \mu\text{g/l}$) par rapport aux garçons ($1,28 \pm 0,80 \mu\text{g/l}$) sans noter une différence significative entre ces deux teneurs moyennes.

Rappelons enfin les valeurs de références notées par Iyengar et Woittiez (1988) du cadmium au niveau du sang qui sont de l'ordre de $0,3-0,7 \mu\text{g/dl}$.

Le cuivre

Les valeurs normales du cuivre dans le sang total (CuS) varient de $0,8$ à $1,4 \text{ mg/l}$ (Iyengar, 1989).

Le traitement statistique des résultats obtenus montre que les teneurs moyennes trouvées chez la population étudiée sont plus importantes que celles notées chez les témoins (figure 19). De plus, les hommes et les garçons présentent respectivement des teneurs ($1,6 \pm 0,4 \text{ mg/l}$ et $1,9 \pm 0,3 \text{ mg/l}$) plus importantes que celles observées chez les femmes et les filles ($1,3 \pm 0,5 \text{ mg/l}$ et $1,8 \pm 0,3 \text{ mg/l}$) sans qu'une différence significative ne soit mise en évidence par le test statistique.

Le plomb

À l'état d'équilibre, la plombémie (le plomb sanguin (PbS)) représente 2 % de la quantité de plomb présente dans l'organisme. Environ 98 % du plomb sanguin sont intraérythrocytaires (Clark et al., 1998 ; Cezad and Haguenoer, 1992).

Contrairement à ce qui a été mis en évidence par de nombreux auteurs (une plombémie plus importante chez les hommes que chez les femmes), nos résultats ont confirmé l'inverse, avec des teneurs moyennes de $226,3 \pm 57,3 \mu\text{g/l}$ et $186,2 \pm 28,4 \mu\text{g/l}$ respectivement chez les femmes et les filles, alors que celles des hommes et des garçons sont de $194,7 \pm 75,4 \mu\text{g/l}$ et $194,0 \pm 36,5 \mu\text{g/l}$ (figure 20). Le traitement statistique de ces résultats n'a pas mis en évidence d'effet ni de sexe, ni d'âge sur l'accumulation de cet élément dans le sang chez la population étudiée. De plus, ces teneurs moyennes notées chez la population étudiée semblent être plus importantes que celles notées chez les témoins qui présentent respectivement $40,0 \pm 4,9 \mu\text{g/l}$, $37,4 \pm 2,2 \mu\text{g/l}$, $58,0 \pm 2,3 \mu\text{g/l}$ et $52,2 \pm 2,0 \mu\text{g/l}$ chez les hommes, les garçons, les femmes et les filles.

Le zinc

Nos résultats montrent que les femmes et les filles présentent des teneurs moyennes en zinc sanguin (respectivement $3,7 \pm 1,06 \text{ mg/l}$ et $3,2 \pm 0,86 \text{ mg/l}$) moins importantes que celles chez les

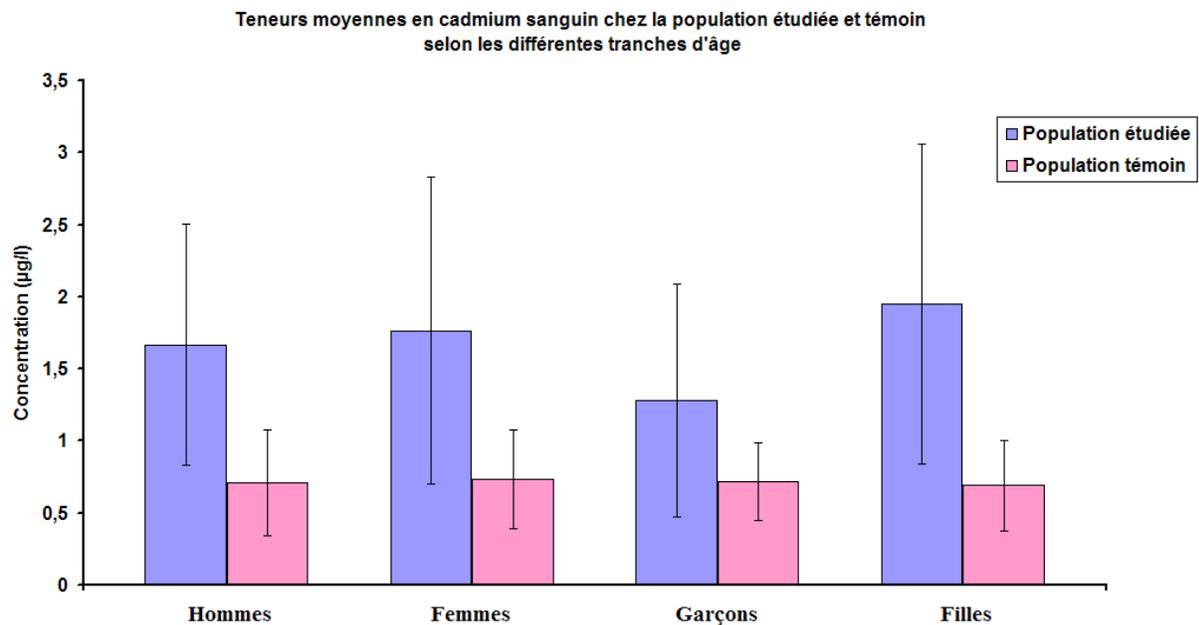


Figure 18: Comparaison des teneurs moyennes en cadmium dans le sang des deux populations étudiées.

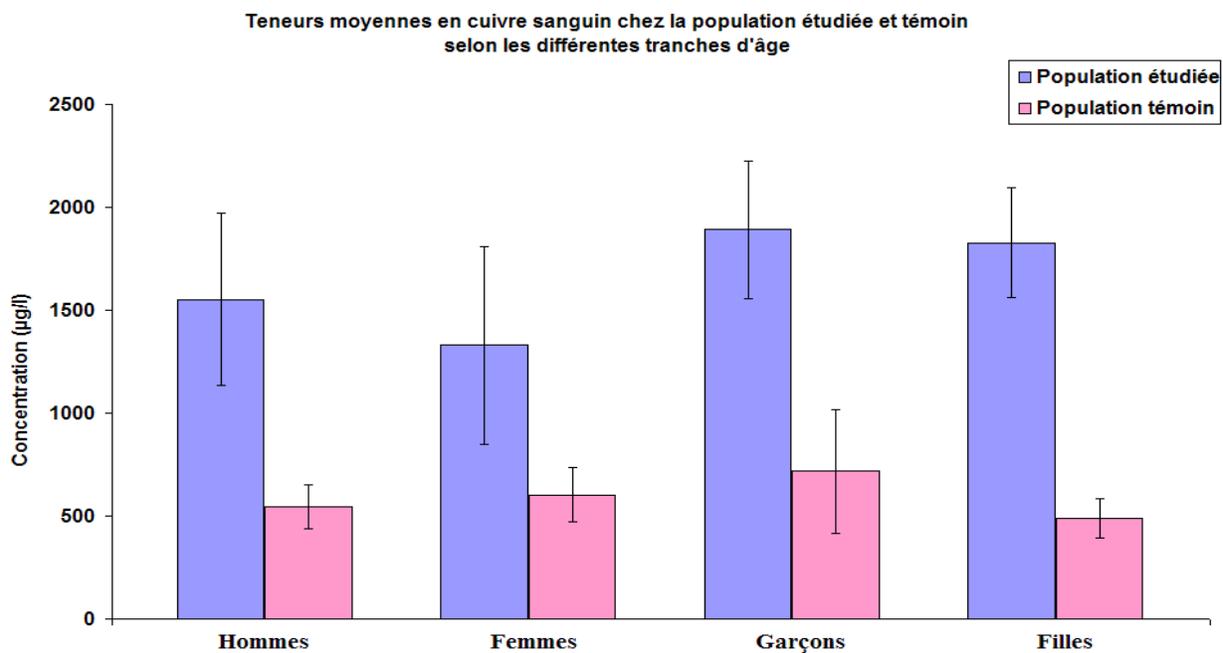


Figure 19: Comparaison des teneurs moyennes en cuivre dans le sang des deux populations étudiées.

hommes et les garçons (respectivement $4,0 \pm 0,81$ mg/l et $3,4 \pm 0,91$ mg/l) (figure 20), sans que la différence entre ces teneurs moyennes ne soit significative ($p < 0,05$).

Rappelons enfin les valeurs de références du zinc (ZnS) dans le sang total qui varient de 6 à 7 mg/l (Iyengar, 1989).

2. Discussions

L'évaluation des risques constitue aujourd'hui un outil majeur d'aide à la décision en matière de gestion des situations environnementales.

A l'échelle internationale, plusieurs recherches écotoxicologiques ont rapporté que la pratique de réutilisation des eaux usées pour l'irrigation des terres agricoles contribue à une concentration plus ou moins importante des métaux dans les sols (Wilcke et al., 1998 ; Cao et Hu, 2000 ; Ge et al., 2000). A l'échelle nationale, plusieurs travaux (Nejmeddine et Fars, 1993 ; Fars et al., 1994 ; Mazlani, 1995) ont rapporté qu'une surcharge en ETM des ressources en eaux superficielles et souterraines utilisées en agriculture est impliquée dans la contamination des sols agricoles (Rada, 1996 ; El Gharmali et al., 1998), des plantes supérieures spontanées (Tahlil, 1998) et de la faune locale : vers de terre, oiseaux, bovins et ovins (Sedki, 1995). Les résultats d'autres travaux ont montré en effet qu'il peut y avoir un réel transfert des micropolluants minéraux à travers les sols pollués vers les maillons des chaînes trophiques pour atteindre finalement l'Homme, vivant sédentairement dans ces zones, via les denrées animales et végétales (Sedki et al., 1998 ; Lekouch et al., 1999). Dans ce sens, plusieurs auteurs (Sedki, 1995 ; Lekouch, 2005 ; INSERM, 1999) ont souligné dans leurs travaux que l'imprégnation du corps humain par les ETM ne dépend pas seulement du transfert de ces micropolluants à travers le sol pollué via les denrées alimentaires à l'Homme, mais aussi du sexe de l'individu, de son âge, du statut professionnel, du tabagisme passif (Sedki, 1995 ; Lekouch, 2005), des facteurs liés à l'habitat et de sa situation par rapport à la source d'émission (la mine) (INSERM, 1999).

Les résultats du dosage des ETM dans les cheveux montrent que les teneurs moyennes en Cd sont plus importantes chez les individus de sexe masculin que chez ceux du sexe féminin.

