

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Constantine 1
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Biologie végétale et Ecologie

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Science

Option : Pollution et Ecotoxicologie

Par MOSBAH Alima épouse BENTELLIS

Thème

**Etude écologique de la végétation des
bordures d'un oued en région semi aride :
cas de l'oued Dahimine (Wilaya de Oum El
Bouaghi)**

Présenté devant le jury :

Présidente :

Mme Aïcha Mechakra

Professeure, U Constantine 1

Directrice de thèse :

Mme Oualida Rached

Professeure, U Constantine 1

Examineurs :

Mme Dalila Nedjraoui

Professeure, USTHB Alger

Mr Hacène Bousseboua

Professeur, ENSB Constantine

Mr Gharzouli Rachid

Professeur, UFA Sétif

Mme Fatima-Zohra Mehennaoui

Maître de Conférences A, U Constantine 1

AVANT – PROPOS

Le thème de ce travail nous a été proposé par Madame O. Rached, alors Professeur à l'Université de Constantine 1 et Directrice du Laboratoire de Biologie et Environnement, avant de rejoindre l'école nationale supérieure de Biotechnologie. Ses judicieux conseils et encouragement nous ont particulièrement aidés tout au long de nos recherches. Grâce à elle la phytoécologie est devenue moins obscure et les déterminations des plantes beaucoup plus aisées. Ses compétences en Pédologie, Ecologie Végétale et méthodes d'échantillonnage nous ont été d'une grande assistance. Nous ne saurons la remercier assez pour toute l'aide qu'elle nous a apportée, la confiance qu'elle nous a accordée et surtout pour la liberté de choix et d'opinions qu'elle nous a permis. Qu'elle trouve ici l'expression de notre plus profonde gratitude.

Nous remercions très sincèrement le Professeur Aïcha Mechakra-Maza de l'Université Constantine 1 et Directrice du Laboratoire de Biologie et Environnement pour avoir accepté d'évaluer notre travail et de présider le jury de notre thèse.

Nos vifs remerciements vont également au Professeur Dalila Nedjraoui de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumédiène d'Alger qui a accepté d'emblée, malgré ses nombreuses occupations, de juger notre travail.

Nous tenons à remercier très particulièrement le Professeur Hacène Boussaboua, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie pour ses précieux conseils et pour avoir accepté sans hésitations d'examiner notre travail malgré un emploi du temps toujours très chargé.

Le Professeur Rachid Gharzouli, Doyen de la Faculté de Biologie de l'Université de Sétif qui, bien que très occupé, a accepté spontanément d'évaluer notre travail. Qu'il en soit vivement remercié.

Nous adressons également nos sincères remerciements à Mme Fatima-Zohra Afri-Mehennaoui, Maître de conférences à l'Université de Constantine 1 et Directrice de recherche au Laboratoire de Biologie et Environnement, d'avoir bien voulu juger notre travail.

Nous exprimons toute notre reconnaissance au Professeur Gijs Du Laing pour l'accueil très aimable qu'il nous a réservé lors de notre stage dans son Laboratoire de Recherches en Chimie Analytique et Ecochimie Appliquée (Ghent). Nous lui sommes très reconnaissante d'avoir organisé tout le contexte nécessaire à la réalisation des dosages dans les plantes et les sols.

Nous ne saurions oublier d'exprimer toute notre gratitude au Professeur M. Mesbah du Laboratoire de Statistiques Théoriques et Appliquées (Paris) pour l'aide très précieuse qu'il nous a apporté dans le traitement statistique de nos données, lors de notre stage dans son Laboratoire.

Nous remercions très sincèrement notre amie et condisciple Mademoiselle Lilia Nouri, Maître de conférences à l'Université El Hadj Lakhdar de Batna, dont les conseils judicieux et les suggestions en matière de culture des plantes nous ont été très précieuses.

A toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse, nous exprimons ici notre reconnaissance, plus particulièrement : le Professeur F. Mesbah, S. Ghanem, M. Bentellis, H. Bentellis, Madame M. Nouri, H. Khomri et M. EL-Hadef El-Okki.

LISTE DES ABREVIATIONS

A : Argile
ACP : Analyse en composantes principales
Al : Aluminium
Ag : Argent
As : Arsenic
 β : Coefficient ou paramètre de régression
Ca : Calcium
Cd: Cadmium
CE: Conductivité électrique
CEC: Capacité d'échange cationique
Co: Cobalt
Cr: Chrome
Cu: Cuivre
E: Echangeable
ETM: Eléments traces métalliques
K: Potassium
Mg: Magnésium
Mn: Manganèse
MO: Matière organique
MS: Matière sèche
N: Azote
Na: Sodium
P: Phosphore
p: probabilité
Pa: Partie aérienne
Pb: Plomb
Pe: Plante entière
Ps: Partie souterraine.
PS: Poids sec
r: corrélation entre de variables
R: coefficient de corrélation du modèle
R²: coefficient de détermination
RA: Rapport d'accumulation
RT: Rapport de translocation
Sb: Antimoine
T: Total
Ti: Indice de tolérance
Zn: Zinc

SOMMAIRE

Avant propos

Liste des abréviations

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des photos

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : Comportement de l'antimoine dans l'environnement : Synthèse bibliographique

1.1. Introduction.....	4
1.2. Historique.....	4
1.3. Sources et usages	5
1.3.1. Sources naturelles.....	5
1.3.2. Sources anthropiques.....	6
1.3.3. Usages.....	8
1.4. Toxicité de l'antimoine.....	8
1.4.1. Effets sur la santé humaine.....	8
1.4.1.1. Toxicité aiguë.....	8
1.4.1.2. Toxicité chronique.....	9
1.4.2. Effets sur l'animal.....	10
1.4.2.1. Toxicité aiguë.....	10
1.4.2.2. Toxicité chronique.....	10
1.4.3. Effets sur les plantes et les organismes du sol.....	11
1.5. Occurrence lithogène et géochimie.....	12
1.6. Spéciation dans les systèmes naturels.....	12

1.6.1. Spéciation inorganique en fonction du pH et du potentiel redox.....	12
1.6.2. Espèces organiques.....	14
1.7. Mécanismes de rétention de l'antimoine dans les sols.....	15
1.7.1. Adsorption.....	16
1.7.1.1. Adsorption sur les phases minérales pures.....	16
1. Minéraux argileux.....	16
2. Les oxydes et les hydroxydes.....	17
3. La sorption de la matière organique du sol.....	19
1.7.1.2. Adsorption sur les sols entiers.....	20
1.7.2. Effets de co-oxidants/co-réducteurs.....	20
1.7.3. Effets de la force ionique et de la concurrence.....	21
1.7.4. Précipitation, co-précipitation et dissolution.....	22
1.8. Absorption par les plantes.....	24
1.8.1. Concentration dans les plantes.....	24
1.8.2. Relation entre les concentrations de Sb dans les plantes et celles dans les sols.....	26
1.8.3. Mécanismes d'absorption et de translocation de Sb dans la plante.....	27
1.8.4. Influence de facteurs autres que la concentration du Sb du sol sur l'assimilation des plantes.....	29
1.9. Risques de toxicité posés par la consommation de plantes cultivées sur un sol contaminé par le Sb.....	31
1.10. Le traitement des sols contaminés par du Sb.....	33

Chapitre 2 : Présentation de la zone d'étude

2.1. Localisation de la zone d'étude.....	34
2.2. Géologie.....	34
2.3. Minéralogie.....	34
2.3.1. Les corps minéralisés.....	36
2.3.2. Les minerais.....	37
2.4. Géomorphologie.....	39
2.5. Pédologie.....	40
2.6. Climat.....	40

2.7. Végétation.....	42
----------------------	----

Chapitre 3 Etude de la pollution des sols des bordures de l’oued Dahimine par les éléments traces métalliques

3.1. Introduction.....	45
3.2. Matériel et méthodes.....	45
3.2.1. L'échantillonnage.....	45
3.2.2. Méthodes d'analyses physico-chimiques des sols.....	45
3.2.2.1. Analyse granulométrique.....	46
3.2.2.2. pH du sol.....	46
3.2.2.3. Conductivité électrique (CE).....	46
3.2.2.4. Dosage de la matière organique.....	46
3.2.2.5. Dosage du calcaire total.....	47
3.2.2.6. Détermination du phosphore Total.....	47
3.2.2.7. Dosage de l'azote total.....	47
3.2.2.8. Capacité d'échange cationique (C.E.C).....	48
3.2.2.9. Détermination des cations échangeables.....	48
3.2.2.10. Détermination des éléments métalliques dans le sol.....	48
1. Précaution spécifique à l'analyse des éléments métalliques.....	48
2. Technique d'extraction des éléments métalliques.....	48
3. Dosage des éléments métalliques.....	49
3.3. Statistiques.....	50
3.3.1. Corrélations.....	50
3.3.2. Régression multiple.....	50

3.3.2.1. Objectif.....	50
3.3.2.2. Principe.....	51
3.3.2.3. Calcule des différents paramètres du modèle mathématique	51
3.3.2.4. Significativité de la liaison globale et de l'apport marginal.....	52
3.3.2. Calcule des valeurs cibles et d'intervention.....	53
3.4. Résultats et discussions.....	53
3.4.1. Les principales propriétés du sol.....	53
3.4.2. Les teneurs en éléments traces.....	54
3.4.3. Distribution des éléments traces métalliques le long des berges de l'oued par rapport aux valeurs de référence néerlandaises.....	56
3.4.4. Facteurs affectant les concentrations d'antimoine dans les sols de la vallée de l'oued Dahimine.....	56
3.5. Conclusion.....	65

Chapitre 4 : Effet de la pollution par la mine d'antimoine de Djbel Hamimat sur la végétation des bordures de l'Oude Dahimine

4.1. Introduction.....	66
4.2. Matériel et méthodes.....	67
4.2.1. Méthode d'échantillonnage des plantes.....	67
4.2.2. Traitement des données.....	67
4.3. Résultats et discussion.....	68
4.3.1. Résultat de l'ACP : recherche des groupes phytoécologiques.....	68
4.3.2. Facteurs du sol affectant la distribution des espèces végétales.....	71
4.3.2.1. Groupe I: association négative avec les ETM.....	72
4.3.2.2. Groupe II: association positive avec les ETM.....	74
4.3.2.3. Groupe III: association positive avec certain ETM et négative avec d'autre.....	77

4.3.2.4. Groupe IV: aucune association aux ETM.....	78
4.4.Conclusion.....	78

Chapitre 5 : Prélèvement et effet du Sb et As chez le *Lygeum spartum* L. et *Hedysarum Pallidum* Desf.

5.2. Présentation des deux espèces.....	79
5.2.1. Caractérisation.....	79
5.2.2. Localisation.....	80
5.2.3. Caractères morphologiques.....	81
5. 3. Etude du prélèvement du Sb et As par les plantes dans le milieu naturel.....	82
5.3.1. Matériel et méthodes.....	82
5.3.1.1. L'échantillonnage.....	82
5.3.1.2. Analyses au laboratoire.....	83
1.Analyse des sols.....	83
2.Analyse des plantes.....	83
5.3.1.3. Analyses statistiques.....	84
5.3.2. Résultats et discussions.....	85
5.3.2.1. Teneurs en éléments traces métalliques des sols des plantes.....	85
1.L'antimoine.....	85
2.L'arsenic.....	86
5.3.2.2. Concentration des éléments traces métalliques dans les plantes.....	86
1.Concentration de l'antimoine.....	86
2.Concentration en arsenic des plantes.....	89
5.3.2.3. Transfert sol - plante (Rapports d'accumulation).....	91
5.3.2.4. Transfert partie souterraine - partie aérienne (Rapports de translocation).....	94
5.4. Effet du Sb et As sur la croissance des deux plantes en milieu contrôlé.....	97
5.4.1. Matériel et méthodes.....	97
5.4.1.1. Récolte des graines.....	97
5.4.1.2. Préparation des graines.....	97
5.4.1.3. La mise en germination.....	98

5.4.1.4. Préparation des milieux de culture.....	98
5.4.1.5. La mise en culture.....	99
5.4.1.6. Mesures effectuées.....	99
5.4.1.7. Analyses statistiques.....	99
5.4.2. Résultats et discussions.....	100
5.4.2.1. Effet du Sb sur la croissance des deux plantes.....	100
1.Effets du Sb sur la croissance des racines.....	100
2.Indice de tolérance.....	101
3.Effets du Sb sur la croissance des parties aériennes.....	102
4.Comparaison de la croissance des racines et des parties aériennes en fonction des concentrations en Sb du milieu.....	103
5.4.2.2. Effets de l'As sur la croissance des deux plantes.....	106
1.Effets de l'As sur la croissance des racines.....	106
2.Indice de tolérance.....	107
3.Effets de l'As sur la croissance des parties aériennes.....	108
4.Comparaison de la croissance des racines et des parties aériennes en fonction des concentrations en arsenic du milieu.....	109
5.5. Conclusion.....	111
Conclusion générale.....	113
Références bibliographiques.....	116
Annexes	
Publications	
Abstract	
ملخص	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Caractéristiques des différents types de minerais et leurs localisations.....	39
Tableau 2.2 : Températures et précipitation moyennes mensuelles de la région d'Oum El-Bouaghi sur une période de 30 ans (1982-2012).....	41
Tableau 3.1 : Programme de minéralisation.....	49
Tableau 3.2 : Programme effectué pour la décontamination des récipients en téflon.....	49
Tableau 3.3 : Résultats des analyses de l'échantillon de sol de référence (n = 6).....	50
Tableau 3.4 : Description des statistiques élémentaires des éléments traces métalliques, des principales propriétés des sols et des facteurs environnementaux (n=30), et résultats de l'analyse de la régression pas à pas ascendante.....	55
Tableau 4.1 : Résultats de la régression linéaire pas à pas ascendante (forward) du nombre d'individu (NI) des espèces végétales (en italique) en fonction des variables édaphiques.....	73
Tableau 5.1 : Statistiques élémentaires des éléments traces métalliques ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans les sols de <i>L. spartum</i> et <i>H. pallidum</i>	85
Tableau 5.2 : Statistiques élémentaires des teneurs en antimoine ($\mu\text{g g}^{-1}$) des plantes entières et de leurs différentes parties chez <i>L. spartum</i> et <i>H. pallidum</i>	87
Tableau 5.3 : Statistiques élémentaires des teneurs en As ($\mu\text{g g}^{-1}$) des plantes entières et de leurs différentes parties chez <i>L. spartum</i> et <i>H. pallidum</i>	89
Tableau 5.4 : Rapports d'accumulation (RA) de Sb et As chez <i>L. spartum</i> et <i>H. pallidum</i>	91
Tableau 5.5 : Rapports de translocation (RA) du Sb et As dans <i>L. spartum</i> et <i>H. pallidum</i>	94
Tableau 5.6 : Indices de tolérance de <i>L. spartum</i> et d' <i>H. pallidum</i> pour les différentes concentrations en antimoine du milieu.....	101
Tableau 5.7 : Indices de tolérance du <i>Lygeum spartum</i> L. et d' <i>Hedysarum pallidum</i> Desf., pour les différentes concentrations en arsenic du milieu.....	108

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Production globale du Sb entre 1999 et 2008.....	7
Figure 2.1 : Localisation de la zone d'étude.....	35
Figure 2.2 : Carte géologique de la zone d'étude (Voute, 1956).....	36
Figure 2.3 : Diagramme ombrothermique de Gaussen de la période de 1982 à 2012.....	42
Figure 2.4 : Climagramme d'Emberger de la zone d'étude.....	43
Figure 3.1 : Localisation des points d'échantillonnage et distribution de l'antimoine et des autres éléments traces le long des berges de l'oued Dahimine.....	57
Figure 3.2 : Corrélations entre les concentrations de Sb et les variables intervenant dans son explication par la régression linéaire pas à pas ascendante.....	61
Figure 4.1 : Carte factorielle des deux premiers axes de l'analyse en composante principales (caractéristiques physico-chimiques des sols et espèces végétales).....	70
Figure 5.1 : Teneurs en Sb des parties aériennes et souterraines de <i>L. spartum</i> et d' <i>H. pallidum</i> en fonction des différentes stations de prélèvements.....	88
Figure 5.2 : Teneurs en As des parties aériennes et souterraines de <i>Lygeum spartum</i> et d' <i>Hedysarum pallidum</i> en fonction des différentes stations de prélèvements.....	90
Figure 5.3 : Rapports d'accumulation (RA) du Sb dans les plantes en fonction des stations d'échantillonnage.....	92
Figure 5.4 : Rapport d'accumulation (RA) de l'As dans les plantes en fonction des stations d'échantillonnage.....	93
Figure 5.5 : Rapports de translocation (RT) du Sb chez <i>L. spartum</i> et <i>H. pallidum</i> en fonction des stations d'échantillonnage.....	95
Figure 5.6 : Rapports de translocation (RT) de l'As dans <i>L. spartum</i> et <i>H. pallidum</i> en fonction des stations d'échantillonnage.....	95
Figure 5.7: Croissance de la partie souterraine en fonction du temps et des concentrations en Sb du milieu, (a) : <i>L. spartum</i> , (b) : <i>H. pallidum</i>	100
Figure 5.8: Croissance des parties aériennes en fonction du temps et des concentrations en Sb du milieu (a : <i>L. spartum</i> , b : <i>H. pallidum</i>).....	102
Figure 5.9: Comparaison des longueurs des parties aériennes (Pa) et souterraines (Ra) au dernier jour de mise en culture en fonction des concentrations en Sb	

du milieu (a : <i>L. spartum</i> , b : <i>H. pallidum</i>).....	104
Figure 5.10 : Croissance de la partie souterraine en fonction du temps et des concentrations en As du milieu (a : <i>Lygeum spartum</i> L., b : <i>Hedysarum pallidum</i> Desf).....	106
Figure 5.11: Croissance des parties aériennes en fonction du temps et des concentrations en As du milieu (a : <i>Lygeum spartum</i> L., b : <i>Hedysarum pallidum</i> Desf.).....	109
Figure 5.12: Comparaison des longueurs des parties aériennes (Pa) et souterraines (Ra) au dernier jour de mise en culture en fonction des concentrations en As du milieu (a : <i>Lygeum spartum</i> L., b : <i>Hedysarum pallidum</i> Desf.).....	110

LISTE DES PHOTOS

Photo 2.1: Sénarmontite de Djebel Hamimat.....	38
Photo 5.1: Photographie des touffes de <i>L. spartum</i> L.....	81
Photo 5.2 : Photographie des touffes d' <i>H. pallidum</i> Desf.....	82
Photo 5.3 : Les graines du <i>Lygeum spartum</i> L. avant et après scarification.....	97
Photo 5.4 : Les graines d' <i>Hedysarum pallidum</i> Desf. avant et après scarification.....	98
Photo 5.5 : <i>H. pallidum</i> après un mois de mise en culture en milieux à faibles et fortes concentrations de Sb.....	105
Photo 5.6 : <i>L. spartum</i> après un mois de mise en culture en milieux à faibles et fortes concentrations de Sb.....	106
Photo 6.5 : <i>Hedysarum pallidum</i> Desf. après un mois de mise en culture en milieux à faibles et fortes concentrations en arsenic.....	110
Photo 6.6 : <i>Lygeum spartum</i> L. après un mois de mise en culture en milieux à faibles et fortes concentrations en arsenic.....	111

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des sols par les métaux lourds et les métalloïdes potentiellement toxiques représente un des dangers environnementaux parmi les plus imminents et les plus importants de notre époque. En Algérie, ils sont principalement issus des mines abandonnées, présentes dans de nombreuses régions ayant un historique d'exploitation minière. L'impact direct des opérations minières à ciel ouvert est l'altération profonde et durable des sols, sur des superficies souvent considérables (Thornton, 1996). Cette dégradation, qui survient durant l'activité minière, peut continuer et porter préjudice à l'environnement longtemps après son arrêt (Fernández-Caliani *et al.*, 2009).

Dans la zone minière d'antimoine de Djebel Hamimat (Nord-Est de l'Algérie) qui a cessé ses activités en 1952, Rached-Mosbah et Gardou (1988) avaient identifié des taux élevés d'antimoine dans les sols environnants les déblais miniers. Cette activité minière, qui générait 3000 t/an de production selon Boisson et Neybergh (1977), a provoqué la remontée en surface du minerai qui, avec son affleurement naturel, s'est traduite par une dispersion superficielle étendue à l'ensemble de la région environnante. Cette dernière est caractérisée par une végétation steppique à vocation pastorale, accompagnée d'un reboisement de pin d'Alep et de cultures céréalières en bordure du Djebel. Il existe donc une possibilité réelle d'une contamination de toutes ces plantes par les métaux lourds et d'un transfert et d'une concentration de ces derniers dans tous les maillons de la chaîne trophique.

Toutefois, la prolongation de cette pollution dans la vallée de l'oued Dahimine, la dispersion de l'antimoine dans les sols calcaires et ses relations avec d'autres facteurs édaphiques n'ont pas été encore étudiés. En outre, l'évaluation de la contamination par d'autres éléments traces, dont l'arsenic connu pour accompagner souvent le minerai d'antimoine, n'a pas encore été effectuée dans les zones étudiées. Par ailleurs, c'est seulement dans la dernière décennie que s'est imposé un intérêt pour la pollution de l'environnement par l'antimoine (Cal-Prieto *et al.*, 2001, Filella *et al.*, 2009a,b; Marin *et al.*, 2010 ; Wilson *et al.*, 2010; Frankova *et al.*, 2012 ; Varga *et al.*, 2012). Pour cette raison, sa toxicité, son mode d'action et son comportement dans l'environnement restent encore mal connus (Filella *et al.*, 2002a,b). En outre, très peu d'études ont été entreprises sur la mobilité de l'antimoine dans les

zones calcaires et semi-arides, touchées par des activités minières anciennes (Pérez-Sirvent *et al.*, 2011).

Contrairement aux autres métaux lourds (Shaw, 1990), et à l'exception de l'étude réalisée par Rached-Mosbah et Gardou (1988), à notre connaissance l'effet de l'antimoine sur la distribution des espèces végétales n'a fait jusqu'à présent l'objet d'aucune étude. Les données concernant cet élément se rapportent essentiellement à son accumulation par les plantes (Rached-Mosbah et Gardou, 1988; Baroni *et al.*, 2000; Hammel *et al.*, 2000 et Flynn *et al.*, 2003). Rached-Mosbah et Gardou (1988) avaient déterminé des taux élevés d'antimoine dans les sols entourant les filons de l'ancienne mine d'antimoine du Djebel Hamimat et une perturbation de la végétation en place. Mais cette étude, essentiellement descriptive, n'avait pas permis d'établir significativement l'effet de cet élément sur les groupements végétaux. Les puits de mines et les filons étant localisés sur les pentes du Djebel Hamimat, le facteur géomorphologique semblait avoir un rôle prépondérant dans la distribution des espèces végétales. En outre, dans cette étude, seul l'antimoine avait été analysé

Selon Kabata-Pendias et Pendias (2001), les plantes peuvent être très sensibles aux teneurs élevées d'éléments traces métalliques dans les sols. Certaines espèces sensibles présentent déjà des signes de toxicité à des concentrations faibles de ces éléments telluriques. Les impacts potentiels de la contamination des sols par les éléments traces métalliques sur les communautés de plante dans la vallée de l'oued Dahimine seraient donc probables.

L'oued Dahimine prend sa source dans la région minière localisée dans une montagne, le Djebel Hamimat, et continue son cheminement sur plusieurs kilomètres, plus bas dans la vallée. En choisissant une partie de cet oued, en bas de la montagne où le facteur géomorphologique n'est pas vraiment variable, en utilisant des méthodes quantitatives et statistiques floristiques et en faisant des analyses physico-chimiques des sols, l'objectif de ce travail est de répondre aux questions suivantes:

- Les sols de cette partie de l'oued, bien qu'ils ne soient pas à proximité des puits et des déblais miniers et au même niveau que le lit de l'oued, sont-ils susceptibles d'être contaminés, non seulement par le Sb, mais aussi par d'autres éléments traces métalliques tels que As, Co, Cr, Cu, Pb et Zn ?

- Y a-t-il un risque que la pollution par le Sb ou par d'autres éléments toxiques s'étende jusqu'au fond de la vallée?

- Quels sont les facteurs physico-chimiques des sols qui participent à la dispersion ou à la rétention du Sb ?

- Le Sb a-t-il une action sur les communautés végétales? Est-ce que les autres éléments traces et les facteurs physico-chimiques du sol sont impliqués dans un tel effet et dans quelle mesure?

- Y a-t-il des espèces liées à la présence du Sb dans les sols et/ou aux autres éléments traces métalliques ?

- Existe-t-il parmi les végétaux se développant sur les sols les plus contaminés, des espèces en mesure de tolérer des concentrations élevées de Sb et/ou As ?

- Ces espèces sont-elles résistantes à ces éléments traces métalliques en conditions expérimentales ? Seront-elles exploitables pour la phytoremédiation des sols miniers ?

Trois approches sont envisagées. La première a trait à l'étude, dans le milieu naturel, des sols et de la végétation des berges de l'oued Dahimine. Elle comprend des inventaires floristiques répartis sur 30 points et des prélèvements de sol analysés au laboratoire pour la détermination de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leurs teneurs en éléments traces métalliques. La deuxième approche concerne l'étude en milieu naturel du mode de tolérance de deux espèces métallophytes, *Hedysarum pallidum* Desf. et *Lygeum spartum* L. à l'antimoine et à l'arsenic. Elle est effectuée par un prélèvement (avec répétition) de ces deux espèces et de leurs sols sur 10 parcelles, elle est suivie de leurs analyses au laboratoire. La dernière approche consiste en des tests expérimentaux de résistance, au laboratoire de ces deux espèces à l'antimoine et à l'arsenic.

CHAPITRE 1 : COMPORTEMENT DE L'ANTIMOINE DANS L'ENVIRONNEMENT : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

L'antimoine est un métalloïde appartenant au groupe 15 du tableau périodique des éléments. Il est de symbole atomique "Sb", de numéro atomique $Z = 51$ et de poids atomique 121,75. Il est considéré comme très dangereux pour l'homme (Alloway, 1995) ainsi que pour sa santé voir cancérigène (Hammel *et al.*, 2000). L'antimoine est, également, considéré comme un polluant classé prioritaire par l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (USEPA, 1979) et l'union européenne (Filella *et al.*, 2002a). Plusieurs aspects de ses comportements environnementaux ont été, récemment, examinés (Filella, 2010; Filella, 2011 ; Shtangeeva *et al.*, 2011; He *et al.*, 2012).

1.2. Historique

. Historiquement l'antimoine a été utilisé dans des temps très anciens. Ainsi un fragment de vase en antimoine pur, datant de quatre milles ans avant notre ère, a été découvert en Chaldée dans la cité sumérienne de Tello (Mascherpa, 1982). L'antimoine était déjà connu chez les Babyloniens et chez les Chinois 4000 ans avant Jésus-Christ (non seulement comme métal mais aussi comme ustensile). Les anciens formaient les sourcils en arcs parfaits et les teignaient en noir (Stibnite). Ils ajoutaient aux paupières la même teinture pour donner aux yeux plus de brillance. Cet artifice était en usage chez les Hébreux, en Egypte ancienne et au Moyen- Orient.

Il faut remarquer que le pouvoir vomitif de l'antimoine était connu chez les romains fortunés qui terminaient leur repas en buvant du vin gardé dans un récipient en étain dopé à l'antimoine et qu'ils dénommaient « le calice vomitif » (Bencze, 1994).

Un médecin alchimiste musulman d'origine perse, très renommé, Geber, utilisait l'antimoine pour ses vertus curatives et le nomma *athmond* « الأتمند ». Ce dernier a été transcrit plus tard en latin sous le nom d'*antimonium* (Bourzat, 2006).

Au Moyen Age, en Europe, les alchimistes considéraient l'antimoine comme un élément capable de purifier ou d'imiter l'or. Paracelse (1495-1541) semble être le premier qui loua les vertus thérapeutiques de l'antimoine. Cet alchimiste, considéré par la plupart des médecins de son époque comme un charlatan, obtint néanmoins en 1527 à Bale, la première chaire de Chimie crée au monde (Bourzat, 2006).

Une histoire très controversée attribuée à un moine alchimiste allemand dénommé Basile Valentin, le mérite d'avoir écrit un ouvrage, « le char triomphal de l'antimoine » (paru en 1599) qui donnait la recette pour préparer ce remède et, par ailleurs, vantait son usage universel comme médicament. La légende raconte que ce moine avait voulu faire bénéficier ses frères moines des vertus stimulantes de l'antimoine (action bénéfique qu'il avait observé sur les cochons de son monastère) (Mascherpa, 1982 ; Bourzat, 2006).

La grande réputation thérapeutique que connut, durant plus de 300 ans, l'antimoine fut souvent terni par de nombreux accidents mortels observés lors de son usage immodéré (Mascherpa, 1982 et Bourzat, 2006). Cependant, en France, en 1566, le Parlement de Paris finit par interdire l'usage de l'antimoine en médecine. Pendant 100 ans, l'Ecole de médecine de Montpellier, profondément marquée par les théories des alchimistes musulmans (en particulier Rhazès qui vécut au Xe siècle), refusa cette interdiction. Ce n'est qu'en 1666, que Louis XIV, ayant été apparemment sauvé à l'âge de 20 ans d'un typhus exanthématique grâce à l'émétique (le vin émétique était préparé par contact, durant 24 heures, de trioxyde d'antimoine, dénommé « foie d'antimoine », avec du vin blanc), autorisa de nouveau l'usage thérapeutique de l'antimoine. C'est Mazarin, qui conseilla au roi, l'utilisation de ce remède, alors qu'il était interdit par l'Ecole de Médecine parisienne (Mascherpa, 1982 et Bourzat, 2006).

L'usage de l'émétique comme vomitif puissant se perpétua jusqu'au début du XX^e siècle, bien qu'il y eu quelques issues fatales dont celle, ironie du sort, de Mazarin (Mascherpa, 1982 et Bourzat, 2006).

1.3. Sources et usages

1.3.1. Sources naturelles

L'antimoine, dans le sol, provient essentiellement, en milieu non anthropisé, de la roche mère (Kabata-Pendias et Pendias, 1999). L'antimoine est peu abondant dans la croûte terrestre. Sa concentration est estimée entre 0.2 et 0.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Fowler et Goering, 1991). Mais, cette concentration varie grandement selon le type de roches, le degré d'évolution, les teneurs en fractions fines et en oxydes métalliques et surtout les teneurs en humus (Aubert et Pinta, 1971). L'antimoine est particulièrement abondant dans les roches sédimentaires. Il se concentre préférentiellement dans les sédiments argileux (de 1.2-2 $\mu\text{g g}^{-1}$) et schisteux (de 0.8-1.5 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Sb apparaît, selon ce même auteur, distribué de manière relativement uniforme au sein des roches magmatiques. Les roches

basiques contiennent toutefois un peu plus de Sb ($0.2-1 \mu\text{g g}^{-1}$) que les roches acides ($0.2 \mu\text{g g}^{-1}$). Les moyennes les plus élevées sont rencontrées dans les Chernozems ($0.99 \mu\text{g g}^{-1}$) et les fluviols ($0.82 \mu\text{g g}^{-1}$). Les teneurs les plus basses sont observées dans les podzols ($0.19 \mu\text{g g}^{-1}$) et dans les Histosols (0.28 ppm). Les sols argileux peuvent également contenir des teneurs élevées en Sb (0.76 ppm) (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). D'après Filella *et al.* (2002a), les concentrations typiques des aérosols des zones non influencées par des rejets d'origine anthropique sont inférieures à 0.1 ng m^{-3} .

1.3.2. Sources anthropiques

La majorité de la pollution par le Sb semble provenir d'émissions minières et industrielles (Adriano, 1986; Telford *et al.*, 2009; Wilson *et al.*, 2010).

Dans le monde, les gisements de Sb sont au 9^{ème} rang par importance et ses composés sont répertoriés comme des polluants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement (USEPA, 1979). Le Sb est exploité dans 15 pays (Butterman et Carlin, 2004). La production mondiale minière de Sb s'élève à plus de 2 millions de tonnes, dont la plupart est produite en Chine, en Bolivie, en Russie, en Afrique du sud et au Tadjikistan (Carlin, 2000 ; Filella *et al.*, 2002a). La figure 1.1 montre la production globale entre 1999 et 2008 (Index Media, 2009). L'exploitation minière est fortement concentrée en Chine, qui représentait, en 2010, plus de 85% de la production mondiale (135.000 t de Sb).

La pollution des sols par des métaux potentiellement toxiques et métalloïdes provenant des terres de mines abandonnées représente l'un des plus importants risques environnementaux qui affecte de nombreux pays (Thornton, 1996). Comme conséquence directe de l'exploitation minière à ciel ouvert, le sol est détruit et la contamination peut atteindre une superficie considérable. Ce qu'il en reste est généralement dégradé et peut continuer à endommager l'environnement longtemps après la période d'exploitation minière.

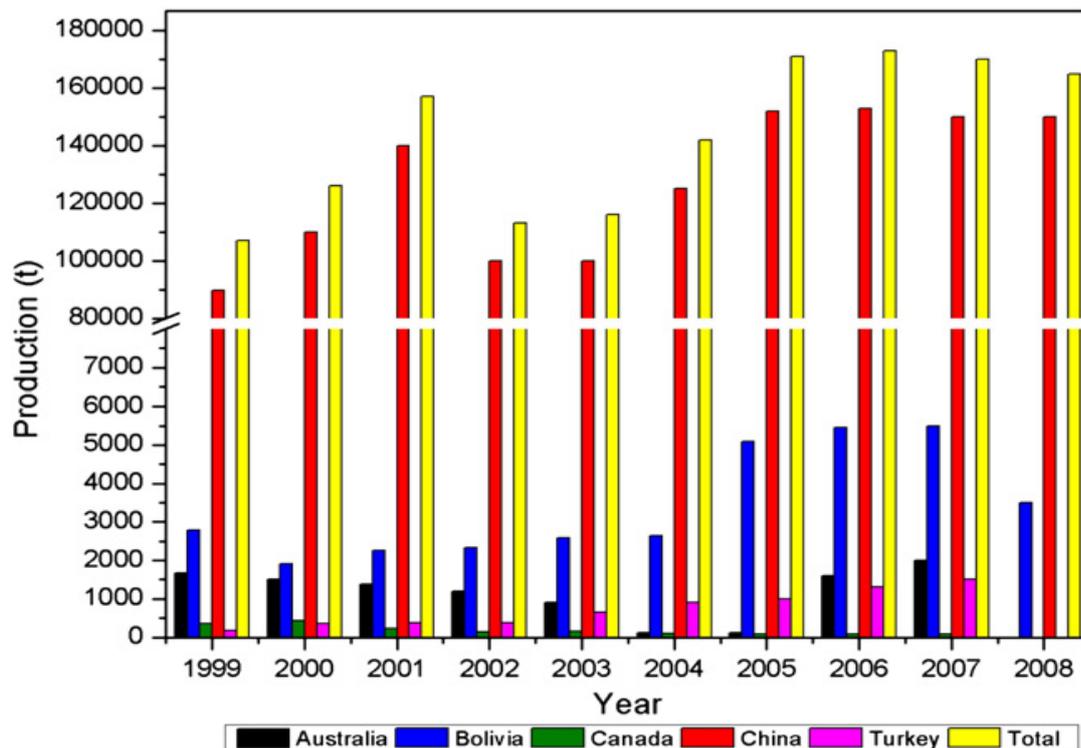


Figure 1.1 : Production globale du Sb entre 1999 et 2008 (donnée de http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/antimony/antimony_t9.html).

L'arrêt des exploitations minières produit souvent plus de problèmes à l'environnement que les opérations minières elles-mêmes. Les polluants peuvent être transférés à partir des résidus et déchets balancés des décharges à proximité des sols, par le drainage minier ou de dépôts atmosphériques de poussières soufflées par le vent. Les conditions climatiques et hydrologiques, (Batista *et al.*, 2007; López *et al.*, 2008), déterminent l'emplacement des zones potentiellement contaminées.

Des niveaux très élevés de pollution ont été détectés autour des sites de fonderie (Baroni *et al.*, 2000; Filella *et al.*, 2002a; Wilson *et al.*, 2010). En outre, les combustibles fossiles et les déchets d'incinération (Qi *et al.*, 2008) sont une importante source anthropique de Sb. Les activités humaines influencent fortement la géochimie environnementale de Sb (Shotyk *et al.*, 2005). La croissance rapide de l'utilisation industrielle (par exemple les retardateurs de flamme, les alliages, les pigments, les semi-conducteurs) augmente et souvent d'une manière incontrôlée la libération de composés de Sb dans l'environnement (Filella *et al.*, 2002a; Wilson *et al.*, 2010). D'autres sources de contamination sont la circulation routière (les poussières de freinage des pneus) et les champs de tir (antimoine dans les munitions) (Scheinost *et al.*, 2006; Oorts *et al.*, 2008). A ces sources s'ajoutent les activités cinématographiques et l'élimination des déchets d'équipements électroniques (Oprea *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010).

1.3.3. Usages

Aujourd'hui, le Sb est utilisé en quantités croissantes dans de nombreux produits. Environ 60% de la production mondiale de Sb est utilisé sous forme de trioxyde de Sb (Sb_2O_3), en synergie avec les halogènes hydrocarbures, comme retardateur de flamme, dans les plastiques, les textiles, les papiers et les colles (Butterman et Carlin, 2004). Le trioxyde de Sb est, également, utilisé comme un catalyseur dans les plastiques (par exemple, les bouteilles en PET: polyéthylène téréphtalate) stabilisant les colorants pour peintures (par exemple, dans les bandes de signalisation jaunes appliquées aux chaussées), et comme décolorant dans la verrerie (Filella *et al.*, 2002a). En raison de sa compatibilité avec le plomb, l'antimoine métallique est utilisé en tant que durcisseur d'alliages de plomb dans les batteries et les munitions (Butterman et Carlin, 2004). Le trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3) est utilisé, entre autres, comme lubrifiant dans les freins d'automobiles et les garnitures d'embrayage (Butterman et Carlin, 2004). En médecine l'utilisation de l'antimoine reste également le traitement de choix pour plusieurs maladies tropicales causées par les protozoaires, telles que la leishmaniose (Vasquez *et al.*, 2006), et dans le traitement du HIV (Fowler et Goering, 1991).

1.4. Toxicité de l'antimoine.

En général, les composés inorganiques Sb sont plus toxiques que celles organiques, et Sb (III) plus que les espèces Sb (V) (Filella *et al.*, 2002a). Dans sa forme trivalente, Sb peut avoir un niveau de génotoxicité similaire à l'As trivalent (Gebel, 1997).

1.4.1. Effets sur la santé humaine.

1.4.1.1. Toxicité aiguë.

La toxicité de l'antimoine dépend de son état d'oxydation; Sb (III) est environ dix fois plus toxique que Sb (V) (Thron, 1991). Les voies respiratoires, le tractus gastro-intestinal, le cœur et la peau sont les principales cibles de la toxicité du Sb. Les symptômes d'intoxication aiguë sont l'irritation violente du nez, de la bouche, de l'estomac et de l'intestin avec des douleurs abdominales, des vomissements et des diarrhées.

L'ingestion accidentelle par voie orale de trioxyde d'antimoine entraîne des sensations de brûlures dans l'estomac, des coliques, des nausées, des vomissements et parfois des collapsus. D'après Dunn (1928), peu de temps après avoir ingéré une boisson contaminée par une dose équivalente à $0.53 \text{ mg de Sb kg}^{-1}$, sous forme de tartrate de potassium et

d'antimoine, des travailleurs ont vomi. Des effets gastro-intestinaux ont été signalés chez des travailleurs exposés à des poussières d'antimoine. Ces effets résultent certainement du transport des poussières des poumons au niveau digestif par une action mucilagineuse (ATSDR, 1992).

L'exposition professionnelle par inhalation à du trioxyde d'antimoine et des poussières de pentoxyde d'antimoine ($8.87 \text{ mg de Sb m}^{-3}$ ou plus) a entraîné des effets respiratoires incluant une stibiose (pneumoconiose stibiée), de la bronchite chronique, de l'emphysème chronique, des adhésions pleurales et des effets pulmonaires obstructifs (Cooper *et al.*, 1968).

1.4.1.2. Toxicité chronique

La pneumoconiose, des modifications cutanées et des dommages cardiaques ont été observés après une exposition à long terme au Sb (Schneider et Kalberlah, 2000).

Des travailleurs exposés à des doses comprises entre 0.58 et 5.5 mg Sb m^{-3} sous forme de trisulfure d'antimoine pendant 8 mois à deux ans ont présenté une augmentation de la pression sanguine (10 %) et des altérations cardiaques chez 5 % des sujets (Brieger *et al.*, 1954). Cependant ces travailleurs étaient également exposés à une résine à base de phénol et de formaldéhyde.

Des travailleurs exposés, moins de cinq mois, à des fumées d'oxyde d'antimoine à des concentrations de 4.69 à 11.82 mg m^{-3} ont présenté des rhinites, des dermatites, des laryngites, des bronchites, des pneumonies et des conjonctivites (Renes, 1953). Cependant ces travailleurs étaient également exposés à de faibles concentrations d'arsenic (0.39 à 1.10 mg m^{-3}). Le contact cutané avec des particules aéroportées de trioxyde d'antimoine a provoqué l'apparition d'une dermatite chez des ouvriers (Stevenson, 1965). Celle-ci est caractérisée par une nécrose cellulaire épidermique avec des réactions cellulaires inflammatoires aiguës. Elle résulte de l'action du trioxyde d'antimoine sur le derme après sa dissolution dans la sueur et sa pénétration dans les glandes sudoripares.

1.4.2. Effets sur l'animal

Les travaux sur l'écotoxicologie de l'antimoine sont rares. Selon Danish EPA (2000), le Sb_2O_3 provoque une nuisance chez les algues. Sb_2O_3 a prouvé son innocuité dans les essais de toxicité aiguë avec des crustacés. Sur les sols contaminés, les nématodes et les algues du

sol se sont révélés sensibles à l'antimoine contrairement aux Collemboles et aux plantes supérieures (Hammel *et al.*, 1998).

1.4.2.1. Toxicité aiguë

Selon Myers *et al.* (1978) et Houpt *et al.* (1984), des vomissements et des diarrhées ont été observés après une exposition aiguë d'animaux à du trioxyde d'antimoine ou du tartrate de potassium et d'antimoine.

Des rats et des cobayes exposés par inhalation pendant 30 minutes à $1\ 395\ \text{mg de Sb m}^{-3}$, sous forme d'hydruure d'antimoine, ont présenté des œdèmes pulmonaires ou sont morts. À la dose de $799\ \text{mg de Sb m}^{-3}$, une dilatation tubulaire rénale est observée (Price *et al.*, 1979). Selon ATSDR (1992), l'administration d'une dose unique de $300\ \text{mg de Sb kg}^{-1}$ sous forme de tartrate de potassium et d'antimoine a entraîné la mort des rats. Par contre, l'administration unique de doses plus élevées d'antimoine inorganique (métallique, oxyde, trioxyde d'antimoine) allant jusqu'à $16\ 714\ \text{mg kg}^{-1}$ n'a pas entraîné la mort des rats.

Des lapins exposés pendant cinq jours à $19.94\ \text{mg de Sb m}^{-3}$, sous forme de trisulfure d'antimoine, ont présenté une inflammation des poumons, une dégénérescence graisseuse et parenchymateuse du foie et des altérations cardiaques (Brieger *et al.*, 1954). L'application cutanée de $1584\ \text{mg de Sb kg}^{-1}$ sous forme d'oxyde d'antimoine ou de $6686\ \text{mg de Sb kg}^{-1}$ sous forme de trioxyde d'antimoine à des lapins (Myers *et al.*, 1978) a entraîné leur mort en une journée.

1.4.2.2. Toxicité chronique.

Des rats exposés par inhalation au trioxyde d'antimoine pendant 13 semaines ou plus, ont présenté une augmentation du nombre de macrophages alvéolaires et intra-alvéolaires (Bio/dynamics, 1985, 1990). Une inflammation interstitielle chronique a également été observée chez les rats exposés à $0.07\ \text{mg m}^{-3}$ pendant un an. Une fibrose interstitielle et une pneumonie lipoïdique ont été observées chez des rats exposés à du trioxyde d'antimoine ou du trisulfure d'antimoine pendant un an (Watt, 1983; Groth *et al.*, 1986). Ces effets ont été observés pour des expositions à des doses comprises entre 1.6 et $83.6\ \text{mg de Sb m}^{-3}$. Des rats et des lapins exposés 7 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant au moins 6 semaines à des poussières contenant du trisulfure d'antimoine à des concentrations de 3.07 à $5.6\ \text{mg m}^{-3}$, ont présenté une dégénérescence parenchymateuse du cœur et des modifications cardiaques (Brieger *et al.*, 1954).

Selon Dernehl *et al.* (1945), des cobayes ont été exposés à 38.1 mg de Sb m⁻³ sous forme de trioxyde d'antimoine 2 heures/jours, 7 jours/semaine pendant 2 semaines, puis 3 heures/jour jusqu'à 265 jours. Ils ont présenté, à la suite de ce traitement, une pneumonie interstitielle (chez tous les animaux), une augmentation du poids des poumons et des hémorragies pétéchiales sous-pleurales (pour une exposition supérieure à 30 jours), une augmentation du poids du foie et une dégénérescence albumineuse et graisseuse du foie (chez 73 % des animaux exposés plus de 48 jours), une diminution des globules blancs ainsi qu'une hypertrophie et une hyperplasie de la rate. L'administration chronique par voie orale dans l'eau de boisson de faibles doses de tartrate de potassium et d'antimoine (0.262 mg/kg/j) à des rats pendant leur vie entière a entraîné une diminution de leur durée de vie, une augmentation du taux de cholestérol sérique, et une diminution de la glycémie (Schroeder *et al.*, 1970).

1.4.3. Effets sur les plantes et les organismes du sol

Flynn *et al.* (2003) ont constaté que la bioluminescence d'As et les biocapteurs spécifiques de Sb (souche d'*Escherichia coli* CM1166 PC200) a été supprimé à des concentrations de Sb (III) en solution dépassant 1 mg L⁻¹. Bien que le stibogluconate de sodium ait été utilisé pendant plus de 75 ans pour traiter la leishmaniose (une maladie causée par le protozoaire parasite *Leishmania sp.* et qui a affecté 12 millions de personnes dans 88 pays en 2007). La toxicité de Sb élémentaire et méthylé est très peu connue. Seuls quelques tests de toxicité ont été réalisés avec des plantes ou d'autres organismes exposés à des sols contaminés par Sb, les plantes ont été généralement jugées plus tolérantes au Sb du sol que la faune du sol Tschan *et al.* (2009).

Oorts *et al.* (2008) ont trouvé une réduction de 50% de l'allongement de la racine de l'orge et une réduction de 50% de la croissance des parties aériennes de la laitue à 40 mg L⁻¹ de Sb. Le sol utilisé dans leur étude avait été enrichi avec 7 g kg⁻¹ de Sb sous la forme de Sb₂O₃. Au moment de l'échantillonnage, 70% du Sb en solution était présent sous forme Sb(V). He et Yang (1999) n'ont pas trouvé de différence significative entre la toxicité de Sb(III) et Sb(V) sur la croissance de la racine et des parties aériennes du riz cultivés en pots. Davis *et al.* (1978) ont montré que la phytotoxicité de Sb ne doit pas nécessairement exiger une accumulation du Sb dans les parties aériennes. La croissance de l'orge (*Hordeum vulgare*) était déprimée dans les cultures sur sable à des concentrations de 50-100 mg L⁻¹ de Sb en solution, bien que le Sb ait été en dessous de la limite de détection dans les parties aériennes (<2 mg/ kg) (Davis *et al.*, 1978).

1.5. Occurrence lithogène et géochimie

L'antimoine est un élément chalcophile qui se trouve dans la nature principalement comme Sb_2S_3 (stibine, antimonite) et Sb_2O_3 (valentinite) (Butterman et Carlin, 2004). La valentinite est généralement un produit de transformation naturelle de la stibine (Filella *et al.*, 2002a). En plus de ces formes majeures, les minerais les plus importants de Sb incluent la kermésite ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) et la cervantite (Sb_2O_4) (Murciego Murciego *et al.*, 2007). Ces composés sont généralement présents dans les minerais de Cu, Ag et Pb. L'antimoine est également un composant commun du charbon et du pétrole. Beaucoup de sulfures et d'oxyde minéraux contenant le Sb (en particulier Sb (III)) ont été identifiés dans les roches et les gisements minéraux, et pourtant on sait que très peu de minéraux secondaires peuvent se former dans les sédiments et les sols dans les conditions ambiantes (Johnson *et al.*, 2005). L'oxydation chimique directe du minerai primaire d'antimonite par l'oxygène de l'environnement est négligeable. Le procédé est réalisé, par contre, par des bactéries autotrophes spécifiques. Elles sont communes dans les zones d'oxydation des dépôts de Sb et prennent une part active dans la formation de leurs produits oxydés (Yakhontova, 1998). Les voies de dégradation biogéniques de l'antimonite et des sulfosels de Sb sont très spécifiques (Rish, 2004). *Thiobacillus ferrooxidans* et *Thiobacillus thioparus* assurent leur transformation en minerais secondaires, tel que la kermésite (Sb_2OS_2) ou la sénarmontite (valentinite, Sb_2O_3). *Stibiobacter senarmontii* produit de la stibiconite ($\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{OH})$), à partir de l'antimoine tri et pentavalent ($\text{Sb}^{3+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_6(\text{OH})$) (Kabata-Pendias, 1995).

1.6. Spéciation dans les systèmes naturels

1.6.1. Spéciation inorganique en fonction du pH et du potentiel redox

La solubilité, la mobilité, la biodisponibilité et la toxicité du Sb dépendent de son état d'oxydation, il est essentiel de comprendre la chimie d'oxydoréduction du Sb dans les sols. L'antimoine existe dans quatre états d'oxydation (-III, 0, + III, + V), dont seulement + III et + V sont connus pour être d'une importance environnementale et biologique (Filella *et al.*, 2002a). Dans les milieux aquatiques, Sb (V) est stable dans des conditions oxydantes et Sb (III) dans des conditions réductrices. L'antimoine appartient au groupe 15 du tableau périodique, et son comportement géochimique est à bien des égards similaires à celui de l'élément arsenic (As) et du phosphore (P). Toutefois, la coordination de Sb (V) avec l'oxygène est très différente de celle de l'As (V) ou du P (V) (Pauling, 1933 ; Alloway, 2013). Contrairement à l'As (V) et au P (V), qui sont plus petits et donc tétraédriquement coordonnés, Sb (V) est coordonné octaédriquement avec l'oxygène. Selon les calculs

d'équilibre thermodynamique, l'ion antimoniate $\text{Sb}(\text{OH})_6$ est l'espèce prédominante dans des solutions aqueuses en conditions aérobies à des valeurs de pH supérieures à 2.7 (Baes et Mesmer, 1986). Selon Alloway (2013), Sb trivalent (III) prédomine comme antimonite neutre ($\text{Sb}(\text{OH})_3$) entre pH 1,4 et 11,8. En conséquence, la formation importante de $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ se produit seulement à très faible valeurs de pH, et la formation de $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ uniquement à de très hautes valeurs de pH. Le minéral stibine (Sb_2S_3) peut être formé dans des conditions réductrices en présence de soufre (S) à pH légèrement acide, tandis que le complexe soluble $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ peut se produire à pH plus élevé (Filella *et al.*, 2002b), en fonction des activités de Sb et de S (Takayanagi et Cossa, 1997). Une augmentation de la concentration en S ou une diminution en rapport Sb/S va étendre la portée de la stabilité de $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ vers des valeurs de pH inférieures. L'information sur la réduction de la médiation microbienne de Sb dans les systèmes naturels est encore très limitée (Filella *et al.*, 2007).

Mitsunobu *et al.* (2010) ont étudié la distribution et la spéciation de Sb dans le sol minier réducteur contaminés par le Sb_2O_5 . Ils ont constaté qu'une importante quantité de Sb lié à des particules de quartz recouvertes par les hydroxydes de Fe est présente sous forme de Sb (III), ce qui indique que la réduction de Sb s'est déroulée dans le sol. Les réactions d'oxydoréduction entre le Sb et le fer (Fe) ont été jugées particulièrement complexes. Le fer peut agir aussi bien comme réducteur qu'un agent oxydant de Sb. Leuz et Johnson (2005) ont constaté que Fe (II), en solution, réduit Sb (V) à Sb (III) dans les eaux alcalines anaérobies. En revanche, Fe (III) et Mn (IV) peuvent provoquer l'oxydation de Sb (III) dans des conditions aérobies, tant au pH alcalin qu'acide (Belzile *et al.*, 2001; Leuz *et al.*, 2006b). Cette dernière réaction est supposée être catalysée par les hydroxydes de ce métal, qui forment des produits intermédiaires tels que des ions hydroxyle ou des radicaux de Fe (III) en réagissant avec l'oxygène (Leuz *et al.*, 2006 a).

La spéciation dans les systèmes biogéochimiques, qui ne sont généralement pas à l'équilibre, est cependant plus compliquée qu'un simple examen de pH et de potentiel rédox. Par exemple, la réduction des espèces de Sb peut se produire dans des systèmes oxiques, tandis que les espèces oxydées peuvent persister dans les milieux anoxiques (Masscheleyn *et al.*, 1991). L'existence continue de Sb (III) dans des eaux naturelles oxydées a été caractérisée par des réactions lentes (Filella *et al.*, 2002b). La production biotique (Cutter, 1992) et la réduction photochimique (Cutter et Cutter, 2005) peuvent jouer un rôle dans le maintien de Sb (III) dans l'eau de mer oxique. Oorts *et al.* (2008) en recueillant le Sb_2O_3 en suspension de la couche arable à partir d'un usage agricole non contaminé, ont constaté, au bout de 2 jours, que 70 % du Sb en solution était présent sous forme de Sb (V). En outre,

l'oxydation photochimique de Sb (III) semble exiger des catalyseurs. Buschmann et Sigg (2004) ont observé la photo-oxydation de Sb rapide dans les eaux ensoleillées en présence de carbone organique naturel dissous. À une concentration de ce dernier à 5 mg L^{-1} , la réaction induite par la lumière, est 9000 fois plus rapide que la réaction dans l'obscurité. En revanche, aucune oxydation significative du Sb (III) n'a été observée après 200 jours dans les solutions aqueuses avec O_2 en tant que seul oxydant avec un pH 3.6 et 9.8 (Leuz et Johnson, 2005).

1.6.2. Espèces organiques

Les études qui ont tenté de comprendre la méthylation du Sb ont généralement été concluantes ou contradictoires (Dodd *et al.*, 1992; Gurleyuk *et al.*, 1997) mais pour une étude plus exhaustive sur les espèces d'antimoine méthylées dans l'environnement, il faut se référer à Filella (2010). Les espèces mono-, diméthyl et triméthyl de Sb ont été trouvées dans les sols, et il existe des preuves que la biométhylation (l'ajout de CH_3 grâce à l'activité biologique) peut se produire dans des conditions oxydantes ou réductrices. La méthylation de composés de Sb dans les cultures bactériennes de *Pseudomonas fluorescens* sur des échantillons de sol a été confirmée (Gurleyuk *et al.*, 1997). La production biologique de triméthyl d'antimoine dans des conditions réductrices (Jenkins *et al.*, 1998) suggère que la biométhylation de Sb peut se produire dans l'environnement comme dans les sols gorgés d'eau. Inversement, les composés mono-, diméthyl et triméthyl de Sb ont été détectés dans l'eau de mer et dans des sols en milieu urbain (Duester *et al.*, 2005).

L'analyse des espèces de Sb méthylé en utilisant le procédé de production d'hydrure, fournit uniquement des informations sur le niveau de la méthylation, mais n'établit pas de distinction entre les états d'oxydation de Sb dans les composés (Diaz-Bone et Hitzke, 2008). Les concentrations de monométhyl-Sb étaient généralement plus élevées que celles des composés di-ou triméthyl-Sb.

Une étude de terrain sur neuf sols urbains dans les environs de la Ruhr (Allemagne) n'ont pas révélé une corrélation significative entre le pH du sol, la température, et l'eau du sol contenue avec le degré de biométhylation (Duester *et al.*, 2005). Les composés de Sb méthylé, qui ont été identifiés comme des mono-et diméthyl-stibine, représentaient moins de 1.5% des concentrations totales de Sb dans ces sols. Frohne *et al.* (2011) ont réalisé des expériences en microcosmes biogéochimiques avec une variation contrôlée de conditions du potentiel redox à pH 5 en utilisant un sol contaminé de la plaine inondable de la rivière Wupper en Allemagne. Ils ont constaté que les deux espèces inorganiques monométhylés de Sb diminuent de façon linéaire en solution avec l'augmentation du potentiel redox (-400 à 600 mV). Les

concentrations de Sb inorganique s'élèvent à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ au maximum, et les concentrations de mono- méthyl-Sb sont à une valeur de 0.6 mg L^{-1} en conditions fortement réduites. En revanche, les concentrations de diméthyl-Sb sont demeurées relativement stables à environ 0.1 à 0.2 mg L^{-1} que les conditions soient oxydantes ou réductrices.

Brannon et Patrick (1985) ont rapporté que le Sb non identifié volatile pourrait être perdu dans les sédiments, indépendamment du statut de l'oxygène. La toxicité de ces espèces de Sb volatiles n'est pas encore comprise et on en sait très peu sur leur chimie de l'environnement. Mais, il est prouvé que la biométhylation peut changer considérablement la mobilité des métalloïdes (Thayer, 2002). La méthylation de Sb peut améliorer la mobilité à travers la volatilisation ou la formation de composés solubles, tels que les acides méthylés (Jenkins *et al.*, 1998). Certaines de ces espèces méthylées sont toxiques (Maeda, 1994). Cependant, les concentrations de composés Sb méthylés apparaissent plus faibles par rapport aux formes inorganiques les plus toxiques (Ellwood et Maher, 2002), et les données sur les composés Sb méthylés dans les sols sont particulièrement rares (Filella *et al.*, 2002a). Les concentrations de composés méthylés de Sb sont généralement faibles dans les sols. Il semble, ainsi, peu probable qu'elles puissent affecter de manière significative les pertes totales de Sb des sols (Filella, 2010).

1.7. Mécanismes de rétention de l'antimoine dans les sols

La mobilité de Sb dans les sols est réduite par les mêmes mécanismes généraux de rétention qui, également, affectent d'autres solutés, à savoir, l'adsorption, (co) précipitation et l'immobilisation par les plantes. Alors que l'adsorption est l'accumulation d'une substance en une couche unique d'ions ou de molécules à l'interface entre un solide et une phase liquide, la précipitation est le processus par lequel une substance forme une phase solide en trois dimensions (Sparks, 2005). En réalité, il y a une transition continue entre les deux procédés. Si un ion d'une espèce substitue isomorphiquement à celui d'une autre espèce d'ions dans un précipité, c'est ce qu'on appelle co-précipitation (Sposito, 1984). Alors que Sb peut également être immobilisé par absorption dans les racines et les parties aériennes des plantes, les données disponibles suggèrent que l'adsorption et les précipitations sont généralement les principaux mécanismes de rétention de Sb dans les sols (Alloway, 2013).

Par ailleurs, le Sb peut être fortement retenu dans les sols (McLaren *et al.*, 1998; Flynn *et al.*, 2003). De toute évidence, la rétention a une influence sur la fraction biodisponible et mobile. Plusieurs facteurs, y compris les caractéristiques du sol et les métalloïdes présents influent la rétention (Wilson *et al.*, 2010). La compréhension des

processus de rétention de métalloïdes est fondamentale pour comprendre les cycles biogéochimiques et préciser l'évaluation des risques dans les différents systèmes.

1.7.1. Adsorption

En termes d'adsorption, Sb se comporte, à bien des égards, contrairement aux cations. Alors que la solubilité des cations augmente généralement avec la diminution du pH, un pH bas favorise la sorption d'anions (McBride, 1994). Ainsi Sb(OH)^{6-} et Sb(OH)_3 sont les seules principales espèces de Sb présentes dans l'environnement dans des conditions respectivement oxydantes et réductrices. L'influence du pH sur l'adsorption du Sb devrait suivre le modèle de la dépendance du pH de la charge électrique de la surface de sorption de la phase solide.

1.7.1.1. Adsorption sur les phases minérales pures

1. Minéraux argileux

Très peu d'études ont porté sur la sorption de Sb par les minéraux argileux. Blay (1999) a constaté que la sorption de Sb (III) et Sb (V) par les minéraux argileux comme la montmorillonite et la kaolinite à des valeurs de pH autour de 7.5 est un à deux ordres de grandeur plus faible que la sorption des (hydr)oxydes de Fe et de Mn dans la même gamme de pH. La sorption de Sb (V) à la montmorillonite et la kaolinite diminue linéairement avec l'augmentation du pH de 2 à 9. Aussi, Xi *et al.* (2010) ont observé une forte dépendance de la sorption de Sb (V) par la kaolinite au pH. En outre, ils ont constaté que l'adsorption de Sb (V) par la kaolinite est nettement réduite lorsque la force ionique augmente de 0.01 à 0.05 M, mais est moins touchée lorsque la force ionique était plus élevée 0.1 M. Les deux études indiquent que la complexation de l'extérieure-sphère, probablement en combinaison avec certains complexes du centre-sphère, joue un rôle beaucoup plus important pour la sorption de Sb par les minéraux argileux que dans celle par les (hydr)oxydes de Fe, Mn, et Al.

Par ailleurs, bien que moins bien étudiée, il semble que l'association entre le Sb et les minéraux Al-silicatés peut être importante selon l'origine du Sb. Par exemple, une plus grande partie est liée à la fraction de silicate lorsque le Sb a une origine minérale primaire (Gal *et al.*, 2006). Il existe certaines preuves d'un minimum de solubilité générale dans le sol autour d'un pH de 4 (Ashley *et al.*, 2003), mais l'importance des minéraux argileux silicatés dans la détermination de ce minimum ne peut pas être séparée de l'effet des oxydes et des hydroxydes, ou autres phases du sol.

2. Les oxydes et les hydroxydes.

Les oxydes et les hydroxydes sont connus pour être importants pour l'adsorption du Sb dans le sol (Mitsunobu *et al.*, 2006).

L'antimoine a été mis en corrélation positive avec les composants d'oxyde de fer du sol (Denys *et al.*, 2008) et de nombreuses études ont montré une forte affinité du Sb (V) et Sb (III) aux (hydr)oxydes de Fe (Leuz *et al.*, 2006a; Martinez-Llado *et al.*, 2008; Mitsunobu *et al.*, 2006; Scheinost *et al.*, 2006; Watkins *et al.*, 2006). L'adsorption du Sb spécifique (V) sur les hydroxydes de Fe dans les formations complexes du centre-sphère mixte a été confirmée dans les sols contaminés et sur la goethite (Leuz *et al.*, 2006b; Scheinost *et al.*, 2006). Le Sb (III) et le Sb (V) de la sphère interne bidentée complexent en surface avec les (hydr)oxydes de Fe (Belzile *et al.*, 2001 et Leuz *et al.*, 2006b). Le Sb (III) est fortement absorbé par la goethite en une large gamme de pH (3-12), tandis qu'une forte adsorption de Sb (V) par la goethite est limitée à des valeurs de pH inférieures à 7 (Leuz *et al.*, 2006b). Le Sb peut être mobilisé dans des conditions alcalines par la catalysation de l'oxydation des (hydr)oxydes de Fe par l'adsorption de Sb (III) et une libération par la suite du produit d'oxydation d'antimoniate (Leuz *et al.*, 2006a).

Tighe *et al.* (2005b) ont étudié la sorption de Sb (V) aux (hydr)oxydes de fer amorphe synthétique et ont constaté que la sorption augmentait linéairement avec la diminution du pH et elle est de 100% à pH <3.5. Tighe et Lockwood (2007) ont rapporté que 95% de sorption de Sb (V) par l'hydroxyde de Fe non cristallin se faisait dans une gamme de pH de 2.5 à 7 avec un maximum de sorption à un pH d'environ 4. La sorption du Sb (V) sur l'hématite est également forte, avec une absorption maximale similaire (pH 4) impliquant une combinaison de sites de liaison de surface (Pierce et Moore, 1982; Ambe, 1987). Takahashi *et al.* (2010) ont effectué des expériences de sorption (à pH inconnu) avec l'allophane synthétique et ont trouvé une forte corrélation entre le Fe et la quantité de Sb(V) adsorbé, mettant en évidence la forte affinité de Sb (V) aux groupes fonctionnels liés au Fe. Les (hydr)oxydes de Fe amorphe sont susceptibles d'être des sorbants plus forts que les minéraux cristallins de Fe, grâce à leurs surfaces plus grandes (Cornelis *et al.*, 2008).

L'association d'espèces de Sb avec les (hydr)oxydes de Mn n'a été abordée que dans quelques expériences d'adsorption à l'aide de minéraux synthétiques. Dans les expériences de traitement par lots réalisée par Blay (1999) l'oxyde de manganèse (MnO₂) avait une capacité d'adsorption élevée à pH 7 sous forme de goethite et hématite (Fe₂O₃). Des observations similaires ont été faites par Thanabalasingam et Pickering (1990) pour la sorption de Sb qui a

été ajouté sous forme de Sb (III) à l'hydroxyde de manganèse (MnOOH) sur toute la plage de pH de 3 à 9.

Les interactions de Sb (III) et Sb (V) avec les (hydr)oxydes d'Al sont encore moins étudiées, mais il semble aussi y avoir une affinité élevée des deux espèces à la surface de la gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Rakshit *et al.*, 2011). La sorption de Sb (V) par la gibbsite est plus forte dans l'intervalle de pH de 2 à 4, et négligeable à un pH de 10, tandis que la force ionique n'a que peu d'influence à cause de la faible surface de couverture. Ces résultats suggèrent un mécanisme de liaison de la sphère interne avec la formation d'un complexe binucléaire de surface monodentée (Rakshit *et al.*, 2011). Les capacités de sorption maximale, calculées pour un pH de 6.1, sont beaucoup plus inférieures pour la gibbsite que pour les (hydr)oxydes de fer, en raison de la faible surface de la gibbsite. Etant donné que $\text{Al}(\text{OH})_3$ se dissout à un pH faible, ce mécanisme de liaison peut-être plus important dans les sols légèrement à modérément acides avec la gibbsite que dans ceux avec prédominance des (hydr)oxydes.

L'antimoine est adsorbé sur les oxydes de Mn préférentiellement aux oxydes de Fe dans les sédiments lacustres (Muller *et al.*, 2002). L'antimoine (III) est fortement absorbé par les (hydro)oxydes de Mn et la sorption diminue dans l'ordre $\text{MnOOH} > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{FeOOH}$. Cette diminution du taux de sorption est progressive avec l'augmentation du pH à partir de 6. Malgré la forte sorption sur les (hydr)oxydes de Mn, la haute abondance des (hydr)oxydes de Fe et d'Al indique que ces minéraux pourraient agir sur la solubilité du Sb (III) dans les systèmes naturels (Casiot *et al.*, 2007).

3. La sorption de la matière organique du sol

L'association d'antimoine avec la matière organique du sol dans les conditions environnementales n'a été confirmée qu'au cours des dernières années (Clemente *et al.*, 2008). Les espèces neutres de Sb (III) comme $\text{Sb}(\text{OH})_3$ se lient facilement aux acides humiques, avec un maximum de 30% du total de Sb (III) lié à des conditions écologiquement pertinentes (Filella *et al.*, 2002b; Buschmann et Sigg, 2004). Le Sb (III) se lie relativement plus fortement que l'As (III). Dans les sols acides hautement organiques aux conditions spécifiques, Sb (III) trouvé peut expliquer jusqu'à 34% de Sb total présent et l'interaction avec la matière humique pourrait avoir une incidence significative sur la mobilité. L'adsorption maximale pour le Sb (III) sur l'acide humique à $23 \mu\text{mol Sb g}^{-1}$ et $53 \mu\text{mol Sb g}^{-1}$ a été

rapportée en utilisant respectivement des solutions inorganiques ($\text{Sb}(\text{OH})_3$) et organiques (tartrate d'antimoine), à pH 4 (Pilarski *et al.*, 1995). La différence a été attribuée à l'effet supplémentaire du tartrate dans la chélation et l'ionisation du Sb (III) en tant que complexe anionique à ce pH. Pour le Sb inorganique ($\text{Sb}(\text{OH})_3$), l'adsorption a été réduite d'un maximum de 70% à pH 3.8 à un minimum de 55% par augmentation du pH à 5.4 en raison des effets de protonisation de l'acide humique, la concurrence avec d'autres espèces aqueuses, ou complexante aqueuse de Sb réduisant son affinité pour la surface à des valeurs de pH plus élevées (c'est à dire par des complexes organiques).

Plusieurs mécanismes de liaison du Sb (III) avec des matières humiques phénoliques, carboxyliques et groupes hydroxy-carboxyliques ont été proposées, y compris l'échange de ligand avec le centre de Sb, et la formation de Sb chargé négativement en complexes avec les groupes carboxyliques (Buschmann et Sigg, 2004; Tella et Pokrovski, 2009). La chélation, les H-ponts ou les métaux cationiques peuvent stabiliser la liaison Sb(III).

La rétention du Sb (V) par un acide humique, à des concentrations inférieures à $10 \mu\text{mol Sb L}^{-1}$ et à des valeurs de pH de 3.1 à 5.4 n'a pas été détectée par Pilarski *et al.* (1995). Inversement, Steely *et al.* (2007) ont récemment rapporté que les acides humiques dans les sols contaminés avaient une grande capacité de complexation du Sb (présent principalement en Sb (V)) et, bien contraignant, de piégeage dans la couche organique du sol. Le Sb (III) était oxydé en Sb (V) par l'acide humique. Tighe *et al.* (2005a) ont également signalé une sorption significative de Sb (V) (56% de Sb ajoutée) sur l'acide humique à une concentration de 0.23 mmol L^{-1} à pH 4. Des mécanismes similaires à ceux proposés par Buschmann et Sigg (2004) pourraient être proposés pour l'ion antimoniate même si cela n'a pas encore été confirmé.

1.7.1.2. Adsorption sur les sols entiers

L'adsorption dans les sols entiers est moins étudiée que sur les phases pures. Peu d'études sur les sols entiers existent pour le Sb. 50-100% de Sb (III) ajoutée (26,4 mmol comme tartrate d'antimoine) a été adsorbé et une forte proportion (57-99%) de la composante adsorbé était non-échangeable (King, 1988). La sorption augmente lorsque la fraction de limon et d'argile augmente, même si aucune relation entre le Sb adsorbé et les phases d'oxyde non-cristallin ou cristallin dans les sols n'ait été détecté. Le rapport de sorption de Sb était plus élevé dans les sols minéraux que dans ceux riches en matières organiques.

En outre, selon Wilson *et al.* (2010), le maintien de Sb par la matière organique peut être plus important que supposé à priori. Les mécanismes d'interaction du Sb avec les phases

organiques sont encore largement inexplorés et les effets de protonisation et adsorption spécifique, dans les sols acides n'ont pas été évalués.

1.7.2. Effets de co-oxidants/co-réducteurs

L'oxydation de Sb (III) en Sb (V), en présence de certains hydroxydes a été rapportée. La prédominance des Sb (V) dans les sols est en partie attribuée à ce mécanisme de co-oxydation (Leuz *et al.*, 2006a), ainsi qu'à l'association du Sb (V) avec les hydroxydes de Fe, même dans des conditions réductrices (Mitsunobu *et al.*, 2006). L'oxydation rapide de Sb (III) en Sb (V) par des formes amorphes d'hydroxydes de Fe et de Mn dans la gamme de pH de 5 à 10 suggère que la présence de ces substances dans les sols peut jouer un rôle détoxifiant pour les sols qui adsorbent du Sb (Belzile *et al.*, 2001; Leuz *et al.*, 2006a). La médiation de l'oxydation du Sb (III) par le Fer est environ 10 fois plus rapide que celle par l'As (III) (Leuz *et al.*, 2006b).

Toutefois, il existe peu d'études sur l'adsorption ou la mobilisation du Sb (V). La seule étude publiée à ce jour, à notre connaissance, montre que si l'oxydation de Sb (III) sur la goethite a mobilisé le Sb pendant 35 jours sous des valeurs de pH de 7 à 9.9, 30% de Sb (III) adsorbé était libéré en solution durant ce même temps (Leuz *et al.*, 2006a). Par conséquent, dans les sols alcalins les processus de co-oxydation pourraient en fait contribuer à la mobilisation des espèces de Sb. Les rouilles vertes, (couches Fe (II)-Fe hydroxydes (III)) sont formées dans les environnements suboxiques et légèrement alcalins (probablement une minéralisation importante de Fe dans les sédiments et les sols non évolués) et ont une forte affinité pour le Sb (V). On sait que les rouilles vertes ne réduisent pas l'As (V) en As (III). Toutefois, le Sb (V) est réduit en Sb (III) en dépit de la grande stabilité des espèces de Sb(V) (Mitsunobu *et al.*, 2008) ce qui pourrait influencer sur la mobilité de Sb dans des environnements suboxiques. Pour bien comprendre le cycle géochimique de Sb il est nécessaire de mieux comprendre les effets des co-oxydants et des co-réducteurs à environnements spécifiques.

1.7.3. Effets de la force ionique et de la concurrence

Les effets de la force ionique sur l'adsorption des anions PCN dépendent du sol, du caractère du mécanisme d'adsorption spécifique (sphère interne complexante) ou non spécifique (sphère complexante externe). L'adsorption spécifique suppose souvent qu'il y a peu de changement dans la sorption avec la force ionique (Leuz *et al.*, 2006a). Si la sphère externe complexe est impliquée, en augmentant la force ionique, la charge négative de la surface diminue (à des valeurs de pH élevées) et l'adsorption augmente (Smith *et al.*, 1999).

L'augmentation de la force ionique (en utilisant des solutions à 0.01 et 0.1 M de KClO_4) a abaissé l'adsorption de Sb (V) sur la goethite à un pH supérieur à 6. Les résultats pourraient être expliqués par la modélisation sphère-extérieure, ou par une combinaison sphère-extérieure et sphère-intérieure, mais ont été expliqués par la complexation de la sphère-intérieure et la formation de paires d'ions de KSb(OH)_6 en solution (Leuz *et al.*, 2006a).

Selon Wilson *et al.* (2010), la force ionique n'a aucune influence sur la sorption du Sb (III) sur la large gamme de pH de 1-12 où sur le complexe intra-sphère. Toutefois, l'addition d'un tampon d'acétate réduit la sorption de Sb (III) sur les oxydes hydratés d'Al, de Mn et de fer. Ceci a été attribué à une diminution de l'échange d'ions de surface (Thanabalasingam et Pickering, 1990). Mais, l'effet de l'échange réduit d'ions avec le Sb(OH)_3 non chargé et l'effet de la complexation du Sb(OH)_3 en solution aqueuse avec tampon n'ont pas été considérés. Les mécanismes d'adsorption spécifique et non spécifique pourraient en effet se produire simultanément et l'effet de l'une peut annuler l'effet de l'autre.

La concurrence avec d'autres anions organiques ou inorganiques peut également être importante. On connaît moins bien les effets anticoncurrentiels sur l'adsorption du Sb. Bien que Kilgour *et al.* (2008) aient récemment rapporté une libération significative à la fois d'As et de Sb dans les sols contaminés où P a été ajouté comme superphosphate. Les coefficients de distribution des solutions de sol pour le Sb ($^{124}\text{Sb(V)}$) ont diminué avec la croissance des concentrations de phosphate et ont été attribués à la concurrence directe des sites de liaison spécifiques (Nakamaru *et al.*, 2006). Seulement 20 à 40% de la sorption du Sb était en présence de phosphate sous forme échangeable. De plus, dans une étude ultérieure en utilisant les sols japonais seulement 0,2-1,3% du total Sb natifs était en présence de phosphate sous forme échangeable (Nakamaru et Sekine, 2008). Le Sb mobilisé par l'addition du phosphate semble dépendre de la forme actuelle du Sb échangeable et de l'étendu du ligand. Sb (III) était moins extractible que le Sb(V).

1.7.4. Précipitation, co-précipitation et dissolution

La mobilisation des métalloïdes dans les zones minéralisées et des zones touchées par l'exploitation minière et la fusion se produit fréquemment à travers l'oxydation et la dissolution du Sb sous forme de minéraux primaires (Baron *et al.*, 2006). Cependant, la dissolution est souvent accompagnée d'un changement brusque de conditions environnementales conduisant à l'élimination de métalloïdes mobiles de la solution. La dissolution de stibnite (Sb_2S_3) a montré une production au-delà de 55 mg L^{-1} de Sb dans la solution à partir de sites miniers actifs, même si une certaine atténuation a eu lieu en raison

de l'adsorption et de la co-précipitation des hydroxydes amorphes (Ashley *et al.*, 2003). Dans les sols hautement contaminés et alcalins, Johnson *et al.* (2005) ont trouvé que le $\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2$ solide contrôle la concentration de Sb(V) dissous. En général, les processus de précipitation et de co-précipitation ne sont importants que dans les zones à très forte contamination où les concentrations en Sb sont suffisamment élevées pour amorcer la précipitation, la production de minéraux secondaires de Sb et le contrôle des concentrations dissoutes. Dans les sols avec concentrations faibles en métalloïdes, seuls les mécanismes d'adsorption, décrits plus haut, contrôlent la mobilité (Matera et Le Hecho, 2001).

Par ailleurs, seules quelques données thermodynamiques fiables sont disponibles concernant la formation des précipités impliquant des espèces de Sb (V) dans des solutions aqueuses. Le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le sodium (Na) et le potassium (K), se produisent souvent dans des concentrations élevées dans les solutions du sol. Ils sont les plus importants candidats pour former des précipités avec le Sb. Le métal alcalin hydroxoantimonate a généralement une haute solubilité naturelle par rapport aux concentrations typiques de Sb dans les eaux non polluées. Par exemple, la solubilité de Sb (V) à 25 °C en équilibre avec mopugnite ($\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$) de 0.4 g L^{-1} de Sb (Blandamer *et al.*, 1974), et celle de brandholzite ($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$) de 0.5 g L^{-1} de Sb (Diemar *et al.*, 2009), expliquent pourquoi ces minéraux sont rares dans la nature. L'hexahydroxoantimonate de potassium ($\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$), qui n'est pas connu pour se produire naturellement (Filella *et al.*, 2009a), est encore plus soluble avec une concentration à l'équilibre supérieure à 15 g L^{-1} de Sb à 20 °C (Andersen, 1938). Dans la plupart des conditions environnementales, mopugnite et brandholzite ne devraient pas limiter la mobilité de Sb (V) dans les sols.

Naturellement les antimonates de Ca, appelés roméites, forment un groupe de minéraux ayant une structure et une composition très variable (Cornelis *et al.*, 2011). Johnson *et al.* (2005) ont expliqué la solubilité limitée de Sb dans plusieurs échantillons de sol contaminé par la précipitation de $\text{Ca}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$, un analogue de brandholzite de Ca. Sa formation a également été suggérée par d'autres auteurs pour expliquer les concentrations étonnamment faibles de Sb dans des extraits de sols alcalin (Conesa *et al.*, 2010; Okkenhaug *et al.*, 2011; Oorts *et al.*, 2008). La solubilité de ce composé, qui n'a toujours pas été confirmé en tant que minéral naturel d'origine (Diemar, 2008), a été calculée pour correspondre à une concentration de Sb (V) en solution à 0.016 g L^{-1} (Diemar *et al.*, 2009). Cette valeur représente la solubilité maximale de Sb (V), en présence de Ca, avec un temps de réaction très court (Filella *et al.*, 2009a). Par contre, la forme cristalline déshydratée de l'antimoniate de $\text{Ca}(\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)$ qui est également un membre du groupe de la roméite, a une

solubilité beaucoup plus faible. Cornelis *et al.* (2011) ont montré que la solubilité des antimoniates de Ca dépend fortement du degré de cristallinité et de structure. Lorsque des échantillons de roméite synthétiques ou précipités ont été mis en suspension pendant 60 jours, ils étaient 60 fois moins solubles que les échantillons mis en suspension pendant 1 jour. En outre, la solubilité était également influencée par le rapport du Sb au Ca et au pH, au cours de la synthèse. À partir de la dissolution inadéquate des précipités avec la libération préférentielle de Ca, les constantes de solubilité ne sont pas calculables. Les résultats suggèrent que la structure de la roméite est de nature très variable et beaucoup plus complexe que le Ca habituellement assumé $[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$. Toutefois, indépendamment de la structure exacte et de la cristallinité des phases minérales formées, toutes les études sont d'accord sur le fait que la précipitation de l'antimonate de Ca peut être un facteur important de limitation de la mobilité de Sb dans les sols.

Les oxanions de Sb peuvent également former des précipités avec les métaux lourds tels que le plomb et le nickel (Diemar *et al.*, 2009; Johnson *et al.*, 2005). Des précipitations de schafarzikite (FeSb_2O_4) et tripuhyite (FeSbO_4) limitent la solubilité de Sb à quelques mg L^{-1} à des températures ambiantes dans les conditions de laboratoire, suggérant que la mobilité du Sb pourrait être encore plus limitée dans l'environnement du sol qu'on ne le pensait, au moins dans les mêmes conditions où ces minéraux se sont formés (Roper, 2010). L'oxydation de Sb contenant des minéraux primaires et la dissolution subséquente des produits d'oxydation pourrait améliorer considérablement la mobilité de Sb.

La stibnite, qui est essentiellement insoluble dans l'eau (Brown et Holme, 2010), s'oxyde facilement lorsqu'elle est exposée à l'air ambiant, ce qui entraîne des oxydes, des hydroxydes de Sb et des sulfates, qui ont tous une solubilité beaucoup plus élevée que la stibnite (Filella *et al.*, 2009b). L'oxydation de la stibnite et la dissolution ultérieure des minéraux oxydés peut être d'une importance particulière dans les zones touchées par l'exploitation minière où la fusion des minéraux. Ashley *et al.* (2003) ont trouvé des concentrations de Sb de 55 mg L^{-1} dans les résidus miniers et les eaux de mines autour des dépôts de stibnite mésothermaux dans le sud de la Nouvelle-Zélande. La mobilisation de Sb oxydé est cependant ralentie quand les (hydr)oxydes de Fe secondaires étaient présents. Ils forment une barrière naturelle à la lixiviation de Sb en raison de leur capacité d'absorption élevée (Ashley *et al.*, 2003). Un constat similaire a été rapporté par Wilson *et al.* (2004), qui ont également observé l'oxydation in situ de la stibnite sur un site de fusion historique, mais n'ont trouvé aucun Sb rejeté dans l'environnement.