Plusieurs auteurs ont fait la même constatation chez des populations vivant à côté de mines abandonnées. Nos résultats coïncident parfaitement avec ceux obtenus par Zumkley et al. (1984) qui ont trouvé $8,2 \mu\text{g/g}$ dans les cheveux des hommes et $6,4 \mu\text{g/g}$ chez les femmes, il en est de même pour Medeiros et Pellum (1984) $9,5 \mu\text{g/g}$ vs $7,9 \mu\text{g/g}$ aux USA, Nishiyama et Nordberg

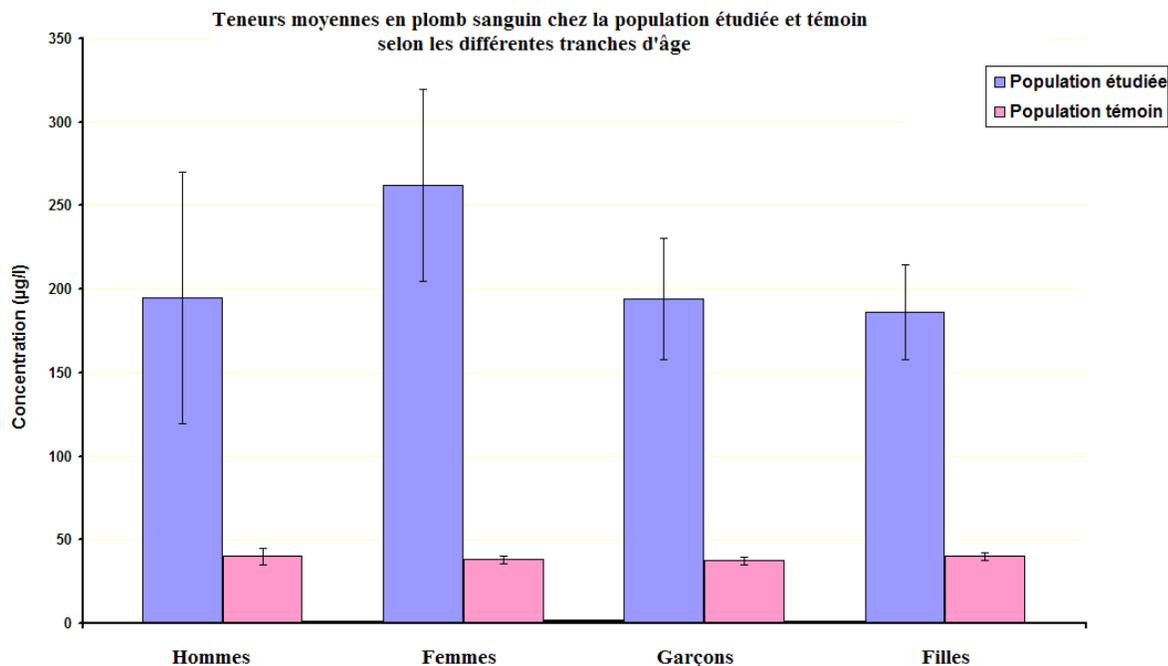


Figure 20: Comparaison des teneurs moyennes en plomb dans le sang des deux populations étudiées.

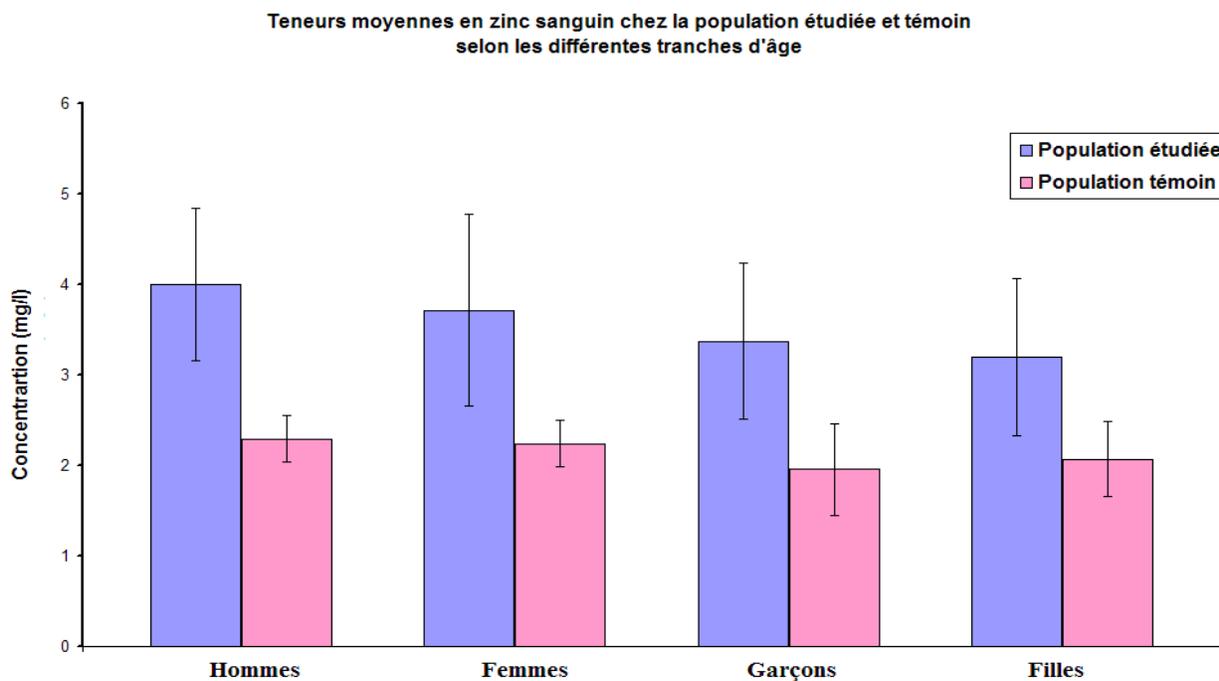


Figure 21: Comparaison des teneurs moyennes en zinc dans le sang des deux populations étudiées.

(1972) 6,9 µg/g vs 4,5 µg/g au Japon. Les teneurs obtenus dans notre étude sont moins importantes que celles notées aux USA et au Japon, mais demeurent plus élevées que celles notées par Pereira et al. (2004) au Portugal chez une population vivant à côté d'une mine abandonnée du Cu (0,89 µg/g chez les hommes et 0,62 µg/g chez les femmes), par Barlow et al., (1985) 0,22 µg/g en Grande-Bretagne chez une population générale et par Leotsinidis and Kondakis (1990) 0,19 µg/g en Grèce.

Comme pour le Cd, les résultats du dosage des ETM dans les cheveux montrent que les teneurs moyennes en Cu sont plus importantes chez les individus de sexe masculin que chez ceux du sexe féminin. Le même constat a été fait pour le Zn.

Les teneurs du Cu dans les cheveux obtenues dans notre étude sont inférieures à celles trouvées par Suzuki et al. (1989) (46 µg/g) chez une population féminine au Japon exposée et celles notées par Jamall et Allen (1990) (30,7 µg/g) au Pakistan chez une population globale.

Cependant, nos valeurs sont du même ordre de grandeur que celles montées par Waqar et al.(1999) au Pakistan ($19,6 \pm 6,6$ µg/g pour les hommes et $21,5 \pm 6,8$ µg/g chez les femmes), mais elles sont inférieures à celles publiées par Gibson (1984) (14,9 µg/g) dans une population générale, par Shoichiro (1985) ($11,7 \pm 1,5$ µg/g pour les hommes et $12,2 \pm 1,5$ µg/g pour les femmes) chez une population japonaise et par Leotsinidis et Kondakis (1990) qui ont noté également des teneurs de l'ordre de 10,6 µg/g chez les femmes et 10,5 µg/g chez les hommes.

De même, les teneurs du Zn dans les cheveux obtenues dans notre étude sont inférieures à celles notées par Waqar et al.(1999) au Pakistan ($254,4 \pm 16,6$ µg/g chez les hommes et $236,1 \pm 22,5$ µg/g chez les femmes) Leotsinidis et Kondakis (1990) (182,5 µg/g chez les hommes et 187,5 µg/g chez les femmes) en Grèce.

Ces deux résultats (pour le Cu et le Zn dans les cheveux) peuvent être justifiés par la nature des activités des hommes dans cette région (plus de 63 % sont des agriculteurs), aux incidences du contact plus fréquent avec le sol et les eaux usées, ainsi qu'aux efforts physiques exigés provoquant une augmentation du métabolisme de l'organisme et par conséquent une augmentation de la quantité d'aliments contaminés ingérés (Tahlil, 1998).

Dans le sang, les concentrations obtenues chez les hommes en cadmium sont contrairement aux cheveux moins importantes que chez les femmes. Nos teneurs moyennes sont inférieures à celles publiées par Maravelaias et al. (1989) chez une population grecque exposée au Cd et au Pb (3,7 µg/l chez les hommes et de 3,4 µg/l chez les femmes), à celles rapportées par Bergomi et al.

(1987) qui ont signalé une concentration de 4,7 µg/l chez une population générale italienne, celles obtenues par Senft et al. (1986) (CdS= 5,9µg/l) chez une population globale en Tchèque, et celles notées par Koreckova (1993) chez la même population ($2,36 \pm 0,26$ µg/l). Cependant, nos valeurs sont plus importantes que celles notées par Kowal et al. (1979) chez une population aux USA (1,1 µg/l chez les hommes et 0,7µg/l chez les femmes). Cette légère augmentation du Cd sanguin chez les femmes pourrait être expliquée par une plus longue demi-vie biologique du Cd que chez les hommes (Bremner, 1979). Cette grande capacité de conservation du Cd sanguin pourrait être due à une synthèse plus efficace des protéines métallothionéiques chez les femmes (Webb, 1979).

Contrairement au cadmium sanguin, les résultats obtenus montrent que les teneurs moyennes en Cu et en Zn dans le sang sont plus importantes chez les hommes que chez les femmes. Ces teneurs moyennes en cuivre sanguin sont plus importantes que celles rapportées par Cui et al. (2005) chez deux populations chinoises exposées (1,06 et 0,89 mg/l chez les hommes et 1,02 et 0,90 mg/l chez les femmes), celles notées par Dlhopolcek and Laurincova (1987) en Slovaquie chez une population globale (0,94 mg/l). En revanche, nos résultats coïncident parfaitement avec ceux de plusieurs auteurs (Sedki, 1995 ; Waqar et al., 1999) qui ont justifié cette différence par le fait que 90 à 95 % (selon les auteurs) des ETM du sang sont liés aux hématies. Le nombre et le volume des hématies jouent aussi un rôle important dans les fluctuations inter-individuelles. Or, il se trouve que, précisément l'âge et le sexe induisent des modifications sensibles, soit du nombre des hématies (4,5 à 5,7 T/l chez les hommes vs 4,0 à 5,2 T/l chez les femmes) soit de leur volume moyen ou hématoците (42 à 54 % chez les hommes vs 37 à 47 % chez les femmes) (Brecher, 2002). Plusieurs auteurs ont confirmé que le nombre des hématies est inférieur de 10 % chez les femmes (Sedki, 1995 ; Cui et al., 2005).

Contrairement au cadmium, la teneur moyenne en plomb est plus élevée dans les cheveux et dans le sang chez les individus de sexe féminin.

Dans les cheveux, les teneurs obtenues dans notre étude sont plus élevées que celles publiées par Waqar et al. (1999) au Pakistan pour une population globale (10,6 µg/g) et par Leotsinidis and Kondakis (1990) chez une population Grèce (4,4 µg/g). Cependant, elles sont inférieures à celles citées par d'autres auteurs chez des populations globales d'autres régions du monde : aux États-Unis 54 µg/g chez les femmes et 23 µg/g chez les hommes (Medeiros et Pllum, 1984), au Venezuela 49,9 µg/g chez une population globale exposée au Pb (Burguera et al., 1986) ; au Pakistan (31,7 µg/g) chez une population globale (Jamall et Allen, 1990).

Une explication, plus technique, peut justifier cette augmentation de la teneur en plomb dans les cheveux chez les femmes dans notre étude. En fait, les prélèvements de cheveux ont été effectués sur les derniers centimètres du bout de cheveux qui sont restés très longtemps exposés à une contamination (Nishima et Ucida, 1976 ; Carvalho et al., 1989). Les études menées par Sedki (1995) ont mis en évidence que la teneur en Pb dans les cheveux augmente régulièrement de la racine pileuse jusqu'à la pointe. De plus, comme l'âge d'un segment de cheveux est proportionnel à la distance qui le sépare du cuir chevelu, plus un segment est éloigné de la racine plus il est resté longtemps exposé aux contaminants (sueur, eau, cosmétiques, poussières atmosphériques...) Ce qui favorise son imprégnation par ces éléments traces (Sedki, 1995). De plus, Plusieurs explications sont également envisageables : en plus de la contamination directe par l'alimentation et le contact avec les eaux usées et la poussière des sols, les femmes de cette zone ont des coutumes particulières pour traiter des maladies ou pour se maquiller. Elles utilisent des produits minéraux, végétaux et animaux qui sont parfois très riches en certains éléments traces, comme le henné et surtout le khôl (cosmétique oculaire). Ce dernier, est formé d'au moins 65 % du plomb (Khassouani, 1993 ; Sedki 1995 ; Lekouch, 2005). De plus, sa préparation fait intervenir d'autres substances minérales, végétales ou animales qui rendent son usage dangereux (antimoine, bitume, arsenic, mercure, argent, gingembre, musc, poivre, camphre, noyaux d'olive broyés, opium, bile d'oiseaux, extrait de vipère...). La liste des produits entrant dans la préparation du khôl est très longue et de plus en plus complexe selon la finalité du produit. Néanmoins, ce cosmétique ainsi préparé, jouit d'une grande réputation au sein de la population grâce à ses vertus thérapeutiques supposées. En outre, l'usage de ce produit est dangereux car en plus de la voie cutanée, les femmes ont l'habitude d'imbiber 'le Miroued' (instrument de maquillage) par la salive avant l'application du Khôl, méthode qui permet au métal de passer également dans l'organisme par voie orale, ce qui pourrait expliquer en partie la plombémie des femmes significativement plus élevée que celle des hommes. Ce risque particulier est important puisque les femmes utilisent ce cosmétique au moins trois fois par semaine et dès leur jeune âge. Signalons aussi que le Khôl est utilisé comme cicatrisant de l'ombilic chez le nouveau-né.

Pour l'influence de l'âge sur l'exposition aux éléments traces, de faibles variations, en fonction du minéral, ont été constatées. Elles coïncident généralement avec les observations de plusieurs auteurs (Suzuki et al., 1989 ; Leotsinidis et Kondakis, 1990 ; Koreckova, 1993 ; Waqar et al., 1999 ; Pereira et al., 2004). Il faut souligner que le taux du plomb et du cadmium dans les

cheveux des enfants surtout ceux âgés de moins de sept ans (enfants encore non scolarisés) paraissent aussi élevés que dans les autres classes d'âges. Ceci pourrait s'expliquer par l'hygiène déficiente, et par le comportement des enfants particulièrement pendant leurs activités à l'intérieur des habitats, comme la consommation des fragments de revêtements muraux, tombés au sol ou arrachés des murs. Néanmoins, pour cette dernière hypothèse, l'enquête a révélé que la plupart des maisons dans ces deux villages sont construites en terre et blanchies à l'intérieur à la chaux, ce qui pourrait exclure ce risque. Le comportement à l'extérieur de l'habitat a également un rôle important dans cette contamination. Les enfants encore non scolarisés passent une longue période de la journée à jouer aux alentours des deux villages, ce qui les met en contact direct avec les eaux usées et les poussières des sols chargés en ETM. De plus, ils ont un comportement main-bouche ' syndrome du Pica ' qui éventuellement aggrave cette pollution (Lekouch, 2005).

Conclusion partielle

Vu les conditions socio-économiques très défavorables de la population étudiée, le régime alimentaire n'est pas très varié, il se base surtout sur de denrées alimentaires végétales et animales locales.

L'étude épidémiologique a montré que plus de 63 % de la population active de cette zone travaille en agriculture. Cette activité met directement en contact la population avec les eaux usées et le sol, dont certains ETM peuvent passer dans l'organisme humain par voie cutanée ou/et par inhalation (Hallenbeck et al., 1993). De plus, l'activité professionnelle des parents pourrait conduire à accroître l'apport des ETM au domicile par l'intermédiaire des cheveux, de la peau, des chaussures ou des vêtements,... ce qui participe à la contamination des femmes et des enfants (Schumacher et al., 1991 ; Wilhelm et al., 1994).

L'imprégnation de la population étudiée par les ETM et notamment les enfants (moins de 7 ans) est la plus préoccupante. En plus de la contamination directe par les aliments, ces enfants ne sont pas à l'abri d'une contamination supplémentaire mais indirecte soit par la fumée du tabac (surtout le Cd et la Pb), par leurs activités ludiques à l'intérieur et surtout à l'extérieur des habitats associées à une hygiène déficiente.

L'étude a montré également que les coutumes et les habitudes (utilisation du Khôl par exemple) jouent un rôle très important dans l'augmentation de la concentration métallique chez cette population surtout chez les femmes.

Références

- Barkouch Y., Sedki A., Amirad J.C. et Pineau A., 2006. Utilisation des cheveux comme un indicateur de la bioaccumulation des éléments traces chez les enfants: Nouvelle approche d'une procédure de lavage. *Anales de Toxicologie Analytique*, Vol. XVIII, n° 4, 2006.
- Barlow P.J., Sidani S.A. and Lyons M., 1985. Trace elements in hair in UK: Results and interpretation in the preconception situation. *Sci. Total. Environ.* 42: 121-131.
- Becker K., S. Kaus, C. Krause, P. Lepom, C. Schulz, M. Seiwert, B. Seifert, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 205 (4) (2002) 297– 308.
- Bergomi M., Borella P., Fantuzzi E. and Tartoni P.L., 1987. cadmium levels in tooth, hair and blood of children. *Int. Conf. Heavy Metals in the Environ.* Athens. p 420.
- Bittnerova D., Biological exposure tests as an early indicator of increased exposure to lead. *Pracov. Lek.* 34 (1982), pp. 19–24 (in Czech).
- Blanco-Penedo I., Cruz J.M., López-Alonso M., Miranda M., Castillo C., Hernández J., Benedito J.L., 2006. Influence of copper status on the accumulation of toxic and essential metals in cattle. *Environment International* 32:901–906.
- Boiteau H.L., Metayer C., Ferre R. and Pineau A., 1983a. Dosage automatique du plomb, du cadmium, du manganèse et du chrome dans le sang par spectrométrie d'absorption atomique Zeeman. *Analysis.* 11 (5): 234-242.
- Boiteau H.L., Stoklov M., Remond D., Buffet H., Metayer C., Corneteau H. and Faure J., 1983b. Taux de plomb, de cadmium et de mercure dans les cheveux des habitants des régions de Nantes et de Grenoble. *Toxicol. Europ. Res.* 6: 281-291.
- Brecher Mark E. 2002. AABB Technical Manual. Lavoisier 2000-2007, 824p.
- Bremner, I., 1979. Mammalian absorption transport and excretion of cadmium. In: Webb M, editor. *The chemistry, biochemistry and biology of cadmium.* Topics in environmental health. Amsterdam: Elsevier, 1979:175-193.
- Burguera J.L., Burguera M. and Alarcon O.M., 1986. Levels of some elements in human blood serum of residents of Merida, Venezuela. *Trace Elem. Med.* 3: 117-120.
- Cao Z.H., and Hu Z.Y., 2000. Copper contamination in paddy soil irrigated with wastewater. *Chemosphere*, 41 (1-2), 3-6.
- Carvalho F.M., Silvany-Neto A.M., Melo A.C.M., Chaves M.E.C., Bretao A.M. and Tavares T.M., 1989. Cadmium in hair of children living near a lead smelter in Brazil. *Sci. Total. Environ.* 84: 119-128.
- Cezad C. and Haguenoer J.M., 1992. *Toxicologie du plomb chez l'Homme, technique et documentation* ed, Paris, 350pp.
- Cheng P.C., S. Saito, S. Kojima, *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 57 (1996) 952.
- Clark M., Royal J. and Seeler R., 1998. Interaction of iron deficiency and lead and the hematologic findings in children with severe lead poisoning, *Pediatrics.* 81: 247-254.

- Cui Y., Zhu Y.G., Zhai R., Huang Y., Qiu Y. and Liang J., 2005. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China. *Environment International*. 31 : 784-790.
- Dell’Omo M., G. Muzi, R. Piccinini, A. Gambelunghe, P. Morucci, T. Fiordi, et al, *Sci. Total Environ*. 226 (1999) 57– 64.
- Dlhopolcek P. and Z. Laurincova, Values of several trace elements in healthy population. *Biochem. Clin: Bohemoslov*. 19 (1990), pp. 43–48 (in Slovak).
- El Garmali A., Nejmeddine A, ElMeray M. et Rada A., 1998. Contamination of soil from springing zone of Marrakech city (Morocco) by heavy metals (Cr, As, Hg,...). In: *Proc. Environnement, Catalyse et Génie des procédés* , IIème Colloque International, ECGP’2 EST-Fès, 18-19 Mai.
- Ellis K.J., Yasumura S. and Cohn S.H., 1981. hair cadmium content: is it a biological indicator of the body burden of cadmium for occupationally exposed worker ?. *Amer. J. Ind .Med*. 2: 323-330.
- Fars S., Sedki A. et Nejmeddine A., 1994. Efficacité du lagunage anaérobie sous climat aride dans l’élimination des métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cd et Cr). *Rev. Fac. Sci. Marrakech*, 8, 71-82.
- Ge Y. Murray P. et Hendershot W.H., 2000. Trace metal speciation and Bioavailability in urban soils. *Environ. Poll.*, 107 (1), 137-144.
- Gibson R.S., 1984. The interpretation of human hair trace element concentrations. *Sci. Tot. Environ*. 39: 93-101.
- Goullé J.P. *et al.*, 2005. Metal and metalloid multi-elementary ICP-MS validation in whole, blood, plasma, urine and hair, reference values, *Forensic Sci. Int.*, 153, 39, 2005.
- Hallenbeck W.H., Breen S.P. and Brenniman G.R., 1993. Cancer risk assessment for the inhalation of metals from municipal solid waste incinerators impacting Chicago. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 51: 165-170.
- INSERM., 1999. Plomb dans l’environnement. Quels risques pour la santé? Expertise collective INSERM. 1999. Les éditions INSERM, Paris, France. 430p et annexes.
- Iyengar G.V., 1998. *Elemental analysis of biological systems*, 155-198, CRC Press, Boca Raton.
- Iyengar S. and Woittiez P. 1988. Trace elements in human chemical specimens: evaluation of literature data to identify reference values. *Cli. Chem*. 34: 474-481.
- Jamall I.S. and Allen P.V., 1990. Use of hair as indicator of environmental lead pollution in women of child-bearing age in Karachi, Pakistan and Bangladesh. *Bull. Environ. Cont. Toxicol*. 44: 350-356.
- Khasouani F.Z., 1993. Utilisation du Khôl : Risque d’intoxication. Thèse de 3ème Cycle, Univ, Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 158p.
- Koreckova J. and I. Skopkova, Cadmium determination in human blood from populations in differently exposed regions of Bohemia using ETA-AAS. In: *Abstracts XXVIIIth Colloq. Spectroscop. Inter.* (June 29–July 4, 1993) WP1.58 .
- Koreckova-Sysalova J. and I. Skopkova, Determination of lead in human blood from populations of differently exposed regions of Bohemia using GF-AAS. In: *Programme and Book of*

Abstracts, Eastern European Furnace Symposium Warsaw, , University of Warsaw (September 4–7, 1994), p. 0/6.