En général, on s'attend à ce que la précipitation et la dissolution des minéraux de Sb joue un rôle dans la lixiviation de Sb seulement dans les sols fortement contaminés, où les concentrations de Sb sont suffisamment élevées pour former un précipité, ou dans ceux où la dissolution d'un minéral primaire tels que la stibnite tamponne la concentration de Sb dans la solution. La rétention d'antimoine dans les sols qui ne sont pas fortement contaminés sera plus susceptible d'être régie par des processus d'adsorption (Wilson *et al.*, 2010). Mitsunobu *et al.* (2010) ont trouvé Sb (V) en tant que co-précipité dans les (hydr)oxydes de Fe (III) de synthèse ou d'origine naturelle. Contrairement à l'adsorption, on s'attend à ce que l'incorporation de Sb dans ces phases soit largement indépendante du pH, de la force ionique, et des ions concurrents. Cela donne un nouvel éclairage sur le comportement géochimique du Sb dans les sols.

1.8. Absorption par les plantes

1.8.1. Concentration dans les plantes

Le risque du lessivage du Sb du sol dans les eaux souterraines et de surface peut être réduit dans une certaine mesure par l'absorption de ce dernier par les plantes, même si cela peut conduire à d'autres risques pour la santé humaine et l'environnement en raison de son éventuel transfert dans les chaînes alimentaires. L'antimoine n'a été mesuré que rarement dans la végétation sur les sites non contaminés. Des valeurs bien inférieures à $1 \mu\text{g g}^{-1}$ apparaissent être typique pour la plupart des plantes qui poussent sur des sols non contaminés (Kabata-Pendias et Mukherjee, 2007). Cependant, l'absorption de Sb varie considérablement suivant les espèces végétales et les sols (Tschan *et al.*, 2009). Des concentrations d'antimoine de plus de 1000 mg kg^{-1} ont été trouvées dans les herbes croissant à côté des fonderies de Sb et de Pb (Ainsworth *et al.*, 1991). Baroni *et al.* (2000) ont étudié l'accumulation de Sb dans les trois espèces de plantes (*Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata*, et *Silene vulgaris*) poussant spontanément dans une ancienne région minière de Sb dans le sud de la Toscane (Italie) et ont trouvé que les racines, les tiges et les feuilles de ces plantes accumulent fortement le Sb ($> 1.000 \mu\text{g g}^{-1}$) sur les sites où les concentrations de Sb du sol extractibles à l'acide acétique étaient élevées (139 à $793 \mu\text{g g}^{-1}$).

Les concentrations particulièrement élevées de Sb dans les plantes se rencontrent essentiellement dans les zones minières de Sb. Baroni *et al.* (2000) ont trouvé jusqu'à $1367 \mu\text{g g}^{-1}$ Sb dans les feuilles basales de *Achillea ageratum* croissant dans le sud de la Toscane dans un bassin de décantation d'une zone minière de Sb abandonnée où le sol contient plus de $9000 \mu\text{g g}^{-1}$ de Sb avec une concentration extractible de $793 \mu\text{g g}^{-1}$. Des concentrations de

Sb dépassant $100 \mu\text{g g}^{-1}$ dans les feuilles ont, également, été trouvées dans d'autres espèces végétales sur ce site. Contrairement à ces concentrations élevées, il ya aussi des rapports de faible absorption de Sb par des plantes qui poussent sur des sols fortement contaminés. Pratas *et al.* (2005) ont trouvé des concentrations maximales de Sb de moins de $5 \mu\text{g g}^{-1}$ Sb dans les tiges d'arbres et dans les plantes herbacées croissant autour des mines abandonnées au Portugal où la concentration moyenne du sol en Sb est de $663 \mu\text{g g}^{-1}$. En comparant avec l'étude de Baroni *et al.* (2000), l'absorption de Sb n'était pas seulement beaucoup plus faible en valeur absolue, mais aussi par rapport à la concentration en Sb du sol, le rapport sol-plante était relativement faible dans l'étude portugaise, les concentrations de Sb plutôt faibles dans les plantes ont également été signalées dans les études de sols en bordure de route et les zones résidentielles où les concentrations du sol en Sb étaient, pour certains, élevées probablement en raison de dépôts atmosphériques. Lehndorff et Schwark (2008) ont trouvé des concentrations en Sb de $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ (PS) dans les aiguilles de pins (*Pinus nigra*) poussant dans une zone à trafic lourd à Cologne (Allemagne). Krachler *et al.* (1999) ont découvert des concentrations jusqu'à $0.15 \mu\text{g g}^{-1}$ de Sb (PS) dans les feuilles des sureaux dans un quartier résidentiel. Toujours dans un quartier résidentiel, Pohl *et al.* (2003) ont trouvé jusqu'à $2.4 \mu\text{g g}^{-1}$ de Sb dans la masse sèche des aiguilles de thuya. Ces résultats indiquent que l'accumulation du Sb par les plantes augmente avec la concentration en Sb du sol sur une très large gamme de concentrations.

1.8.2. Relation entre les concentrations de Sb dans les plantes et celles dans les sols

Les coefficients de transfert ou de bioaccumulation ont été signalés par Dominguez *et al.* (2008) dans la vallée du Guadiamar du sud de l'Espagne, où les sols ont été couverts par des boues de résidus miniers après une rupture du barrage à Aznalcóllar. Les concentrations d'antimoine des feuilles des plantes ligneuses varient entre 0.03 et $0.07 \mu\text{g g}^{-1}$ sur le sol qui contient entre 4.5 et $37.7 \mu\text{g g}^{-1}$ de Sb, ce qui correspond à des coefficients de bioaccumulation de moins de $0,03$. Des taux de bioaccumulation similaires ont également été obtenus par Leduc et Gardou (1992), qui ont analysé les plantes qui poussent sur des gisements de minerai riche en Sb près de Brouzils (en Vendée, France). Ils ont trouvé que la concentration des sols en Sb était en moyenne de $38 \mu\text{g g}^{-1}$ alors que la concentration maximale des sols en Sb était de $105 \mu\text{g g}^{-1}$, les branches de chêne accumulaient $0.23 \mu\text{g g}^{-1}$ de Sb et les branches d'aubépine accumulaient $0.19 \mu\text{g g}^{-1}$ de Sb.

Plusieurs études (Rached-Mosbah *et al.*, 1992 ; Baroni *et al.*, 2000; Hammel *et al.*, 2000; De Gregori *et al.*, 2004 ; Pratas *et al.*, 2005; Dominguez *et al.*, 2008; Murciego

Murciego, 2007) ont montré que le facteur de proportionnalité (ou le coefficient de bioaccumulation, rapport entre la concentration de la plante et celle du sol) était en moyenne de 0.02 (kg de sol/ kg de matière sèche de plante) pour le Sb total du sol et 2.57 pour le Sb soluble du sol.

Des résultats similaires ont également été trouvés dans d'autres études (Leduc et Gardou, 1992 ; He et Yang, 1999; Tschan *et al.*, 2008) indiquant que la proportionnalité entre le Sb dans la plante et le Sb soluble du sol représente en effet un modèle commun. Selon Tschan *et al.* 2009, ceci fait que cette proportionnalité peut s'étendre sur au moins cinq ordres de grandeur des concentrations de Sb et suggère un mécanisme très générale et assez simple. Un mécanisme facilement expliqué par le transport passif par convection avec le courant d'eau de transpiration des plantes. Cependant, cette hypothèse doit être conciliée avec l'existence dans les racines des plantes de barrières sélectives qui contrôlent le transfert d'eau et de solutés de la racine vers les parties aériennes.

D'autre part, des rapports de faible absorption de Sb à partir de plantes qui poussent sur des sols contaminés en Sb (Pratas *et al.* 2005; Dominguez *et al.*, 2008) sont aussi constatés. La démonstration que la concentration totale de Sb du sol est généralement un mauvais indicateur de la biodisponibilité de Sb pour les plantes a été faite.

Tschan *et al.* (2009) ont examiné la littérature sur l'absorption de Sb par les plantes terrestres et ont trouvé que l'accumulation de Sb dans les plantes était proportionnelle aux concentrations de Sb soluble qui sont supérieures de cinq ordres de grandeur. La moyenne des coefficients de bioaccumulation (à savoir le rapport entre les concentrations totales de Sb dans la plante et dans le sol) n'était que de 0.0022. Ainsi, en général, l'accumulation par les plantes n'est pas susceptible de jouer un rôle majeur dans la rétention de Sb dans les sols. Les plantes peuvent cependant avoir des effets importants sur la mobilité de Sb dans le sol par d'autres moyens, tels que l'exsudation des ligands de mobilisation, ou la création de canaux d'écoulement préférentiels à travers la croissance des racines et la décomposition subséquente (Tschan *et al.*, 2009).

1.8.3. Mécanismes d'absorption et de translocation de Sb dans la plante

On en sait que peu sur les mécanismes d'absorption de Sb par les plantes. Pour les micro-organismes, $Sb(OH)_3$ a été trouvée capté par les aquaglycéroporines de même que pour $As(OH)_3$, ceci peut être attribué à la petite taille de ces deux molécules neutres et leur similitude dans la conformation et la distribution de la charge avec la glycérine (Filella *et al.*, 2007). En outre, le transport membranaire actif de l'arsénite et antimonite est

connu dans les micro-organismes. Ce transport est réglé par des protéines arsB, qui sont des transporteurs d'efflux dépendant -ATP pour l'arsénite. Ces mêmes gènes codant pour la protéine arsB dans *Pseudomonas aeruginosa*, ont également contribué à la résistance au Sb quant ils ont été clonés et insérés dans *E. coli* (Cai *et al.*, 1998, cité par Tschan *et al.*, 2008).

La même analogie a été trouvée entre Sb et As en ce qui concerne leur absorption dans le stade V d'oxydation. L'arséniate est transféré à travers les membranes cellulaires par les mêmes transporteurs sous forme de phosphate, ce qui entraîne l'inhibition de l'absorption mutuelle en raison de la concurrence entre ces deux anions et les sites de liaison du transporteur. L'absorption de l'antimoniote par les plantes n'a pas été affectée par le phosphate, ce qui suggère qu'elle ne se produit pas par la même voie (Tschan *et al.*, 2008). Cette différence peut être due à un facteur structural. La structure de l'antimoniote est octaédrique, alors que celle du phosphate et de l'arséniate est tétraédrique, et en même temps la grande taille et la faible densité de charge, place l'antimoniote clairement à part, par rapport aux autres oxyanions (Tschan *et al.*, 2008).

Aussi, l'antimonite et l'arsénite ne montrent pas toujours un effet similaire. La suppression des gènes responsables de la production de phytochélatine dans *Schizosaccharomyces pombe* réduit la tolérance à l'arsénite et l'arséniate, mais pas à l'antimonite (Wysocki *et al.*, 2003). Ceci suggère, également, que les mécanismes cellulaires d'absorption et de transport dans les plantes ne sont probablement pas les mêmes pour l'antimoniote et l'antimonite. Selon, Tschan *et al.* (2009), l'antimonite peut traverser les membranes cellulaires passivement avec de l'eau à travers les aquaporines. Ces moyens de transport seraient conformes au principe de proportionnalité observée entre les concentrations de Sb solubles dans le sol et celles des plantes.

Cependant, les aquaporines ne sont pas, d'après Tschan *et al.* (2009), ouverts pour les anions comme l'antimoniote, et l'absorption cellulaire d'antimoniote exigerait la médiation par les transporteurs. Une loi linéaire de vitesse s'étendant sur une gamme de concentrations de plusieurs ordres de grandeurs peut être produite par une cascade de transporteurs avec des cinétiques différentes. Mais ceci est très peu probable dans le cas de Sb, étant donné que cet élément n'est pas indispensable pour les organismes. Cependant, comme l'antimoniote est généralement l'espèce de Sb dominante dans la solution du sol, un mécanisme avec un taux de dépendance linéaire de concentration est également nécessaire pour cette espèce afin d'expliquer la linéarité observée dans les caractéristiques d'absorption du Sb par les plantes.

Pour comprendre comment cela peut fonctionner, il faut considérer les voies le long desquelles ces solutés sont transportés du sol vers les racines et les parties aériennes. Il

existe deux voies de transport parallèles pour l'eau et les solutés à travers les tissus de la plante: la voie apoplastique par les espaces intercellulaires y compris les pores, dans les parois cellulaires et la voie symplastique de cellule à cellule (transport sélectif à travers les membranes). L'apoplaste du cortex racinaire est directement accessible aux solutés de la solution externe, tandis que l'apoplaste de la stèle de la racine est séparée du cortex par la bande de Caspari, épaississements imprégnés de matériaux hydrophobes, en particulier de subérine, dans les parois radiales et transversales de l'endoderme (Waisel *et al.*, 1996).

La fonction des bandes de Caspari est de forcer l'eau et les solutés à entrer dans la voie symplastique et passer à travers les cellules de l'endoderme afin d'atteindre le cylindre intérieur de la racine, ce qui permet à la plante d'exercer un contrôle sur l'absorption de solutés. Les bandes de Caspari, cependant, ne sont pas une barrière parfaite pour le transport apoplastique. En dehors de «fuites» dans les points de branchement où les racines latérales émergent, ils ne sont pas complètement développés à la coiffe des racines, (Huang et Van Steveninck, 1989) et l'endoderme peut également être endommagé par des moyens chimiques ou des agents biologiques, tels que les herbicides, les métaux toxiques ou les agents pathogènes de la racine (Wenger *et al.*, 2005). L'utilisation de ce contournement, même pour les grandes molécules telles que l'acide éthylène diamine-N, N-disuccinique peut être repris le long de la voie apoplastique et transloqué des racines vers les parties aériennes sans aucun passage par la membrane (Tandy *et al.*, 2006). Le transport le long de cette voie pourrait vraisemblablement expliquer pourquoi l'accumulation du Sb par les plantes a été jugée proportionnelle à la concentration de Sb dans la solution du sol.

Le transport apoplastique passif explique aussi le modèle de répartition du Sb à l'intérieure des plantes. Jung *et al.* (2002), ont enquêté sur l'accumulation et la répartition du Sb dans des plantes cultivées sur des sols pollués par le Sb, l'As et le Bi autour d'une zone d'exploitation minière en Corée. Ils ont trouvé une concentration de Sb plus grande dans les feuilles des plantes et faible dans les grains et les fruits. Baroni *et al.* (2000) ont constaté que le Sb n'a pas été déposé dans les racines, mais dans les parties épigées d'*Achillea ageratum* et *Silene vulgaris* qui ont péri à la fin de la saison de croissance.

Bien que la plupart des preuves disponibles suggèrent que le Sb subit une translocation dans les végétaux principalement le long de la voie apoplastique à travers le xylème (Tschan *et al.*, 2009), ceci n'exclut pas que certains transports symplastiques puissent également se produire. En étudiant la distribution de l'isotope radioactif de ¹²⁵Sb dans l'environnement, émis à partir d'une usine de traitement de combustibles nucléaires, Ghuman *et al.* (1993) ont constaté que le Sb déposé sur les feuilles des *Agropyron*

dasystachyum, *Artemisia tridentata* et *Chrysothamnus viscidiflorus* a été transféré dans les racines de ces plantes, et les transports de Sb se sont effectués par le phloème.

1.8.4. Influence de facteurs autres que la concentration du Sb du sol sur l'assimilation des plantes

Si l'absorption du Sb par les racines des plantes est principalement un processus passif de la convection avec l'absorption d'eau par les racines, l'arrêt de la relation étroite avec le débit de transpiration est attendu. Cependant, aucune étude sur cette relation n'a été publiée à ce jour. Aussi, il n'a pas eu d'investigation sur comment le taux de consommation d'eau peut expliquer les différences dans l'absorption ou l'accumulation de Sb entre les différentes plantes (Tschan *et al.*, 2009).

Ces différences peuvent être importantes et elles ont été démontrées par des études de culture de plantes dans les mêmes conditions. Rached-Mosbah *et al.* (1992) ont montré que certaines espèces végétales dans la région de le Djebel Hamimat, Algérie, semblaient exclure le Sb, tandis que d'autres apparemment, l'accumulaient. Un exemple de cette exclusion était le *Lygeum spartum* L. Les plantes de cette espèce poussant sur des sols contenant 168 mg kg^{-1} de Sb, n'accumulaient que $17.5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ Sb dans les feuilles. Inversement, *Carduncellus pinnatus* (Desf.) DC accumulé jusqu'à $61 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ Sb sur un sol avec seulement $17.5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ Sb (Rached-Mosbah *et al.*, 1992).

La température est un autre facteur qui a une influence sur l'accumulation de Sb dans les plantes. Baghour *et al.* (2001) ont étudié l'effet de la température de la zone entourant la racine sur l'accumulation d'As, Ag, Cr et Sb dans les différents organes des plantes de pomme de terre. Le sol était alcalin à $21 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Sb extractibles, associés à As, Ag et Cr. L'intervalle de température testé était de 16 à 30 °C. L'accumulation maximale de Sb était de $0.85 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ dans les racines, $0,14 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ dans les tubercules et $1.64 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ dans les tiges à 30 °C, et $2.70 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ dans les feuilles à 20 °C. Bien qu'à 23 °C la croissance soit maximale, la concentration de Sb dans les tubercules et les feuilles a été minimale. Il a été indiqué que le Sb est "dilué" dans la plus grande biomasse produite à cette température. En outre, à des températures plus élevées, l'augmentation de la diffusion et le taux de désorption du Sb du sol peuvent avoir contribué à l'amélioration de l'absorption de Sb.

L'étude réalisée par Hammel *et al.* (2000) indique que les taux de transfert à courte portée et les processus de la phase des transports peuvent être un facteur important pour limiter le transfert de Sb du sol dans les plantes. Ces auteurs ont mené une expérience sur les épinards en pots avec des sols provenant d'une zone d'exploitation minière et des sols arables

artificiellement contaminés en Sb (6 mois après enrichissement). Ils ont comparé l'absorption de Sb des plantes des sols en pot avec les concentrations de Sb de plantes d'échantillons prélevés sur des sites sur le terrain. Des relations linéaires entre les concentrations de Sb dans les sols et dans les plantes ont été trouvées dans les expériences en pot, avec des facteurs de transfert sol-plante allant entre 4.5 et 12.9 pour le Sb du sol, extractible par le NH_4NO_3 , et 0.17 à 0.54 pour le Sb total du sol (principalement en fonction du type de sol), alors que l'absorption dans les conditions du terrain était deux à trois ordres de grandeur plus faible (allant de moins de 0.02 à 2.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Sb en PS) et n'a pas montré une dépendance importante de la concentration en Sb extractible par le NH_4NO_3 du sol (Allant de moins de 0.02 à 0.29 $\mu\text{g g}^{-1}$ Sb du sol) en raison de la dispersion, relativement grande, dans la portée des mesures à cette concentration (Hammel *et al.*, 2000). Ces résultats suggèrent que la disponibilité de Sb pour l'absorption par les plantes a été fortement augmentée par la perturbation structurelle et l'homogénéisation physique des sols de l'expérience en pots.

Dans le cadre de la bioaccessibilité et de la biodisponibilité de Sb à l'absorption par les racines des plantes, les mycorhizes peuvent jouer également un rôle important. Borovicka *et al.* (2006) ont analysé plus d'une centaine d'espèces de champignons supérieurs, les champignons ectomycorhiziens et les saprobes terrestres dans le voisinage d'une fonderie de plomb. Plusieurs tests sur ces espèces ectomycorhiziennes ont montré qu'ils accumulaient plus de 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Sb, et des spécimens de *Chalciporus piperatus* accumulaient jusqu'à 1400 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Sb. Par ailleurs, le transfert de Sb par les champignons mycorhiziens à des plantes hôtes n'est pas connu.

1.9. Risques de toxicité posés par la consommation de plantes cultivées sur un sol contaminé par le Sb

Si le Sb est repris par les plantes, il peut entrer dans la chaîne alimentaire et présenter un risque sanitaire pour les animaux et les humains, même si les plantes eux-mêmes ne sont pas affectées. Li et Thornton (1993) ont enquêté sur le sol et l'herbe des pâturages contaminés par As, Sb et Bi. Ils sont venus à la conclusion que très peu de ces éléments sont absorbés par les animaux et que les problèmes de santé du bétail dans les pâturages sont donc rares. Selon Tschan *et al.* (2009), les formes chimiques de ces éléments et d'autres métaux connexes dans le sol et l'herbe, et les effets cliniques possibles après une exposition à long terme et à faible niveau exigent une étude plus approfondie. Un danger possible est la faible toxicité de Sb pour les plantes. Comme, il a été mentionné plus haut, les plantes peuvent absorber de grandes quantités de Sb tout en étant toujours et d'apparence saine. Les humains

et les animaux qui consomment ces plantes sur de plus longues périodes de temps peuvent donc s'empoisonner.

Gebel *et al.* (1998) ont étudié l'exposition de Sb en prenant l'urine, le sang et échantillon de cheveu et du cuir chevelu à partir d'une population vivant dans une zone contaminée dans le nord du Palatinat, en Allemagne. Aucune différence significative dans les concentrations en Sb par rapport au groupe témoin n'a été trouvée. Aussi, les facteurs de risque tels que la consommation de fruits de mer ou de produits cultivés n'a apparemment pas d'incidence sur les concentrations de Sb dans l'urine, le sang, les cheveux et le cuir chevelu.

En raison de la connaissance limitée de la toxicité de Sb, il est difficile d'évaluer les risques, pour la santé, d'une exposition à des concentrations élevées de Sb. L'intoxication aiguë des humains ou des animaux par ingestion ou consommation de plantes cultivées sur un sol contaminé par le Sb est extrêmement peu probable. Aussi, les effets chroniques sont à prévoir seulement dans de rares circonstances. En supposant une concentration de Sb moyenne dans les légumes cultivés dans un jardin contaminé de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ PS (une valeur rarement dépassée dans les conditions de terrain), une personne aurait, hypothétiquement, à consommer par jour en moyenne 1 kg de matière sèche de ces plantes afin de parvenir à une dose de 100 mg / jour de Sb, considérée comme seuil critique de l'apport de Sb (Bowen, 1979).

1.10. Le traitement des sols contaminés par du Sb

En principe la phyto-extraction serait la meilleure méthode pour supprimer le Sb à partir d'un sol pollué sans le détruire. Murciego Murciego *et al.* (2007) ont proposé d'utiliser *Dittrichia viscosa* pour la phytoextraction de Sb à partir de déchets miniers. La faisabilité pratique de cette approche n'a pas encore été démontrée. Toutefois, les calculs révèlent que ce ne sera pas facile avec un coefficient de bioaccumulation constant de 0.022 (rapport moyen entre les concentrations totales du sol en Sb et celles des végétaux). Un rendement annuel de 10 t de masse sèche par ha, une densité apparente du sol de 1.3 kg L^{-1} et une contamination à une profondeur de 0.1 m permettent de conclure que le temps nécessaire pour réduire de moitié la concentration du sol en Sb par phyto-extraction serait de plus de 4000 ans. Cette valeur est indépendante de la concentration initiale de Sb parce que l'hypothèse d'une bioaccumulation constante signifie que le coefficient de vitesse d'extraction Sb diminue proportionnellement à la concentration de Sb dans le sol. D'autres estimations du temps nécessaire pour réduire une contamination initiale de Sb donnée à une concentration cible spécifiée par la phytoextraction ont été présentées par Tschan *et al.* (2009). Ils démontrent que

la phytoextraction n'est généralement pas une option réaliste et qu'une grande biomasse de plantes hyper accumulatrices est beaucoup plus efficace à cet effet.

1.11. Conclusion

L'antimoine est un élément toxique, dégradant et dangereux. Il est encore très utilisé de nos jours dans des domaines très variés. Il peut donc être à l'origine de différents types de pollution et entraîner par sa présence des perturbations au sein des écosystèmes. Il est, ainsi, susceptible de provoquer des dommages à la santé des êtres vivants et de mettre en cause le concept d'une utilisation légitime de l'environnement.

CHAPITRE 2 : PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

2.1. Localisation de la zone d'étude

Notre zone d'étude (Fig. 2.1) a une superficie d'environ 3000 ha. Elle est localisée à 3 Km au nord d'Ain Babouche et possède les coordonnées géographiques suivantes de 35°58'37,64'' Nord à 36°01'09,78''Nord et de 7°11'22,80''Est à 7°14'38,38''Est. Aïn Babouche est une ville de la wilaya d'Oum El Bouaghi. Cette dernière est située dans la zone des hauts plateaux constantinois au centre des wilayas de l'Est Algérien et s'étend sur une superficie 7638,13Km².

Le village d'Ain Babouche est localisé à 90 Km au Sud-Est de Constantine, 11 Km au Nord d'Oum El Bouaghi et 40 Km au Sud-Est de Sedrata.

La figure 2.1 montre que notre zone d'étude est traversée par la route RN 32.

2.2. Géologie

La géologie de la région a été étudiée et établie par Boisson et Neybergh (1977). Notre terrain d'étude est dominé par Djebel Hamimat. Cette montagne se présente en une demi-boutonnière anticlinale (fig.2.2) avec un axe Sud-Ouest-Nord-Est formant, un axe à convexité Sud-est. Le côté Nord est tranché et écaillé. L'anticlinale comprend sur les côtés, des grès et des marnes gréseuses passant, vers le centre, à des marno-calcaires et des calcaires fins. La série est datée du crétacé inférieur. Les concentrations métallifères de l'antimoine apparaissent sur les flancs, dans différents niveaux calcaires fissurés et bréchifiés, et sont liées à la tectonique. Les plaines ondulées formées de terrains sédimentaires du quaternaire ancien occupent le reste de la région. Le sommet est caractérisé par la présence d'une croûte calcaire. Le long des oueds on a des alluvions actuelles et récentes.

2.3. Minéralogie

L'étude faite par la société SONATRACH (1977) sur la géologie de Djebel Hamimat a servi de document principal pour l'étude de la minéralogie de cette région.

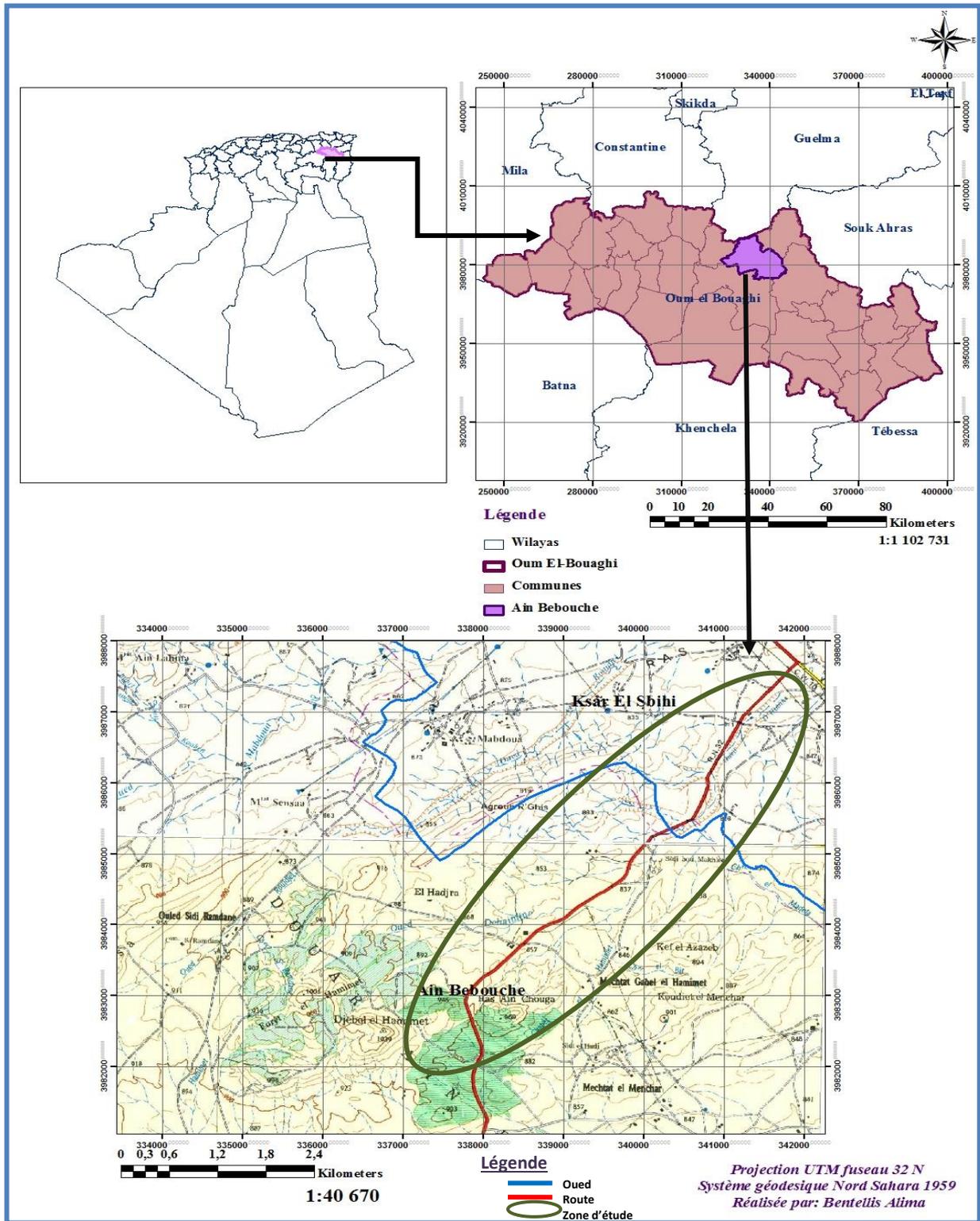


Figure 2.1 : Localisation de la zone d'étude.

2.3.1. Les corps minéralisés

Dans le gisement de Djebel Hamimat, la minéralisation est largement développée. Les corps minéralisés déjà connus peuvent être divisés en trois secteurs suivant leur localisation. Le secteur I se situe sur le flanc NW de l'anticlinal. La zone minéralisée affleure en discontinuité sur une longueur totale de 1200 m environ. Le secteur II correspond à la partie plongeante NE de l'anticlinal et la zone minéralisée le suit en discontinuité sur 300 m environ. Le secteur III localisé au flanc SE de l'anticlinal se subdivise en deux parties : l'un est le sous- secteur III₁ situé près de l'axe de l'anticlinal, la longueur de la zone minéralisée étant de l'ordre de 200 m, l'autre nommé le sous- secteur III₂ se trouve plus loin de la partie axiale de l'anticlinal où la zone minéralisée s'aligne sur 200 m environ.

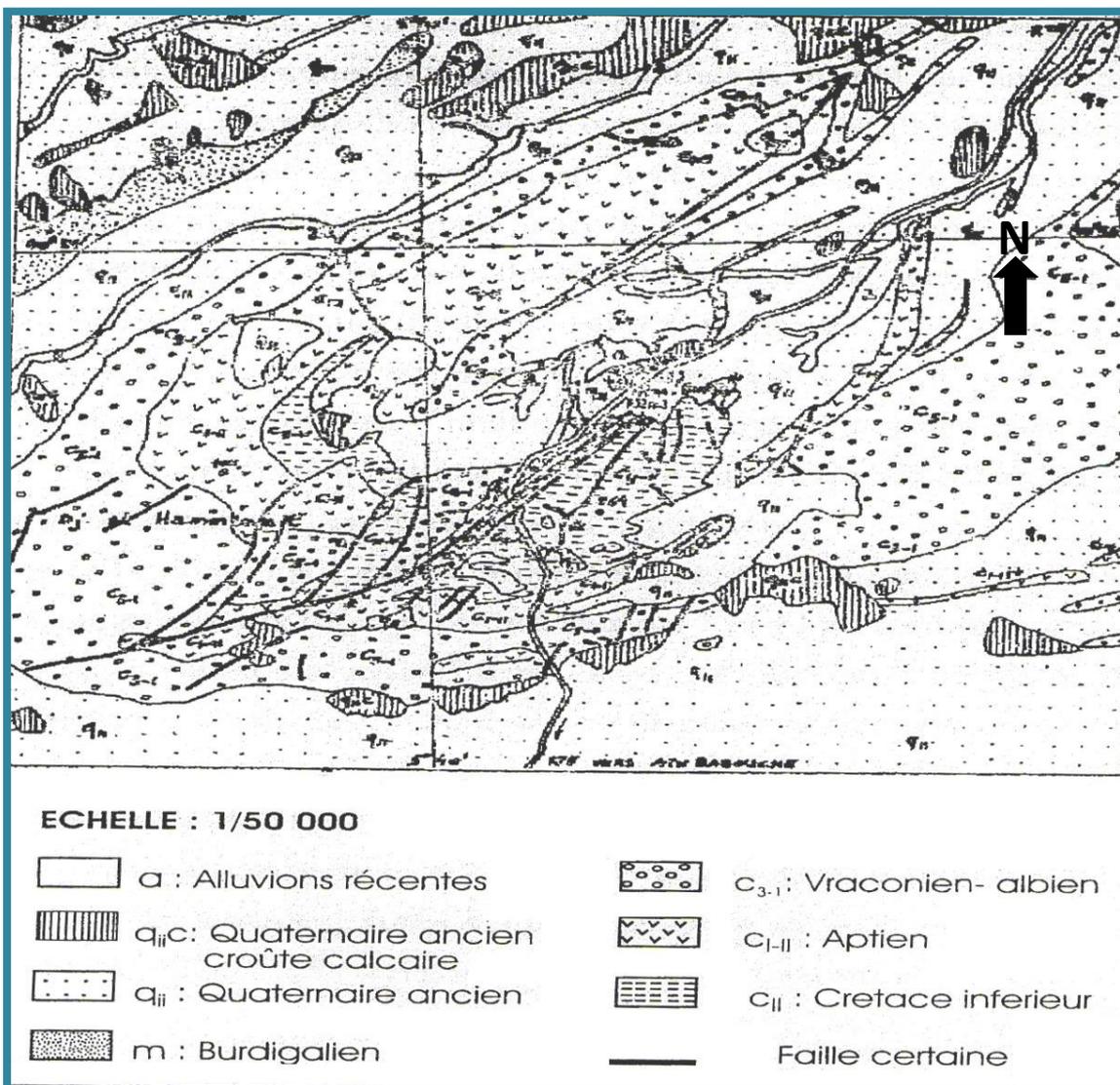


Figure 2.2 : Carte géologique de la zone d'étude (Voute, 1956)

Les corps minéralisés sont composés de petits filons, filonnets, stock-werks et d'imprégnations. La figuration des corps est très diversifiée selon les secteurs, par exemple, dans le secteur I et le sous- secteur III₂ on rencontre le plus souvent des lentilles et des filons, dans le secteur II des amas et dans le sous- secteur III₁ des lentilles allongées.

La dimension des corps minéralisés est différente dans les divers secteurs. Dans le secteur I les corps minéralisés affleurent sur une épaisseur de quelques dizaines de centimètres jusqu'à deux mètres, se poursuivant sur une longueur de 100 à 200 m jusqu'à 300 ou 400 m. Pour le secteur II, l'épaisseur du corps est en général de 40 à 80 cm, pouvant atteindre tout de même 1,4 m dans certaines galeries, mais elle s'amincit rapidement aux extrémités. Le corps principal du sous-secteur III₁ a plus de 200 m de long avec une épaisseur relativement constante étant de 80 cm. La dimension du corps de minerai dans le sous-secteur III₂ est relativement réduite. L'allure des corps minéralisés correspond quasiment à celle des zones minéralisées où ils gîtent.

Sous l'influence de divers facteurs géologiques et géographiques produites après la minéralisation, les corps minéralisés ont subi une forte oxydation près de la surface. L'apparition de l'antimoine en différentes valences dans divers minéraux oxydés de ce métal montre que le gisement étudié a subi une oxydation compliquée et prolongée. Le développement de la zone oxydée a accentué la complexité de la composition minéralogique des minerais.

2.3.2. Les minerais

D'après les observations sur les affleurements des corps minéralisés et les déblais de minerais, parmi les minéraux métallifères on remarque principalement des minéraux antimoniaux et, accessoirement, des minéraux plombo-zincofères, arsenicaux et mercuriels. La pyrite (FeS₂), la sidérite (FeCO₃), l'hématite (Fe₂O₃), sphalérite (ZnS), cerussite (PbCO₃), et la malachite (Cu₂CO₃(OH)₂) sont rares.

La gangue y comporte essentiellement de la calcite, subordonnée de quartz, de la baryte et du gypse. Parmi les minéraux d'antimoine, la plus fréquente est la sénarmontite (Sb₂O₃) (Photo 2.1) puis, la romeite (Ca,Fe²⁺,Mn,Na)₂(Sb,Ti)₂O₆(O,OH,F), la stibine (Sb₂S₃), la kermesite (Sb₂S₂O), la bindheimite (Pb₂Sb₂O₆(O,OH)), la berthierite (FeSb₂S₄), la boulangérite (Pb₅Sb₄S₁₁), et l'ocre d'antimoine.



Photo 2.1: Sénarmontite de Djebel Hamimat (donnée de <http://www.geowiki.fr/index.php?title=S%C3%A9narmontite>)

L'observation au microscope optique montre l'existence de minéraux chevelus camouflés dans les cristaux de sénarmontite. Il s'agit, probablement, de résidus ou de produits transitoires de l'oxydation des minéraux primaires d'antimoine.

Les minéraux plombo-zincofères sont représentés par la blende, la galène et les carbonates de plomb et de zinc. Parmi les minéraux arsenicaux, sont présents le réalgar(AsS), l'orpiment(As_2S_3), l'arsénopyrite (FeAsS) et la scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le cinabre (HgS), comme minéral mercuriel, est également présent.

Les minéraux métallifères connaissent une irrégularité dans leur répartition, ce qui décide de la multiplicité des types de minerais. Selon leur origine et par l'ordre de leur importance on distingue les minerais oxydés, mixtes et, rarement, primaires.

Selon la composition des principaux éléments utiles de ces minerais, on signale essentiellement des minerais d'antimoine avec un peu de minerais antimoine-plombifères, antimoine-plombo-zincofères, plombo-zincofères et mercuro-arsenicaux.

L'un des caractères importants manifestés par ce gisement consiste en ce que chaque type de minerai est lié en espace avec un secteur déterminé (Tableau 2.1). Le minerai d'antimoine composé essentiellement de sénarmontite, est encaissé dans la partie occidentale du secteur I et dans le sous-secteur III₂ tandis que les minerais plombo-zincofères et mercuro-arsenicaux sont observés dans le secteur II. L'inégalité de la répartition des minéraux métallifères a causé une grande variation de la teneur des éléments métalliques.

2.4. Géomorphologie

Selon Rached-Mosbah (1983), le terrain d'étude apparaît, entouré au Nord-Ouest par la Chebka des Sellaoua, au Sud-Ouest par le massif calcaire du Djebel R'ghiss et au Nord-Ouest et Sud-Ouest par de larges plaines.

Le relief se présente comme un amphithéâtre formé par un alignement des crêtes Koudiets El Khouidjel au Nord-Ouest et Djebel Hamimat au Sud-Est. Ce dernier a son point culminant à 1039 m, alors que le reste de la région comprend des altitudes variant entre 850 m et 950 m. Toutes ces crêtes sont liées à des calcaires du crétacé inférieur et moyen.

Les hauts des versants du Djebel Hamimat sont très disséqués, par contre le fond de la vallée de l'oued, occupé par des glacis, est un large bassin à fond plat. L'érosion est due au climat semi-aride qui prédomine dans la région et aux fortes précipitations de courte durée qui dévalent les hautes et moyennes pentes peu protégées par la végétation.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des différents types de minerais et leurs localisations

Type de minerai	Minéraux métallifères	Minéraux de gangue	Structure et texture	Localisation
Minerai d'antimoine	Sénarmontite, romeïte	Calcite, baryte et quartz	Structure cristallogrenue agglomérée et résiduelle texture massive et imprégnée	A la surface et dans la partie sup du secteur I et du sous-secteur III ₂
Minerai d'antimoine-plomb-zinc	Blende, bindheimite, orpiment, réalgar, cinabre, pyrite	Calcite, gypse, baryte et quartz	Structure cristallogrenue, microgrenue et colloïdale, texture massive	A la surface du sous-secteur III ₁
Plombo-zinco-fer	Blende, cérusite et pyrite	Calcite baryte et quartz	Structure colloïdale et microcristallogrenue, texture massive et alvéolaire	A la surface du secteur II
Mercuro-arsenical	Orpiment, réalgar, arsenopyrite, scorodite et cinabre	Calcite et baryte	Structure colloïdale et microcristallogrenue et texture massive	Dans la carrière C45 et à la surface
Plomb-antimoine	Stibine, boulangerite, kermesite, bertiérite			Dans le secteur I en profondeur

Les eaux pluviales, s'écoulant des versants Nord du Djebel Hamimat et Sud des Koudiet El- Khoudjel sont drainées par l'oued Dahimine orienté vers le Nord-Est. Cet oued et ses affluents sont en général secs ou légèrement humides, sauf après de fortes pluies où ils peuvent être en crue.