Kowal N.E., D.E. Johnson, F.D. Kramer and H.R. Pahren, Normal levels of cadmium in diet, urine, blood and tissues of inhabitants of the United States. *J. Toxicol. Environ. Health* 5 (1979), pp. 995–1014.

Kriz J. and M. Kodl. Health Impact of Exposure to Atmospheric Lead, Report P-12-335-807/06-04 (March 1990) (in Czech).

Lekouch N, Sedki A, Bouhouch S, Nejmeddine A, Pineau A, Pihan JC. Trace elements in children's hair, as related exposure in wastewater spreading field of Marrakesh (Morocco). *Sci Total Environ.* 1999 Dec 15; 243-244:323-8.

Lekouch N., 2005. Evaluation de l'exposition de la population humaine aux éléments traces métalliques dans la région de Marrakech : Etude du risque saturnin. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 136p.

Leotsinidis M. and Kondakis X., 1990. Trace metals in scalp hair of Greek agricultural workers. *Sci. Total. Environ.* 95: 149- 156.

Lopez Alonso M., Benedito, J.L., Miranda, M., Castillo, C., Hernandez, J., Shore, R.F., 2000. Arsenic, cadmium, lead, copper and zinc in cattle from Galicia, NW Spain. *The Science of the Total Environment.* 246, 237-248.

Maravelaias C., Hatzkis A., Katsouyanni K., Trichopoulos A. and Koutselinis A., 1989. Exposure to lead and cadmium of children living near a lead smelter at Iavrion, Greece. *Sci. Tot. Environ.* 84: 61-70.

Mazlani S., 1995. Etude écotoxicologique de la contamination des eaux, des sédiments et des organismes aquatiques de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc). Thèse Doct. d'état, Univ, Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 267p.

Medeiros L.C., Field R.A and Medeiros D.M., 1988. effect of high altitude on copper and zinc content beef. *J. Food. Sci.*, 53 (4): 1222-1232.

Medeiros D.M. and Pllum L.K., 1994. Elevation of cadmium, lead and zinc in the hair of adult black female hypertensive. *Bull. Environ. Toxicol.* 32: 525-532.

Miranda M., Lopez-Alonso M., Castillo C., Hernandez J., Benedito J.L. 2004. Effects of moderate pollution on toxic and trace metal levels in calves from a polluted area of northern Spain. *Environment International* 31: 543– 548.

Nejmeddine A. et Fars S., 1993. Étude comparative de deux systèmes de traitement des eaux usées dans l'élimination des métaux lourds. In : *Proc. Limnologie-océanographie*, Second Congres Internationa, Evian, 25-28 Mai.

Niculescu T., Dumetru R., Horer O. et Botha V., 1984. La protoporphyrine érythrocytaire libre dans l'exposition et l'intoxication professionnelles par le plomb. *Arch. Mal. Prof.* 2: 87-90.

Nishima M. and Ucida M., 1976. The distribution of lead in hair. *Bull. Inst. Publ. Health.* 25(1): 19-23.

Nishiyama K. and Nordberg G., 1972. Absorption and elusion of Cadmium in hair. *Arch. Environ. Health.* 25: 92-96.

- Omarova A. and Phillips C.J.C., 2007. A meta-analysis of literature data relating to the relationships between cadmium intake and toxicity indicators in humans. *Environmental Research* 103 (2007) 432–440.
- Pereira R., Ribeiro R., and Gonçalves F., 2004. Scalp hair analysis as a tool in assessing human exposure to heavy metals (S. Domingos mine, Portugal). *Sci. Tot. Environ.* 327 : 81-92.
- Pineau A. Contribution à l'étude de l'élimination des éléments traces par les produits de la sécrétion pileuse. Thèse d'Etat, Nantes 1987 :125.
- Pineau Alain. Contribution à l'étude de l'élimination des éléments traces par les produits de la sécrétion pileuse. Thèse d'Etat, 1987 :125p.
- Rada A., 1996. Etude de la contamination métallique des sols de la zone d'épandage de la ville de Marrakech (Maroc) : Contribution du fond géochimique et des apports anthropiques dans le transfert du cadmium dans le système sol-plante. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 153p.
- Roels, H., Lauwerys, R., 1987. Evaluation of dose-effect and dose-response relationships for lead exposure in different Belgian population groups (fetus, child, adult, men and women). *Trace Elements in Medicine* 4(2), 80-87.
- Schuhmacher M., Domingo J. L., Llobet J. M. and Corbella J., 2003. Lead in children's hair, as related to exposure in Tarragona Province, Spain. *Sci. Tot. Environ.* 104: 167-173.
- Sedki A., 1995. Etude écotoxicologique et épidémiologique de la contamination métallique de deux chaînes trophiques terrestres dans la palmeraie périurbaine de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech. Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 139p.
- Sedki, A., Lekouch, N., Gamon, S., Pineau, A., 2003. Toxic and essential trace metals in muscle, liver and kidney of bovines from a polluted area of Morocco. *The Science of the Total Environment* 317 : 201–205.
- Senft V., F. Huzl and J. Sykora, Results and evaluation of selected biological exposure tests for professional exposure to cadmium. *Pracov. Lek.* 38 (1986), pp. 99–102 (in Czech).
- Senft V., F. Losan and M. Tucek, Cytogenetic analysis of chromosomal aberrations of peripheral lymphocytes in workers occupationally exposed to nickel. *Mutat. Res.* 279 (1992), pp. 171–179.
- Suzuki T., Watanade S. and Matsuo N., 1989. Comparison of hair with nail as index media for biological monitoring of mercury. *Jpn. J. Ind. Health.* 31: 235-238.
- Tahlil N., 1998. Contamination métallique des plantes par l'épandage des déchets urbains et miniers. Utilisation des peroxidases comme marqueurs de stress chez deux variétés de courgette (*Cucurbita pepo* L.). Thèse Doct. d'état, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Semlalia, Marrakech, 143p.
- Vlcek J., V. Stemberk and P. Koupil, Renal excretion of zinc, magnesium and copper during a submaximal physical load. *Cas. Lek. Ces.* 127 (1988), pp. 502–505 (in Czech).
- Vyskocil A., V. Kleinbauer, J. Salandova, A. Popler, Z. Fiala, M. Tusl and E. Ettlerova, Glomerular and tubular proteinuria in workers exposed to lead. *Pracov. Lek.* 42 (1990), pp. 392–399 (in Czech) .

Wagner V., J. Munzarova, Z. Madlo, D. Wokounova, O. Mohyla and M. Wagnerova, The occurrence of respiratory diseases in children from the area exposed to higher lead levels and from a control area. *Ces. Hyg.* 35 (1990), pp. 402–407 (in Czech).

Waqar A., Jaffar M., Khurshid A. and Ehsan U., 1999. Age- and sex-based comparative distribution of selected metals in the scalp hair of an urban population from two cities in Pakistan. *Environ. Poll.* 87: 61-64.

Webb, M., 1979. The metallothioneins. In: Webb M, editor. *The chemistry, biochemistry and biology of cadmium. Topics in environmental health.* Amsterdam: Elsevier, 195-266.

Wilcke W., Muller S., kanchanakool N. and Zech W., 1998. Urban soil contamination in Bangkok: heavy metal and aluminium partitioning in topsoils. *Geoderma.* 86 (3-4), 211-228.

Wilhelm M., Lombeck I. and Ohnesorge F.K., 1989. Uptake of aluminum, cadmium, copper, lead, and zinc by human scalp hair and elution of the adsorbed metals. *J. Anal. Toxicol.* 13 : 17-21.

Yukawa M., M. Suzuki-Yasumoto, S. Tanaka, *Sci. Total Environ.* 38 (1984) 41.

Zumkley H., Bertran H, Lison A., Zidek W. and Thiem P. 1984. Influence of smoking habits on cadmium concentrations in hypertensive. *Trace. Elem. Med* 2: 92-92.

Conclusion générale

La région de Marrakech, en particulier la ceinture située sur la rive droite de l'Oued Tensift, est soumise à une pollution métallique qui provient de deux sources de contamination principales. D'une part, les eaux rejetées par le quartier industriel de la ville de Marrakech dans l'Oued Tensift et d'autre part, la présence des résidus de traitement de la mine Drâa Lasfar déposés à ciel ouvert dans la région Mrabtine à 13 km au nord-ouest de Marrakech.

Le site qui a fait l'objet de cette étude est une mine d'extraction de métaux de base (Pb et Zn). Il possède une usine de traitement de produits extraits sur place. La grande partie de rejets liquides est acheminée vers l'Oued Tensift qui sert d'exutoire permettant de les évacuer. L'eau de cet Oued sert également de sources d'eau d'irrigation. Ajoutons à cela, une immense quantité de résidus de traitement solides, dont la digue de stockage se présente sous forme d'une terrasse de terre sans étanchéité horizontale ni verticale prédisposée à l'altération et au transport par les eaux météoriques et le vent. La vitesse d'érosion et la quantité de matériel déplacée dépendent des caractéristiques du résidu (taille des particules, humidité propre,...), du lieu de stockage (forme, positions dans le bassin versant,...), et de l'intensité des facteurs climatiques auxquels les résidus sont soumis (pluies, vents, régime de températures...).

Ce site minier continue à maintenir ses rejets liquides dans l'Oued Tensift et à garder ses rejets solides abandonnés à ciel ouvert sans aucun entretien ni contrôle de leur nuisance, en ignorant les conséquences néfastes que cela pourrait engendrer pour l'environnement et pour la santé humaine. Aussi, notre étude, qui avait pour objectif d'étudier l'incidence du centre minier Drâa Lasfar sur l'environnement, a porté d'une part, sur l'évaluation de la disponibilité des ETM miniers puis en fonction des résultats, du niveau de contamination par ces ETM (Al, Cd, Cu, Pb, Se et Zn) des différents maillons d'une chaîne alimentaire de la région Mrabtine, et d'autre part sur un essai de modélisation des transferts des ETM entre les différents niveaux trophiques de cette chaîne alimentaire.

L'analyse des rejets liquides et les résidus de traitement solides de la mine Drâa Lasfar a révélé des teneurs élevées en ETM. Ces teneurs, résultat des processus de concentration dans les filières de traitement et d'enrichissement des minerais exploités, déterminent la capacité polluante de ces rejets.

Afin de remédier à la pénurie en matière d'eau d'irrigation, et en raison de la sécheresse accentuée ces dernières années au Maroc, la population humaine de la région Mrabtine a trouvé la solution dans l'utilisation du potentiel hydrique important et du pouvoir fertilisant des eaux de l'Oued Tensift recevant les rejets liquides de la mine Drâa Lasfar.

Cette utilisation continue d'une eau non contrôlée et non réglementée en agriculture constitue une menace réelle pour la santé humaine non seulement par la contamination des sols du périmètre agricole mais aussi par sa diffusion dans des différents maillons de la chaîne alimentaire. L'étude de ces transferts en laboratoire dans des colonnes de sol reconstitué a permis de conclure à la complexité du système et des facteurs intrinsèques (pH, matière organique, potentiel redox...) régissant la vitesse de la distance de migration de ces micropolluants. Ainsi, cette étude a permis de mettre en lumière le rôle d'autres facteurs (extrinsèques) dans le déroulement de ces transferts permettant ainsi de les exprimer de la façon suivante :

$$C_S = C_E (1 - e^{-Kt})$$

Où C_E est la teneur en ETM dans l'eau d'irrigation;

C_S est la teneur en ETM dans le sol ;

K est une expression mathématique impliquant les paramètres (extrinsèques) [Publication 1].