2.5. Pédologie

La pédologie de la région d'étude à été, également, étudiée par Rached-Mosbah (1983) et elle a fait apparaître que les principaux sols rencontrés sur le terrain d'étude sont des xérochrepts. Cependant, du fait de l'érosion très prononcée dans la région, des sols peu évolués d'érosion (entisols) recouvrent les pentes moyennes et des lithosols apparaissent sur les pentes fortes et les crêtes. Les alluvions récentes des oueds sont formées de xérofluents et leur lit est constitué de graviers et de cailloux marno-calcaires.

D'une manière générale, d'après cette étude, les sols de la région d'étude varient de sols minéraux bruts sur surface érodée à des sols avec horizon B structural sur alluvions anciennes. Peu de matière organique (de l'ordre de 1%) se retrouve dans l'horizon de surface et le calcaire est présent dans le profil entier. Ces sols sont légèrement alcalins ; le pH variant de 8 en surface à 9 en Profondeur.

2.6. Climat

Afin de caractériser le climat de notre région d'étude, nous avons utilisé les données climatiques (Tableau 2.2) de la station d'Oum El-Bouaghi, sur une période de 30 ans allant de 1982 à 2012. Cette station est à 14 km de notre zone d'étude. L'inexistence d'une station climatique dans notre terrain d'étude nous oblige, en principe, à faire une extrapolation par la méthode de Seltzerb (1946) (cité par Lehouerou, 1975). Or, étant donné que la différence altitudinale entre cette station météorologique (889 m) et notre station d'étude (une moyenne de 863,43 m) n'est que de l'ordre des dizaines, selon ce même auteur cette extrapolation est inutile.

Les valeurs moyennes des températures moyennes mensuelles pendant la période allant de 1982 à 2012 montrent que le mois le plus froid est celui de Janvier avec une moyenne des minimas de 1.3°C, et le mois le plus chaud est celui de Juillet avec une moyenne des maximas de 34.7°C.

Tableau 2.2 : Températures et précipitation moyennes mensuelles de la région d'Oum El-Bouaghi sur une période de 30 ans (1982-2012)

Mois	Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Jui	Jui	Août	Sep	Oct	Nov	Déc	Moy
M (°C)	11.5	13.0	16.0	19.7	25.1	30.8	34.7	33.9	28.4	23.6	16.7	14.2	22.1
m(°C)	1.3	1.6	3.8	6.3	10.7	15.0	17.6	17.8	14.7	10.7	5.5	2.7	9.0
t° moy (°C)	6.4	7.3	9.9	13.0	17.9	22.9	26.2	25.9	21.6	17.2	11.1	8.5	15.6
P (mm)	37.2	26.7	33.8	37.5	45.3	19.2	9.7	19.8	46.9	20.2	31.2	41.2	Total 368,7

M : moyennes des maximas

Source : station météorologique d'Oum El-Bouaghi (2013).

m : moyennes des minimas

P : précipitations

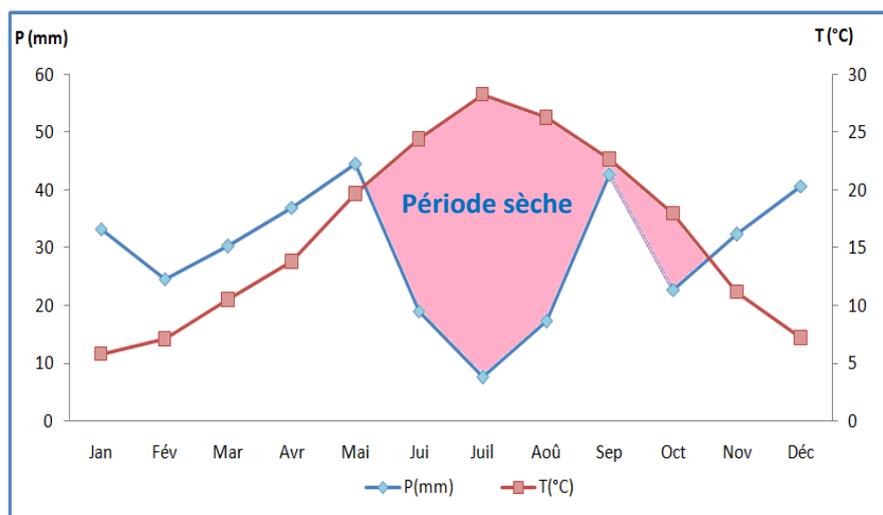
t° : moyenne des températures

L'écart important entre les minimas et les maximas, fait ressortir le caractère continental de la station.

La pluviométrie moyenne annuelle est de 368.7 mm. Les précipitations sont très variables, d'une part, suivant les saisons avec des pluies abondantes au printemps et en automne et, d'autre part, suivant les mois avec Septembre le mois le plus pluvieux (46.9 mm) et Juillet le mois le plus sec (9.7 mm).

En comparant ces données avec celles présentées par Rached- Mosbah (1983) pour la même région et une période de même durée, une augmentation de la température de 1.3°C et une diminution de précipitation de 96.3 mm après une période de trente ans peut être constatées.

La période sèche, déterminée par le diagramme ombrothermique (Bagnouls et Gaussen, 1957) de la période de 1982 à 2012 (fig.2.3), s'étale du mois de Mai au mois d'Octobre alors que la période humide débute au mois de Novembre et se termine au mois de Mai.



P= précipitation, T=température

Figure 2.3 : Diagramme ombrothermique de Gaussen de la période de 1982 à 2012.

D'après le climagramme pluviothermique d'Emberger (1955) (fig.2.4) utilisant le quotient pluviométrique Q2 de Stewart (1969), le climat de la région de Djebel Hamimat se situe dans l'étage bioclimatique méditerranéen semi-aride à hiver frais à la limite de l'étage bioclimatique aride.

$$Q2 = 3,43 \times P/M-m$$

P (mm) : précipitation moyenne maximal

M (°C) : température moyenne maximal du mois le plus chaud

m (°C) : température moyenne minimal du mois le plus froid.

2.7. Végétation

Une étude syntaxonomique dans cette région, essentiellement aux alentours de la mine d'antimoine, a été réalisée par Rached-Mosbah (1983) et elle a permis d'identifier trois groupes de relevés :

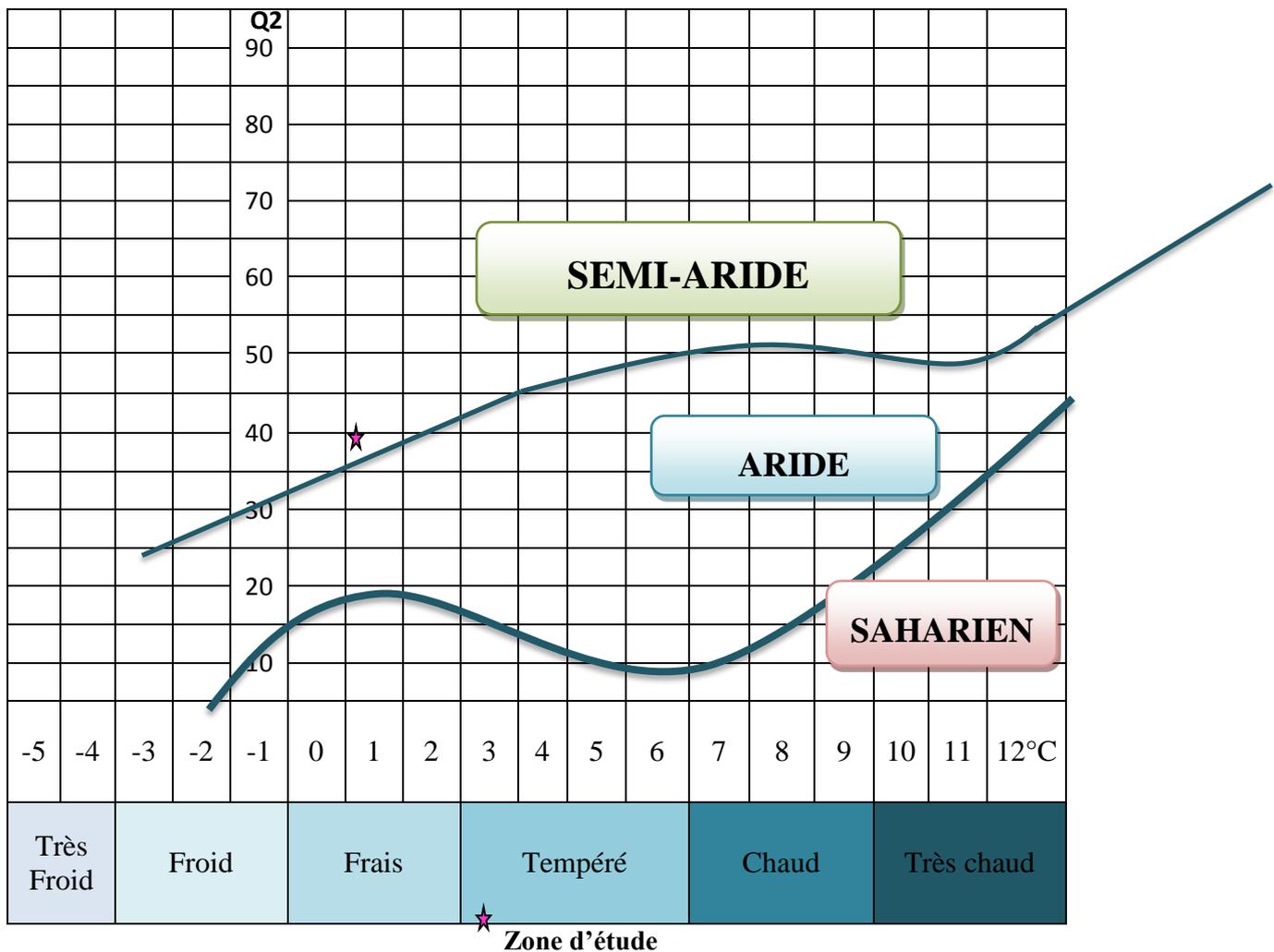


Figure 2.4 : Climagramme d'Emberger de la zone d'étude.

Le 1^{er} groupe, peut être rattaché à la classe des *Cisto-Rosmarinetea* Rivas-Goday 1964, ordre des *Rosmarinetalia* Br.-Bl. 1931 et au groupement de l'*Hedysaro-Helianthemetum rubelli*. La présence d'espèces telles que *Onobrychis pallasii* et *Hedysarum pallidum* permet de penser qu'il s'agit d'un groupement proche de celui décrit par Guinochet (1980) sous le nom de *fimano ericoidis-Bupleuretum balansae*, dans lequel un certain nombre d'espèces caractéristiques auraient disparu.

Le 2^{ème} groupe est floristiquement bien individualisé et nettement opposable aux deux autres. Du point de vue floristique, il possède encore quelques espèces des *Cisto-Rosmarinetea* Rivas-Goday 1964, mais il comporte surtout de nombreuses espèces thérophytes appartenant à la classe des *Thero-Brachypodietea* Br.-Bl. 1947. L'association à laquelle ce groupe de relevés peut être rattaché est l'*Asterico maritimi-Convulvuletum lineati* décrite par Guinochet en 1977.

Le dernier groupe se rattache lui aussi à la classe des *Thero-brachypodietea* Br.-Bl. Et à l'association *Asterico maritimi-Convulvuletum lineati* Guinochet 1977. Ce groupement est enrichi en espèce thérophytes dérivant de jachères et de groupement cultigènes permettant de le rattacher également à la classe des *Stellaretea mediae*.

CHAPITRE 3 :ETUDE DE LA POLLUTION DES SOLS DES BORDURES DE L'OUED DAHIMINE PAR LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES

3.1. Introduction

Dans la région minière d'antimoine du Djebel Hamimat dont l'exploitation a cessé en 1952, Rached-Mosbah et Gardou (1988) ont identifié des teneurs élevées en Sb dans les sols entourant la mine. Cependant, l'extension de cette pollution vers la vallée de l'oued Dahimine, la dispersion de l'antimoine dans les sols calcaires et sa relation avec les autres facteurs édaphiques n'a pas été encore examinée. En outre, l'évaluation de la contamination par d'autres éléments traces tels que As, sachant qu'ils accompagnent les minerais de Sb, n'a pas été également encore envisagée dans l'étude de cette région.

L'objectif de cette étude est d'évaluer la pollution ou la contamination dans les sols de la vallée de l'oued Dahimine, non seulement par le Sb mais également par d'autres éléments traces métalliques. Notre but est aussi de contribuer à la connaissance du devenir du Sb dans l'environnement par la détermination de variables physico-chimiques susceptible d'avoir un effet sur la dispersion de cet élément.

3.2. Matériel et méthodes

3.2.1. L'échantillonnage

Sur la carte de la zone d'étude, des marques au crayon ont été faites tous les 2 mm (100 m sur terrain) le long du bras principal et de tous les tributaires d'une portion de l'oued Dahimine située au bas de la zone d'exploitation minière du Djebel hamimat. Trois cents points d'échantillonnage ont été ainsi obtenus, dont 30 ont été choisis en utilisant la table des nombres au hasard (Fig 2.1, chapitre précédent).

Un échantillon moyen de sol a été ensuite prélevé, dans les endroits choisis, sur une surface de 4 m². Chaque échantillon est composé de 10 sous-échantillons prélevés à 20 cm de profondeur et mélangés minutieusement.

3.2.2. Méthodes d'analyses physico-chimiques des sols

Préalablement à leurs analyses, les sols ont été séchés à l'air libre, à température ambiante, fragmentés manuellement dans un mortier, puis tamisés à 2 mm. Une fois secs, les sols ont subi toutes les analyses physico-chimiques nécessaires à leur caractérisation, décrites par Pansu et Gautheyrou (2006) :

3.2.2.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été réalisée à la pipette de Robinson (méthode internationale) pour la détermination des fractions de limon et d'argile et par tamisage pour la séparation des sables. Elle a été précédée par la destruction de la matière organique par oxydation avec du peroxyde d'hydrogène, suivie de la dispersion des particules fines à l'hexamétaphosphate de sodium et d'une agitation pendant 16 h.

La séparation des fractions se fait selon le principe suivant :

1. Par sédimentation, selon la loi de Stokes, pour les particules de diamètre inférieur à 20 μm (limons et argile) et prélèvement à la pipette de Robinson.
2. Par tamisage pour les particules de diamètre supérieur à 50 μm (sable).

3.2.2.2. pH du sol

Le pH du sol est mesuré dans une suspension sol/eau de rapport 1/2.5 (W/V) après agitation d'une heure et un repos de 30 mn. Cette mesure a été faite grâce à un pH-mètre à électrodes de verre, étalonné avec trois solutions tampon (pH 4; 7 et 11). Elle est basée sur la méthode électrométrique qui est une application de la loi de Nernst.

3.2.2.3. Conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique mesure la teneur en sels solubles d'une solution. Elle a été mesurée dans l'extrait d'une pâte saturée obtenue après saturation de 250 g de sol avec de l'eau déminéralisée, repos d'une heure et filtration avec des entonnoirs Büchner.

Cette mesure a été faite à l'aide d'un conductimètre équipé d'un dispositif de compensation de température de référence de 25°C. L'appareil a été préalablement étalonné avec des solutions de chlorure de potassium.

3.2.2.4. Dosage de la matière organique

Selon la méthode Walkley-Black, le dosage de la matière organique est réalisé à partir du dosage de l'un de ses constituants, le carbone, présent sous un taux pratiquement constant de 58%.

La méthode de détermination du carbone est basée sur l'oxydation de ce dernier par le bichromate de potassium en milieu fortement acide. La terre étant mise dans un excès de

bichromate, le surplus de ce réactif est titré avec une solution de sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) en présence de diphénylamine.

3.2.2.5. Dosage du calcaire total

La quantité totale de calcaire est déterminée par la méthode volumétrique, moyennant le calcimètre de BERNARD, en dosant la quantité totale des carbonates. Le principe est basé sur le volume de gaz carbonique dégagé lors de l'attaque d'un échantillon de terre par l'acide chlorhydrique dilué. Le volume de CO_2 dégagé est proportionnel à la quantité de carbonates présente à condition, que le dosage soit fait à une température et une pression constante.

Comme le calcaire représente la plus grande partie des carbonates, on suppose que le volume de CO_2 dégagé provient uniquement de la réaction du calcaire avec l'acide chlorhydrique. La quantité de carbonates est déduite de la courbe d'étalonnage effectuée avec une série de quantités connues de carbonate de calcium.

3.2.2.6. Détermination du phosphore Total

L'extraction du phosphore total est réalisée, sur un sol séché à 105°C et tamisé à 0.2 mm, grâce à une digestion humide avec une ébullition prolongée à l'acide perchlorique. Les différentes formes de P sont ainsi dissoutes en des états ortho plus facilement mesurables.

Le dosage du phosphore total se fait par spectrophotométrie, en présence de bleu de molybdène, à une longueur d'onde de 890 nm

3.2.2.7. Dosage de l'azote total

L'azote total constitue la « réserve » globale d'azote contenue dans l'humus. L'azote total a été analysé par la méthode Kjeldhal.

L'azote présent dans le sol est minéralisé par une attaque à chaud d'une prise de terre avec l'acide sulfurique concentré à ébullition, en présence d'un catalyseur (mélange de sélénium, de sulfate de cuivre et de potassium). L'azote organique et l'azote minéral (en très faibles doses) sont transformés en sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

L'ammoniac est ensuite déplacé de son sel par une solution de soude en excès puis entraîné par distillation dans une solution d'acide borique qui le retient avant d'être dosé par une solution acide titrée en présence d'un indicateur.

3.2.2.8. Capacité d'échange cationique (C.E.C)

La détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C) est effectuée par la méthode de déplacement à l'acétate de sodium (NaOAc), recommandée pour les sols calcaires et salins. Le principe de cette méthode est basé sur l'échange des cations retenus par un échantillon de terre et les ions sodium d'une solution aqueuse d'acétate de sodium tamponnée à pH 8,2. Ceux-ci sont ensuite déplacés grâce à une solution de nitrate de magnésium et dosés par photométrie à flamme.

3.2.2.9. Détermination des cations échangeables

Les cations échangeables (Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} et K^+) ont été déterminés, par photomètre de flamme, dans la phase liquide obtenue après saturation à l'acétate d'ammonium (NH_4Ac) puis, agitation et filtration.

3.2.2.10. Détermination des éléments métalliques dans le sol

1. Précaution spécifique à l'analyse des éléments métalliques

Tout le matériel utilisé devant être au contact avec les échantillons de sol et les minéralisats a été préalablement lavé avec une solution d' HNO_3 à 10% puis à l'eau déminéralisée. Tous les produits utilisés étaient de qualité très pure. En plus de ces précautions nous avons veillé à ce que la minéralisation et la mise en solution soient conduites avec un maximum d'efficacité tout en réduisant les risques de perte et de contamination.

2. Technique d'extraction des éléments métalliques

Les éléments métalliques (teneurs pseudo-totales) ont été extraits avec de l'eau régale, dont le grand pouvoir de dissolution est dû à l'effet combiné d'un acide oxydant, HNO_3 , et des ions Cl^- complexants de l' HCl . Ainsi, 7,5 ml de HCl et 2,5 ml de HNO_3 ont été ajoutés à 0,5 g de sol dans des récipients en téflon et digérés grâce à une grande pression dans un four à micro-ondes (Berghof-speedwave MWS-2) suivant le programme porté dans le tableau 3.1 .

Cette méthode d'extraction ne permet pas d'extraire la totalité des teneurs métalliques mais seulement 90% de celles-ci. Cependant, elle est peu coûteuse et moins dangereuse (explosion) comparée à la méthode à l'acide fluorhydrique (HF) qui est plus efficace.

Tableau 3.1 : Programme de minéralisation

Etapes	1	2
Température [⁰C]	180	100
Puissance(%)	99	99
Temps (mn)	25	10

Avant la minéralisation des ETM, une décontamination des récipients en téflon est effectuée avec 5 ml de HNO₃ (Suprapur 63%) selon les conditions décrites dans le tableau 3.2. Les récipients sont ensuite soigneusement rincés à l'eau pure.

Tableau 3.2 : Programme effectué pour la décontamination des récipients en téflon.

Etapes	1	2	3
Température [⁰C]	150	170	Low
Puissance(%)	90	90	00
Temps (mn)	5	10	10

1. Dosage des éléments métalliques

Les pseudo-totaux Na, Ca et K ont été mesurés avec un photomètre de flamme (Jenway PFP7). Alors que les pseudo-totaux Co, Cu, Pb, Zn, Mg et Fe ont été déterminés par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (FAAS Perkin Elmer A.Analyst 300). Les dosages du Cd, Cr, As et Sb ont été effectués avec un atomiseur électrothermique combiné à un spectrophotomètre d'absorption atomique (ETAAS Perkin Elmer HGA 800 - A.Analyst 300).

La précision des méthodes a été vérifiée par l'analyse d'un sol de référence standard, avec six répétitions, CRM052-050 (Trace Metals - limoneux Clay 1) (RTC, USA), dont les résultats sont portés dans le tableau 3.3.

	Sb	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Co
Valeur certifiée ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm écart- type	37.9 \pm 7	33.4 \pm 1.2	43.0 \pm 1.2	57.8 \pm 1.9	56.5 \pm 1.6	82.9 \pm 2.5	94.3 \pm 2.9	44.1 \pm 1.26
Valeur observée ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm écart- type	36.1 \pm 3.1	32.3 \pm 2.38	42.8 \pm 3.55	56.6 \pm 4.91	56.1 \pm 2.21	81.1 \pm 4.03	93.8 \pm 2.7	43.1 \pm 1.4
% de récupération	95.25	96.7	99.53	97.92	99.29	97.82	99.46	97.73

Tableau 3.3 : Résultats des analyses de l'échantillon de sol de référence (n = 6)

3.3. Statistiques

La distribution univariée de toutes les variables, incluses dans l'analyse, a été soigneusement examinée et les tests de normalité de Shapiro-Wilk ont été réalisés. Dans le cas où un grand écart à la normalité est identifié, une transformation à la normalité est considérée. Le logiciel SAS (SAS® 9.3, SAS Institute Inc., North Carolina) a été utilisé pour les analyses statistiques.

3.3.1. Corrélations

Le but de l'analyse est d'expliquer la concentration de l'antimoine dans le sol par la concentration des métaux et des autres variables de l'environnement. Ainsi, des associations univariées ont été mesurées à travers les corrélations marginales de Pearson entre l'antimoine et chacune des autres variables incluses dans l'analyse.

3.3.2. Régression multiple

Une analyse de régression multiple pas à pas ascendante avec l'antimoine comme variable de réponse dépendante et toutes les autres variables étudiées comme variables indépendantes, a été réalisée en raison du petit nombre d'unités statistiques, trente (30).

3.3.2.1. Objectif

L'objet d'une régression multiple d'après Falissard (1998) est d'éclairer les relations liant une variable quantitative Y (variable à expliquer qui correspond dans notre cas à la concentration de l'antimoine) à une série de variables X_1, X_2, \dots, X_P (dénommés des variables explicatives dans notre cas les autres métaux et les variables édaphiques). La principale vertu de cette méthode est de permettre, par l'intermédiaire d'un modèle

mathématique, d'évaluer la force de l'association entre Y et chacun des X_i . Une régression multiple apparaît avant tout comme un outil pour prédire une variable Y à partir de d'autres variables X_1, X_2, \dots, X_p .

$$\text{Le Modèle mathématique est : } Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_j X_j + \dots + \beta_p X_p + \varepsilon$$

$$\text{avec } \varepsilon \sim N(0, \sigma)$$

3.3.2.2. Principe

Selon Michel Tenenhaus (2009), avec la régression linéaire simple, on part d'une équation $Y = a + b X$. On recherche deux inconnues qui minimisent la différence entre les valeurs attendues de Y. Pour la régression multiple il s'agit de faire de même $Y = (b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_p X_p)$ b_0 est l'ordonnée à l'origine, c'est la constante, on l'appelle aussi intercept. $b_1, b_2, b_3, \dots, b_n$, sont les coefficients de régression des prédicteurs X_1, X_2, X_p . Comme pour la régression linéaire on cherche les valeurs prédites de Y qui se rapprochent le plus des valeurs observées de Y. Rappelons que l'on obtient Y en faisant la somme des différences entre les valeurs théoriques et celles observées de Y et on élève cette somme au carré. Un coefficient exprime pour une variable indépendante le poids explicatif qu'elle exerce sur la variable dépendante. Plus ce coefficient est important plus le poids de la variable est important. La significativité du poids de chaque variable est donnée. Cela se lit comme une corrélation mais c'est davantage qu'une corrélation. Cela veut dire que la variable Y (à expliquer, VD) est dépendante de la variable X (explicative, VI). Cette significativité exprime l'effet « net », ou un effet principal de la VI sur la VD, sachant que les effets des autres VI sur la VD ont été contrôlés ou maintenus constants (c'est-à-dire que les valeurs des VI ne changent pas).

3.3.2.3. Calcul des différents paramètres du modèle mathématique

Dans le cas particulier de 2 variables explicatives, l'équation recherchée est

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2$$

Les coefficients de régression partielles b_1 et b_2 sont calculés de la manière suivante :

$$\hat{\beta}_1 = b_1 = \frac{SPE_{1y} SCE_2 - SPE_{12} SPE_{2y}}{SCE_1 SCE_2 - SPE_{12}^2}$$

$$\hat{\beta}_2 = b_2 = \frac{SPE_{2y}SCE_1 - SPE_{12}SPE_{1y}}{SCE_1SCE_2 - SPE_{12}^2}$$

Les indices 1 et 2 correspondent aux variables explicatives x_1 et x_2 et y à la variable expliquée.

SPE = sum of products deviate = somme des produits des écarts aux moyennes

SCE = somme des carrés des écarts à la moyenne

$$SPE = \left[\sum_{i=1}^n x_i * y_i - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) \right]$$

$$SCE = \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right]$$

L'ordonnée à l'origine est $\beta_0 = b_0 = \bar{y} - b_1\bar{x}_1 - b_2\bar{x}_2$

Ces notions s'étendent à p variables

3.3.2.4. Significativité de la liaison globale et de l'apport marginal

1. La liaison globale entre Y et X_1, \dots, X_k est significative si l'hypothèse nulle H_0 est rejetée :

Modèle : $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$

Test : $H_0 : \beta_1 = \dots = \beta_k = 0$ ($Y = \beta_0 + \varepsilon$ ne dépend pas des X)

H_1 : Au moins un $\beta_j \neq 0$ (Y dépend d'au moins un X)

Statistique utilisée :

$$F = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / k}{\sum e_i^2 / (n - k - 1)} = \frac{\text{Carré moyen expliqué}}{\text{Carré moyen résiduel}}$$

Décision de rejeter H_0 au risque α de se tromper :

Rejet de H_0 si $F \geq F_{1-\alpha}(k, n-k-1)$, loi de Fisher-Snedecor

2. L'apport marginal de X_j est significatif si l'hypothèse nulle H_0 est rejetée :

Modèle : $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_j X_j + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$

Test : $H_0 : \beta_j = 0$ (On peut supprimer X_j)

$H_1 : \beta_j \neq 0$ (Il faut conserver X_j)

Statistique utilisée :

$$\text{où } s_j = \text{écart-type}(\hat{\beta}_j) = \sqrt{\frac{1}{1 - R^2(X_j; \text{autres } X)} \times \frac{\hat{\sigma}^2}{\sum_i (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}}$$

Décision de rejeter H_0 au risque α de se tromper :

Rejet de H_0 si $|t_j| \geq t_{1-\alpha/2}(n-k-1)$, loi de Student

3.3.2. Calcul des valeurs cibles et d'intervention

Afin d'évaluer la qualité des sols étudiés, du point de vue de leurs concentrations en éléments traces, nous avons utilisé la méthode néerlandaise d'évaluation des risques (VROM, 2000). A cet effet, les valeurs d'un sol standard ont été converties en valeurs s'appliquant au sol réel concerné sur la base de la matière organique mesurée et la teneur en argile. Ensuite, les valeurs converties étaient représentés, en termes de normes (valeurs cibles et les valeurs d'intervention) de qualité du sol, sur la carte des points d'échantillonnage (Fig. 3.1).

3.4. Résultats et discussions

Les pseudo-éléments traces et les principales propriétés physico-chimiques des différents échantillons du sol sont portés en annexe 3.1 et 3.2. Par contre, les statistiques élémentaires des pseudo- éléments traces, les principales propriétés des sols et les résultats de l'analyse de la régression pas à pas ascendante sont présentés par le tableau 3.4.

3.4.1. Les principales propriétés du sol

Les sols étudiés ont (Tableau 3.4) en grande partie une texture limoneuse, un pH modérément alcalin, des teneurs faibles à moyennes en matière organique, des teneurs élevées en CaCO_3 , azote total, phosphore total, calcium total, sodium total et fer total. En général, les teneurs du sol en potassium et magnésium total sont faibles. La conductivité électrique correspond à une salinité qui varie entre faible et très élevée. Les valeurs de la capacité d'échange cationique varient entre faibles à moyennes et semblent correspondre aux argiles de type illite. Dans les sols étudiés le complexe d'échange est dominé par les cations échangeables Na^+ et Ca^{++} qui présentent des valeurs très élevées. Mis à part la conductivité électrique et la matière organique qui varient beaucoup, la totalité des autres propriétés du sol n'est pas très variable. Ceci indique une relative homogénéité des sols étudiés.

3.4.2. Les teneurs en éléments traces

L'étude du tableau 3.4 montre que les concentrations des sols en antimoine et arsenic sont très élevées. Elles dépassent, dans tous les sols, les valeurs moyennes données par Alloway (2013) pour les sols dans le monde (respectivement : $0.62 \mu\text{g g}^{-1}$ et $4.7 \mu\text{g g}^{-1}$) et, dans 80% des échantillons la concentration maximale permise dans les sols en Pologne et en Allemagne, rapportée par Kabata-Pendias et Pendias (2001).

La concentration maximale en antimoine ($2600 \mu\text{g g}^{-1}$) est supérieure à celle ($1565 \mu\text{g g}^{-1}$) déterminée dans une région minière de Chine (He et Yang 1999). Celle de l'arsenic ($450 \mu\text{g g}^{-1}$) est supérieure aux concentrations les plus élevées (110 à $115 \mu\text{g g}^{-1}$) signalées pour les sols pollués de certaines régions d'Europe par Göd et Heiss (1996).

Les concentrations en Co, Cr, Cu, Pb et Zn (Tableau 3.4) sont supérieures aux valeurs moyennes données pour les sols dans le monde par Alloway (2013) (respectivement : $6.9 \mu\text{g g}^{-1}$, $42 \mu\text{g g}^{-1}$, $25 \mu\text{g g}^{-1}$, $14 \mu\text{g g}^{-1}$ et $62 \mu\text{g g}^{-1}$). Toutefois, seules les concentrations de Cr, Pb et Zn dépassent la concentration maximale admissible pour les sols en Allemagne, donnée par Kabata-Pendias et Pendias (2001), et uniquement dans 10 à 13% des sols étudiés. Les maximums des concentrations en Co, Cr et Zn sont supérieurs à ceux trouvés dans les zones minières par Pratas *et al.* (2005). Les concentrations en plomb de tous les sols étudiés sont incluses dans l'intervalle de celle des sols (35.7 - $416 \mu\text{g g}^{-1}$) trouvées par les mêmes auteurs et la valeur maximale du cuivre est proche de celle déterminée par ces derniers ($40.7 \mu\text{g g}^{-1}$).

Les concentrations de cadmium sont très faibles. Elles sont incluses dans l'intervalle des concentrations de Cd (0.06 – $1.1 \mu\text{g g}^{-1}$) donné par Kabata-Pendias et Pendias (2001) pour des sols non contaminés et ne dépassent pas la concentration moyenne de Cd ($1.1 \mu\text{g g}^{-1}$) rapportée par Alloway (2013) pour les sols dans le monde.

De même, l'étude du tableau 3.4 montre, à partir de la comparaison des moyennes aux écarts types, que l'arsenic, l'antimoine et le cadmium sont très variables d'une station d'échantillonnage à l'autre. En outre, la variation du Sb dépasse de loin celle de tous les autres facteurs du sol. Le plomb, le chrome et le cuivre sont également variables mais beaucoup moins que les éléments précédemment cités. Une telle importante variabilité des éléments traces reflète une importante pollution par ceux-ci et en particulier par l'antimoine.

Tableau 3.4 : Description des statistiques élémentaires des éléments traces métalliques, des principales propriétés des sols et des facteurs environnementaux (n=30), et résultats de l'analyse de la régression pas à pas ascendante

Variable	Moy	Ecart-type	Min	Max	Corrélation marginale	Etape (1)	β (2)	Valeur de p (3)
Sb ^T ($\mu\text{g g}^{-1}$)	383.07	596.87	1.10	2600.00				
As ^T ($\mu\text{g g}^{-1}$)	131.83	121.50	8.00	450.00	0.97 ***	1	4.95	3.10 ⁻⁴ ***
Pb ^T ($\mu\text{g g}^{-1}$)	61.78	29.5	34.00	145.00	0.87***	14	1.41	0.18
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	182.46	63.37	92.00	324.00	0.86 ***	10	-2.39	0.03*
Cd ^T ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.22	0.29	0.05	1.1	0.73 ***	8	2.55	0.02*
Co($\mu\text{g g}^{-1}$)	28.73	6.12	16.00	40.00	0.64 ***	15	1.16	0.27
Cu($\mu\text{g g}^{-1}$)	32.49	4.55	23.20	42.00	0.54 **			
Cr($\mu\text{g g}^{-1}$)	92.00	12.97	70.00	130.00	0.10	6	-1.44	0.17
TFe (%)	5.76	0.94	3.60	7.30	0.69 ***			
TK($\mu\text{g g}^{-1}$)	2698	530.73	1494	3736	0.58 ***			
TCa ^T (%)	6.41	2.46	3.10	13.10	0.57 ***			
TP($\mu\text{g g}^{-1}$)	1955	310.66	1462	2837	0.55 **	13	-1.81	0.09
TMg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1011	173.07	663.00	1447	0.46 *			
TN ^T (‰)	1.35	0.49	0.90	3.12	-0.34	3	-1.19	0.25
TNa ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4697	710.26	3300	6100	0.03			
ENa ^T (cmol ⁺ kg ⁻¹)	12.62	3.03	8.40	21.00	-0.72 ***	9	3.02	0.01*
ECa ^T (cmol ⁺ kg ⁻¹)	11.14	3.20	6.80	22.00	-0.54 **			
EMg (cmol ⁺ kg ⁻¹)	3.42	1.05	1.40	6.00	0.21	5	-0.29	0.78
EK ^T (cmol ⁺ kg ⁻¹)	0.64	0.26	0.27	1.46	-0.06	4	-2.86	0.01*
S (%)	44.86	9.39	25.60	62.00	0.81 ***	2	2.60	0.02*
L (%)	34.47	6.86	18.18	49.54	-0.70 ***			
A ^T (%)	18.14	3.99	11.79	27.56	-0.57 **			
TC (%)	16.15	5.24	6.75	29.70	0.63 ***			
MO ^T (%)	0.82	0.55	0.29	2.96	-0.07	7	2.47	0.03*
CEC (cmol ⁺ kg ⁻¹)	32.01	3.99	25.20	44.00	-0.59 ***	11	-1.36	0.19
CE ^T (mS cm ⁻¹)	7.53	6.69	0.84	27.00	0.50 **			
pH	7.86	0.17	7.40	8.30	0.23			
Distance à la route (km)	0.56	0.49	0.09	2.09	-0.58 ***	16	-0.71	0.49
Distance à la mine (km)	2.73	2.09	0.63	7.72	0.23	12	-0.22	0.83

T=Total, E= échangeable, S=Sable, L=Limon, A= Argile, C=CaCO₃

*p<0.05, **p<10⁻², ***p<10⁻³, 1) Etape d'entrée dans le modèle final de régression, 2) Paramètre de régression dans le modèle final, 3) Significativité des paramètres dans le modèle final, ^T Variables transformées (Log).

3.4.3. Distribution des éléments traces métalliques le long des berges de l'oued par rapport aux valeurs de référence néerlandaises.

La représentation (Fig.3.1), en termes de normes de qualité des sols, des concentrations d'oligo-éléments les plus contaminants, montre que les concentrations de Sb et As sont supérieures à la valeur d'intervention néerlandaise dans presque toutes les parcelles échantillonnées (Annexe 3.3 et 3.4). Elles se trouvent dans les parcelles situées sur les ravins de l'oued de départ près des gisements de minerai et dans la branche de la rivière principale qui reçoit les flux de ces ravines. Les parcelles de sol (n° 9, 10, 12, 13, 14 et 25) contenant les niveaux les plus bas de Sb et As (inférieur ou égal à la valeur cible) sont situées dans les ravines proches des côtés de la montagne qui ne comprennent pas de dépôts de minerais.

Les concentrations de zinc dépassent le seuil de contamination (valeur cible) dans tous les sols étudiés et le seuil de pollution (valeur d'intervention) dans les parcelles 26, 27, 28 et 29. Ces parcelles sont celles qui sont à proximité de plusieurs filons.

Les concentrations de plomb dans le sol n'atteignent pas la valeur d'intervention dans tous les sols étudiés. Elles sont plus élevées que la valeur cible, à l'exception des parcelles 9, 12, 13, 14 et 30 (voir plus haut), où elles sont au-dessous de celles-ci.

Il semble, d'après l'étude de la distribution des éléments traces en termes de normes de qualité des sols que l'importante pollution et la contamination, par Sb, As, Pb et Zn, aient été générées, le long des berges des oueds, par la proximité de l'exploitation minière et que le réseau hydrologique soit le principal responsable de la contamination de l'extension de la pollution vers le fond de la vallée.

3.4.4. Facteurs affectant les concentrations d'antimoine dans les sols de la vallée de l'oued Dahimine

Les corrélations de Pearson entre l'antimoine et tous les paramètres du sol étudiés sont présentées dans le tableau 3.4. Ce dernier montre des corrélations positives, particulièrement élevées et très significatives ($p < 10^{-3}$) de l'antimoine avec (dans l'ordre d'importance du coefficient de corrélation) l'arsenic, le plomb, le zinc, le sable, le cadmium, le fer et le cobalt.

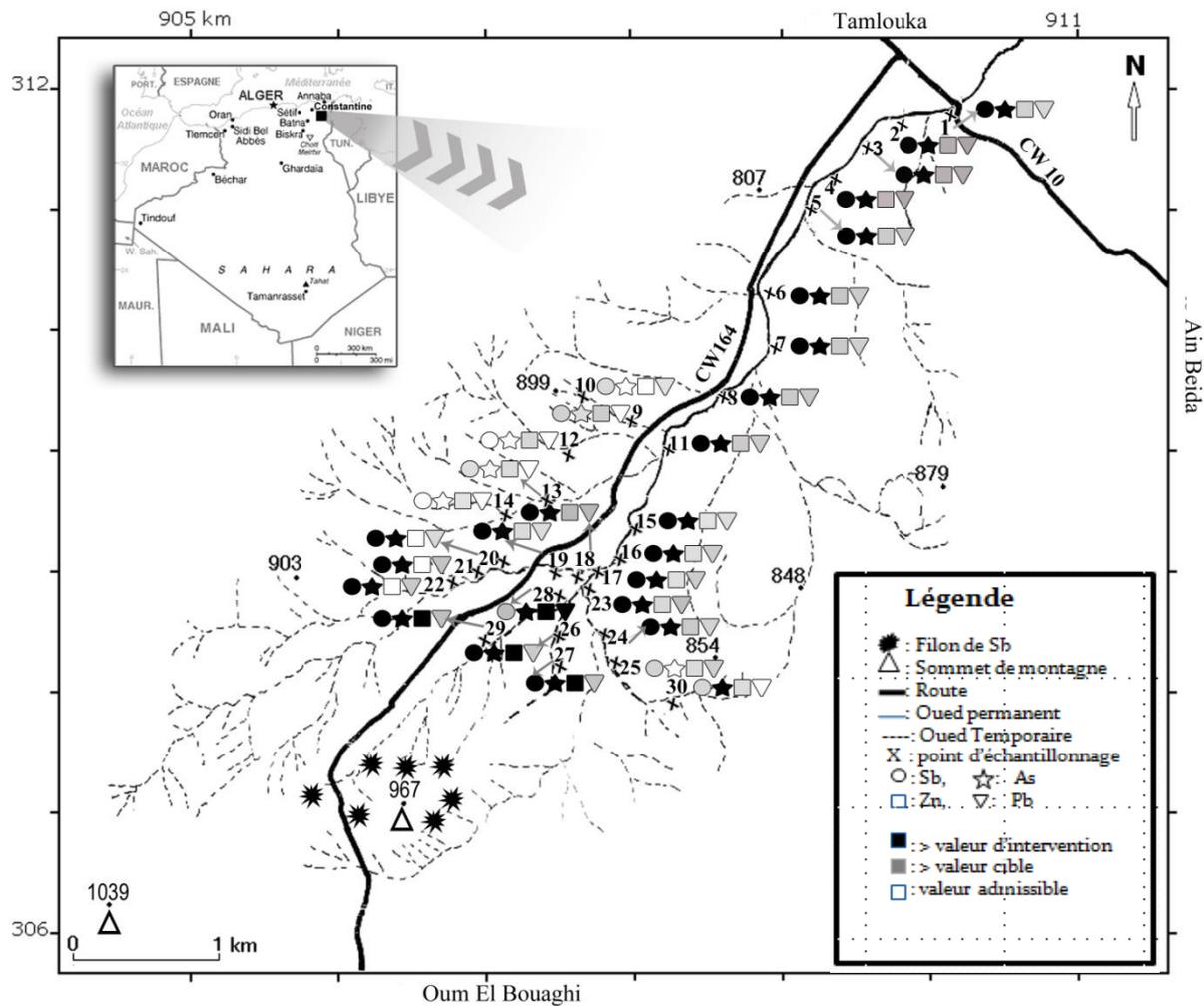


Figure 3.1 : Localisation des points d'échantillonnage et distribution de l'antimoine et des autres éléments traces le long des berges de l'oued Dahimine.