Cette contamination (C_S) peut entraîner la dégradation de la qualité des sols, des produits agricoles, la réduction du rendement des cultures, et peut aller jusqu'à poser des risques pour la santé humaine et animale par la consommation des plantes accumulatrices de ces micropolluants.

Notre étude sur la contamination de certaines plantes (blé : aliment humain ; chiendent : aliment de bétail et Tamarix Galica en publication 2) de la région Mrabtine a pu élucider la question sur les facteurs intervenant dans ce transfert entre les sols potentiellement contaminés et les plantes, sur la façon dont ces éléments (Cd, Cu, Pb et Zn) pénètrent dans le végétal et sur les emplacements de leur probable accumulation.

Ce transfert sol-plante des ETM est très complexe en raison de la multiplicité des facteurs qui le conditionnent (espèce végétale, teneur du sol en ETM, élément en question et de sa biodisponibilité, propriétés physico-chimiques du sol, bactéries de la rhizosphère et vers de terre...), c'est un des mécanismes les plus préoccupants dans la mesure où les végétaux jouent le rôle d'assimilation puis de vecteur de ces éléments des sols vers les animaux et l'Homme.

L'étude de ce mécanisme a permis d'établir de l'équation suivante reliant la teneur phytodisponible en ETM des sols (C_s) à celle accumulée par la plante :

$$C_p = C_s e^{(K_1 - K_2 \cdot TF) t}$$

Où C_p est la teneur en ETM dans la racine du végétal ;

C_s est la teneur phytodisponible en ETM du sol ;

TF est le facteur de transfert.

Cette dernière équation montre clairement que la teneur en ETM accumulée par le végétal dépend de sa durée de croissance (Harvesting) au cours de laquelle il est en contact avec les ETM des sols pollués [Publication 2].

Ce facteur temps devient alors un paramètre limitant 'supplémentaire' pour l'estimation du risque que peut présenter la consommation (humaine ou animale) des plantes cultivées sur des sols irrigués par des eaux contaminées.

Une autre approche pour l'estimation du risque pour la santé correspond à l'étude de la bioaccumulation de ces ETM par les animaux. Notre étude sur les ovins de la zone minière prospectée a mis en évidence une bioaccumulation des ETM (Cd, Cu, Pb et Zn) ainsi qu'une inégalité de leur distribution au niveau des organes (organotropisme). Cette distribution inégale des ETM entre les tissus dépend de plusieurs facteurs : l'élément en question, le sexe de l'animal, son âge et le tissu ciblé.

L'étude du mécanisme de ce transfert bioaccumulatif des ETM chez les ovins a permis de conclure à l'établissement de la relation suivante reliant la teneur en ETM accumulée par l'animal (C_A) et celle contenue dans l'aliment de bétail ingéré par l'animal (C_p) :

$$C_A = C_p (1 - e^{-K_e \cdot t})$$

La capacité polluante des eaux et les résidus de traitement rejetés par la mine, la contamination des eaux de l'Oued Tensift et des sols agricoles, l'accumulation des ETM par les plantes et les ovins de la région ainsi que la compréhension des mécanismes impliqués dans ces transferts dans cette chaîne alimentaire ont justifié l'extension de cette étude vers la population humaine de cette zone. Raison pour laquelle, nous avons élaboré une étude écotoxicologique sur l'exposition de la population humaine afin d'estimer l'impact de la contamination des écosystèmes

environnementaux sur cette population.

Confrontée à de nombreux problèmes (accessibilité réduite et limitée aux prélèvements, multiplicité des paramètres d'étude, ignorance de la population...), notre étude a pu mettre en évidence des teneurs élevées en ETM (surtout Pb) dans le sang de cette population par rapport à une population témoin (PbS exposé = PbS non exposé x 5). Cette imprégnation ne dépend pas seulement du transfert de ces micropolluants à travers le sol pollué via les denrées alimentaires à l'Homme, mais aussi d'autres facteurs (sexe, âge, statut professionnel, facteurs liés à l'habitat et de sa situation par rapport à la mine). D'autres études ont montré également l'effet d'autres facteurs (liés aux habitudes et aux coutumes) sur l'expression de l'imprégnation.

Il semble que l'exploitation des ressources minière de la région Mrabtine a généré un certain nombre d'impacts environnementaux et a porté atteinte aux différents éléments de l'environnement. Cependant, si l'expression principale de l'impact sanitaire est représentée par la différence d'imprégnation minérale du sang des populations exposées par rapport aux populations témoins ; en toute objectivité, il faudrait comparer notre population avec d'autres populations ayant des habitudes de vie identiques, vivant à proximité de l'Oued, non soumises aux effets potentiels des rejets miniers.

Dans le code minier marocain, il n'y a pas de dispositions obligeant tout titulaire d'actes miniers de prendre des mesures nécessaires pour parer aux conséquences pouvant découler de son activité. Ainsi, la protection de l'environnement n'est pas une préoccupation prioritaire au cours de l'activité de la mine.

A partir de nos observations nous pouvons faire un certain nombre de propositions :

* Avant toute exploitation minière

- réaliser une étude environnementale (eau, sol, flore, faune, population).
- évaluer la disponibilité des ETM des minerais exploités.

* En cours d'exploitation

- poursuivre l'étude environnementale en insistant sur l'évolution annuelle de l'imprégnation des eaux et du sol en y associant l'exploitation des résultats en fonction de la rose des vents et d'hygrométrie.

- suivre l'imprégnation des population en mesurant des marqueurs pertinents (sang et phanères) et en insistant sur les populations sensibles (enfants et femmes enceintes) en prenant toujours soin de disposer d'une population de référence aussi représentative que possible.

Tenant compte de la menace que présentent les rejets de cette mine et des difficultés de leur gestion, il serait préférable de faire le traitement à la source. Les unités industrielles et les établissements polluants traiteront leurs rejets avant de les évacuer dans les cours d'eau ou les mettre à l'air libre.

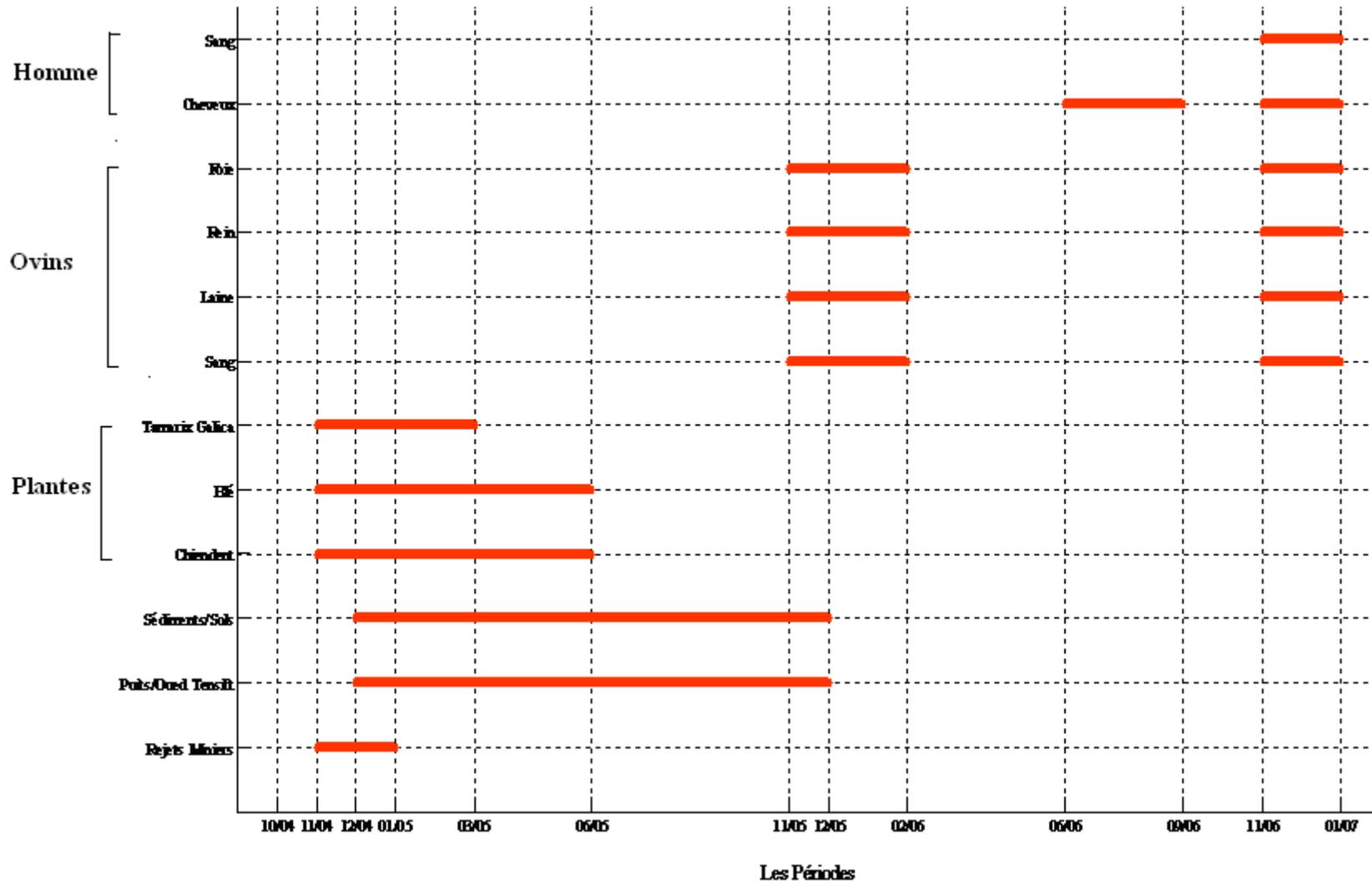
Dans ce cadre, le laboratoire (Laboratoire d'Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement (LHEA) à la faculté des Sciences Semlalia de Marrakech) compte faire un diagnostic plus approfondi du drainage acide minier (DAM) des résidus de la mine et évaluer leur migration vers les eaux superficielles et souterraines qui constituent un point de départ de la diffusion des ETM vers les autres écosystèmes.

Annexes

Annexe 1 : Plan chronologique des prélèvements effectués	222
Annexe 2 : Evolution de la concentration des différents ETM dans les racines (R) et les feuilles (F) du chiendent et du blé des deux villages (V1 et V2) en fonction de leur croissance.	223
Annexe 3 : Questionnaire pour la population.....	227
Annexe 4 : Traitement statistique	228
Annexe 5 : Différents paramètres et caractéristiques retenus pour le dosage des ETM	230
Annexe 6 : Study of the potential pollution due to a lead mine (communication internationale).....	230

Annexe 1

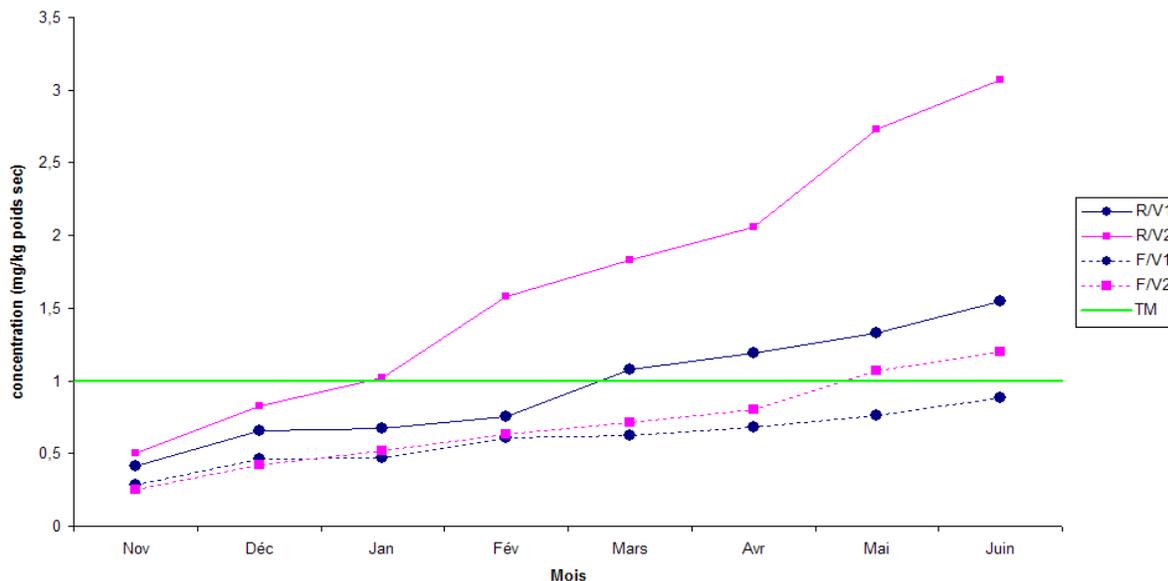
Plan chronologique des prélèvements effectués



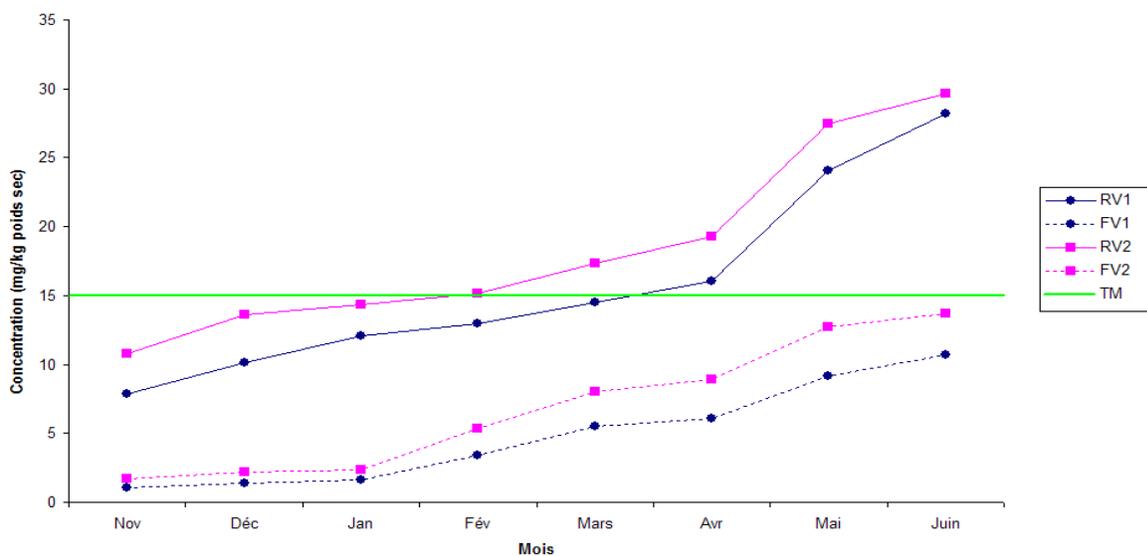
Annexe 2

Evolution de la concentration des différents ETM dans les racines (R) et les feuilles (F) du chiendent et du blé des deux villages (V1 et V2) en fonction de leur croissance.

Evolution de la concentration du Cd dans les racines (R) et les feuilles (F) du chiendent des deux villages (V1 et V2) en fonction de sa croissance.

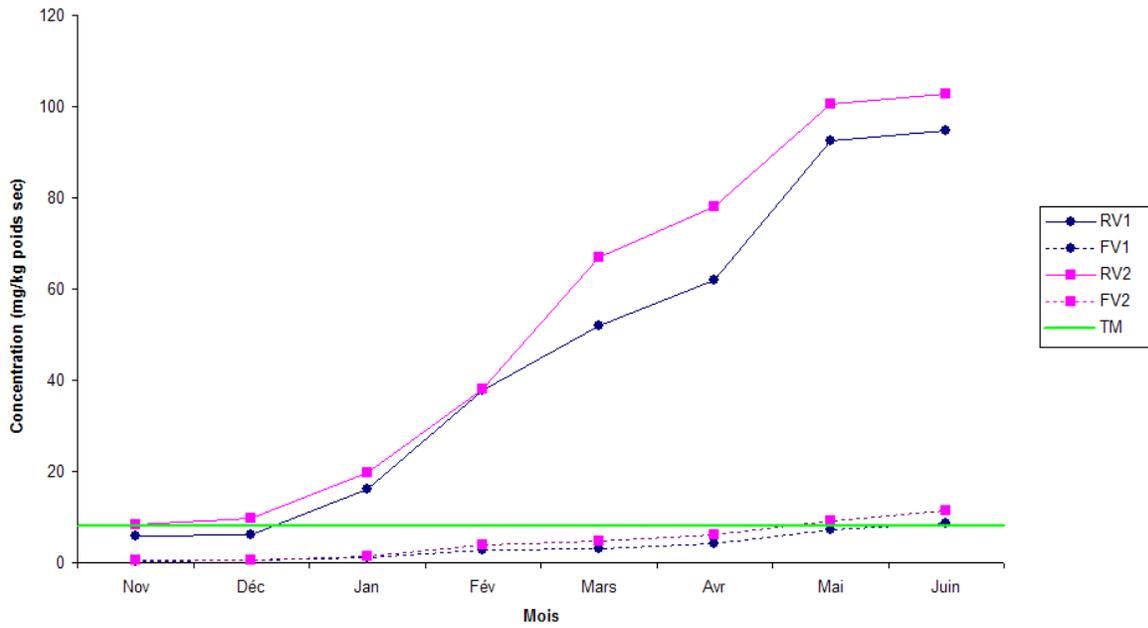


Evolution de la concentration du Cu dans les racines (R) et les feuilles (F) du chiendent des deux villages (V1 et V2) en fonction de sa croissance.

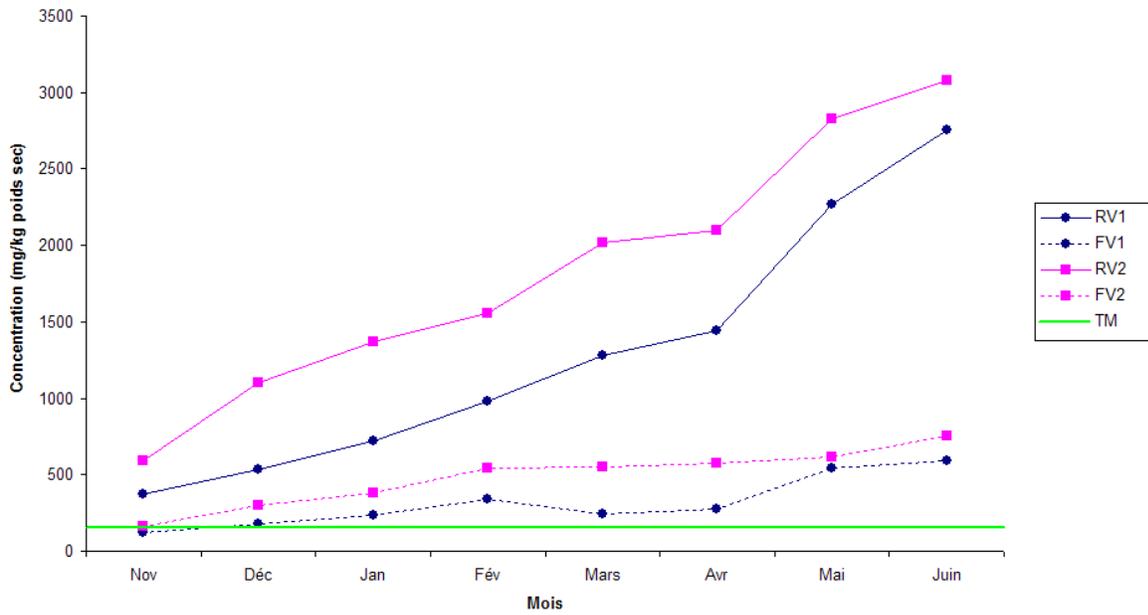


TM : Teneurs métalliques moyennes maximales recommandées par l'OMS (1993) au niveau des feuilles ou graines des plantes destinées à une consommation humaine ou animale: Cd = 1 µg/g, Cu = 15 µg/g, Pb = 8 µg/g et Zn = 150 µg/g.

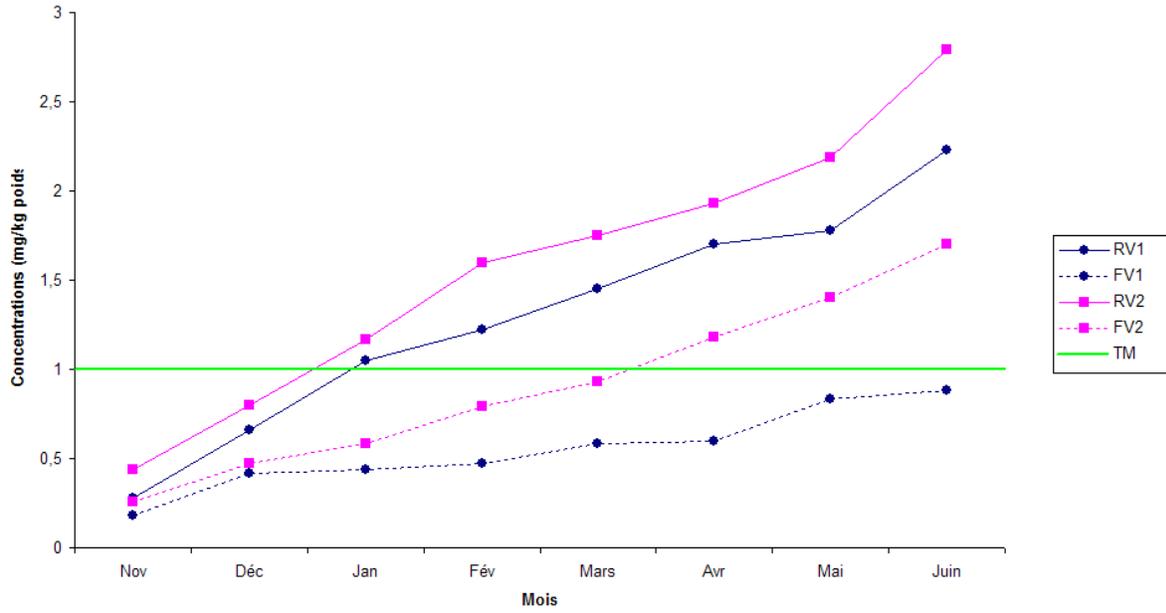
Evolution de la concentration du Pb dans les racines (R) et les feuilles (F) du chiendent des deux villages (V1 et V2) en fonction de sa croissance.