Il montre aussi des corrélations positives, modérément élevée et significative ($10^{-3} < p < 0.05$) de Sb avec (dans l'ordre d'importance du coefficient de corrélation) calcaire total (CaCO_3), potassium total, calcium total, le phosphore total, le cuivre, la conductivité électrique et le magnésium total.

Les très fortes corrélations entre Sb et As, Pb, Zn, Cd, Co, et à un degré moindre avec le Cu, indiquent que ces éléments sont associés à l'antimoine et qu'ils proviennent de la même source, à savoir l'ancienne exploitation minière. Ceci est également confirmé par l'existence de très fortes inter corrélations ($p < 10^{-3}$) entre l'As et Zn, Pb, Cd, Co et Cu (respectivement $r = 0.970$, $r = 0.968$, $r = 0.878$, $r = 0.727$ et $r = 0.643$), entre Zn et Pb, Co, Cd un Cu

(respectivement $r = 0.931$, $r = 0.772$, $r = 0.809$ et $r = 0.702$), entre Pb et Cd, Co et Cu (respectivement $r = 0.932$, $r = 0.687$ et $r = 0.644$) et entre Co et Cd et Cu ($r = 0.647$ et $r = 0.851$) (Annexe 3.5). Ce résultat était prévisible car selon Hackspill *et al.* (1964) le minerai d'antimoine se trouve combiné à plusieurs oligo-éléments. En outre, Rafiei *et al.* (2010) ont aussi déterminé des corrélations significatives entre Sb et As, Pb et Cd.

La forte corrélation de l'antimoine avec le sable, indique donc la présence de cet élément dans les sols avec le plus haut pourcentage. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le domaine du terrain d'étude les veines d'antimoine sont associées au Crétacé indifférencié (Voute, 1957) qui correspond aux argiles sableuses et aux lentilles de marnes calcaires. L'extraction du minerai est ainsi accompagnée de sable qui est transporté le long de l'oued en même temps que l'antimoine pendant les inondations. Par ailleurs, selon Ritchie *et al.* (2013), le minerai d'antimoine est souvent entouré par une matrice de sable et de calcaire. Cependant, cela peut aussi s'expliquer par le fait, comme cela a été souligné par Hasany et Chaudhary (1996), que les sables puissent avoir une sorption significative d'antimoine.

La forte corrélation entre l'antimoine et le fer peut être expliquée par le fait que l'antimoine est étroitement lié au fer (Gal *et al.*, 2006; Denys *et al.*, 2008; Ritchie *et al.*, 2013). En effet, cet élément est considéré parmi les facteurs les plus importants qui contrôlent le contenu et le comportement des éléments traces métalliques dans les sols (Kabata-Pendias et Krakowiak, 1995). En outre, Mitsunobu *et al.* (2010) ont constaté qu'une quantité importante de Sb lié à des particules de quartz recouvertes par les (hydr) oxydes de Fe était présente en tant que Sb (III) dans la zone minière d'antimoine. Selon Hockmann et Schulin (2013), en raison de leur omniprésence et leur forte capacité d'absorption pour le Sb, les (hydr) oxydes de Fe peuvent en particulier limiter efficacement le déplacement de Sb dans les sols. Le fer peut également limiter la solubilité de Sb par la formation des minéraux ferrifères de Sb à faible solubilité.

Le Sb étant significativement et positivement lié au CaCO_3 et au Ca total peut signifier que dans les sols fortement contaminés par l'antimoine et contenant de grandes quantités de CaCO_3 et de Ca^{++} , comme nos sols, les précipitations de $\text{Ca} [\text{Sb} (\text{OH})_6]_2$ peuvent contrôler des concentrations de Sb dans l'eau du sol (Johnson *et al.*, 2005). La formation de $\text{Ca} [\text{Sb} (\text{OH})_6]_2$ a également été suggérée par d'autres auteurs pour expliquer les concentrations étonnamment faibles de Sb dans des extraits de sols alcalins (Oorts *et al.*, 2008 ; Conesa *et al.*,

2010; Okkenhaug *et al.*, 2011). C'est le même cas pour le potassium et le magnésium qui sont, selon Hockmann et Schulin (2013), les candidats les plus susceptibles de former des précipités avec l'antimoine. Ils s'associent avec Sb pour former les composés $K [Sb (OH)_6]$ et $[Mg (H_2O)_6] [Sb(OH)_6]_2$.

La corrélation positive et significative de Sb avec P semble être la conséquence des très fortes corrélations entre P et les autres métaux qui sont étroitement liés au Sb. En effet, P est fortement et positivement ($p < 0.0001$) corrélé avec As, Cd, Pb et Zn (respectivement $r = 0.760$, $r = 0.739$, $r = 0.810$ et $r = 0.714$) et modérément et positivement ($p < 0, 05$) corrélé au Cu et Co (respectivement $r = 0.444$ et $r = 0.433$). En effet, les précipités sous forme de phosphates et de métaux sont considérées comme mécanisme important d'immobilisation des métaux lourds induite par le phosphate, en particulier dans les substrats contenant une forte concentration en ces derniers (Adriano *et al.*, 2004).

La relation positive et significative avec la conductivité électrique peut être due à la présence de sels d'antimoine (Bothorel, 1958) qui se traduit par une augmentation de la salinité des sols étudiés.

Le tableau 3.4 montre une corrélation négative hautement significative ($p < 10^{-3}$) de l'antimoine avec les limons et le sodium échangeable et des corrélations négatives significatives ($10^{-3} < p < 0.05$) avec l'argile, la CEC, le calcium échangeable et la distance de la route. L'azote a une corrélation peu significative et négative ($p = 0.0671$) avec l'antimoine.

La relation négative de l'antimoine avec la CEC signifie que plus la CEC du sol augmente moins l'antimoine est retenu dans le sol. Ceci est contraire à ce qui est habituellement rapporté pour la plupart des métaux lourds (Du Laing *et al.*, 2009; Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Selon Wilson et Webster-Brown (2009), on en sait peu sur les effets de l'adsorption compétitive de Sb et encore moins dans un milieu alcalin. Toutefois, cela peut s'expliquer par le fait que l'antimoine est fortement et positivement corrélé au sable, il est d'autant plus présent que le sol est sablonneux et donc avec une faible CEC. En effet, il est bien connu que la CEC augmente à mesure que la fraction fine du sol augmente (McDonald *et al.*, 2005). En outre, dans le cas de nos sols, la CEC présente une corrélation négative et significative avec le sable ($r = -0.481$, $p = 0.007$) et une corrélation positive et significative avec l'argile ($r = 0.491$, $p = 0.006$). Dans la même veine, la forte corrélation négative entre Sb et Na échangeables pourrait résulter de la combinaison de la corrélation

négative et significative entre le Sb et le CEC d'une part, et la corrélation positive significative ($r = 0.901$, $p < 0.0001$) entre le Na échangeable et la CEC, d'autre part.

Contrairement à ce qui est souvent rapporté par de nombreux auteurs pour la plupart des métaux lourds (Du Laing *et al.*, 2009; Kabata-Pendias et Pendias, 2001; Young, 2013), l'argile et les limons présentent des relations négatives significatives avec les concentrations d'antimoine dans la zone d'étude. Cela peut s'expliquer par le fait que l'antimoine étant fortement liée au sable ne peut pas être liée à l'argile, parce que si le sol est riche en sable, il ne peut pas être riche en argile ou en limon, en même temps.

La corrélation négative significative entre les concentrations de Sb et de la distance à la route signifie que plus la route est proche et plus sont les concentrations élevées de Sb. Le trafic semble contribuer à la pollution de Sb de la zone étudiée. D'autres auteurs ont mis en évidence l'impact du trafic routier sur la contamination des sols par le Sb (Dietl *et al.*, 1997; Cal-Prieto *et al.*, 2001). Cependant, dans notre cas, ce résultat peut aussi être dû au fait que les endroits qui contiennent les plus fortes concentrations (Fig.3.1) sont situés principalement le long de la rivière principale qui est le long de la route et très proche d'elle. Par conséquent, cette rivière qui démarre étroitement des déblais de mines est le principal responsable de la propagation de cette pollution toxique.

L'étude du tableau 3.4 présentant également les résultats de la régression linéaire pas à pas, montre que la première variable entrée dans le modèle est la plus associée à l'antimoine, tandis que la variable qui n'est pas dans le modèle n'est pas associée à l'antimoine.

Ainsi les résultats de la régression linéaire pas à pas montrent que parmi les variables corrélées avec Sb, mentionnées ci-dessus, le plomb, le zinc, l'arsenic, le cobalt, le cadmium, la capacité d'échange cationique, le sable, le sodium échangeable, le phosphore total, l'azote et la distance de la route interviennent dans l'explication des concentrations d'antimoine dans le sol. Les variables, comme le chrome, la matière organique, le potassium échangeable, le magnésium échangeable, et la distance de la mine, bien que n'étant pas corrélées avec l'antimoine, sont également impliqués dans l'explication du Sb (la figure 3.2).

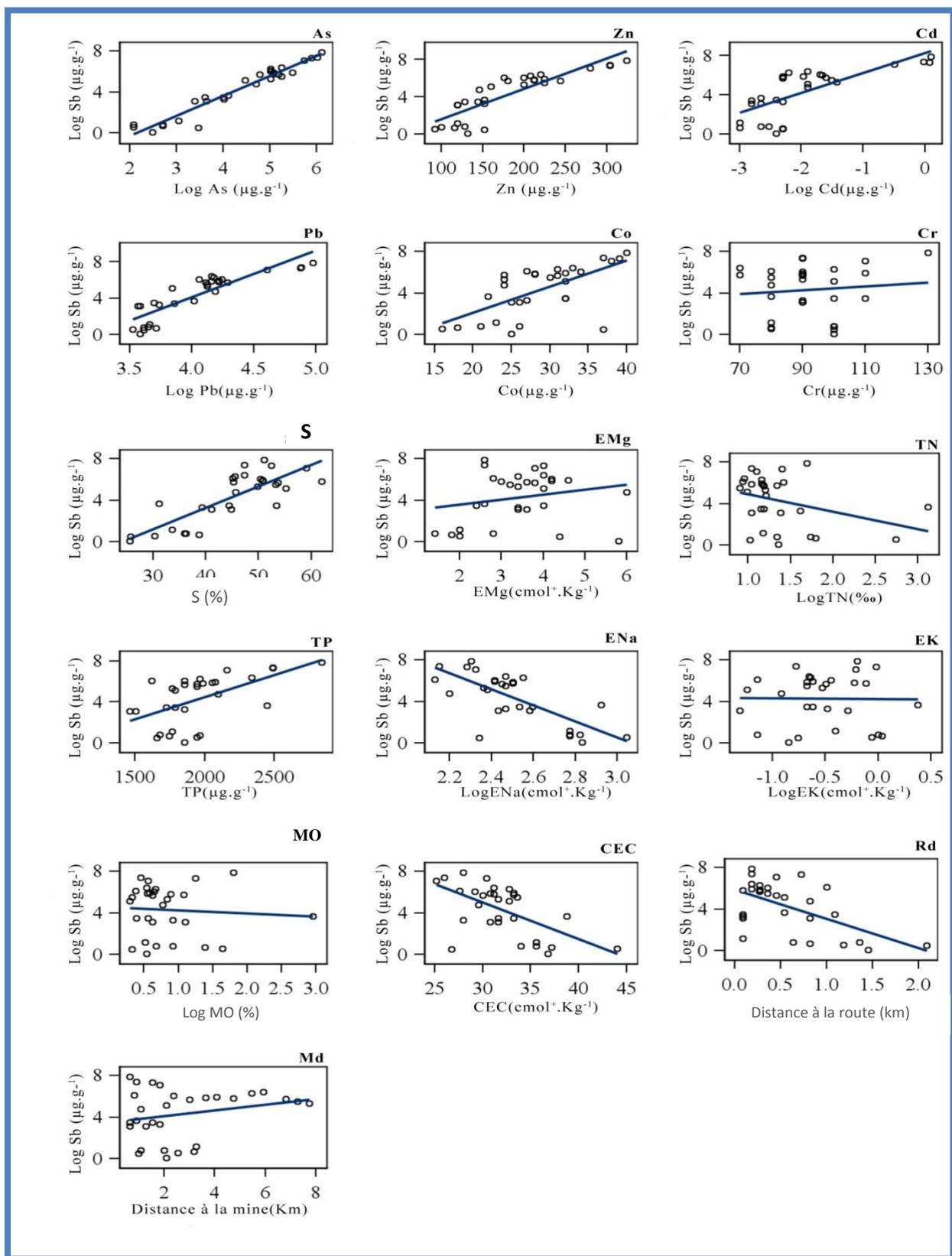


Figure 3.2 : Corrélations entre les concentrations de Sb et les variables intervenant dans son explication par la régression linéaire pas à pas ascendante.

L'arsenic semble être la variable la plus importante (étape 1) ayant le plus grand β (4.95) et le plus significatif (0.0003). C'est l'oligo-élément le plus important qui explique les concentrations en Sb du sol. Cette variable a, par conséquent, le poids maximal dans la prédiction des teneurs en Sb des sols. En fait, ces deux métalloïdes existent souvent simultanément dans les zones minières (De Gregori *et al.*, 2003; Telford *et al.*, 2009; Arik et Yaldiz 2010; Marin *et al.*, 2010 ; Oprea *et al.*, 2010; Bech *et al.*, 2012; Frankova *et al.*, 2012). Tous les deux ont une structure similaire et appartiennent au même groupe de la classification périodique. Adriano (2001) a suggéré que l'As et Sb peuvent présenter un comportement similaire dans l'environnement.

Na échangeable est la deuxième variable la plus importante, après l'As, qui a le meilleur poids, dans la prédiction des teneurs en Sb du sol. Il est significativement et positivement associé avec le Sb. Cela peut être dû au fait que, selon Hockman et Schulin (2013), lorsque le Na se produit en concentrations élevées dans les solutions de sol (le cas de nos sols), il devient le candidat le plus en vue de former des précipités avec Sb.

La troisième variable importante avec un bon poids dans l'explication des concentrations de Sb est le potassium échangeable. Le signe négatif du β de cette variable montre que plus il y a du potassium échangeable dans le milieu moins il y aura de l'antimoine. Cela peut s'expliquer par le fait que les concentrations d'antimoine plus élevées se trouvent dans les sols sableux, contenant donc moins d'argile. Donc, comme le potassium échangeable est une composante majeure des argiles (Schulze, 2005), et que les sols avec beaucoup de sable contiennent moins d'argile, ils contiennent, donc, moins de potassium échangeable. Toutefois, selon Okkenhaug *et al.* (2011), les sels tels que KSb(OH)_6 sont complètement dissous dans les extractions d'oxalate d'acide-ascorbique qui indiquent une fraction mobile plus grande de Sb dans le sol que précédemment estimée. Par conséquent, il est possible de déduire que le Sb va se lier au K échangeable pour former KSb(OH)_6 , puis, en étant plus mobile, il sera éliminé du sol.

Le sable est la quatrième variable indépendante qui explique au mieux et significativement ($p < 0.05$) les concentrations d'antimoine dans le sol. Ce résultat confirme la forte corrélation de cette variable avec de l'antimoine, expliqué ci-dessus.

La cinquième variable qui intervient significativement et positivement dans la prédiction des concentrations de Sb est le Cd. C'est le deuxième plus important oligo-élément après As, qui est associé avec le Sb. Selon Brookins (1986), Sb, As et Cd ont été proposés comme éléments indicateurs, parmi d'autres, pour les gisements de minerai d'or téléthermal-xénothermal-épithermal. Ainsi, les trois éléments semblent se produire souvent ensemble et provenir de la même source dans la zone étudiée. Cela semble être aussi le cas du plomb et du Co. En effet, malgré n'étant pas lié de manière significative au Sb, ces deux oligo-éléments apparaissent comme les meilleurs oligo-éléments, parmi ceux étudiés, pour la prédiction du Sb après l'As et Cd,

La matière organique a également un bon poids dans la prédiction des concentrations de Sb. C'est la sixième variable qui explique de manière significative la présence de concentrations d'antimoine dans les sols étudiés. Le signe positif de β signifie que lorsque les teneurs en Sb du sol augmentent la matière organique du sol augmente également. Ainsi, le Sb est d'autant plus retenu dans le sol que les teneurs en matière organique sont élevées. En effet, selon Gluskoter *et al.* (1977), Sb est parmi les éléments qui ont le plus d'affinité à la matière organique. Par conséquent, Rafiei *et al.* (2010) mettent en évidence une très forte corrélation entre Sb et la matière organique dans les sols d'une zone d'extraction d'or et, selon Wilson *et al.* (2010), l'association de Sb avec la matière organique dans les échantillons environnementaux a été confirmée au cours des dernières années.

La septième et dernière variable qui affecte de manière significative les concentrations de Sb du sol est le Zn. Le signe négatif du β peut être expliqué par le fait que, selon Hasany et Chaudhary (1996), une réduction substantielle de la sorption de Sb sur le sable a été remarquée en présence du Zn (II), le Cr (III) et le Mg (II). Ces cations, selon les mêmes auteurs, semblent avoir une forte affinité pour la surface du sable et peuvent occuper les sites de sorption plus fortement que les ions d'antimoine ou peuvent déplacer les ions d'antimoine à partir de la surface du sorbant vers la surface du sable. Cela peut expliquer pourquoi le Cr et le Mg échangeables sont parmi les variables qui influent, mais de manière négative et pas significative, les concentrations de Sb du sol.

Les concentrations en Sb des sols sont affectées presque significativement mais, négativement, par les concentrations des sols en phosphore total. Par conséquent, plus il y a du phosphore dans les sols et moins il y aura du Sb. Ceci peut être lié au fait que la présence

du phosphore dans les sols entraîne la mobilisation du Sb et donc de sa diminution dans ces derniers. En effet Kilgour *et al.* (2008) ont rapporté de significatives solubilisations du Sb à partir de sols contaminés de champs de tir où le P avait été ajouté comme superphosphate. De plus, les coefficients de distribution sol/solution de sols agricoles japonais diminuent avec l'augmentation des concentrations de P (Nakamaru *et al.*, 2006).

Bien qu'il ne soit pas significativement corrélé avec l'antimoine, l'azote a été sélectionné, comme prédicteur des concentrations du Sb dans les sols, parmi plusieurs autres variables, par la régression pas à pas. Bien que non significativement, il affecte donc la présence du Sb dans les sols. Le signe négatif du β signifie que la présence de l'azote dans les sols entraînera la diminution des teneurs en Sb des sols. Selon Wilson *et al.* (2013) l'addition de fertilisants dans les sols (dont l'azote) additionnés au calcaire, augmente la solubilité du Sb et son prélèvement par les plantes. Par conséquent, il est probable que plus le sol est riche en éléments nutritifs, donc en azote, et moins il contiendra de Sb. Ce dernier doit être dissout et donc moins retenu par le sol.

La CEC apparaît également comme une variable indépendante qui explique négativement les concentrations de Sb, mais non significativement. Ceci, peut s'expliquer par le fait que puisque le Sb est positivement et fortement corrélé au sable, il est d'autant plus présent que le sol est sableux et donc avec une basse CEC. En effet, il est connu que la CEC augmente d'autant plus que la fraction fine du sol augmente (McDonald *et al.*, 2005).

La distance à la mine explique négativement, bien que non significativement, les concentrations de Sb du sol. Ainsi, plus on se rapproche de la mine et plus les concentrations en antimoine du sol augmentent. Un tel résultat confirme la responsabilité de la mine dans la pollution des bordures de la rivière par l'antimoine.

Les concentrations en antimoine des sols sont corrélées négativement avec la distance à la route. Ceci signifie que plus on se rapproche de la route et plus les teneurs en antimoine augmentent. Le trafic routier semble donc contribuer à la pollution des sols par l'antimoine. D'autres auteurs ont déjà mis en évidence l'impact du trafic routier sur la pollution des sols par le Sb (Dietl *et al.*, 1997; Cal-Prieto *et al.*, 2001). Cependant, dans notre cas, ce résultat peut aussi être dû au fait que les emplacements contenant les concentrations les plus élevées (Fig.3.1) sont situés en majorité le long du bras principal de la rivière qui longe étroitement la route. Par conséquent, l'oued Dahimine qui prend sa source près des déblais de la mine, est le principal responsable de l'extension de la pollution par l'antimoine.

Il semble qu'au contraire de ce qui a été rapporté pour la majorité des autres oligo-éléments, ni le pH ni l'argile n'affectent les concentrations d'antimoine dans le sol. Cependant, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs. En effet, selon Hockmann et Schulin (2013), il a été constaté que la sorption de Sb (III) et Sb (V) de minéraux argileux comme la montmorillonite et kaolinite à des valeurs de pH autour de 7,5 était d'un à deux ordres de grandeur plus faible que la sorption des (hydr)oxydes de Fe et de Mn dans la même gamme de pH. En outre, Kabata-Pendias et Mukherjee (2007) signalent que la mobilité de l'antimoine n'est pas basée sur la valeur du pH des sols. L'absence d'une association entre le pH du sol et les concentrations de Sb du sol pourrait s'expliquer par le fait que le pH des sols étudiés n'est pas du tout variable.

3.5. Conclusion

Les sols des berges de la partie étudiée de l'oued Dahimine, bien que situées loin de la mine et des gisements de minerai, sont gravement polluées par Sb et As dépassant le seuil d'assainissement dans presque toutes les parcelles échantillonnées. Ils sont contaminés par le Zn et le Pb dans la majorité des parcelles et modérément contaminés par Co, Cr et Cu dans certaines parcelles. Il s'avère que la pollution et la contamination par les oligo-éléments étudiés sont la conséquence des anciens vestiges miniers. La propagation de la pollution est favorisée par l'oued Dahimine et ses nombreuses branches dont les eaux, grâce aux fortes pluies qui se produisent souvent dans le climat semi-aride, portent les éléments toxiques vers le fond de la vallée et les déposent, lors des inondations, sur les bords des oueds où ils se concentrent.

CHAPITRE 4 : EFFET DE LA POLLUTION PAR LA MINE D'ANTIMOINE DU DJEBEL HAMIMAT SUR LA VEGETATION DES BORDURES DE L'OUED DAHIMINE

4.1. Introduction

L'étude de l'effet de la pollution par les éléments traces métalliques de l'ancienne mine d'antimoine sur la contamination des sols des bordures de l'oued Dahimine (chapitre 3) a révélé que les sols de cette région contenaient des concentrations élevées d'antimoine et d'arsenic et étaient contaminés par d'autres éléments toxiques, notamment le zinc et le plomb.

Selon Ernst (1990), la présence de teneurs élevées d'éléments traces métalliques dans les sols des zones minières peut être à l'origine d'importantes perturbations au sein de la végétation en place. Ceci donne à penser que la contamination des bordures de l'oued Dahimine par les éléments traces métalliques pourrait avoir un sérieux impact sur ses communautés de plantes.

Cependant, les effets potentiels des substances toxiques sur les organismes sont souvent difficiles à vérifier sur le terrain (Chapman *et al.*, 2002 ; Klok et Kraak, 2008). En effet, dans les conditions réelles, une grande variété de facteurs physico-chimique du sol et des processus biotiques détermine conjointement la présence et l'abondance des espèces (Ter Braak, 1987). Par conséquent, l'absence d'espèces de sites contaminés ne reflète pas nécessairement l'exclusion en raison d'une toxicité due aux métaux (Chapman *et al.*, 2002). Ceci implique qu'une analyse simultanée de tous les facteurs environnementaux pertinents est nécessaire à la fois pour distinguer les effets potentiels de la contamination du sol de ceux d'autres facteurs de l'environnement et pour placer les effets de contamination dans une perspective réaliste (Van Straalen, 2003 ; Van Gestel, 2008 ; Loos *et al.*, 2010).

Ainsi, nous voulons, par cette étude, répondre aux questions suivantes :

- ✓ Les éléments traces métalliques et métalloïdes provenant de la mine d'antimoine ont-ils un effet sur les communautés végétales ? Les autres facteurs physico-chimiques du sol sont-ils impliqués dans un tel effet ?
- ✓ Parmi toutes les variables prises en considération, quelles sont celles qui expliquent le mieux le nombre d'individus de ces espèces ?
- ✓ Parmi toutes les espèces végétales répertoriées, quelles sont celles qui résistent le plus aux éléments traces métalliques ?

4.2. Matériel et méthodes

4.2.1. Méthode d'échantillonnage des plantes

Trente relevés floristiques ont été réalisés au printemps sur les mêmes points d'échantillonnage que ceux des sols déjà analysés (chapitre 3), c'est-à-dire le long des berges de la partie amont de l'Oued Dahimine (fig.3.1).

Le relevé floristique consiste à noter toutes les espèces rencontrées sur une surface floristiquement homogène représentative de la végétation de l'ensemble de la station d'échantillonnage. Pour déterminer cette surface, comme le propose Guinochet (1973), on explore le terrain dans plusieurs directions jusqu'à l'observation d'une nouvelle liste d'espèces. Les limites de la végétation floristiquement homogène sont alors atteintes. Pour la région étudiée, cette surface, appelée aire minima, ne dépasse pas en moyenne 4 m².

Les relevés ont été effectués suivant la méthode décrite par Guinochet (1973), C'est-à-dire en se plaçant au centre de la surface floristiquement homogène et en notant toutes les espèces perçues dans un rayon de quelques mètres autour de soi, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de nouveaux noms d'espèces enregistrées.

La densité de chaque espèce enregistrée a été déterminée au niveau de chaque surface échantillonnée.

Les espèces non identifiées sur le terrain ont été déterminées au laboratoire en s'aidant des ouvrages de Quezel et Santa (1962-1963), Schönfelder et Schönfelder (1988), de Bonnier (1990) et de Fitter *et al.* (1991).

4.2.2. Traitement des données

Pour comparer des communautés végétales on considère généralement un nombre élevé de variables, écologiques ou floristiques, et on dispose du plus grand nombre possible de relevés (Gounot, 1969). Le problème qui se pose est que les capacités d'intégration multispécifiques d'un esprit humain sont très limitées d'où la nécessité d'utiliser une méthode d'analyse multivariée.

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée, dans un premier temps, afin de distinguer les groupes d'espèces les plus corrélées aux métaux et métalloïdes du sol. Dans un deuxième temps, les espèces ainsi sélectionnées ont été soumises, séparément, à des régressions multiples pas à pas pour déterminer de quelle(s) variable(s) physico-chimique(s) du sol (ETM inclus) dépend exactement la distribution de chacune d'elle.

Une première ACP (analyse préliminaire) a été réalisée en introduisant les numéros des relevés comme observations et toutes les caractéristiques physico-chimiques des sols analysés : Sb, As, Co, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, TC, MO, TCa, TNa, TP, TMg, TN, TK, ENa, ECa, EMg, EK, CEC, EC, pH, Fe, A, L, S (Tableau 3.4, chapitre 3), ainsi que toutes les espèces végétales (en nombre d'individus) répertoriées (Annexe 4.1) comme variables. Les espèces rares (présentes dans un ou deux relevés seulement) n'ont pas été incluses dans l'analyse, comme le suggère Gounot (1969), à l'exception de *Crepis bulbosa* (L.) Tausch. qui est très abondante, bien que présente dans deux relevés uniquement. Cette analyse (Annexe 4.2) a montré qu'un ensemble de variables se trouve condensé au centre en un nuage de points. Pour éclater celui-ci nous avons réalisé une deuxième ACP en enlevant les variables qui le forment (Cd, At, Aha, Ab, Bd, Bs, Cb, Cp, Cn, Ci, Cli, Ef, Hm, Hmu, Hr, Ht, Iv, Kh, Lc, Lcr, Mb, Md, Mh, Mm, Pl, Pm, Sh, Smu, Sp, St, Ta).

La régression multiple pas à pas a été réalisée en introduisant les espèces végétales comme variables dépendantes et les paramètres physico-chimiques du sol (ETM inclus) comme variables indépendantes.

4.3. Résultats et discussion

4.3.1. Résultat de l'ACP : recherche des groupes phytoécologiques

Le tableau phytosociologique comprenant toutes les espèces déterminées dans les trente relevés effectués est présenté en annexe 4.1.

Les résultats de l'analyse en composantes principales (Fig. 4.1) montre que les taux d'inertie des axes obtenus dans notre analyse témoignent d'une relative bonne structuration du nuage. En effet, selon Maryse Raffestin (2005), lorsque le taux d'inertie total (= somme des taux d'inertie de l'ensemble des axes = 100%) est divisé par le nombre de variables, l'obtention d'une inertie nettement inférieure à celle obtenue dans l'analyse signifie que le nuage de points présente une direction privilégiée d'allongement et donc qu'il correspond à des taux d'inertie élevés.

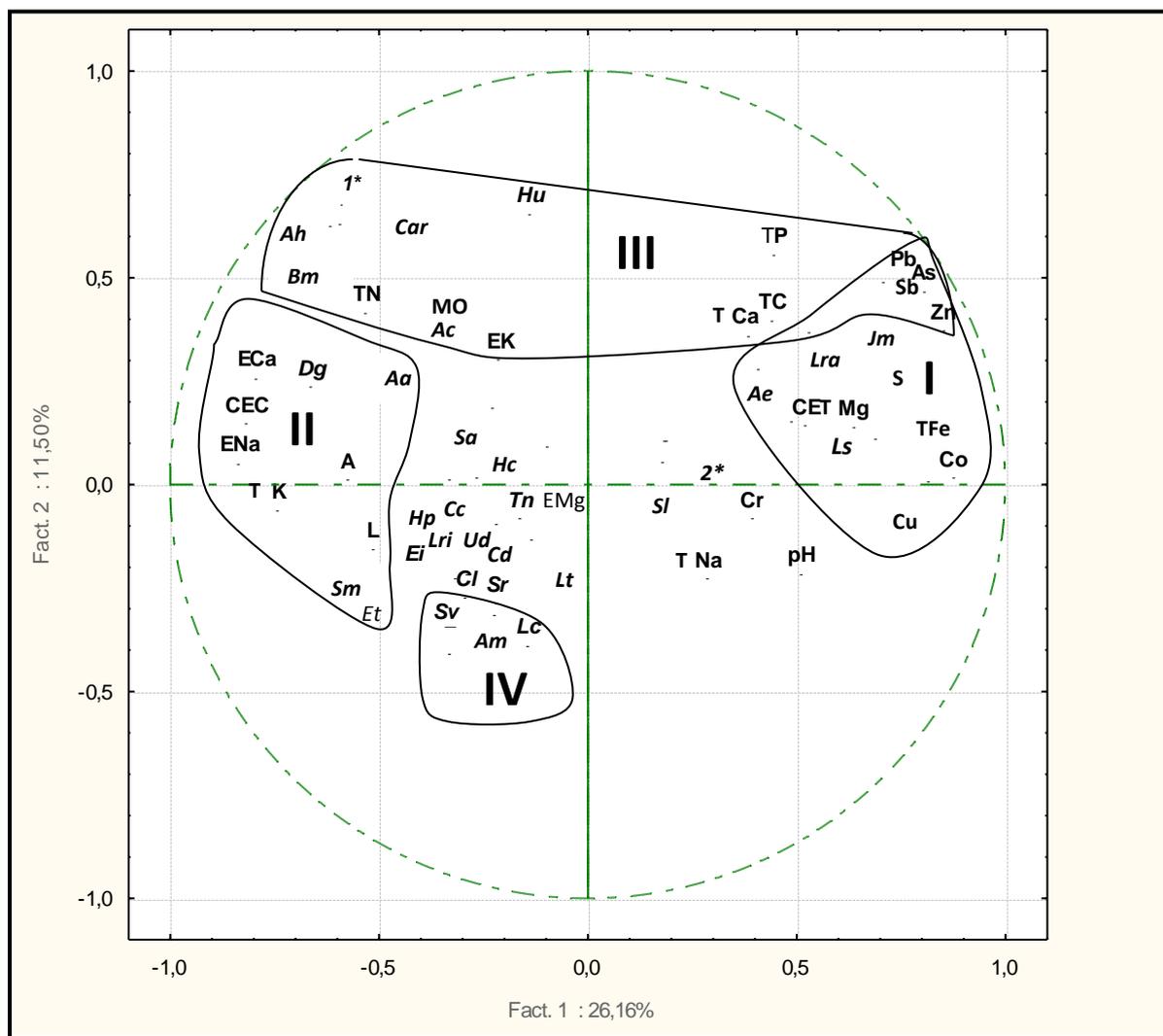
Les deux premiers axes ont respectivement des taux d'inertie de 26.16% et 11.50%. Ils témoignent d'une relative bonne structuration du nuage le long des deux premiers axes. Ce nuage restitue 37.66% de l'information totale. Celle-ci est assez importante vu le grand nombre de variables introduites (62). En effet, un pourcentage d'inertie de 26.16% expliqué par le premier axe montre que le nuage a un axe d'allongement remarquable car 26.16%, comparé à 1.6% (= 100% /62) dans le cas où le nuage n'aurait pas eu une direction privilégiée, est très élevé. Ainsi, dans cette analyse, seuls les deux premiers axes seront pris en considération.

L'examen de la carte factorielle (Fig.4.1) et des contributions relatives des variables aux axes (Annexe 4.3) permet de constater l'existence de quatre ensembles de variables à fortes contributions relatives (I, II, III, IV) :

- **L'ensemble I**, localisé du côté positif de l'axe 1, contribue fortement à la formation de ce facteur. Il contient les variables *Jm* (*Juncus maritimus* Lamk.), *Lra* (*Limonium ramosissimum* (Poiret) M.), *Ls* (*Lygeum spartum* L.), *Ae* (*Agropyron elongatum* (Host.) P.B.), Sb, As, Cu, Co, Pb, Zn, CE, S, Fe et Mg, dont les contributions respectives sont (contribution supérieure à la moyenne des contributions) : 0.021; 0.017; 0.064; 0.016 ; 0.030; 0.040; 0.041; 0.047; 0.035; 0.044; 0.016; 0.029; 0.044 et 0.025. Leurs corrélations à l'axe sont respectivement : 0.58; 0.52; 0.48; 0.40 ; 0.70; 0.80; 0.81; 0.86; 0.75; 0.84; 0.51; 0.68; 0.83 et 0.63).
- **L'ensemble II**, situé du côté négatif de l'axe I, et donc s'opposant à l'ensemble I, contient les variables *Dg* (*Dactylis glomerata* L.), *Aa* (*Anagallis arvensis* L.), *Sm* (*Sanguisorba minor* Scop.), *Et* (*Eryngium triquetrum* Vahl.), A (argile), CEC, ECa, ENa, L(limon), N et K dont les contributions sont respectivement : 0.027; 0.016 ; 0.016 ; 0.016 ; 0.021; 0.042; 0.039; 0.044; 0.016; 0.018 et 0.035. Les corrélations à l'axe de ces variables sont respectivement ($p < 10^{-2}$): -0.66; -0.35 ; -0.36 ; -0.36 ; -0.58; -0.82; -0.79; -0.84; -0.52; -0.53 et -0.75.
- **L'ensemble III** contribue fortement à la formation de l'axe II (ou facteur 2) du côté positif. Il est formé par les variables *Ac* (*Anacyclus clavatus* Desf.), *Car* (*Calendula arvensis* L.), *Ec* (*Elymus Caput-medusae* L.), *Hu* (*Hippocrepis unisiliquosa* L.), *Ah* (*Asperula hirsuta* Desf.), *Ml* (*Medicago laciniata* (L.) All.), *Bm* (*Bromus madritensis* L.), MO, TP, TC, TCa, TN, EK, Pb, Sb, Zn et As dont les contributions relatives à sa formation sont respectivement : 0.027; 0.057; 0.066; 0.061; 0.055; 0.060; 0.037; 0.023; 0.044; 0.022; 0.018; 0.024; 0.016; 0.035; 0.034; 0.019; 0.031. Leurs

corrélations à l'axe sont respectivement ($p < 0.05$): 0.43; 0.63; 0.68; 0.65; 0.62; 0.65; 0.51; 0.40; 0.55; 0.39; 0.36; 0.41; 0.30; 0.50; 0.49; 0.37; 0.46.

- L'ensemble IV** intervient fortement à la formation de l'axe 2 du côté négatif. Il contient les variables *Am* (*Anagalis monelli* L.), *Lc* (*Lepturus cylindricus* (Willd.) Trin.) et *Sv* (*Salvia verbenaca* (L.) Briq.) dont les contributions relatives sont respectivement : 0.016; 0.021; 0.017. Les corrélations de ces variables à cet axe sont respectivement ($p < 0.05$) : -0.31; -0.38; -0.35).



Points multiple : 1* = Ec, MI ; 2* = Pc, Pp.

Figure 4.1 : Carte factorielle des deux premiers axes de l'analyse en composante principales (caractéristiques physico-chimiques des sols et espèces végétales).

Ainsi, quatre groupes d'espèces se dégagent de cette analyse :

- **Groupe 1** : formé de *Juncus maritimus*, *Limonium ramosissimum*, *Lygeum spartum* et *Agropyron elongatum*. Ces espèces seraient liées aux sols qui présentent la totalité ou quelques-unes des caractéristiques suivantes: les concentrations les plus élevées en Sb, As, Cu, Co, Pb, Zn, Mg et Fe, les plus grandes valeurs de la conductivité électrique et du sable, les plus faibles taux d'argile et de limons, les plus faibles valeurs de la CEC, du calcium échangeable, du sodium échangeable, de l'azote total et du potassium.
- **Groupe 2** : est constitué de *Dactylis glomerata*, *Anagallis arvensis*, *Sanguisorba minor* et *Eryngium triquetrum*. Il s'agit d'espèces qui, au contraire des précédentes, ne supporteraient pas les sols riches en l'un ou la totalité des métaux et métalloïdes (Sb, As, Cu, Co, Pb, Zn, Mg et Fe), mais, qui affectionneraient ceux comportant les valeurs les plus élevées de quelques unes ou de l'ensemble des caractéristiques du sol non recherchées par les espèces du groupe 1.
- **Groupe 3** : est composé de *Anacyclus clavatus*, *Calendula arvensis*, *Elymus Caput-medusae*, *Hippocrepis unisiliquosa*, *Asperula hirsuta*, *Medicago laciniata* et *Bromus madritensis*. Ces espèces seraient attachées aux sols qui présentent des teneurs élevées en la totalité ou en une partie des variables suivantes : Sb, As, Pb, Zn, matière organique, phosphore, azote total, potassium, calcium et calcaire total.
- **Groupe 4** : est engendré par *Anagallis monelli*, *Lepturus cylindricus* et *Salvia verbenaca* qui, contrairement aux espèces du groupe précédent, seraient liées aux sols qui contiennent les concentrations les moins élevées en l'ensemble ou en une partie des variables affectionnées par les espèces du groupe 3.

4.3.2. Facteurs du sol affectant la distribution des espèces végétales

Les résultats de la régression linéaire multiple pas à pas ascendante appliquée aux nombres d'individus des espèces des groupes cités ci-dessus sont portés dans le tableau 4.1.

L'analyse du tableau 4.1 permet de constater que le coefficient de corrélation R varie d'une valeur minimale de 0.61 significative ($p < 0.017$, équation 15) à une valeur maximale de 0.92 très significative ($p < 0.00055$, équation 12). Ainsi, l'ensemble des variables édaphiques permettent d'expliquer en moyenne 65% de la variance totale du nombre d'individus ($R^2 = 0.65$).

L'étude du tableau 4.1 permet, également, de repérer, à partir de l'explication du nombre d'individus, cinq nouveaux groupes d'espèces réunis en fonction de leurs associations avec les éléments traces métalliques.

4.3.2.1. Groupe I : association négative avec les ETM

L'analyse du tableau 4.1 montre que le groupe I est formé par les deux espèces *Eryngium triquetrum* et *Sanguisorba minor*.

L'examen des équations de régression du groupe I (Tableau 4.1) montre que le Cu est le seul élément trace métallique qui intervient dans l'explication du nombre d'individus des espèces de ce groupe. Il a un bêta négatif et donc une influence négative sur le nombre d'individus de ces espèces.