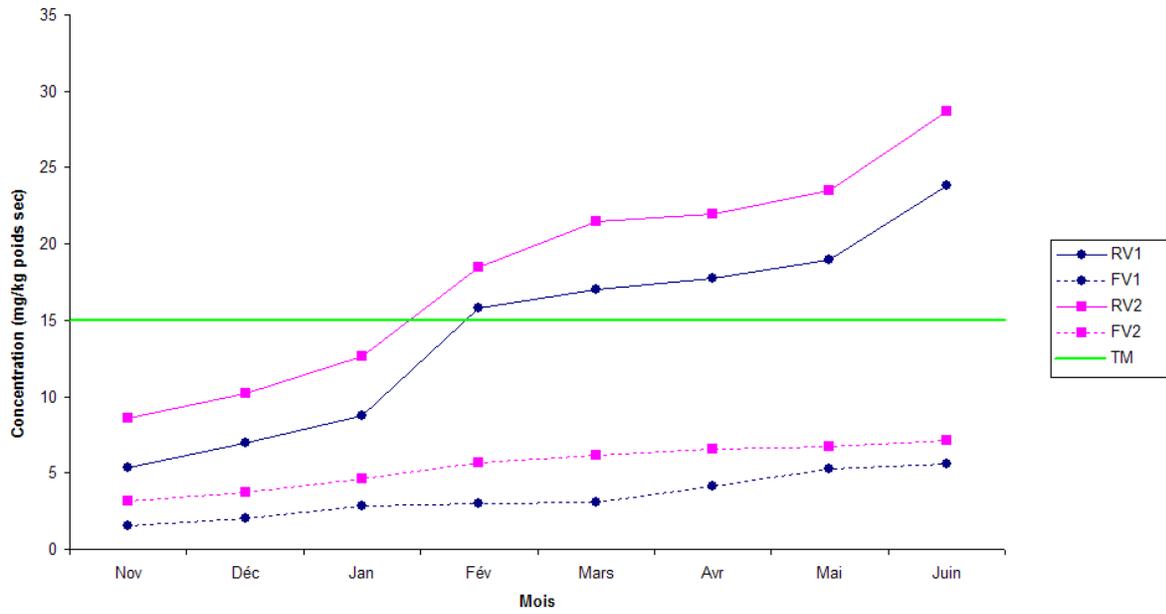
Evolution de la concentration du Zn dans les racines (R) et les feuilles (F) du chiendent des deux villages (V1 et V2) en fonction de sa croissance.



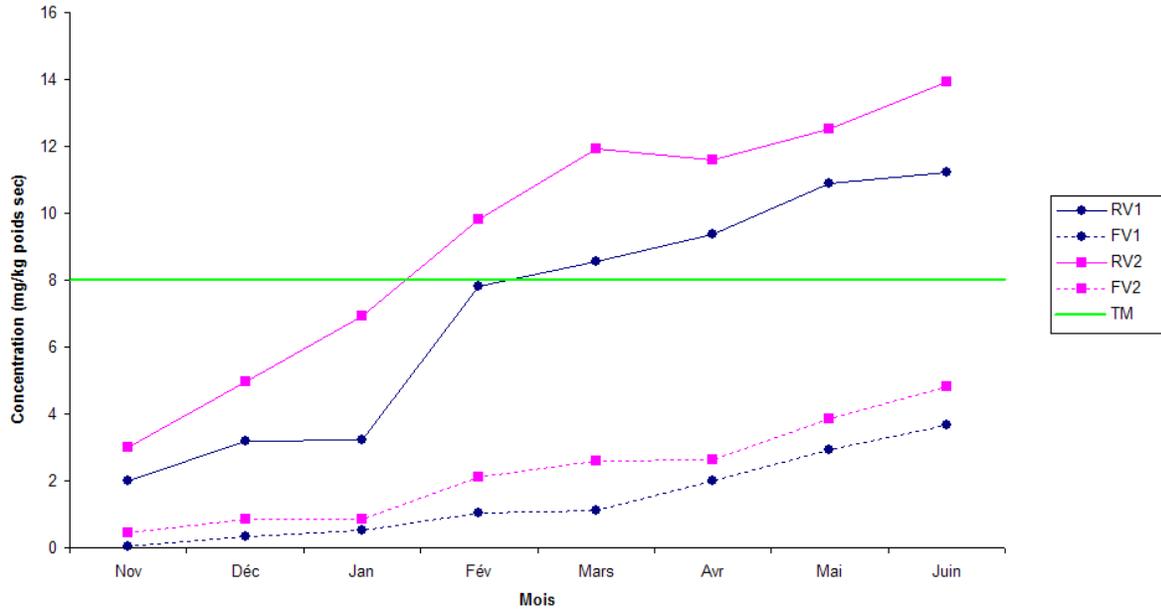
Evolution de la concentration du Cd dans les racines (R) et les feuilles (F) du blé des deux villages (V1 et V2) en fonction de sa croissance.



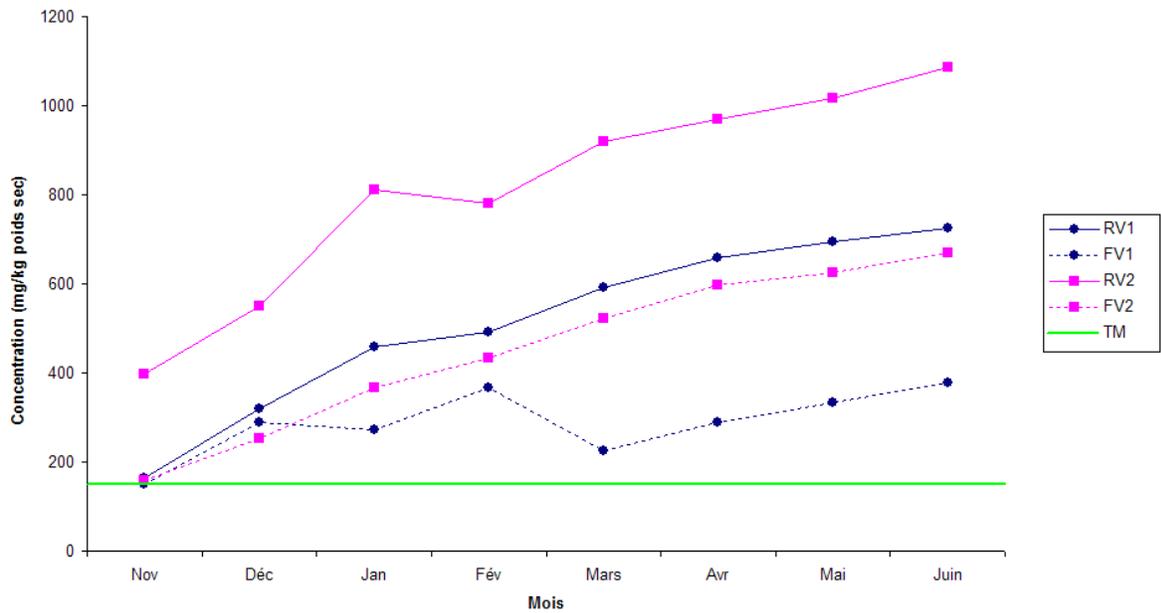
Evolution de la concentration du Cu dans les racines (R) et les feuilles (F) du blé des deux villages (V1 et V2) en fonction de sa croissance.



Evolution de la concentration du Pb dans les racines (R) et les feuilles (F) du blé des deux villages (V1 et V2) en fonction de sa croissance.



Evolution de la concentration du Zn dans les racines (R) et les feuilles (F) du blé des deux villages (V1 et V2) en fonction de sa croissance.



Annexe 3

Questionnaire pour la population

Fiche n° :

Renseignements généraux sur le sujet

Sexe :

Âge :

Poids :

Taille :

Niveau culturel :

Fonction du père et/ou de la mère :

Adresse : (Village)

Nombre d'enfants dans la famille :

Nombre d'enfants de moins de sept ans :

Maladies antérieures :

Consommation des produits locaux :

Consommation d'eaux de puits :

Nombre de bains par semaine :

En cas de maladie, le sujet est-il traité par des médicaments traditionnels :

Utilisation du khôl:.....

Renseignements généraux sur l'habitat

Situation de l'habitat par rapport à la mine :

Estimation de distance par rapport à la mine :

Y a-t-il des peintures qui s'écaillent dans l'habitat ?.....

Présence de fumeurs dans la maison :

Annexe 4

Traitement statistique

Comparaison de deux moyennes observées dans le cas de petits échantillons

Contrairement à la plupart des autres tests qui portent le nom de leurs auteurs, celui adapté aux petits échantillons n'a pas tout à fait la même histoire. Dans le cas d'échantillons de taille $n < 30$, nous utilisons le test de Student. Il est basé sur les tables de Student décrites par William S. Gosset en 1908.

Il faut dans ce cas faire une hypothèse supplémentaire : la normalité de la distribution dans l'échantillon. On utilise alors le test de Student que l'on interprète avec la table du t de Student (au lieu de ε de la table de l'écart réduit) en prenant comme degré de liberté $(n-1)$. L'intervalle de confiance vaut :

$$m \pm t \sqrt{\frac{S^2}{n}}$$

Pour comparer deux moyennes il faut respecter des hypothèses :

- la normalité de distribution des deux populations.
- l'égalité des variances dans les deux populations.

Cette égalité se teste en faisant le rapport F des deux variances et en vérifiant que ce rapport ne dépasse pas une certaine valeur que l'on cherche dans la table de Fischer. Cette valeur tient compte de la taille des échantillons.

$$F = \frac{S_a^2}{S_b^2}$$

Par convention on place au numérateur la plus grande des deux variances. Si F est plus grand que la valeur de référence, on conclut que les deux variances ne sont pas égales et le test de Student n'est pas applicable.

La comparaison des deux moyennes est basée sur le calcul de t qui vaut :

$$t = \frac{|m_a - m_b|}{\sqrt{\frac{S_a^2}{n_a} + \frac{S_b^2}{n_b}}}$$

Cette expression est distribuée selon la loi de Student à $(n_a + n_b - 2)$ degré de liberté.

Pour le calcul de t, l'écart type des différences S_d vaut :

$$S_d = \sqrt{\frac{S^2}{n_a} + \frac{S^2}{n_b}}$$

Dans cette équation S^2 est la variance commune des deux échantillons. C'est la moyenne pondérée des deux variances avec comme pondération les degrés de liberté respectif et on peut l'écrire :

$$S^2 = \frac{(n_a-1)S_a^2 + (n_b-1)S_b^2}{n_a+n_b-2}$$

Annexe 5

Différents paramètres et caractéristiques retenus pour le dosage des ETM par SAA*

	Al	Cd	Cu	Pb	Se	Zn
Longueur d'onde (nm)	309,3	228,8	324,8	217,0	196,0	213,9
Fente (nm)	0,7	0,7	0,7	0,7	2,0	0,7
Courant (mA)	25	4	30	10	12	25
Temps de mesure (s)	3	3	5	4	4	1
T° de prétraitement (C°)	1200	700	1200	900	1300	-----
T° d'atomisation (C°)	2300	1400	1900	2200	1900	-----
Echantillons multiples	3	3	3	3	3	3
Mode de dosage	four	four	four	four	four	Flamme (Air/acétylène)
Gamme étalon (µg/l)	- 12,5 - 25,0 - 50,0	- 2,5 - 5,0 - 10,0	- 12,5 - 25,0 - 50,0	- 12,5 - 25,0 - 50,0	- 25,0 - 50,0 - 100,0	- 100,0 - 250,0 - 500,0

*Spéctromètre d'Absorption Atomique avec atomisation Electrothermique en flamme (Atomic absorption spectrophotometer 2380) ou four (Zeman atomic absorption spectrometer 4100 ZL).