Le cuivre intervient significativement et négativement dans la prédiction et l'explication du nombre d'individu des espèces *Eryngium triquetrum* et *Sanguisorba minor* (respectivement $p < 0.02$ et $p < 0.0092$). Cependant, alors que pour la deuxième espèce le Cu est la seule variable explicative du nombre d'individus, pour la première espèce (équation 1) le magnésium intervient également dans son explication, avec un bêta ($\beta = -0.94$, $p < 0.0017$) supérieur et plus significatif que celui du cuivre. Ceci rejoint en partie les résultats de l'ACP, étant donné que ces deux espèces sont situées du côté négatif de l'axe 1 alors que le Cu et le TMg se trouve du côté positif de cet axe. Par contre, les autres variables du sol, que cette analyse avait fait ressortir comme liées ou opposées à ces deux espèces, ne semblent pas du tout les affecter dans leurs distributions.

Ainsi, *E. triquetrum* et *S. minor* seraient sensibles essentiellement aux concentrations élevées de Cu dans les sols et au Mg en ce qui concerne la première. Les deux espèces semblent indifférentes aux autres ETM et variables du sol.

La sensibilité d'*E. triquetrum* et *S. minor* aux concentrations élevées du cuivre s'expliquerait par le fait que ces deux espèces seraient intolérantes à la présence de quantités importantes de cet élément dans leurs tissus. En effet, Nouri *et al.* (2013) déterminent des

teneurs en Cu plus faibles chez *E. triquetrum* que chez d'autres espèces analysées et une plus importante concentration de cet élément dans ses racines que dans ses parties aériennes, ce qui atteste de son intolérance, et donc de sa sensibilité, vis-à-vis de ce métal. Il en est de même pour *S. minor*, dont les teneurs en cuivre, déterminées par Brun *et al.* (1998), sont faibles en comparaison de celles d'autres espèces. De plus, elle est considérée, par ces auteurs comme ne pouvant être une bonne indicatrice de la présence de concentrations élevées en Cu dans le sol.

La sensibilité d'*E. triquetrum* vis-à-vis du Mg, malgré les teneurs tout à fait normales de cet élément dans les sols, pourrait s'expliquer par le fait que chez cette espèce il y aurait un antagonisme entre le Mg et d'autres éléments majeurs ou oligoéléments qui empêcherait leur absorption par cette espèce. En effet, selon Kabata-Pendias et Pendias (2001) le Mg est susceptible d'être antagoniste avec plusieurs oligoéléments, dont le Fe, le Co, le Cu et le Mn, empêchant ainsi leur absorption par les plantes.

Tableau 4.1 : Résultats de la régression linéaire pas à pas ascendante (forward) du nombre d'individu (NI) des espèces végétales(en italique) en fonction des variables édaphiques (Sb, As, Pb, Co, Zn, Cu, Cd, Cr, Na, Fe, K, N, P, Ca, MO, pH, CE, CEC, A (argile), L(Limon), S(Sable), CT(CaCO₃)). R représente le coefficient de corrélation et Sig F la significativité du modèle général, tandis que les valeurs de p entre parenthèses dans la dernière colonne représentent la significativité des coefficients de régression standardisés β (=Sig.t).

Nom de l'espèce	R	Sig.F	Equations de régression
Groupe I			
<i>Et=Eryngium triquetrum</i> Vahl.	R=0.71	p<0.007	1) Et (NI) =17.113(p = 0.012) - 0.94 (p<0.0017) TMg ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) - 0.85 (p<0.02) Cu ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$).
<i>Sm=Sanguisorba minor</i> Scop.	R=0.87	p<0.0003	2) Sm (NI) = 41.23 (p=0.0092) - 0.62 (p<0.0092) Cu ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$).
Groupe II			
<i>Bm =Bromus madritensis</i> L.	R=0.85	p<0.00054	3) Bm (NI) = 591.34 (p = 0.17) +1.23 (p<0.004) N (%) +1.16 (p<0.00064) Sb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) -1.13 (p<0.0047) MO (%).
<i>Ml =Medicago laciniata</i> (L.) All.	R=0.69	p<0.00051	4) Ml (NI) = 37. 61 (p=0.85) -1.46 (p<0.002) MO (%) +1.35 (p<0.0019) N (%) + 0.47(0.049) Sb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$)
<i>Jm=Juncus maritimus</i> Lamk.	R=0.85	p<0.00000	5) Jm (NI) = 9.41(p = 0.41) +1.08 (p<0.0000) Sb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) + 0.37 (p<0.011) Na ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$).

<i>Ec =Elymus caput-medusae</i> L.	R=0.91	p<0.00042	6) Ec (NI) = -136.89 (p = 0.159) +1.75 (p<0.0001) N (%) -1.36 (p<0.002) MO (%) +1.32 (p<0.0059) Sb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) + 0.57(p<0.013) S (%).
<i>Ah =Asperula hirsuta</i> Desf.	R=0.90	p<0.005	7) Ah (NI) = 33.53(p = 0.13) + 1.57 (p<0.0012) N (%) + 1.26 (p<0.0032) Sb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) - 1.15 (p<0.004) MO (%) - 0.66 (p<0.038) P ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) + 0.55(0.023) S (%)
<i>Car =Calendula arvensis</i> L.	R=0.83	p<0.00078	8) Car (NI) = 0.35 (p = 0.91) +1.27 (p<0.002) N (%) - 1,05 (p<0.006) MO (%) + 0.85 (p<0,04) Pb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$).
<i>Ae= Agropyron elongatum.</i> (Host.) P.B.	R=0.71	p<0.007	9) Ae (NI) = - 1899.65 (p=0.007) + 0.93 (p<0.022) Pb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) + 0.73 (p<0.008) pH - 0.65 (p<0.024) MO (%) + 0.53 (p<0.03) K ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$).
<i>Lra= Limonium ramosissimum</i> (Poiret.) M.	R=0.91	p<0.00000	10) Lra (NI) = 4.91 (p=0,57) + 2.40 (p<0.000014) Pb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) - 0.38 (p<0.0089) TC (%) + 0.34 (p<0.0053) CE (mS cm^{-1}) - 0.26 (p<0.024) MO (%).
<u>Groupe III</u>			
<i>Ls =Lygeum spartum</i> L.	R=0.86	p<0.00507	11) Ls (NI) =180.49 (p = 0.0011) - 2.72 (p<0.016) As ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) + 2.61 (p<0.003) Zn ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) +1.74 (p<0.009) Sb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) -1.04 (p<0.0009) pH -0.63 (p<0.022) CEC (meq/100g).
<i>Dg=Dactylis glomerata</i> L.	R=0.80	p<0.0014	12) Dg (NI) =105.77 (p = 0.00011) + 0.96 (p<0.011) Sb ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) - 0.62 (p<0.02) Cu ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) - 0.49 (p<0.025) Fe ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) - 0.39 (p<0.0 37) CT (%).
<i>Hu= Hippocrepis unisiliquosa</i> L.	R=0,92	p<0,00055	13) Hu (NI) =13.64 (p = 0.04) + 2.95 (p<0.0066) As ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) - 1.64 (p<0.025) Zn ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) - 0.44 (p<0.021) CT (%) - 0.43 (p<0.009) CE (mS cm^{-1}).
<u>Groupe IV</u>			
<i>Ac =Anacyclus clavatus</i> Desf.	R=0.66	p<0.010	14) Ac (NI) = -2.74 (p = 0.016) +1.13 (p<0.0019) Ca ($\mu\text{g g}^{-1}\text{MS}$) +1.07 (p<0.004) CT (%).
<i>Aa =Anagallis arvensis</i> L.	R=0,61	p<0,017	15) Aa (NI) = -70.57 (p = 0.003) -0.83 (p<0.0025) pH + 0.69 (p<0.006) N (%).

4.3.2.1. Groupe II : association positive avec les ETM

L'étude du tableau 4.1 montre que le groupe II est constitué par les espèces : *Bromus madritensis*, *Medicago laciniata*, *Juncus maritimus*, *Elymus caput-medusae*, *Asperula hirsuta*, *Calendula arvensis*, *Agropyron elongatum* et *Limonium ramosissimum*.

L'analyse des équations de régression (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10) du groupe II montre que, parmi les ETM étudiés, seuls le Sb et le Pb interviennent dans l'explication du nombre d'individus des espèces qui le forment. Ces éléments du fait de leurs bêtas positifs, ont une influence positive sur les nombres d'individus des espèces en question.

L'antimoine est le prédicteur le plus fréquent. Il intervient significativement dans la prédiction et l'explication du nombre d'individus de *B. madritensis*, *M. laciniata*, *J. maritimus*, *E. caput-medusae* et *A. hirsuta* (respectivement $p < 0.00064$; $P < 0.049$; $p < 0.0000$; $p < 0.0059$ et $p < 0.0032$). Les poids (valeur du Bêta) du Sb, de l'azote (N) et de la matière organique (MO) dans l'explication des nombres d'individus sont supérieurs à ceux des autres variables. Cependant, pour *M. laciniata* et *E. caput-medusae* (équations 4 et 6) le bêta du Sb (respectivement 0.47 et 1.32) est inférieur à celui de N (respectivement 1.35 et 1.75) et de MO (respectivement -1.46 et -1.36). Alors que pour *B. madritensis* et *A. hirsuta* (équations 3 et 7) le bêta du Sb (respectivement 1.16 et 1.26) est inférieur à celui de N (respectivement 1.23 et 1.57) mais, est supérieur à celui de MO (respectivement -1.13 et -1.15).

Le plomb contribue significativement à la prédiction et à l'explication du nombre d'individus de *C. arvensis*, d'*A. elongatum* et de *L. ramosissimum* (respectivement $p < 0.04$, $p < 0.022$ et $p < 0.0053$). Il représente (équation 9) la variable qui explique le mieux le nombre d'individus de la deuxième espèce, son β (0.93) étant supérieur à celui des autres variables explicatives (0.73 pour le pH, -0.65 pour MO et 0.65 pour le K). Cependant, pour l'explication du nombre d'individus de la première espèce (équation 8), le plomb ne possède pas le meilleur poids ($\beta = 0.85$) par rapport aux poids des autres variables explicatives (1.27 pour l'azote et -1.05 pour la matière organique).

La meilleure position dans la prédiction et l'explication du nombre d'individus de *L. ramosissimum* (équation 10) revient au plomb ($\beta = 2.40$). Il est suivi par le calcaire total ($\beta = -0.38$), puis, la conductivité électrique ($\beta = +0.34$) et ensuite la matière organique ($\beta = -0.26$). Son Beta est également le plus significatif ($p < 0.0053$) par rapport à celui de ces variables.

Ces résultats confirment partiellement ceux obtenus avec l'ACP. Ainsi, *B. madritensis*, *M. laciniata*, *J. maritimus*, *E. caput-medusae* et *A. hirsuta* semblent préférer en premier lieu les sols riches en N et en deuxième lieu ceux qui le sont en Sb. Par contre, *C. arvensis* et plus particulièrement *A. elongatum* et *L. ramosissimum* seraient dépendantes essentiellement des teneurs élevées en plomb des sols. Toutes ces espèces seraient indifférentes aux autres métaux et donc capables de se développer aussi bien sur les sols à fortes teneurs de ceux-ci qu'à faibles teneurs.

A l'inverse de ce qui était mis en évidence par l'ACP, *B. madritensis*, *M. laciniata*, *E. caput-medusae*, *A. hirsuta* et *C. arvensis* apparaissent comme préférantes des sols les moins riches en MO. En ce qui concerne cette variable, un tel résultat peut sembler contradictoire avec celui de l'ACP. Cependant, ceci est probablement dû au fait qu'avec

l'ACP les variables (espèces comprises) sont corrélées deux à deux et que ceci signifie qu'elles varient dans le même sens, ou en sens inverse, sans pour autant être dépendantes l'une de l'autre comme cela est mis en évidence par la régression pas à pas. En effet, lorsqu'un groupe d'espèces est corrélé à un groupe de variables, cela ne signifie pas que chaque espèce est corrélée à toutes les variables en même temps. Ainsi, si quelques variables sont corrélées entre elles, il suffit que l'une des espèces soit corrélée à l'une des variables pour que les autres espèces du groupe le paraissent aussi. Ainsi, le Sb étant très dépendant des taux de matière organique dans le sol (cf. chap. III), les espèces qui lui sont corrélées vont le paraître également avec la MO sans l'être réellement. La capacité de *J. maritimus*, d'*A. elongatum*, de *B. madritensis* et de *C. arvensis* à se développer dans des milieux fortement contaminés par les métaux lourds, en particulier dans les zones minières, a déjà été rapportée par d'autres auteurs (Del Rio *et al.*, 2002 ; Del Rio-Celestino *et al.*, 2006 ; Chen et Wong, 2006 ; Garcia-Sanchez *et al.*, 2009 ; Conesa *et al.*, 2011 et Marques *et al.*, 2011). L'étroite relation de ces espèces avec le Sb et le Pb, mise en évidence dans la zone étudiée, ne serait donc pas fortuite. Ainsi, d'après Garcia-Sanchez *et al.* (2009), *B. madritensis* se développe sur les sols d'une ancienne mine de mercure (Hg) pollués par cet élément (jusqu'à 247 $\mu\text{g g}^{-1}$) et en accumule des concentrations très élevées (jusqu'à 12.7 $\mu\text{g g}^{-1}$). *C. arvensis* se trouve, selon Del Rio *et al.* (2002), sur des sols d'une mine de pyrite très contaminés par plusieurs métaux lourds (atteignant 643 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Pb, 1326 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Zn, 3.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cd et 270 $\mu\text{g g}^{-1}$ d'As) où elle accumule jusqu'à 21 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Pb, 273 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Zn, 0.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cd et 8.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ d'As). Chen et Wong (2006) suggèrent que *A. elongatum*, une espèce halophile, accumulatrice de nickel (jusqu'à 198 $\mu\text{g g}^{-1}$ dans les parties aériennes et 3465 $\mu\text{g g}^{-1}$ dans les racines) et très résistante à la présence de fortes concentrations de celui-ci dans les sols (atteignant 100 $\mu\text{g g}^{-1}$), pourrait être utilisée, pour la phytostabilisation des sols pollués par ce métal. Il en est de même de *J. maritimus*, également halophile, qui se développe sur des sédiments fortement pollués par l'As, le Cd, le Pb, le Mn (jusqu'à 712 $\mu\text{g g}^{-1}$, 116 $\mu\text{g g}^{-1}$, 12300 $\mu\text{g g}^{-1}$ et 18400 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivement) selon Conesa *et al.* (2011) et le Hg (jusqu'à 43 $\mu\text{g g}^{-1}$) d'après Marques *et al.* (2011). Cette espèce accumule jusqu'à 26 $\mu\text{g g}^{-1}$ d'As, 32 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cd, 656 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Pb et 120 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Mn. Elle est en mesure de séquestrer, par le biais de sa biomasse souterraine des quantités importantes de mercure et de le complexer dans sa rhizosphère, ce qui en fait une excellente candidate pour la phytostabilisation de milieux contaminés par le Hg (Marques *et al.*, 2011).

4.3.2.3. Association positive avec certain ETM et négative avec d'autres

Le tableau 4.1 montre que le groupe III réunit les espèces *L. spartum*, *D. glomerata* et *H. unisiliquosa* qui présentent un nombre d'individus influencé positivement par certains éléments traces métalliques et négativement par d'autres.

Le nombre d'individus du *L. spartum* (équation 11) influencé négativement par l'As (β négatif), est également influencé, mais positivement (β positive), par le Sb et le Zn. L'As est le meilleur prédicteur du nombre d'individus de cette espèce. Son β (-2.72) est supérieur à celui des autres variables explicatives (Zn (β = 2.61), Sb (β = 1.74), pH (β = -1.04) et

CEC ($\beta = - 0.63$). Par contre il est moins significatif ($p < 0.016$) que le Zn ($p < 0.003$), le Sb ($p < 0.009$) et le pH ($p < 0.0009$).

D. glomerata (équation 12) a un nombre d'individus influencé négativement (β négatif) par le Cu et positivement (β positif) par le Sb. Le poids de ce dernier élément ($\beta = 0.96$; $p < 0.011$) dans l'explication du nombre d'individus est cependant beaucoup plus important et plus significatif que celui du Cu ($\beta = - 0.62$; $p < 0.02$). Mais le Cu a plus d'influence sur le nombre d'individus que les autres variables édaphiques (le Fe ($\beta = - 0.49$; $p < 0.025$) et le calcaire total ($\beta = - 0.39$; $p < 0.035$)).

L'équation 13 (Tableau 4.1) fait ressortir une influence négative (Bêta négatif) du Zn sur le nombre d'individus d'*H. unisiliquosa*, contrairement à l'As et au Cr qui agissent positivement sur ceux-ci. Mais, bien que son poids ($\beta = -1.64$) dans l'explication du nombre d'individus de cette espèce est supérieur aux poids du Cr ($\beta = 0.45$), du calcaire total ($\beta = - 0.44$) et de la CE ($\beta = - 0.43$), il reste inférieur au poids de l'As ($\beta = 2.95$). Ce dernier présente, en plus, le bêta le plus significatif ($p < 0.0066$) par rapport à ceux du Zn ($p < 0.025$), du Cr ($p < 0.008$), du calcaire total ($p < 0.021$) et de la CE ($p < 0.009$)).

Ces résultats rejoignent ceux de l'ACP pour ce qui est de *L. spartum* et de *H. unisiliquosa* mais, uniquement par rapport à l'influence négative du Cu en ce qui concerne *D. glomerata*. Ceci peut trouver son explication dans celle qui a été donnée auparavant.

La présence de *L. spartum* et *D. glomerata* dans des zones minières et leur aptitude à se développer sur des sols fortement pollués par divers éléments traces métallique ont été

mentionnées par d'autres auteurs (Garcia-Sanchez *et al.*, 1996 ; Ottenhof *et al.*, 2007 ; Conesa *et al.*, 2007a ; Conesa *et al.*, 2007b ; Garcia-Sanchez *et al.*, 2009 ; Conesa *et al.*, 2011). Selon Garcia-Sanchez *et al.* (1996), *D. glomerata* parvient à accumuler d'importantes quantités d'As dans ses tissus (jusqu'à $40 \mu\text{g g}^{-1}$) ce qui atteste de son adaptation à la toxicité du milieu. *L. spartum* présente une assez importante facilité à coloniser les déblais de mine (Conesa *et al.*, 2007a) et à enrichir le sol en matière organique (Ottenhof *et al.*, 2007), ce qui est une caractéristique favorable pour la stabilisation des déblais de mine.

4.3.2.4. Aucune association aux ETM.

Les espèces *A. clavatus* et *A. arvensis* (équations 14 et 15, Tableau 4.1) ont une variance du nombre d'individus expliquée à 43% et 37% respectivement par l'ensemble des variables introduites dans le modèle ($R^2 = 0.43$; $R^2 = 0.37$ respectivement). Ces espèces sont donc indifférentes vis-à-vis des éléments traces métalliques.

Le nombre d'individus d'*A. clavatus* est expliqué par le calcium et le calcaire total. Le calcium intervient dans cette explication avec plus de poids ($\beta = 1.13$) et plus significativement ($p < 0.0019$) que le calcaire total ($\beta = 1.07$; $p < 0.004$). Cependant, pour *A. arvensis*, le pH est le

meilleur prédicteur ($\beta = +0.83$) du nombre d'individus et le plus significatif ($p < 0.0025$) par rapport à l'azote ($\beta = +0.69$; $p < 0.006$).

Par ailleurs, les nombres d'individus d'*A. monelli*, de *L. cylindricus* et de *S. verbenaca* ne sont expliqués par aucune des variables physico-chimiques prises en considération dans cette étude.

4.4. Conclusion

La végétation en place semble s'être réellement adaptée aux fortes concentrations des éléments traces métalliques dans les sols puisque plusieurs espèces semblent rechercher leurs présences ou y être indifférentes. A l'inverse, aucune espèce ne semble les fuir ou y être sensible. Le Sb, l'As et le Pb sont les éléments traces qui agissent le plus sur les espèces en favorisant l'augmentation de leurs nombres d'individus. Parmi ces espèces, *J. maritimus*, *A. elongatum* et *L. spartum* seraient les mieux indiquées pour la phytostabilisation des déblais miniers.

CHAPITRE 5 : PRELEVEMENT ET EFFET DU Sb et As CHEZ LE *Lygeum spartum* L. ET *Hedysarum pallidum* Desf.

5.1. Introduction

Lygeum spartum L. et *Hedysarum pallidum* Desf. sont deux espèces révélées par une première étude (chapitre 4) comme étant indifférentes ou résistante à l'effet de la pollution générée par la mine d'antimoine. Sur terrain ces deux plantes arrivent parfaitement à croître et à se reproduire sur les déblais de la mine d'antimoine. Ce sont des espèces pseudométallophytes car présentes aussi sur sols non métallifères. Elles appartiennent à la flore métallicole et représentent ainsi, comme le suggèrent Faucon *et al.* (2010) et Mahy *et al.* (2011), une ressource biologique remarquable à la fois scientifiquement intéressante et précieuse pour de nombreuses applications biotechnologiques. Whiting *et al.* (2004) parlent même « d'un El dorado » de matériel génétique qui pourrait être utilisé dans la décontamination et la restauration écologique de sites contaminés par les ETM.

Par ailleurs, des analyses chimiques réalisés lors d'une précédente étude sur quelques espèces végétales au niveau de la mine (Rached-Mosbah *et al.*, 1992) avaient révélé que *H. pallidum* accumulait le Sb alors que *L. spartum* l'excluait.

Ainsi, dans la perspective de la phytoremédiation des sols miniers, le travail consistera à vérifier l'aptitude de ces espèces à accumuler non seulement l'antimoine mais aussi l'arsenic et de comparer leurs modes de prélèvement en milieu naturel. Il s'agira également de déterminer le degré de résistance de ces deux espèces vis-à-vis des deux éléments traces métalliques par des tests de croissance en milieux contrôlés.

5.2. Présentation des deux espèces

5.2.1. Caractérisation

Le *L. spartum* est l'une des espèces caractéristiques de la steppe algérienne. Elle est appelée communément sparte en français. En arabe, elle est nommée «Sennagh» ou «Sengha» (Kilian, 1948 et Ozenda, 1958). En Espagnol, on l'appelle «Espartobasto» ou «Albardine» (Mario de Lopez, 1976). Elle est l'unique espèce de la tribu des Lygées qui fait partie de la famille des Poacées (Guignard, 1998). C'est une plante vivace, caractérisée par un ensemble de talles semblables qui lui donnent un aspect touffu. Elle est souvent confondue avec l'Alfa à l'état végétatif (Quezel et Santa, 1962). C'est une endémique du Nord d'Afrique (Algérie, Maroc et Tunisie). En Algérie, elle se rencontre à deux niveaux de ploïdie (Benmiloud, 2003). Elle est représentée par des formes annuelles (diploïdes, $2n = 16$) et des formes pérennes (tétraploïdes $2n = 4 X=32$) (Abdelguerfi-Berrekia *et al.*, 1988).

H. pallidum est une espèce pérenne qui appartient au genre *Hedysarum* (sulla ou sainfoin d'Espagne), à la famille des Légumineuses, qui compte environ 10.000 à 30.000 espèces (Ozenda, 1958), et à la sous-famille des Papilionacées, tribu des Hedysarées. Le genre *Hedysarum* se subdivise en deux groupes d'espèces se distinguant par la morphologie, le cycle biologique, le caryotype et les origines géographiques. Le premier groupe comprend les espèces alpines, arctiques et asiatiques ($2n=2X=14$) et le second, les espèces méditerranéennes ($2n=2X=16$) (Baatout *et al.*, 1991).

5.2.2. Localisation

H. pallidum (= *Hedysarum atlanticum* POMEL) est spécial à l'Afrique du Nord où elle n'est représentée que par un seul taxon avec une répartition assez large en Algérie, Maroc et Tunisie. En Algérie, on la rencontre dans l'Oranie depuis la côte jusqu'aux confins du Sahara, dans la région de Saida (Greuter *et al.*, 1989). Elle se développe également dans l'Est algérien, sans pour autant atteindre les côtes et les zones sahariennes (Quezel et Santa, 1962).

Au Maroc, cette espèce se trouve, selon Jahandiez et Maire (1932), essentiellement à l'Est du pays, dans les forêts claires et les pâturages rocaillieux des basses montagnes, à Oujda, Beni-Snassen, Ghar-rouban et aux monts des Kibdana. En Tunisie, *H. pallidum* se rencontre principalement dans les pâturages rocaillieux des montagnes de la dorsale tunisienne : djebel Mrhila, Maktar, Souk-el-Djema et Kalaat es snam, etc. (Pottier- Alapetite, 1979).

Par ailleurs, *L.spartum* est considéré comme une plante circumméditerranéenne. Il croît spontanément dans le sud de l'Espagne, en Andalousie (Mariano de Lopez, 1976), et se trouve également dans le sud de l'Italie (Maire, 1953). Au nord d'Afrique, le sparte occupe une aire importante, soit 30000 Km² sur une superficie totale de 630 km² (Lehouerou, 1995). Il présente une grande extension allant du Maroc jusqu'à l'Egypte. En Algérie, les peuplements de sparte sont localisés dans le sud constantinois, le sud algérois (Sauf la Kabylie), le sud oranais et les hauts plateaux jusqu'au Sahara, où il pénètre à peine (Ozenda, 1958 et Quezel et Santa, 1962), avec une meilleure répartition dans le sud-ouest oranais (Celles, 1975 et Djebaili, 1978).

5.2.3. Caractères morphologiques

Le sparte est une plante vivace (Photo 5.1). Selon Pouget (1980), il présente des racines verticales qui se faufilent dans les plus petits espaces. La biomasse de la partie souterraine est supérieure à celle de la partie aérienne (Gaddes, 1978 et Pouget, 1980). Il a des ramifications orientées en générale dans le même sens que l'axe principal (Walter, 1973 in Benmiloud, 2003). Les feuilles sont glauques, coriaces et cylindriques par suite de l'enroulement de leurs bords. D'après Quezel et Santa (1962), les feuilles ne se présentent pas comme l'alfa et sont marquées par des ligules. La floraison se situe entre mars et avril selon les années (Maire, 1953). Les fleurs, sont les plus grandes que l'on connaisse dans la famille des Poacées. Elles naissent enveloppés d'une spathe. Celle-ci remplace la glume à l'intérieur de laquelle se situent 2 à 3 épillets connectés à la base pour former un tube (Quezel et Santa, 1962).



Photo 5.1: Photographie des touffes de *L. spartum* L.

Selon Quezel et Santa (1962), *H. pallidum* est une plante vivace (Photo 5.2), cespiteuse, à longues tiges plus ou moins prostrées. Elle présente des inflorescences en grappes plus ou moins allongées, atteignant 10 à 15 cm à la fructification, de grandes fleurs rosées ou blanches lavées de pourpre, parfois blanches et des calices entièrement hispides.



Photo 5.2 : Photographie des touffes d' *H. pallidum* Desf.

5. 3. Etude du prélèvement du Sb et As par les plantes dans le milieu naturel

5.3.1. Matériel et méthodes

5.3.1.1. L'échantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé selon un plan dit mixte qui consiste en une combinaison entre l'échantillonnage aléatoire et l'échantillonnage systématique (Gounot, 1969). Les stations d'échantillonnage (dix au total) ont été choisies aléatoirement, sur et autour des déblais minier, grâce à la table des nombres au hasard. Dans chaque station et dans la perspective d'une comparaison, les prélèvements des spécimens de *L. spartum* et *H. pallidum* et de leurs sols (avec répétition) ont été effectués systématiquement (en 2007) à chaque fois que *L. spartum* se retrouvait côte à côte avec *H. pallidum*.

Les échantillons de plantes et de sols ont été prélevés à la main en s'aidant d'une pioche et en prenant le soin de prélever tout le sol entourant les racines (rhizosphère). Un total de 120 prélèvements entre les parties aériennes et souterraines des plantes et les sols a été fait.

5.3.1.2. Analyses au laboratoire

1. Analyse des sols

La préparation des échantillons de sols et l'extraction des éléments traces métalliques (pseudo totaux) ont été faites selon la méthode décrite précédemment dans le chapitre 3.

2. Analyse des plantes

a) Préparation des échantillons de plantes

Les plantes sont lavées plusieurs fois, d'abord à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée. Elles sont ensuite séchées à l'étuve à 105°C pendant 48h. Après dessiccation, les échantillons sont homogénéisés dans un broyeur à billes d'agates, ensuite, conservés dans des sachets étiquetés et numérotés.

Tout le matériel utilisé pour les échantillons de sol et de plantes destinés au dosage des éléments traces métalliques est préalablement traité. Il est trempé et laissé séjourner pendant 24 heures dans un bain d'acide nitrique (HNO₃, 1/5N). Il est ensuite rincé à l'eau pure (Rodier, 1984). Cette précaution est nécessaire pour éviter toute contamination éventuelle des échantillons.

b) Extraction des éléments traces métalliques

Comme pour les sols, nous avons opté pour la digestion humide dans l'extraction des éléments traces métalliques à partir de la matrice végétale. La technique consiste à ajouter 25 ml d'eau régale à 200 mg de feuilles séchées et broyées. On procède ensuite à une digestion à chaud dans un four micro-onde. Les résidus issus de la digestion sont filtrés sur papier filtre sans cendres dans des fioles de 20 ml.

a) Dosage des éléments traces métalliques dans les sols et dans les plantes

Les dosages de l'antimoine et de l'arsenic dans les extraits des sols et des plantes ont été faits à l'université de Gand en Belgique par spectromètre de masse de plasma à couplage inductif (ICP-MS Perkin Elmer DRC-e) pour le dosage de Sb et As dans les plantes et spectromètre d'émission optique de plasma à couplage inductif (ICP-OES Vista MPX CCD de Varian) pour le dosage de Sb et As dans les sols .

L'ICP-MS offre la possibilité d'atteindre une plus grande productivité et d'obtenir des limites de détection plus basses. Elle propose des limites de détection égales ou meilleures que celles réalisables à l'aide de l'absorption atomique en four graphite (GFAA) avec une productivité beaucoup plus élevée. Elle peut gérer des matrices d'échantillons complexes avec moins de perturbations que la flamme et la chaudière de spectroscopie d'absorption atomique (AAS). L'ICP-MS a, également, des capacités de limites de détection qui sont de loin supérieures à ceux obtenus en ICP-OES.

La précision des méthodes a été vérifiée par l'analyse d'un sol de référence standard, avec six répétitions, CRM052-050 (Trace Metals - limoneux Clay 1) (RTC, USA). La valeur certifiée pour le Sb est de $37.9 \pm 7 \mu\text{g g}^{-1}$, la valeur observée est de $37 \pm 3.2 \mu\text{g g}^{-1}$ et la récupération est donc de 97.6%. Pour l'As la valeur certifiée est de $33.4 \pm 1.2 \mu\text{g g}^{-1}$, la valeur observée est de $32.2 \pm 2.34 \mu\text{g g}^{-1}$ et donc la récupération est de 96.4 . Cette vérification a été également effectuée pour les plantes par l'analyse d'un échantillon de référence de plante INCT-OBTL-5 (oriental basma tobacco leaves) (ICT J, Pologne). Ainsi, pour une valeur de Sb certifiée de $75.5 \pm 12.5 \text{ ng g}^{-1}$ et une valeur observée de $73 \pm 2.3 \text{ ng g}^{-1}$, la

récupération est de 96.68. Alors que pour une valeur d'As certifiée de $668 \pm 86 \text{ ng g}^{-1}$ et une valeur observée de 640 ± 52 la récupération est de 95.8 %.

5.3.1.3. Analyses statistiques

Pour le traitement statistique des données obtenues, d'une part, des statistiques élémentaires ont été effectuées (calcul de la moyenne et de l'écart type) et des histogrammes ont été construits pour mieux apprécier les variations des teneurs en Sb et As des sols et des plantes. D'autre part, une analyse de la variance (ANOVA) a été réalisée pour déterminer la différence entre l'accumulation du Sb et de l'As par les différentes parties de ces deux espèces grâce au logiciel Statistica (version 6.0). Enfin, afin de comparer le transfert sol-plante et la translocation des deux toxiques par les deux espèces, les rapports suivants ont été calculés :

Le rapport d'accumulation (RA) (Cottenie *et al.*, 1979)

$$RA = \frac{\text{Concentration de l'élément dans la plante}}{\text{Concentration de l'élément dans le sol}}$$

Ce rapport est d'autant plus élevé que la plante accumule l'élément en question.

Le rapport de translocation (RT) (Conesa *et al.*, 2011)

$$RT = \frac{\text{Concentration de l'élément dans la partie aérienne}}{\text{Concentration de l'élément dans la partie souterraine}}$$

Ce rapport est d'autant plus grand que la translocation de l'élément de la partie souterraine à la partie aérienne est importante.

5.3.2. Résultats et discussions

5.3.2.1. Teneurs en éléments traces métalliques des sols des plantes

Les résultats détaillés des teneurs en As et Sb des sols de *L. spartum* et *H. pallidum* sont représentés respectivement en annexe 5.1 et annexe 5.2. Les statistiques élémentaires descriptives de ces derniers sont portées dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1: Statistiques élémentaires des éléments traces métalliques ($\mu\text{g g}^{-1}$) dans les sols de *L. spartum* et *H. pallidum*.

	Min	Max	Moyenne	Ecart type
Sb dans les sols de <i>L. spartum</i>	3884	81446	18672.25	20198.74
As dans les sols de <i>L. spartum</i>	210	3080	846.25	723.05

Sb dans les sols de <i>H. pallidum</i>	2643	67382	23481.3	20498.97
As dans les sols de <i>H. pallidum</i>	249	2842	1138.55	777.43

1. L'antimoine

Le tableau 5.1 montre que les teneurs totales en antimoine des sols varient entre un minimum de 3884 et un maximum de 81446 $\mu\text{g g}^{-1}$ avec une moyenne de 18672.25 $\mu\text{g g}^{-1}$ et un écart type de 20198.74 pour les sols de *L. spartum*. Pour les sols de *H. pallidum*, les teneurs en antimoine sont pratiquement dans le même ordre de grandeur. Ces dernières oscillent entre 2643 et 67382 $\mu\text{g g}^{-1}$ avec une moyenne de 23481.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ et un écart type de 20498.97.

Il apparaît donc que les sols de ces deux plantes présentent des teneurs moyennes minimales et maximales en antimoine dépassant de très loin les teneurs normales dans les sols .données par Li et Thornton (1993) (0.2 à 10 $\mu\text{g g}^{-1}$) et par Wedepohl (1995) (0.3 $\mu\text{g g}^{-1}$). Les concentrations minimales sont inférieures à celles données par Filella *et al.* (2002b) (1 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Les teneurs totales en antimoine dépassent de loin les teneurs trouvées habituellement au voisinage des sites miniers (700 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Flynn *et al.*, 2003). En moyenne, elles dépassent mêmes celles des sites fortement contaminés (500 à 15000 $\mu\text{g g}^{-1}$) données par Jonhson *et al.* (2005).

2. L'arsenic

L'analyse du tableau 5.1 montre que les teneurs en arsenic des sols du *L. spartum* varient entre 210 et 3080 $\mu\text{g g}^{-1}$, avec une moyenne de 846.25 $\mu\text{g g}^{-1}$ et un écart type de 723.05. De même, les teneurs en arsenic des sols de *H. pallidum* présentent un minimum de 249 $\mu\text{g g}^{-1}$, un maximum de 2842 $\mu\text{g g}^{-1}$, une moyenne de 23481.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ et un écart type de 777.43.

Ainsi, les sols de ces deux plantes présentent des teneurs en arsenic très élevées dépassant les teneurs normales. En effet, selon Mandal et Suzuki (2002), l'arsenic est naturellement présent dans l'environnement et ses teneurs dans la croûte terrestre sont de l'ordre de 1 à 3 $\mu\text{g g}^{-1}$. La concentration moyenne d'arsenic évaluée dans les sols normaux se situe entre 5 et 6 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Mandal et Suzuki, 2002; Wang et Mulligan, 2006).

5.3.2.2. Concentration des éléments traces métalliques dans les plantes

Les différentes teneurs en éléments traces métalliques dans *L. spartum* et *H. pallidum* et dans leurs différentes parties (aériennes et souterraines) sont indiquées respectivement en annexe 5.3 et annexe 5.4. Les minimums, les maximums, les moyennes et les écarts types sont portés dans les tableaux 5.2 et 5.3.

1. Concentrations de l'antimoine

Les teneurs en Sb (Tableau 5.2) dans les plantes entières, leurs parties aériennes et leurs parties souterraines varient d'un minimum de 4.98, 0.76 et 3.51 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivement, à un maximum de 117.01, 11.43 et 108.27 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivement, pour *L. spartum*. Pour *H. pallidum*, elles passent d'un minimum de 43.01, 1.53 et 16.13 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivement, à un maximum de 346.10, 263.04 et 186.27 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivement.

Tableau 5.2: Statistiques élémentaires des teneurs en antimoine ($\mu\text{g g}^{-1}$) des plantes entières et de leurs différentes parties chez *L. spartum* et *H. pallidum*

	Min	Max	Moyenne	Ecart type
PE, <i>L. spartum</i>	4.98	117.01	47.57	34.95
PA, <i>L. spartum</i>	0.76	11.43	4.10	3.12
PS, <i>L. spartum</i>	3.51	108.27	43.47	33.07
PE, <i>H. pallidum</i>	43.01	346.10	160.97	85.88
PA, <i>H. pallidum</i>	1.53	263.04	71.65	75.01
PS, <i>H. pallidum</i>	16.13	186.27	89.33	51.46

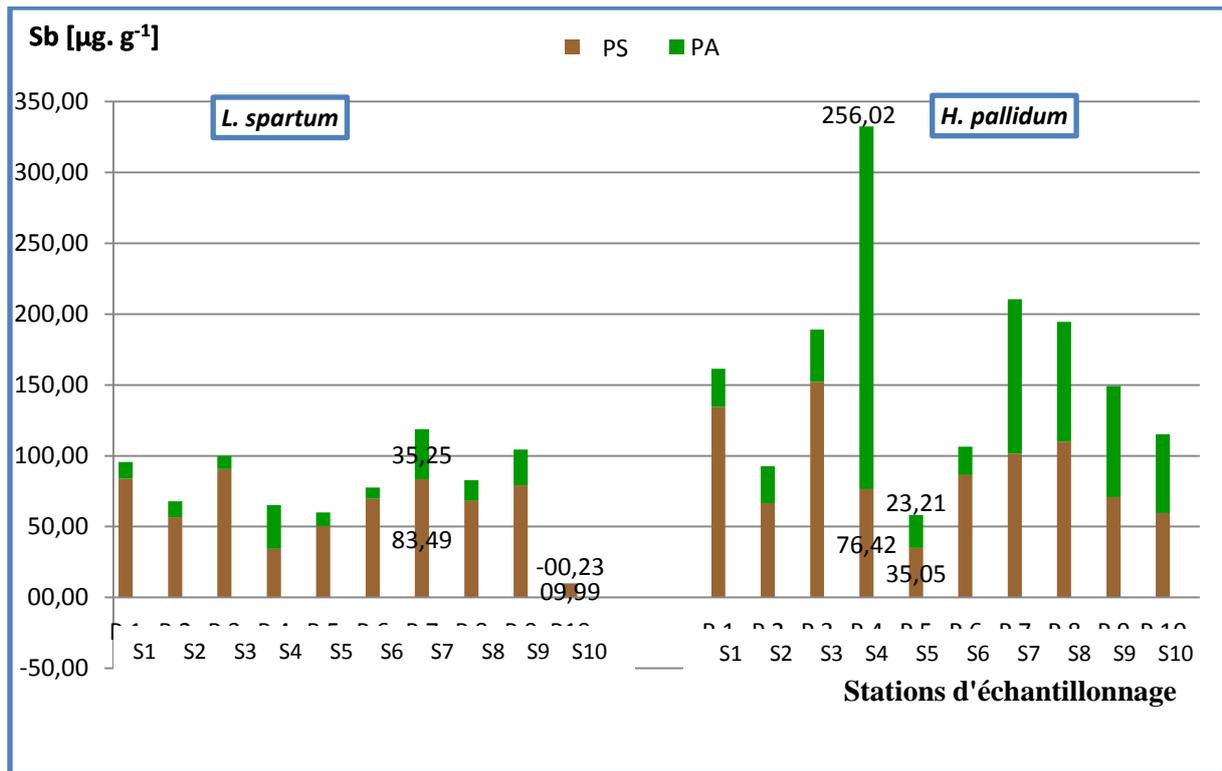
PE=plante entière ; PA=partie aérienne ; PS= partie souterraine

Les teneurs minimales en Sb dans ces deux plantes dépassent l'intervalle des valeurs normales données par Markert (1992) ($0.1 - 200 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Les maximums de Sb atteints dans *L. spartum* et *H. pallidum* sont nettement supérieurs à ceux trouvés par Rached–Mosbah *et al.* (1992) dans les mêmes plantes (respectivement 17.5 et $53 \mu\text{g g}^{-1}$). Les concentrations de cet élément dans les deux plantes ont été multipliées par un facteur de l'ordre de 6.68 et 6.53 respectivement. Une telle différence pourrait s'expliquer par le fait que le dosage du Sb avait été effectué, à l'époque, avec le spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (SAAF) qui est moins performant que l'ICP-MS pour les éléments volatils tels que le Sb. Ceci pourrait également être dû au fait qu'après le temps écoulé depuis les dosages réalisés par Rached–Mosbah *et al.* (15 ans) ces deux espèces seraient devenues plus accumulatrices du Sb.

L'analyse de la figure 5.1 montre qu'*H. pallidum* présente une importante concentration du Sb, nettement supérieure à celle de *L. spartum*. Cette dernière espèce accumule le Sb beaucoup plus dans ses parties souterraines que dans ses parties aériennes. La teneur maximale de ses parties aériennes n'atteint pas celle de la moitié de ses parties souterraines. Contrairement à celle-ci, *H. pallidum* a tendance à accumuler le Sb dans ses parties aériennes trois fois plus que dans ses parties souterraines.

Les teneurs en Sb des parties souterraines des deux plantes varient en fonction des stations d'échantillonnages. Elles sont plus élevées chez *H. pallidum* que chez *L. spartum*. Cette différence entre les deux espèces apparaît très nettement dans la figure 5.1. L'analyse de la variance (Annexe 5.5) fait apparaître une différence plus ou moins significative ($p = 0.087794$) entre les teneurs en Sb des parties souterraines des deux espèces et un effet station également plus ou moins significatif ($p=0.07081$).



PS = partie souterraine, PA=Partie aérienne

Figure 5.1 : Teneurs en Sb des parties aériennes et souterraines de *L. spartum* et d'*H. pallidum* en fonction des différentes stations de prélèvements.

De même que pour les parties souterraines, une différence très nette apparaît (Fig.5.1) entre les teneurs en Sb des parties aériennes des deux espèces. Ces teneurs varient également en fonction des stations d'échantillonnage. L'analyse de la variance (Annexe 5.5) montre une différence significative ($p = 0.009$) entre les teneurs en Sb des parties aériennes des deux espèces et un effet station significatif ($p = 0.007$).

2. Concentration en arsenic des plantes

Les taux d'arsenic (Tableau 5.3) dans les plantes entières, les parties aériennes et les parties souterraines varient entre un minimum de 498, 0.35 et 3.51 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivement, et un maximum de 117.01, 11.43 et 108.27 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivement, pour le *L. spartum*. Pour *H. pallidum*, ils passent d'un minimum de 4.86, 1.02 et 1.95 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivement, à un maximum de 160.22, 46.28 et 113.94 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivement. Ces concentrations dépassent de loin les teneurs normales habituellement enregistrées dans la plupart des végétaux et qui varient entre 0.01 et 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Olson et Panigrahi, 1991 ; Donzel *et al.*, 2004).

Tableau 5.3 : Statistiques élémentaires des teneurs en As ($\mu\text{g g}^{-1}$) des plantes entières et de leurs différentes parties chez *L. spartum* et *H. pallidum*

	Min	Max	Moyenne	Ecart type
PE, <i>L. spartum</i>	4.98	117.01	47.56	35.58
PA, <i>L. spartum</i>	0.35	11.43	4.11	3.17
PS, <i>L. spartum</i>	3.51	108.27	43.45	33.68
PE, <i>H. pallidum</i>	4.86	160.22	32.52	34.14
PA, <i>H. pallidum</i>	1.02	46.28	10.75	11.97
PS, <i>H. pallidum</i>	1.95	113.94	21.7759	25.56

PE=plante entière ; PA=partie aérienne ; PS= partie souterraine

L'étude de la figure 5.4. montre qu'*H. pallidum* présente des teneurs en As pratiquement similaire à celles de *L. spartum*. Cependant, cette dernière espèce a des concentrations d'As beaucoup plus élevées dans ses parties souterraines que dans ses parties aériennes. En moyenne, la teneur en As de ses parties aériennes n'atteint pas le dixième de la teneur de ses parties souterraines. Contrairement à *L. spartum*, la teneur en As des parties aériennes d'*H. pallidum* a tendance à atteindre les deux tiers de celle de ses parties souterraines.

Par ailleurs, *L. spartum* (Fig. 5.2 présente des teneurs en As des parties souterraines plus élevées que celles d'*H. pallidum*. Ces teneurs varient en fonction des stations d'échantillonnage pour les deux plantes.

Une différence significative entre les teneurs en As des parties souterraines de *L. spartum* et *H. pallidum* a été révélée par l'analyse de la variance ($p = 0.034$) (Annexe 5.6). Celle-ci a, également, mis en évidence un effet station très significatif ($p = 0.0009$).

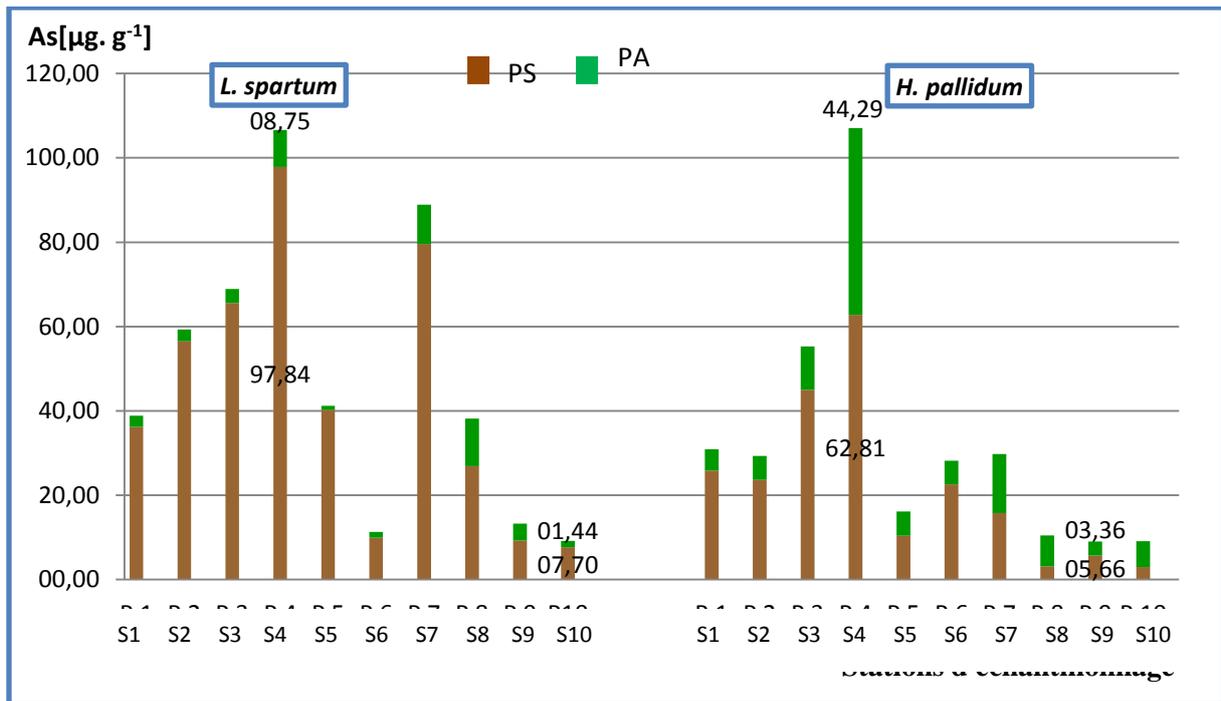


Figure 5.2 : Teneurs en As des parties aériennes et souterraines de *Lygeum spartum* et d'*Hedysarum pallidum* en fonction des différentes stations de prélèvements.

La concentration de l'As dans les parties aériennes (Fig.5.2) d'*H. pallidum* est plus élevée que dans celles de *L. spartum*. En effet, le maximum atteint pour la première espèce est de 44.29 µg g⁻¹ alors qu'il n'est que de 11.27 µg g⁻¹ pour la deuxième espèce. Cette différence de concentration en As entre les parties aériennes des deux espèces est significative (p = 0.015). Elle a été mise en évidence par l'analyse de la variance présentée en annexe 5.7.

Les concentrations en As des parties aériennes des deux plantes varient également en fonction des stations d'échantillonnage. Cet effet station a été mis en évidence par l'analyse de la variance (Annexe 5.6).

5.3.2.3. Transfert sol-plante (Rapports d'accumulation)

Les minimums, les maximums, les moyennes et les écarts types des rapports d'accumulation du Sb et As par *L. spartum* et *H. pallidum* sont portés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Rapports d'accumulation (RA) de Sb et As chez *L. spartum* et *H. pallidum*

	Min	Max	Moyenne	Ecart type
RA du Sb, <i>L. spartum</i>	0.001	0.013	0.003	0.003
RAdu Sb , <i>H. pallidum</i>	0.003	0.044	0.011	0.009
RAde l'As, <i>L. spartum</i>	0.009	0.195	0.056	0.042
RAde l'As, <i>H. pallidum</i>	0.006	0.115	0.036	0.030

Les rapports d'accumulation du Sb sont plus élevés pour *H. pallidum* que pour *L. spartum* (Fig.5.3). Ils varient, pour la première plante de 0.003 à 0.044 avec une moyenne de 0.011 et un écart type de 0.009 (Tableau.5.4). Pour la deuxième plante, ils passent d'un minimum de 0.001 à un maximum de 0.013, une moyenne de 0.003 et un écart type de 0.003. Ainsi, *H. pallidum* accumule beaucoup plus le Sb que *L. spartum*.

Plusieurs études ont montré que le rapport d'accumulation des plantes était en moyenne de 0.02 pour le Sb (Rached-Mosbah *et al.*, 1992; Baroni *et al.*, 2000; Hammel *et al.*, 2000; De Gregori *et al.*, 2004; Pratas *et al.*, 2005; Murciego Murciego, 2007; Dominguez *et al.*, 2008).

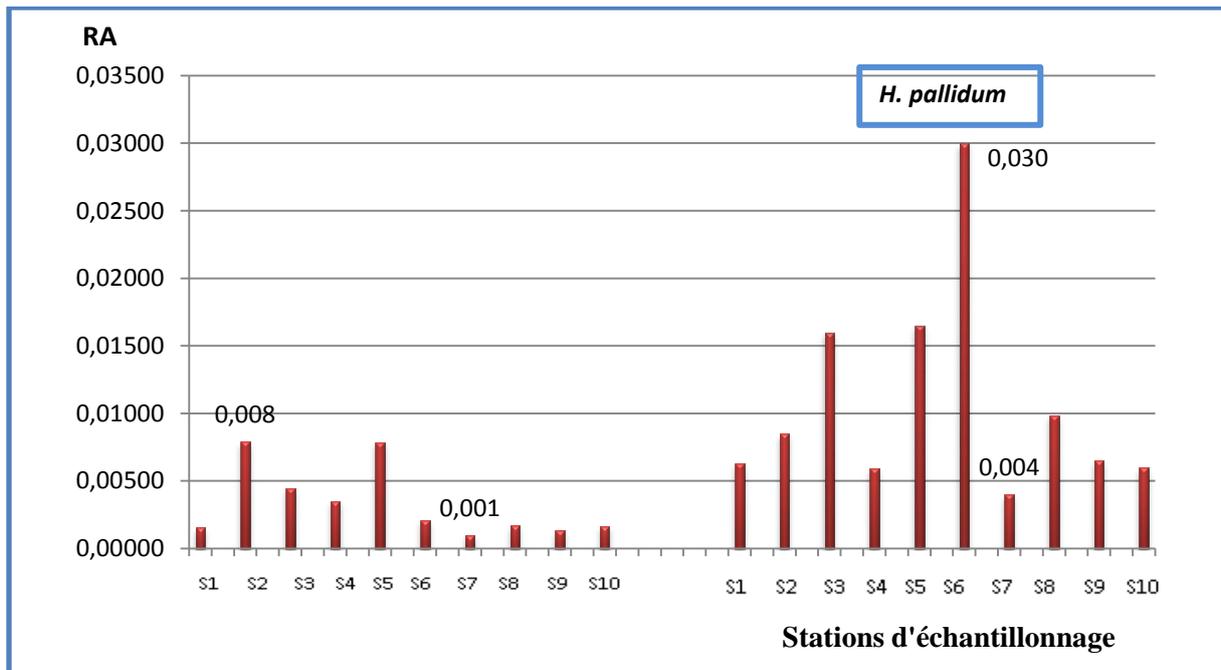


Figure 5.3 : Rapports d'accumulation (RA) du Sb dans les plantes en fonction des stations d'échantillonnage.

Le rapport d'accumulation maximal du Sb de *L. spartum* ne dépasserait pas celui donné précédemment (0.02). En effet, cette espèce présente une valeur maximale de 0.013. Par contre, le rapport maximal atteint par *H. pallidum*, de l'ordre de 0.044, est doublement supérieur à la valeur donnée par ces auteurs.

Contrairement au Sb, les rapports d'accumulation de l'As sont plus élevés pour *L. spartum* que pour *H. pallidum* (Fig.5.4). Ils varient, pour la première plante de 0.009 à 0.195 avec une moyenne de 0.056 et un écart type de 0.042 (Tableau 5.4). Pour la deuxième plante, ils passent d'un minimum de 0.006 à un maximum de 0.115, une moyenne de 0.036 et un écart type de 0.03. Ainsi, *H. pallidum* accumule beaucoup moins l'As, par rapport à ses teneurs dans les sols, que *L. spartum*.

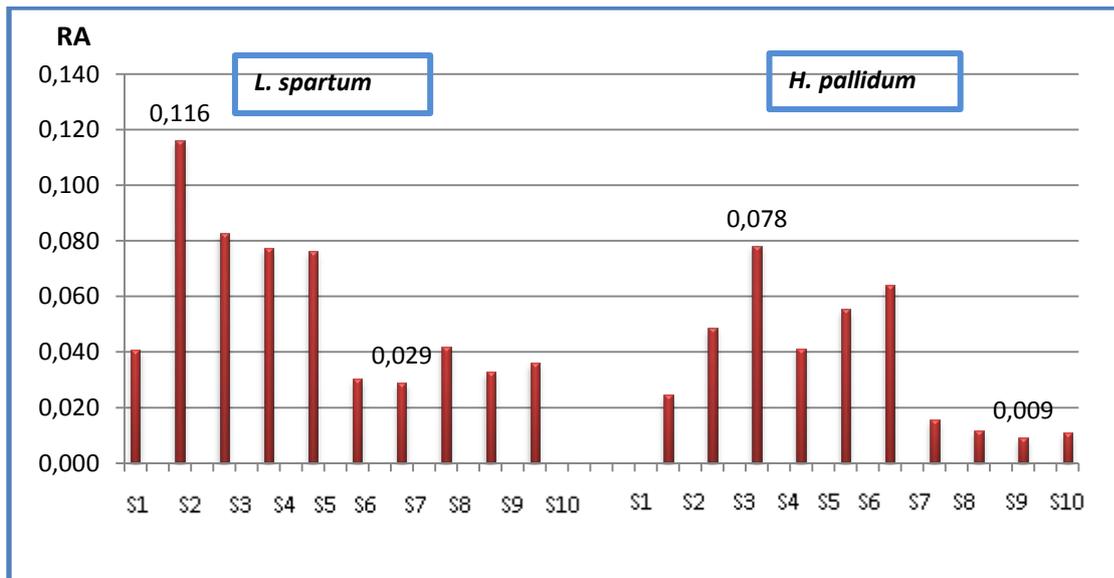


Figure 5.4 : Rapport d'accumulation (RA) de l'As dans les plantes en fonction des stations d'échantillonnage.

L'étude de la figure 5.4 et du tableau 5.4 montre que les rapports d'accumulation de l'As dans les deux plantes sont plus importants que ceux du Sb.

Les figures 5.3 et 5.4 montrent que les rapports d'accumulation du Sb et de l'As des deux plantes varient d'une station d'échantillonnage à une autre.

Les différences de prélèvement métallique entre les espèces ont déjà été rapportées auparavant par de nombreux auteurs. Selon Kabata-Pendias et Pendias (2001), les espèces végétales présentent des spécificités quant à la quantité et au type d'ETM prélevés. Comme l'expliquent ces auteurs, de telles spécificités sont dues au fait que les espèces végétales peuvent présenter soit une absorption passive des ETM, soit un contrôle de l'absorption ou du rejet de ceux-ci par des réactions physiologiques appropriées. Elles peuvent également avoir développé des stratégies de défense cellulaire contre la toxicité des ETM leur permettant de tolérer ceux-ci dans leurs tissus à de grandes concentrations. De telles aptitudes ont d'ailleurs été rapportées par Benhamdi *et al.* (2014) qui ont mis en évidence des différences significatives entre *H. pallidum* et *L. spartum* du point de vue des activités antioxydantes qu'elles ont développé et qui sont liées significativement à la présence de concentrations élevées des deux métalloïdes étudiés dans les sols.

La faculté des espèces végétales à prélever ou non de grandes quantités d'ETM peut également être la conséquence de leurs associations à des microorganismes spécifiques de leurs rhizosphères. En effet, selon Cuypers *et al.* (2013), les racines des plantes peuvent

interagir avec les microorganismes de la rhizosphère pour augmenter la biodisponibilité des minéraux et les transformer en une forme appropriée pour l'absorption par les transporteurs.

Ceci est probablement le cas de *H. pallidum* et de *L. spartum* de la zone minière d'Ain Babouche, puisque Meghnous et Meghraoui (2011) ont mis en évidence des souches fongiques spécifiques à la rhizosphère de chacune des deux espèces en question. Ainsi, *Aspergillus sp2*, *Gliomastix*, *Humicola* et *Trichothecium* sont spécifiques à la rhizosphère de *H. pallidum*, alors que *Aspergillus fumigatus*, *Penicillium* et *Trichoderma* le sont à celle de *L. spartum*. Les variations observées dans les teneurs en Sb et en As des deux plantes et dans leurs rapports d'accumulations, en fonction des stations d'échantillonnage, peuvent s'expliquer non seulement par la variation des concentrations de ces métalloïdes dans les sols mais aussi par celle des autres paramètres physico-chimiques et biologiques qui peuvent agir sur le prélèvement métallique des deux espèces.

5.3.2.4. Transfert de la partie souterraine vers la partie aérienne (Rapports de translocation)

Les statistiques élémentaires (minimums, maximums, moyennes et écarts types) des rapports de translocation du Sb et As par *L. spartum* et *H. pallidum* sont présentées dans le tableau 5.5.

Les rapports de translocation du Sb sont plus élevés pour *H. pallidum* que pour *L. spartum* (Fig.5.5). Ils passent, pour la première plante de 0.021 à 4.57 avec une moyenne de 1.209 et un écart type de 1.38 (Tableau 5.5). Pour la deuxième plante, les rapports de translocations passent de 0.017 à 0.839 avec une moyenne de 0.1736 et un écart type de 0.1955. Ainsi, *H. pallidum* transfère beaucoup plus le Sb de ses parties souterraines vers ses parties aériennes que *L. spartum*.

Tableau 5.5 : Rapports de translocation (RA) du Sb et As dans *L. spartum* et *H. pallidum*

	Min	Max	Moyenne	Ecart type
RT du Sb, <i>L. spartum</i>	0.017	0.839	0.174	0.195
RT du Sb, <i>H. pallidum</i>	0.021	4.573	1.209	1.381
RT de l'As, <i>L. spartum</i>	0.017	0.839	0.168	0.195
RT de l'As, <i>H. pallidum</i>	0.195	4.409	1.021	1.233

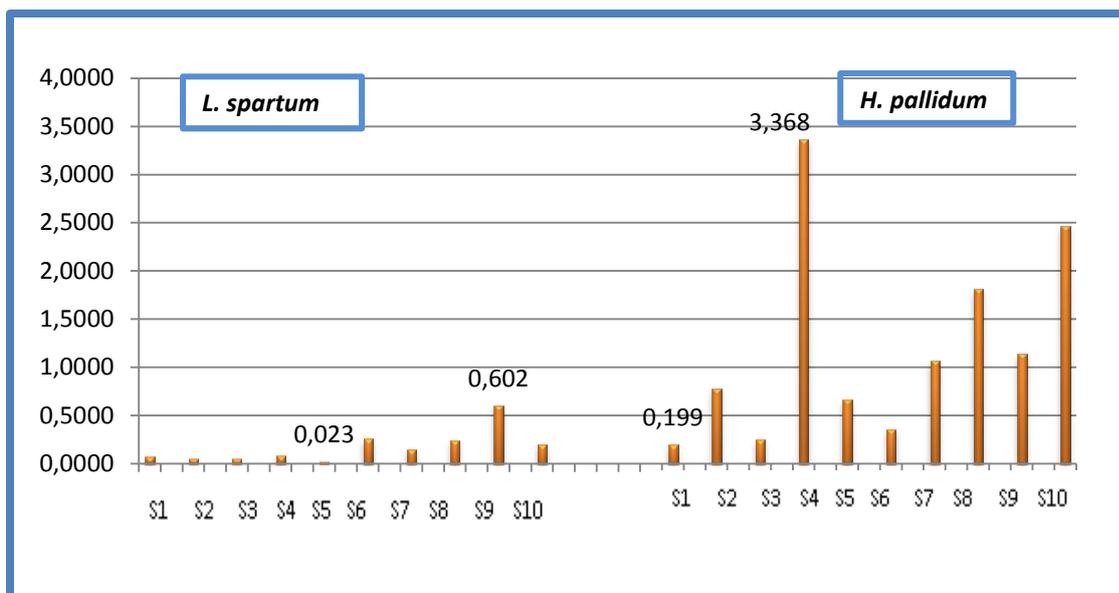


Figure 5.5 : Rapports de translocation (RT) du Sb chez *L. spartum* et *H. pallidum* en fonction des stations d'échantillonnage.

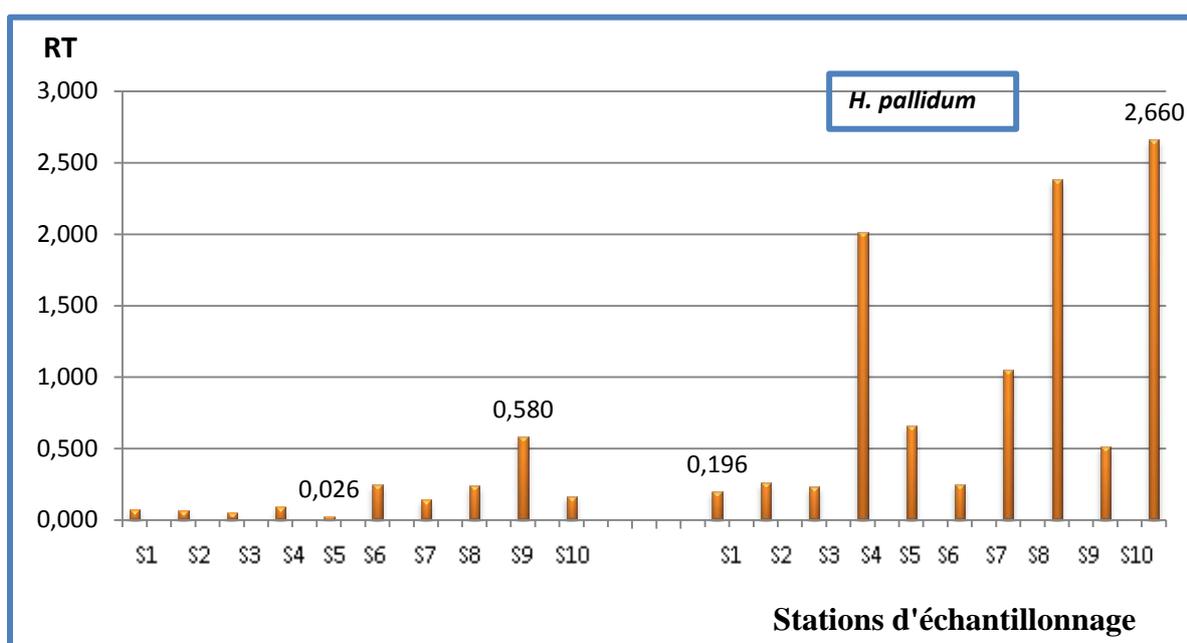


Figure 5.6 : Rapports de translocation (RT) de l'As dans *L. spartum* et *H. pallidum* en fonction des stations d'échantillonnage.

Les rapports de translocation d'As sont plus élevés pour *H. pallidum* que pour *L. spartum* (Fig.5.6). Ils varient, pour la première plante de 0.195 à 4.409 avec une moyenne de 1.021 et un écart type de 1.233 (Tableau 5.5). Pour la deuxième plante, ils passent d'un minimum de 0.017 à un maximum de 0.839, avec une moyenne de 0.168 et un écart type de

0.195. Ainsi, *H. pallidum* transfère également beaucoup plus l'As de ses racines vers ses parties aériennes que *L. spartum*.

Les figures 5.5 et 5.6 montrent également que les rapports de translocation du Sb et de l'As des deux plantes varient en fonction des stations d'échantillonnage.

Ainsi, *L. spartum* semble être adaptée à la toxicité en limitant la translocation des deux métalloïdes vers ses parties supérieures, tandis que *H. pallidum* serait adaptée en tolérant ces derniers à des concentrations plus élevées dans ses parties aériennes.

Selon Conesa *et al.* (2011) les espèces dont les rapports de translocation sont supérieurs à 1 sont considérées comme hyperaccumulatrices. Ceci est justement le cas de *H. pallidum* dont les RT dépassent cette valeur dans plusieurs stations. Selon Ghosh et Singh (2005 a, b), une telle aptitude est considérée comme avantageuse pour la phytoextraction car elle permet de réduire la concentration des métaux dans le milieu tout en réduisant leur toxicité dans les racines. D'après ces mêmes auteurs la translocation des métaux des parties souterraines vers les parties aériennes serait l'un des mécanismes de résistance des plantes aux concentrations métalliques élevées des sols.

Les plantes qui présentent des rapports de translocation inférieurs à 1, telles que *L. spartum*, sont dites « plantes d'exclusion » (Conesa *et al.*, 2011). Selon ces auteurs, de telles plantes, lorsqu'elles présentent en même temps un rapport d'accumulation faible et des systèmes racinaires bien développés, ce qui est le cas de *L. spartum*, sont idéales pour le « phytomanagement » des sols pollués par les métaux lourds en diminuant leur lessivage.

Les variations des rapports de translocations suivant les stations d'échantillonnage, observées pour les deux espèces, peuvent s'expliquer par les variations de certains paramètres intrinsèques au sol (pH, humidité, etc.) qui peuvent modifier radicalement le rapport de translocation comme le rapportent Gonzales-Alcaez *et al.* (2011).

5.4. Effet du Sb et As sur la croissance des deux plantes en milieu contrôlé

5.4.1. Matériel et méthodes

5.4.1.1. Récolte des graines

En Algérie, la période de floraison maximale se situe au printemps. Pour *H. pallidum*, les premiers boutons floraux apparaissent au début du mois d'Avril et la période de fructification des graines se fait vers la fin du mois de Juin. Elle est plus précoce pour le *L. spartum*. Les graines de ces deux plantes ont été récoltées en juin 2010 dans la région d'étude d'Ain Babouche (Fig. 2.1, Chapitre 2).

5.4.1.2. Préparation des graines

Les graines récoltées, sont d'abord légèrement scarifiées et débarrassées de leurs téguments pour enlever l'inhibition tégumentaire. La photo 5.3 montre la scarification des graines du *L. spartum*. La scarification des graines d'*H. pallidum* apparaît sur la photo 5.4.



Photo 5.3 : Les graines du *Lygeum spartum* L. avant et après scarification.



Photo 5.4 : Les graines d'*Hedysarum pallidum* Desf. avant et après scarification.

5.4.1.3. La mise en germination

Les graines des deux espèces ont été d'abord désinfectées à l'eau de javel pendant 30 minutes et lavées ensuite plusieurs fois, d'abord à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée.

Une fois désinfectées, les graines ont été mises à germer dans des boîtes de Pétri (à raison de 10 graines par boîte), sur du coton imbibé avec de l'eau distillée. Un choc thermique a été nécessaire pour lever la dormance. Pour ceci, les boîtes ont été mises au réfrigérateur pendant 3 jours (vernalisation).

La germination de la graine se caractérise par l'émergence du coléorhize donnant naissance à des racines séminales et de la coléoptile qui protège la sortie de la première feuille fonctionnelle.

5.4.1.4. Préparation des milieux de culture

Tous d'abord, un milieu de base contenant les macroéléments essentiels (0.076 g L^{-1} de N, 0.083 g L^{-1} de K et 0.028 g L^{-1} de P) a été préparé. Dans un premier temps, sept milieux de culture ont été préparés en ajoutant, au milieu de base, des quantités croissantes d'antimoine (0, 5, 10, 20, 40, 50 et $70 \mu\text{g ml}^{-1}$) sous forme de tartrate d'antimoine ($\text{K}(\text{SbO}) \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), utilisé en raison de sa grande solubilité.

Dans un second temps, des concentrations croissantes d'arsenic (0, 10, 50, 100, 300 et $500 \mu\text{g ml}^{-1}$), obtenues à partir d'une solution mère à $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ d'As, ont été ajoutées au milieu de base pour préparer six milieux de culture. Le pH de tous les milieux a été réajusté entre 7 et 7.55 avec NaOH (2N) goutte à goutte. Les milieux ainsi préparés sont répartis sur des tubes à essai, à raison de 5 tubes par milieu de culture.

5.4.1.5. La mise en culture

Après germination, une seule graine est ensemencée par tube à essai. Les tubes sont placés ensuite dans une chambre de culture à 22 °C constants, dont le flux lumineux est assuré par des lampes halogènes de 100 W, avec une photopériode de 12 heures.

5.4.1.6. Mesures effectuées

Les mesures des longueurs des parties aériennes et souterraines ont été prélevées quotidiennement pendant quatre semaines. Des observations journalières concernant le développement des plantes, à savoir la couleur des plantes, l'apparition de protubérances, de taches ou autres, ont été notées.

5.4.1.7. Analyses statistiques

Le traitement statistique des données obtenues a consisté d'une part à faire des statistiques élémentaires (calcul de la moyenne et de l'écart type) et à réaliser des courbes de croissance pour mieux faire ressortir l'effet de l'antimoine et de l'arsenic sur la croissance du *L. spartum* et d'*H. pallidum*.

D'autre part, l'analyse de variance (ANOVA) a été effectuée pour tester la significativité de l'effet de des deux éléments étudiés sur la croissance des deux plantes précitées, avec le logiciel Statistica (version 6.0).

L'indice de tolérance T_i (Wilkins, 1957) a été calculé pour exprimer le degré de tolérance des deux plantes en question au Sb et As.

$$T_i = \frac{\text{Allongement moyen des plus longues racines en milieu toxique}}{\text{Allongement moyen des plus longues racines en milieu non toxique}} \times 100$$

L'allongement moyen est calculé en soustrayant la longueur moyenne de la racine au premier jour de la mise en culture à la longueur moyenne de la racine au dernier jour de la mise en culture. Plus l'indice est élevé plus la tolérance de la plante est importante.

5.4.2. Résultats et discussions

5.4.2.1. Effet du Sb sur la croissance des deux plantes

Les moyennes et les écarts types des longueurs des parties souterraines et des parties aériennes de *L. spartum* et de *H. pallidum* sont portés dans l'annexe 5.7. Les résultats de l'ANOVA se trouvent dans l'annexe 5.8.

1. Effets du Sb sur la croissance des racines

L'analyse de la figure 5.7 fait apparaître que la croissance des parties souterraines de *L. spartum* et de *H. pallidum* en fonction du temps dépend des concentrations du milieu en Sb. Aux différentes périodes de mesure, on constate, pour le *L. spartum*, une importante augmentation des longueurs des racines plongées dans les milieux à 0, 5 et 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ de Sb, par rapport à ceux plongées dans les milieux contenant 20, 40, 50 et 70 $\mu\text{g ml}^{-1}$ de Sb. Cette différence est également importante pour *H. pallidum*. La différence de croissance des parties souterraines du *L. spartum* s'accroît avec le temps et elle est, en effet, très nette à partir de la deuxième semaine de mise en culture (temps t2). Ceci est également le cas d'*H. pallidum*.

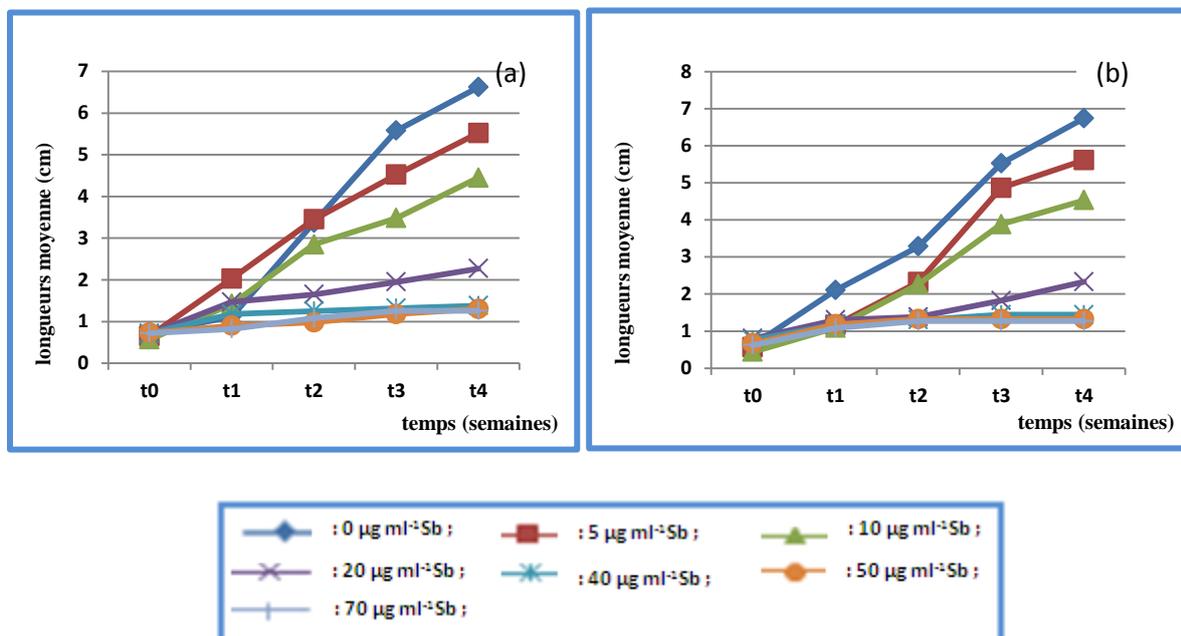


Figure 5.7: Croissance de la partie souterraine en fonction du temps et des concentrations en Sb du milieu, (a) : *L. spartum*, (b) : *H. pallidum*.

Ainsi, la vitesse de croissance des racines du *L. spartum* est rapide dès la première semaine de la mise en culture (temps t1) et continue jusqu'à la fin de l'expérimentation pour les milieux à faibles concentrations en Sb. Par contre, pour *H. pallidum* cette vitesse n'est

importante qu'à la deuxième semaine de mise en culture (temps t2). Pour les milieux de cultures à fortes concentrations (40, 50 et 70 $\mu\text{g ml}^{-1}$) elle est freinée à partir de la troisième semaine de mise en culture (temps t3) pour les deux espèces.

L'antimoine a un effet sur la longueur de la partie racinaire. En effet, l'analyse de la variance montre un effet significatif des concentrations de Sb sur la longueur des parties souterraines du *L. spartum* ($p < 0.04$) ainsi que sur la longueur de ceux d'*H. pallidum* ($p < 0.05$) (Annexe 5.8).

2. Indice de tolérance

L'indice de tolérance, présenté dans le tableau 5.6, permet de mieux rendre compte de l'action du toxique sur la croissance des racines de *L. spartum* et sur celles d'*H. pallidum* pour les différentes concentrations d'antimoine.

Tableau 5.6 : Indices de tolérance de *L. spartum* et d'*H. pallidum* pour les différentes concentrations en antimoine du milieu

Concentrations [$\mu\text{g ml}^{-1}$]	Indice de tolérance du <i>L. spartum</i>	Indice de tolérance d' <i>H. pallidum</i>
5	75.93%	82.51%
10	65.76%	67.05%
20	26.61%	25.08%
40	11.18%	11.11%
50	9.66%	10.78%
70	9.49%	10.62%

Ainsi, comme on le constate sur le tableau 5.6, les indices de tolérance des individus de *L. spartum* et de *H. pallidum*, se développant sur les milieux contenant 5 et 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ de Sb, atteignent des valeurs moyennes élevées, supérieures à 50% (respectivement : 75.93% et

82.51% pour $5 \mu\text{g ml}^{-1}$; 65.76 et 67.05 % pour $10 \mu\text{g ml}^{-1}$). Mais, ils diminuent fortement pour les concentrations supérieures à $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Sb.

D'une manière globale, il apparaît que l'indice de tolérance du *L. spartum* est inférieur à celui d'*H. pallidum* dont la tolérance, en particulier aux fortes teneurs en antimoine (50 et $70 \mu\text{g g}^{-1}$), lui est un peu supérieure. *H. pallidum* semble donc plus tolérante à la présence d'antimoine dans le milieu que *L. spartum*.

1. Effets du Sb sur la croissance des parties aériennes

L'examen de la figure 5.8 montre que la croissance de la partie aérienne du *L. spartum* et d'*H. pallidum* augmente en fonction du temps.

Les longueurs moyennes des parties aériennes du *L. spartum* se développant sur les milieux à 5 et $10 \mu\text{g g}^{-1}$ de Sb sont plus importantes que celle du milieu témoin dès la deuxième semaine de mise en culture (temps t_2). Par contre, celles d'*H. pallidum* se développant sur les mêmes milieux sont importantes mais restent inférieures à celles du témoin.

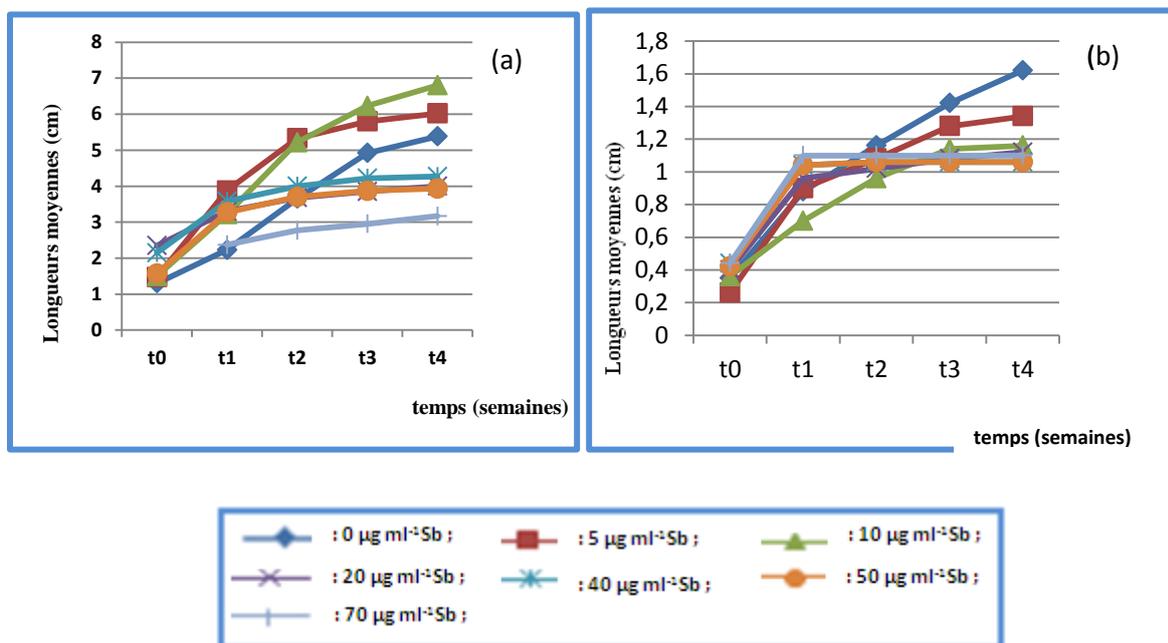


Figure 5.8: Croissance des parties aériennes en fonction du temps et des concentrations en Sb du milieu (a : *L. spartum*, b : *H. pallidum*).

Par ailleurs, pour les deux espèces, les plantes croissant sur les milieux à 20 , 40 , 50 et $70 \mu\text{g g}^{-1}$ de Sb ont une très faible croissance des parties aériennes. Mais cette diminution de la croissance par rapport à celle observée en milieux à faibles concentrations, n'apparaît qu'à

partir de la deuxième semaine de mise en culture (temps t2) pour *L. spartum* et à partir de la troisième semaine de mise en culture (temps t3) pour *H. pallidum*.

La croissance des parties aériennes augmente avec le temps, pour toutes les concentrations en Sb. La vitesse de croissance est élevée (croissance rapide) dès le premier jour de mise en culture (temps t0) pour *H. pallidum* alors que pour le *L. spartum* elle ne devient élevée qu'à partir de la première semaine de mise en culture (temps t1). Un freinage de cette croissance est aperçu à la deuxième semaine de mise en culture (temps t2) pour *L. spartum*, alors que pour *H. pallidum* ce n'est que vers la troisième semaine de mise en culture (temps t3) que la vitesse de croissance est ralentie.