Annexe 6

STUDY OF THE POTENTIAL POLLUTION DUE TO A LEAD MINE

BARKOUCH Yassir^{1,3}, BERTHEAU Pierre-Olivier¹, PIRON Laurence¹, PIRON-FRENET Maryvonne², PINEAU Alain², FRANCOIS Yamick¹

1- Laboratoire de Toxicologie, Faculté de Pharmacie, Nantes, France

2- APPA, Pays de la Loire

3- Laboratoire d'Hydrologie, Ecotoxicologie et Assainissement, Faculté de Sciences, Marrakech, Maroc

INTRODUCTION

Saturnism is still a public health problem, above all among children. The studied area (Draà Sfar mine, Morocco) is inhabited by 2119 people including 107 children in a radius of 500m.

The potential risk of contamination can occur by food, pica, fine particles wind dispersion.

The aim of this study is to verify if soil and plant lead contents present a risk for inhabitants according to the spatial distribution by wind transport.

METHODS

Samples collection of soil were gathered in surface and at 30cm of depth, in eight directions according to the wind rose, and, at 10, 100m and 500m far from the mine.

Malva sylvestris, a local vegetable use as condiment, was sampled too, in the same spots.

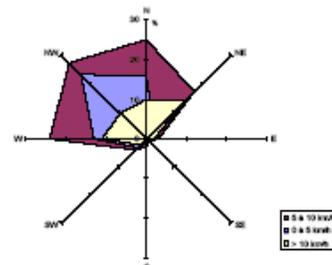
Chemical and physicochemical analysis were done:

Moisture content after drying at 80°C during 24 hours

Organic matter content by ignition infumace at 450°C during 24 hours

Particle size distribution by sieving under water at 45 µm (FF) and 1 mm

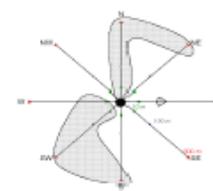
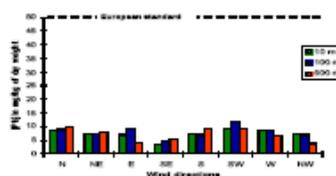
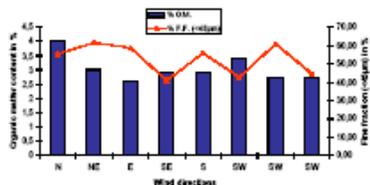
Lead content was determined by atomic absorption after HF digestion for soil samples and dissolution of ash by HNO₃ 10% for plant samples.



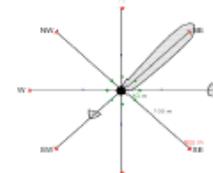
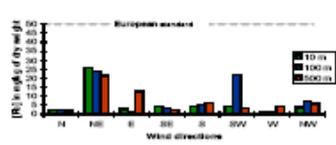
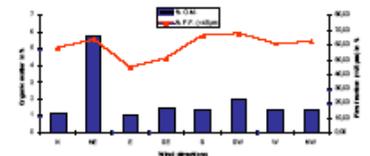
The average frequency of wind directions

RESULTS

Soil surface samples



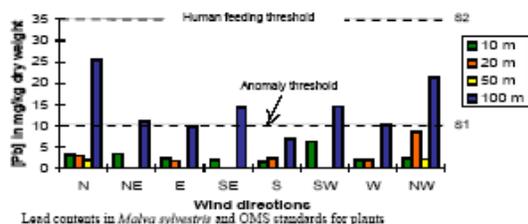
Soil depth samples



Physico-chemical parameters according to wind directions in surface and at 30cm of depth

Lead contents in surface and depth samples

Spatial distribution of total highest lead contents in surface and at 30cm of depth:
 ● Total Lead content > 5mg/kg dry weight



Lead contents in *Malva sylvestris* and OMS standards for plants

At 30cm of depth or in the surface samples, lead content present no relation with the distance from the mine. Spatial distribution of lead around the mine is not link with the prevailing winds.

Lead plant content give an idea of the phytodisponibility. The figure shows very weak lead level, under the standards of vegetables (S1 and S2).

INTERPRETATION - CONCLUSION

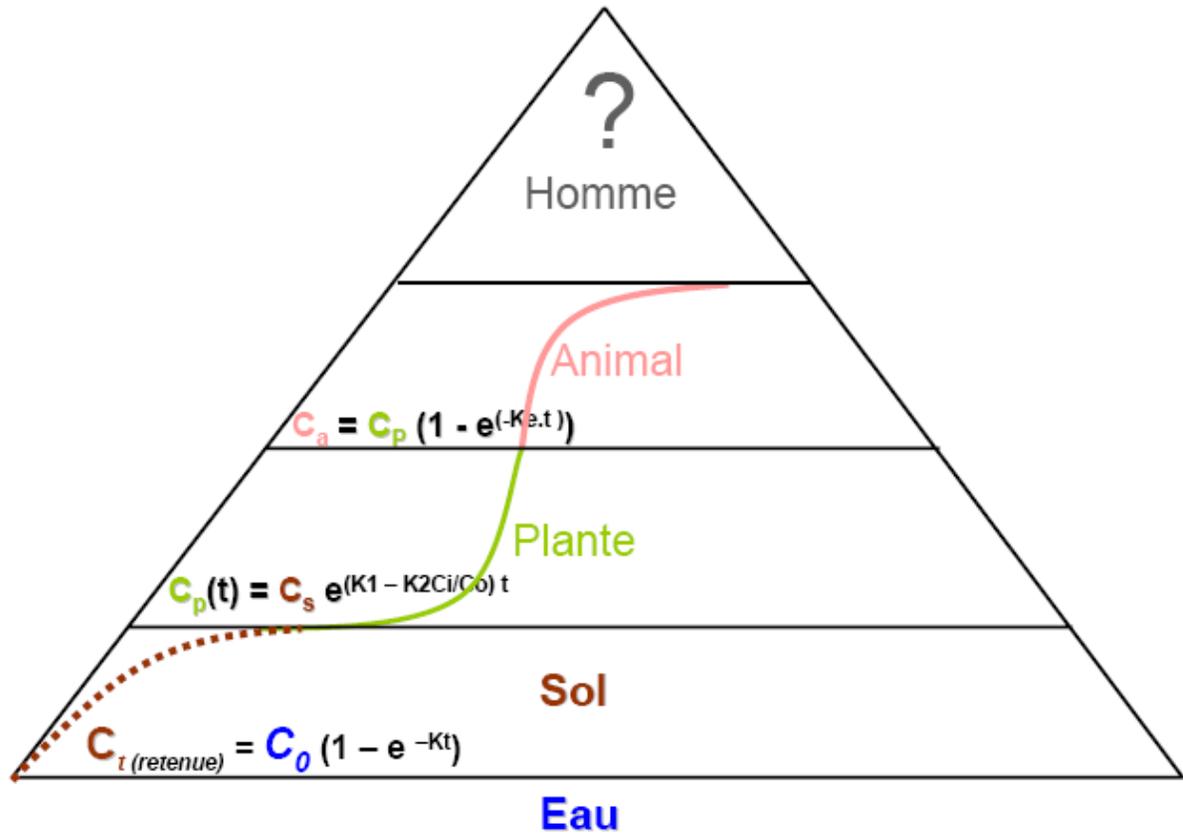
Statistical analyses proved that there is no correlation between lead level and Organic matter content nor with the fine fraction. Lead levels are under the European standards for soil (50 mg/kg dry weight). Levels found correspond more or less to the pedochemical background or clay soil.

These results permit to assure that the risk of contamination due to pica and respiratory particles is weak. In Draà Sfar mine, there is only ore extraction from the zinc lead lode which is at 300m of depth. The treatment of the ore is done at 20km far away. So fine particles of lead are almost non-existent. Only chips of lead pyrite can fall from lorries.

Nevertheless, consumption of vegetables, irrigated by the Oued Tensift which received drainage water from the mine, have to be controlled in order to ensure that the risk of contamination by food is weak.

Annexe 7

Présentation graphique des équations du transfert des ETM entre les différents compartiments de la chaîne alimentaire étudiée



Résumé

Comme toute industrie extractive, l'exploitation des ressources minérales (extraction et valorisation) dans la région du Haouz Marrakech, a pu générer à tous les stades un certain nombre d'impacts environnementaux et a éventuellement porté atteinte aux différents éléments de l'environnement par ses effets directs et indirects. Le nombre très faible des données ne permettait pas de tirer de conclusions et de répondre aux interrogations de la population locale.

Notre étude avait pour objectif d'étudier l'incidence du centre minier encore en activité de Drâa Lasfar (à 13 km au nord-ouest de la ville Marrakech) sur l'environnement. Elle a porté, d'une part, sur le diagnostic de l'état actuel de surface et des nuisances majeures causées par l'exploitation minière, et d'autre part, sur l'évaluation du niveau de contamination par les éléments traces métalliques (ETM) toxiques des résidus de traitement et des eaux rejetées par la mine, des eaux de surface et souterraines (puits), des sédiments, des sols, des plantes, des animaux et de la population humaine vivants sédentairement au voisinage du site minier.

L'étude a permis de mettre en relief le degré de pollution minérale des eaux et des résidus de traitement rejetés par la mine et par conséquent d'évaluer leur impact comme source de pollution métallique et de nuisance dans cette zone.

La diffusion de cette pollution métallique vers les eaux de l'Oued Tensift, servant de principale source d'eaux d'irrigation, constitue un point de départ du transfert des ETM à travers les sols (irrigués) pollués vers les maillons des chaînes trophiques pour atteindre finalement l'Homme, vivant sédentairement dans cette région, via les denrées alimentaires animales et végétales.

Dans notre étude, nous avons essayé de faciliter la compréhension de ce transfert via l'établissement de relations mathématiques reliant les différentes concentrations en ETM d'un niveau trophique à un autre.

A partir des résultats obtenus, un certain nombre de propositions a été fait avant et au cours de toute exploitation minière.

Mots clés : Transfert, éléments traces métalliques, chaîne alimentaire, zone minière, région de Marrakech-Maroc.

Abstract

Like any mining industry, the exploitation of the mineral resources (extraction and valorization) in the region of Haouz-Marrakech, generated probably at all the stages a certain number of environmental impacts and undermined the various elements of the environment by its direct and indirect effects.

Our study aimed to study the incidence of the still active mining center of Drâa Lasfar (13 km to the North-West of Marrakech city in Morocco) on the environment. It concerned, on one hand, the diagnosis of the current state of surface and the major harmful effects caused by mining, and on the other hand, the evaluation of the level of contamination caused by the toxic metallic trace elements (ETM) of treatment residues and water rejected by the mine, surface and underground water, the sediments, the grounds, the plants, the animals and the human population living sedentarily around the mine.

The study made it possible to highlight the high degree of metal pollution of water and of the residues of treatment rejected by the mine and consequently constitute the principal source of metal pollution and harmful effect in this zone.

The diffusion of this metal pollution towards water of the Tensift Wadi, being the principal source of water for irrigation, constitutes a starting point of the transfer of ETM through the grounds (irrigated) polluted towards the links of the trophic chains to finally reach the Man living sedentarily in this area via the animal and vegetable foodstuffs.

In our study, we tried to facilitate the comprehension of these transfers between the various food chain links via the establishment of mathematical relations connecting the various concentrations in ETM from a trophic level to another.

Key words: Transfer, metallic trace elements, trophic chain, mine area, Marrakech region (Morocco).