L'analyse de la variance montre, qu'à l'inverse de ce qui a été obtenu pour la partie souterraine, le Sb n'a aucun effet inhibiteur significatif ($p < 0.72$) sur la croissance de la partie aérienne de *L. spartum*. Cependant, pour *H. pallidum*, un effet inhibiteur plus ou moins significatif ($p < 0.07$) du Sb sur la croissance de sa partie aérienne est mis en évidence (Annexe 5.9).

3. Comparaison des croissances des racines et des parties aériennes en fonction des concentrations en Sb du milieu

La figure 5.14 montre qu'après un mois de mise en culture la croissance des plantes entières des deux espèces diminue en fonction de la concentration du milieu en Sb. La toxicité du Sb apparaît plus élevée sur les racines que sur les parties aériennes de ces deux espèces. En effet, pour *L. spartum*, le Sb provoque, en moyenne, une diminution de la longueur de la racine plus élevée que celle de la partie aérienne (avec des pourcentages respectifs de l'ordre de 59.15% et 12.63%). Ceci pourrait être expliqué par le fait que cette espèce accumule l'antimoine dans ses parties souterraines beaucoup plus que dans ses parties aériennes ce qui, en y provoquant un stress oxydatif, entrainerait la diminution de leur croissance.

Pour *H. pallidum*, l'antimoine provoque également, en moyenne, une diminution plus importante de la longueur de la racine que de la partie aérienne (avec des taux respectifs de l'ordre de 60.8% et 27.08%). L'effet toxique du Sb ne peut expliquer à lui seul un tel résultat puisque cette espèce a tendance à accumuler beaucoup plus de Sb dans ses parties aériennes que souterraines. Elle supporterait des concentrations élevées de ce toxique, tout en parvenant à croître normalement, du fait qu'elle serait, probablement, comme le suggèrent Paul-Henri

et al. (1998), capable d'éliminer les éléments toxiques de ses tissus par leur volatilisation, ou par leur excrétion par voie aérienne. Une telle aptitude peut être également, comme l'expliquent Baker et Walter (1989), la conséquence d'un processus de résistance selon lequel la plante développe un mécanisme de tolérance biochimique rendant les éléments non toxiques par chélation.

En comparant les résultats des tests de croissance (en milieux contrôlés) obtenus pour *H. pallidum* avec ceux obtenus par Rached-Mosbah (1993) pour la population des déblais de mine, il apparaît qu'au bout de deux semaines de culture et pour les concentrations 5, 10, 20 et 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Sb, la diminution moyenne de croissance des racines et des parties aériennes (5.1% et 11.21% respectivement) est bien plus faible que celle observée par Rached-Mosbah en 1993 (20.45% et 12.77% respectivement). Ceci serait dû probablement au fait qu'au bout de vingt ans la population des déblais de mine de cette espèce soit devenue plus résistante à l'antimoine.

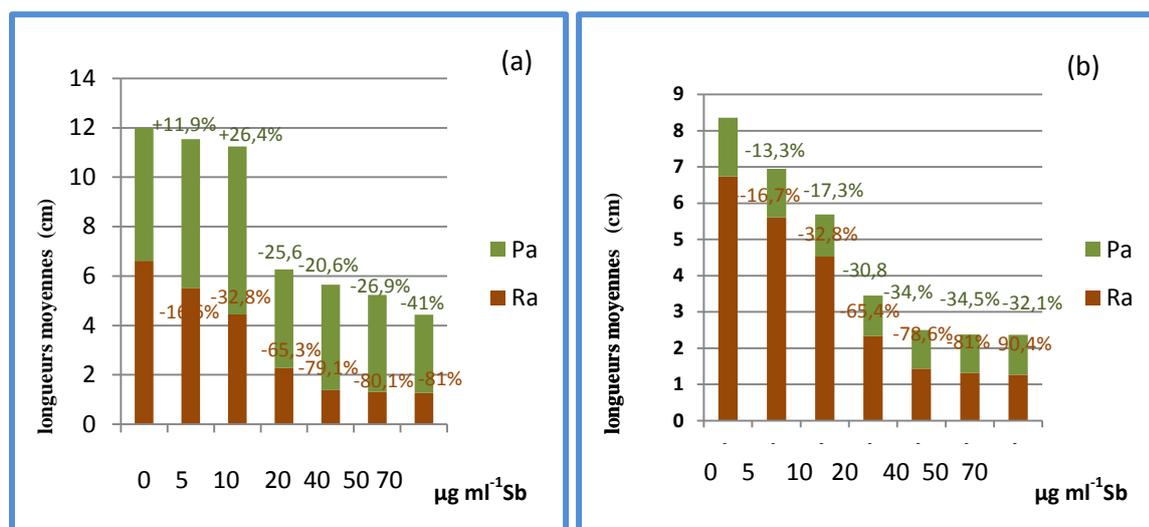


Figure 5.9: Comparaison des longueurs des parties aériennes (Pa) et souterraines (Ra) au dernier jour de mise en culture en fonction des concentrations en Sb du milieu (a : *L. spartum*, b : *H. pallidum*).

Au dernier jour de la mise en culture, *H. pallidum* devient totalement brunâtre dans les milieux à fortes concentrations d'antimoine (Photo 5.5). Ceci n'est pas le cas de *L. spartum* (Photo 5.6) bien qu'une diminution de la croissance de ses racines dans les milieux les plus contaminés soit évidente.



0 µg ml⁻¹



10 µg ml⁻¹



50 µg ml⁻¹



70 µg ml⁻¹

Photo 5.5 : *H. pallidum* après un mois de mise en culture en milieux à faibles et fortes concentrations de Sb.



0 µg ml⁻¹



10 µg ml⁻¹



50 µg ml⁻¹



70 µg ml⁻¹

Photo 5.6 : *L. spartum* après un mois de mise en culture en milieux à faibles et fortes concentrations de Sb.

5.4.2.2. Effets de l'Arsenic sur la croissance des deux plantes

Les moyennes et les écarts types des moyennes des longueurs des parties souterraines et aériennes du *L. spartum* et *H. pallidum* en fonction des concentrations en arsenic du milieu sont portés en annexe 5.9. Les résultats de l'ANOVA sont portés en annexe 5.10.

1. Effets de l'Arsenic sur la croissance des racines

La figure 5.10 permet de remarquer, comme pour le Sb, une différence très nette entre les longueurs moyennes des racines des individus d'*H. pallidum* croissant sur milieu contenant de l'As et de celles de ceux croissant sur milieu sans As dès la première semaine de mise en culture (temps t1). Cette différence s'accroît avec le temps. Elle devient très importante vers la fin de la mise en culture (temps t4). Les longueurs moyennes des racines plongées dans les milieux contenant de l'arsenic sont pratiquement semblables à celles des racines se trouvant dans le milieu sans As au premier jour de la mise en culture (temps t0).

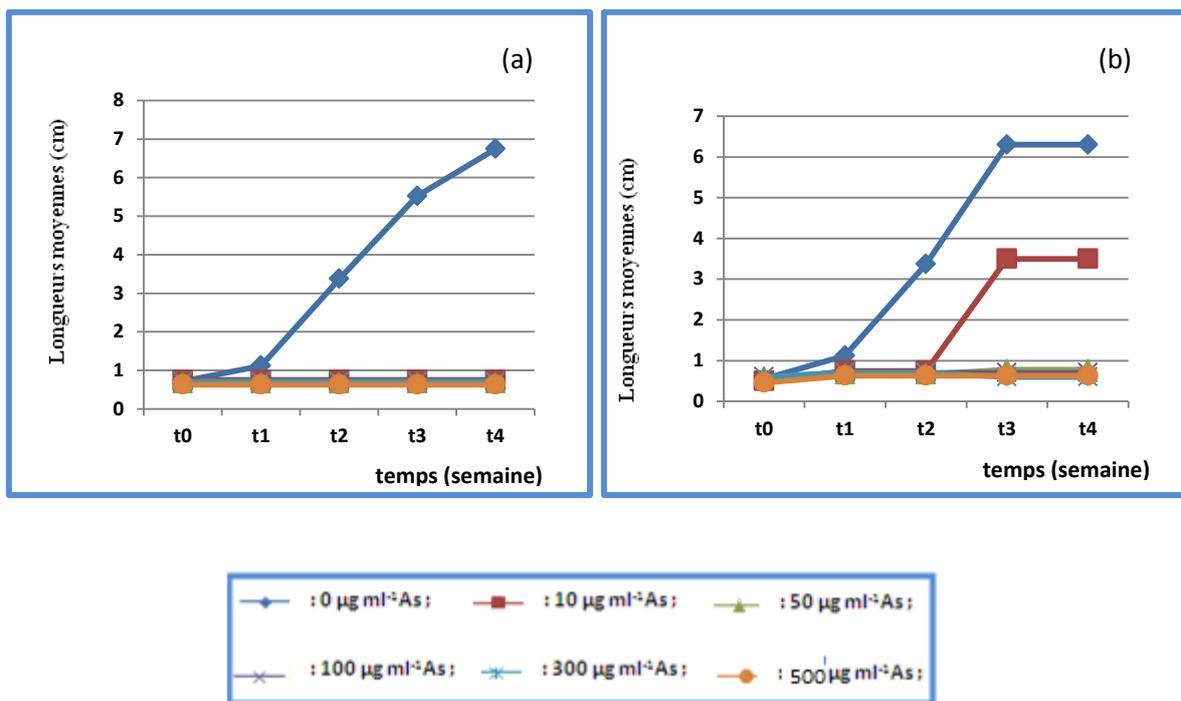


Figure 5.10 : Croissance de la partie souterraine en fonction du temps et des concentrations en As du milieu (a : *Lygeum spartum* L., b : *Hedysarum pallidum* Desf).

Après une semaine (temps t1) de mise en culture elles deviennent nettement inférieures à ces dernières. Les individus qui se développent sur le milieu à 10 µg ml⁻¹ d'As, ont une croissance assez importante des parties souterraines, mais qui reste inférieure à celle observée pour le témoin. Elle est très faible pour les individus se développant sur les milieux

de culture contenant $50 \mu\text{g ml}^{-1}$ d'As et complètement nulle pour ceux se trouvant dans les milieux à 100, 300 et $500 \mu\text{g ml}^{-1}$ d'As, dès la deuxième semaine de mise en culture (t2).

Les concentrations de 100, 300 et $500 \mu\text{g ml}^{-1}$ d'As semblent être très élevées car empêchant complètement la croissance des racines d'*H. pallidum*. L'arsenic, aurait donc un effet négatif sur la croissance de la partie souterraine d'*H. pallidum*. D'ailleurs, l'analyse de la variance montre un effet très significatif ($p < 0.00$) des différentes concentrations d'As sur les longueurs des parties souterraines (Annexe 5.10).

La figure 5.10 montre que, pour *L. spartum*, la croissance des parties souterraines, sur milieu témoin, augmente en fonction du temps et elle devient très rapide à partir de la deuxième semaine de mise en culture (temps t1). Sur les autres milieux enrichis de toxique, aucun allongement n'a été observé et ceci durant toute la période de culture. *L. spartum* semble ne pas résister à la présence d'arsenic dans le milieu, même aux plus faibles concentrations.

1. Indice de tolérance

L'allongement des racines en milieu toxique par rapport à celui des racines en milieu normal illustre mieux l'action du toxique sur les deux espèces (Tableau 5.7). Il permet de remarquer que les racines des individus d'*H. pallidum* croissant sur des milieux enrichis par le toxique (10, 50, 100, 300 et $500 \mu\text{g ml}^{-1}$) n'atteignent en moyenne que 52.17% ; 3.13% ; 1.74% ; 1.74% et 1.21% respectivement de la longueur moyenne des racines des individus témoins. D'une façon générale, il apparaît que l'indice de tolérance de cette espèce diminue avec les concentrations du milieu en toxique et qu'elle n'est tolérante qu'à la concentration de $10 \mu\text{g g}^{-1}$ d'As. Par contre, *L. spartum* ne tolère pas du tout la présence d'As dans le milieu. En effet, cette espèce présente un indice de tolérance de 0% pour toutes les concentrations du milieu en arsenic. Il semblerait qu'*H. pallidum* soit plus tolérante à la présence d'arsenic dans le milieu que *L. spartum*. Ceci pourrait être probablement expliqué par le fait que cette espèce accumule beaucoup plus l'As qu'*H. pallidum* dans ses racines (cf. chap. 5.3.). Ceci est probablement accentué en milieu expérimentale, ce qui provoque une plus grande intoxication des cellules racinaires et donc l'arrêt de leur croissance. En effet, selon Conesa *et al.* (2007b), les plants de *L. spartum* croissant en chambre de culture présentent des concentrations métalliques, dont l'As, beaucoup plus élevées que ceux prélevés au champ.

Tableau 5.7 : Indices de tolérance du *Lygeum spartum* L. et d'*Hedysarum pallidum* Desf., pour les différentes concentrations en arsenic du milieu

Concentration $\mu\text{g ml}^{-1}$ d'As	Indice de tolérance du <i>L. spartum</i>	Indice de tolérance d' <i>H. pallidum</i>
10	0.00%	52.17%
50	0.00%	3.13%
100	0.00%	1.74%
300	0.00%	1.74%
500	0.00%	1.21%

1. Effets de l'As sur la croissance des parties aériennes

L'analyse de la figure 5.11 montre, que les élongations des parties aériennes d'*H. pallidum*, au même titre que celles des parties souterraines, augmentent clairement en fonction du temps et diffèrent selon les concentrations du milieu en As. . Cette constatation se vérifie dès la première semaine (temps t1) de mise en culture et persiste durant toute l'expérimentation. Cependant, la croissance des parties aériennes des individus se développant sur le milieu témoin est moins importante que celle de ceux se développant sur milieux à $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ d'As. Ceci peut être dû soit au fait que l'arsenic, à cette dose, stimulerait la croissance des parties aériennes d'*H. pallidum*, soit au fait que l'arsenic n'aurait aucun effet néfaste sur celles-ci et que cette augmentation, par rapport au témoin, serait due à un polymorphisme génétique et donc à une importante variation intraspécifique (Rached – Mosbah, 1993).

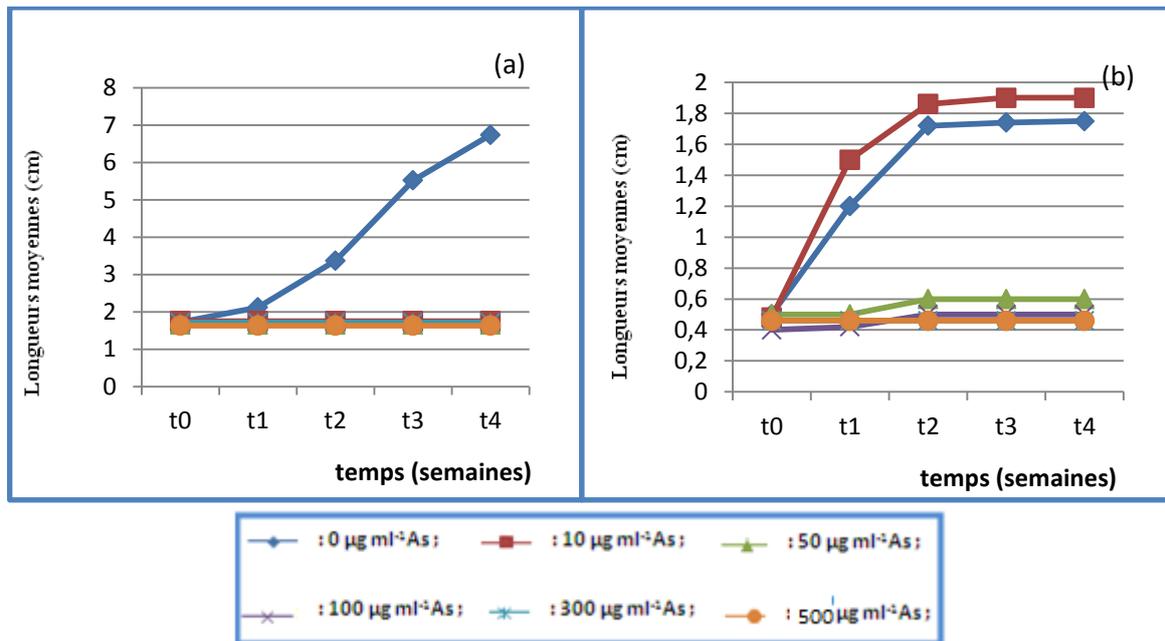


Figure 5.11: Croissance des parties aériennes en fonction du temps et des concentrations en As du milieu (a : *Lygeum spartum* L., b : *Hedysarum pallidum* Desf.).

Les plantes d'*H. pallidum* croissant sur les milieux à 50 et 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ d'As ont une croissance très faible des parties aériennes. Cette dernière s'arrête complètement à partir de la deuxième semaine de mise en culture. Pour cette espèce, de même que pour la partie racinaire, les plantes se développant sur les milieux de culture contenant 300 et 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ d'arsenic ne présentent aucune croissance des parties aériennes et ceci durant toute l'expérimentation.

Contrairement à *H. pallidum*, la croissance des parties aériennes de *L. spartum* est nulle, au même titre que les résultats obtenus pour les parties souterraines, et ceci quelle que soit la concentration du milieu en arsenic.

L'effet des différentes concentrations de l'arsenic sur les parties aériennes d'*H. pallidum* et de *L. spartum* est également mis en évidence par l'analyse de la variance (Annexe 5.6). Cette dernière montre un effet très Significatif des différentes concentrations d'As sur la longueur des parties aériennes de ces deux plantes (respectivement $p < 0.0000$ et $p < 0.0027$).

1. Comparaison de la croissance des racines et des parties aériennes en fonction des concentrations en arsenic du milieu

La figure 5.12 fait apparaître, qu'après un mois de mise en culture, la croissance des plantes entières des deux espèces diminue en fonction de la concentration du milieu en

arsenic, l'arsenic provoque une diminution moyenne des longueurs des racines de *L. spartum* et de *H. pallidum* plus importante que celle de leurs parties aériennes (89.72% et 74.77% respectivement pour *L. spartum* et 90% et 78.61% respectivement pour *H. pallidum*). Ainsi, la toxicité de l'arsenic apparaît plus élevée sur les racines des deux espèces que sur leurs parties aériennes.

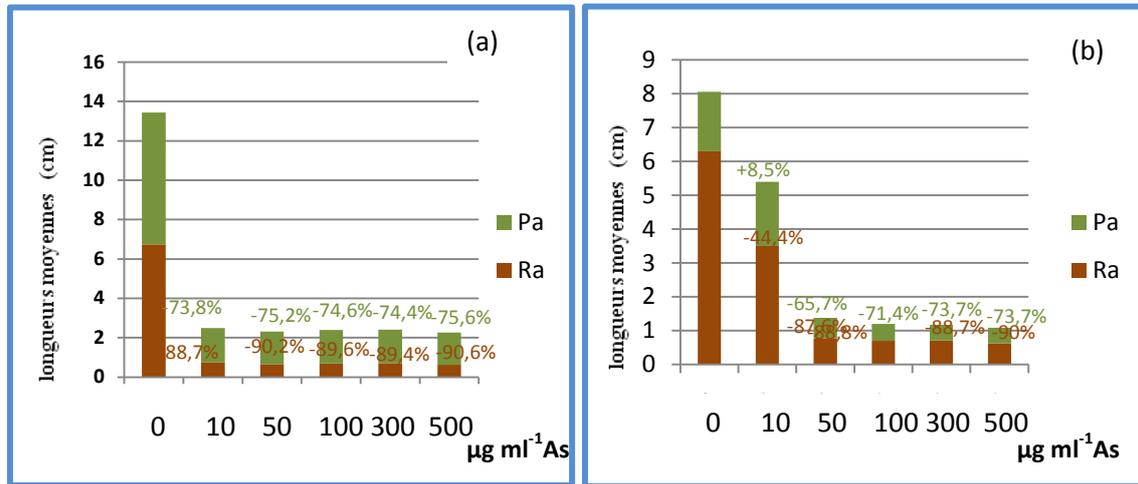


Figure 5.12: Comparaison des longueurs des parties aériennes (Pa) et souterraines (Ra) au dernier jour de mise en culture en fonction des concentrations en As du milieu

(a : *Lygeum spartum* L., b : *Hedysarum pallidum* Desf.).

En outre, l'arsenic provoque une diminution plus importante de la croissance de ces deux espèces que celle produite par l'antimoine. De plus, le brunissement des plantes à la fin de la mise en culture apparaît, dès les plus faibles concentrations, avec l'As mais pas avec le Sb (Photo 6.5 et 6.6).

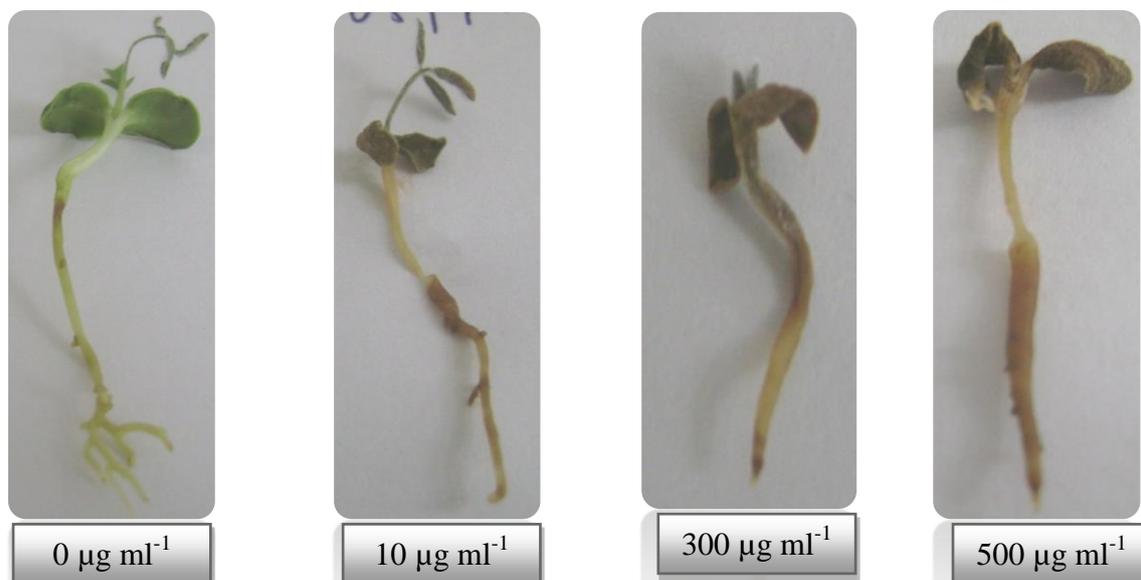


Photo 6.5 : *Hedysarum pallidum* Desf. après un mois de mise en culture en milieu à faibles et fortes concentrations en arsenic

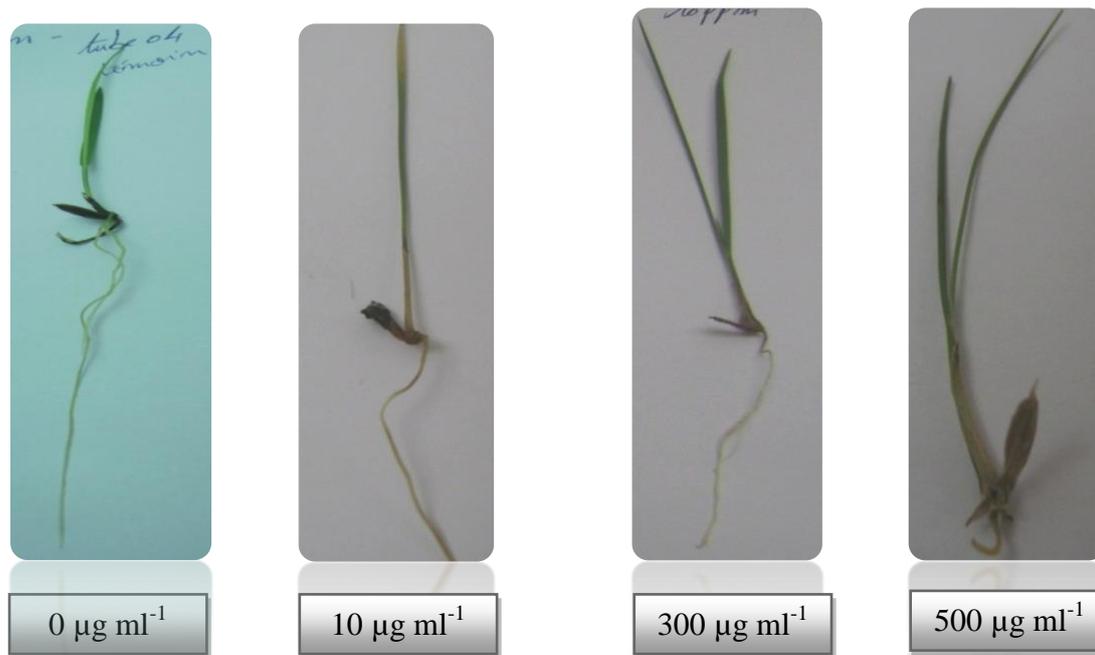


Photo 6.6 : *Lygeum spartum* L. après un mois de mise en culture en milieux à faibles et fortes concentrations en arsenic

5.5. Conclusion

Les deux espèces étudiées, *H. pallidum* (une Fabacée) et *L. spartum* (une Poacée), présentent des stratégies d'adaptation différentes vis-à-vis des éléments toxiques en présence. Alors que la première espèce tolère de grandes quantités de Sb aussi bien dans ses parties aériennes que souterraines, la deuxième espèce en supporte de plus faibles et beaucoup plus dans ses racines. Les deux espèces ne supportent que de faibles concentrations de l'As dans leurs tissus, mais, *H. pallidum* en tolère beaucoup plus dans ses parties aériennes que *L. spartum* qui l'accumule en très grandes quantités dans ses racines. *H. pallidum* permet le transfert des deux métalloïdes en quantités importantes vers ses parties aériennes, alors que *L. spartum* restreint une telle translocation en accumulant les deux éléments, particulièrement l'As, beaucoup plus dans ses parties souterraines que aériennes.

Les tests de croissance montrent, qu'en milieux contrôlés, les deux espèces montrent une très grande sensibilité à des teneurs en Sb et As extrêmement faibles alors que dans les conditions naturelles elles parviennent à se développer sur des sols présentant des concentrations extraordinairement élevées en ces deux éléments. Un tel fait s'explique par la plus grande solubilité, et donc la plus grande toxicité, des formes chimiques utilisées pour les deux métalloïdes. Cependant, il apparaît que les deux espèces sont beaucoup plus tolérantes à

la présence du Sb dans le milieu qu'à celle de l'As qui a une plus importante action toxique sur *L. spartum* que sur *H. pallidum*.

De tels résultats montrent que *H. pallidum*, de par son aptitude à transloquer de plus grandes quantités de Sb et d'As vers ses parties aériennes et d'être plus résistante aux deux éléments en milieux contrôlés, serait beaucoup plus indiquée pour la phytoextraction des sols métallifères présentant les deux métalloïdes en même temps. Par contre, *L. spartum* conviendrait beaucoup plus pour la phytostabilisation des sols en question.

CONCLUSION GENERALE

L'ancienne exploitation du minerai d'antimoine du Djebel Hamimat, en générant d'importants déblais, est à l'origine d'une pollution majeure des sols des bordures de l'oued Dahimine qui prend naissance dans cette montagne. Cette situation, qui concerne également l'arsenic, le plomb et le zinc, atteint en contrebas de la mine des niveaux alarmants qui attestent d'un risque certain de son extension en aval, vers le bas de la vallée et vers le barrage de déversement de l'oued Dahimine. Une intervention de dépollution du site et/ou de stabilisation de ces éléments métalliques s'avère donc nécessaire.

La présence d'antimoine dans les sols étudiés, caractérisés par des taux très élevés de calcaire, s'accompagne significativement de celle de l'arsenic, du plomb, du cadmium et du cobalt, ce qui atteste probablement d'une origine minéralogique commune. Cette situation est favorisée dans le site par l'augmentation des teneurs en sodium échangeable, en sable et en matière organique et par la diminution parallèle de celles du potassium échangeable, du zinc, du phosphore total et de l'azote total. Il apparaît donc que l'antimoine est d'autant plus retenu dans les sols que ceux-ci sont riches en matière organique, en sable et en sodium échangeable et pauvres en potassium échangeable, en zinc, en phosphore total et en azote total. A l'inverse, l'antimoine se concentre d'autant moins dans les sols que ceux-ci contiennent de faibles teneurs en sodium échangeable, en sable et en matière organique et des concentrations élevées en potassium échangeable, en zinc, en phosphore total et en azote total. Ni le pH, ni la CEC, ni la salinité et ni les éléments fins du sol ne semblent avoir d'impact sur la rétention négative ou positive de ce métalloïde.

Ainsi, Il découle des résultats obtenus que les espèces végétales et/ou microbiennes favorisant l'augmentation des concentrations de sodium échangeable, de matière organique et de sable, parallèlement à la diminution des teneurs en potassium échangeable, en zinc, en phosphore total et en azote total, seraient plus intéressantes à utiliser dans la stabilisation des sols pollués par l'antimoine que celles qui entraînent une diminution des premiers paramètres et/ou un accroissement des derniers. Cependant, cette dernière catégorie de végétaux, en permettant probablement une mobilité accrue de l'antimoine, serait plus indiquée que les premières dans la phytoextraction du métalloïde à partir des déblais de mines et des sols qui en sont pollués.

L'analyse des relations végétation-milieu des bordures de l'oued Dahimine, par le biais des régressions multiples pas à pas, a mis en évidence l'existence d'espèces fortement liées à l'augmentation des concentrations en antimoine et en azote total dans les sols et à la

diminution de leurs teneurs en matière organique. Il s'agit de *B. madritensis*, *M. laciniata*, *E. caput-medusae* et *A. hirsuta*. Ces espèces s'installent donc d'autant mieux que les sols sont riches en antimoine et en azote total et pauvres en matière organique. Ainsi, tout en préférant les sols les plus antimonieux, elles semblent probablement capables de contribuer à leur enrichissement en azote total et à la diminution de leurs taux de matière organique, en raison d'une décomposition rapide de leurs tissus. Elles ne seraient donc pas indiquées pour la phytostabilisation des sols pollués par l'antimoine. Mais, en étant fortement résistantes à la présence de quantités très élevées de ce métalloïde dans les sols et en favorisant l'augmentation des taux d'azote dans les sols et la diminution de ceux de la matière organique, elles permettraient une plus grande mobilité de l'antimoine et donc son prélèvement par leurs racines, ce qui les rendrait plus aptes à la phytoextraction de l'antimoine. Il en serait de même de *C. arvensis*, *A. elongatum* et *L. ramosissimum* qui, préférantes des sols les plus riches en plomb et en azote total et les plus pauvres en matière organique, sont indifférentes à l'antimoine. Elles sont pseudométallophytes et donc tolérantes aussi bien de ses fortes que de ses faibles concentrations dans le milieu. Ceci pourrait être également le cas d'*A. arvensis* qui, du fait qu'elle soit très liée aux taux élevés d'azote total tout en étant indifférente à l'antimoine et aux taux de matière organique du milieu, pourrait, sans avoir d'impact sur ce dernier paramètre, favoriser la mobilité et donc le prélèvement du métalloïde du métalloïde.

La régression multiple pas à pas a également fait apparaître des espèces fortement liées à la présence de concentrations élevées d'antimoine sans l'être aux paramètres qui en favorisent ou défavorisent la rétention dans les sols. Il s'agit de *L. spartum* et *D. glomerata*. La première espèce est d'autant plus présente que les sols contiennent des teneurs élevées en antimoine et faibles en arsenic.

La grande majorité des espèces végétales rencontrées dans la zone étudiée ne semble être affectée, ni positivement ni négativement, par les fortes concentrations d'antimoine ou par les paramètres du sol qui en favorisent la rétention. Elles seraient pseudométallophytes et indifférentes aux teneurs des sols en matière organique, en azote total, en sodium échangeable, en potassium échangeable, en phosphore total et en zinc. Elles seraient aussi capables de favoriser leur augmentation ou leur diminution suivant leur localisation. Ces espèces, ainsi que les précédentes, pourraient se révéler intéressantes aussi bien pour la phytoextraction de l'antimoine à partir des sols qui en sont pollués que pour leur phytostabilisation.

L'utilisation des espèces pour la phytoextraction de l'antimoine ne serait possible que dans le cas où elles s'avèreraient en être accumulatrices, la situation est inverse pour celles qui seraient intéressantes pour la phytostabilisation.

Lygeum spartum, adaptée aux sols les plus riches en antimoine mais contenant les plus faibles concentrations en arsenic et *Hedysarum pallidum*, indifférente à la présence des deux métalloïdes, toutes deux proliférant sur les déblais de mines, montrent des stratégies de tolérance différentes vis-à-vis des sols pollués en antimoine et en arsenic. Alors que *L. spartum* ne concentre que de faibles quantités des deux métalloïdes dans ses parties aériennes en les bloquant dans ses racines, *H. pallidum* en accumule dans ses parties aériennes jusqu'à quatre fois plus que dans ses parties souterraines. En conditions expérimentales contrôlées, cette dernière espèce montre une plus grande résistance vis-à-vis des deux métalloïdes que *L. spartum* dont la croissance racinaire est même totalement inhibée par la présence d'arsenic dans le milieu.

La faculté de *H. pallidum* à se développer indépendamment de la teneur des sols en antimoine et en arsenic, son aptitude à transloquer de grandes quantités de ces métaux vers ses parties aériennes et à résister expérimentalement à leur présence en concentrations élevées dans le milieu, en font une bonne candidate pour la remédiation par phytoextraction des sols pollués par l'antimoine et l'arsenic. Malgré son adaptation aux sols riches en antimoine, il en va autrement pour *L. spartum* pour plusieurs raisons : elle ne tolère pas les sols qui contiennent en même temps des teneurs élevées en arsenic, elle ne résiste pas à ce métalloïde en conditions expérimentales et elle n'en permet, en même temps que l'antimoine, très peu la translocation vers ses parties aériennes. Elle ne conviendrait donc pas pour un tel objectif. Cependant, cette espèce pourrait répondre à un programme de remédiation, par phytostabilisation des sols contenant de fortes teneurs d'antimoine associées à de faibles teneurs en arsenic, dans la mesure où seuls les végétaux les moins accumulateurs des deux métalloïdes sont sélectionnés pour leur utilisation dans ce but.

Ainsi, la connaissance des facteurs du sol intervenant dans la rétention des métalloïdes, particulièrement en milieu calcaire qui restent encore peu étudiés par cet aspect, s'avère être d'un grand intérêt pour le choix des techniques de bioremédiation et des espèces végétales ou microbiennes pouvant être utilisées dans cette voie. Il en est de même de l'étude des relations et des interactions entre les espèces végétales et les paramètres physico-chimiques du sol qui permettent de mieux sélectionner les espèces au meilleur potentiel d'application dans les programmes de bioremédiation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Abdelguerfi-Berrekia, R., Abdelguerfi, A., Bounaga, N. et Guittonneau, G., 1988.** Contribution à l'étude des espèces spontanées du genre *Hedysarum* L. en Algérie, III dénombrements chromosomiques chez 29 populations de 8 espèces. *Annales de l'Institut de la Nature et Agronomie*. EL-Harrache, **12**, 1, 233-247.
- Adriano, D.C., 1986.** Trace Elements in the terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York. 533p.
- Adriano, D.C., 2001.** Trace Elements in Terrestrial Environments. (2nd ed.). Springer-Verlag. New York, 866 p.
- Adriano, D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J. et Bolan N.S., 2004.** Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, **122**, 121–142.
- Ainsworth, N., Cooke, J.A. et Johnson, M.S., 1991.** Distribution of antimony in contaminated grassland : 1-Vegetation and soils. *Environmental Pollution*, **65**, 65–77.
- Alloway, B.J., 1995.** Soil Pollution and land contamination. In *pollution: Causes, Effets and Control*, Eds. R.M. Harrison. Cambridge. The Royal Society of Chemistry . 318p.
- Alloway, B.J., 2013.** Source of heavy metals and metalloids in soils. In: Alloway B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Springer Verlag, New York, pp: 8-50.
- Ambe, S., 1987.** Adsorption kinetics of antimony (V) ions onto alpha-Fe₂O₃ surfaces from an aqueous solution. *Langmuir*, **3**, 489-493.
- Andersen, C., 1938.** Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie—Band 2: Kalium. Weinheim: Verlag Chemie, **56**, 2, 344-399.
- Arik, F. et Yaldiz, T., 2010.** Heavy Metal Determination and Pollution of the Soil and Plants of Southeast Tavsanlı (Kütahya, Turkey). *Clean Soil, Air, Water*, **38**, 11 , 1017–1030.
- Ashley, P.M., Craw, D., Graham, B.P. et Chappell. D.A., 2003.** Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, **77**, 1-14.
- ATSDR (Agency for Toxic substances and Disease Registry), 1992.** Toxicological profiles for antimony and compounds. Atlanta, GA: U.S department of Health and human Services. Public Health Services. Disponible sur <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- Aubert, H. et Pinta, M., 1977.** Trace element in soils. Elsevier, Amsterdam, 395p.

B

- Baatout, H., Combes D. et Marrachi M., 1991.** Reproductive system and population structure in two *Hrdysarum* subspecie. I. Genetic variation within and between population. *Genome*, **34**, 396-406.
- Baes, C.F. et Mesmer, R.E., 1986.** The hydrolysis of cations. Malabar, FL: Krieger, 489 p.
- Baghour, M., Moreno, D.A., Hernandez, J., Castilla, N. et Romero, L., 2001.** Influence of root temperature on phytoaccumulation of As, Ag, Cr, and Sb in potato plants (*Solanum tuberosum* L. var. Spunta). *Journal of Environmental Science and Health A*, **36**, 1389 p.
- Bagnouls, F. et Gaussen A., 1957.** Les climats biologiques et leur classification. *Annales de Géographie*, 355 p.
- Baker, A.J.M. et Walter, P.L., 1989.** Physiologie responses of plants to heavy metals and the quantification of tolerance and toxicity. *Chemical Speciation and Bioavailability*, **1**, 7-17.
- Baron, S., Carignan, J. et Ploquin, A., 2006.** Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozere, France). *Environmental Science and Technology*, **40**, 5319–5326.
- Baroni F, Boscagli A, Protano G. et Riccobono F., 2000.** Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environmental Pollution*, **109**, 347-352.
- Batista, M.J., Abreu, M. M. et Serrano, M., 2007.** Biogeochemistry in Neves-Corvo mining area, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, **92**, 159-176.
- Bech, J., Corrales, I., Tume, P., Barceló, J., Duran, P., Roca, N. et Poschenrieder, C., 2012.** Accumulation of antimony and other potentially toxic elements in plants around a former antimony mine located in the Ribes Valley (Eastern Pyrenees). *Journal of Geochemical Exploration*, **113**, 100-105.
- Belzile, N., Chen, Y. et Wang, Z., 2001.** Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology*, **174**, 379-387.
- Bencze, K., 1994.** Antimony. Dans Seiler, H., Sigel, A., Sigel, H. *Handbook on Metals in Clinical and analytical Chemistry*. New York. Marcel Dekker, pp:224-236.
- Benhamdi, A., Bentellis, A., Rached, O., Du Laing, G. et Mechakra, A., 2014.** Effects of antimony and arsenic on antioxidant enzyme activities of two steppic plant species in an old antimony mining area. *Biological Trace Element Research*, **158**, 96-104.
- Benmiloud, R., 2003.** Etude bio systématique du *Lygeum spartum* L., application des techniques de cytogénétiques moléculaire (fluorochromes, banding et l'hybridation *in situ* (Fich) pour l'identification de populations diploides. Mémoire Magister ISN. Université D'Es-sernia Oran, 80 p.

- Bio/dynamics., 1985.** A three month inhalation toxicity study of antimony trioxide in the rat followed by a recovery period. Prepared by Bio/dynamics, Inc., E. Millstone, NJ for the antimony oxide industry association. Washington, DC.
- Bio/dynamics., 1990.** A one year inhalation toxicity study of antimony trioxide in the rat (with a one year recovery period). Prepared by Bio/dynamics, Inc., E. Millstone, NJ for the antimony oxide industry association. Washington, DC.
- Blandamer, M.J., Burgess, J. et Peacock, R.D., 1974.** Solubility of sodium hexahydroxoantimonate, in water and in mixed aqueous solvents. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, pp:1084-1086.
- Blay, K., 1999.** Sorption wässriger Antimon-Spezies an bodenbildende Festphasen und Remobilisierung durch natürliche Komplexbildner. PhD, Technische Universität München, **44**, 85-88.
- Boisson, M. et Neybergh, H., 1977.** Localisation structurale des gîtes d'antimoine du Djebel Hamimat (Sud-est du Constantinois, Algérie). *CRC Acad. Sc. Série D.*, **284**, 409-412.
- Bonnier G., 1990.** Flore complète illustrée en couleurs de France, Suisse et Belgique. Librairie générale de l'enseignement, France, 235 p.
- Borovicka, J., Randa, Z. et Jelinek, E., 2006.** Antimony content of macrofungi from clean and polluted areas. *Chemosphere*, **64**, 1837-1844.
- Bourzat, J.D., 2006.** La saga de l'antimoine. *Act Chim*, 293,40-44. Li, T. 2007. Antimony and antimony alloys. In *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, ed. A. Seidel. New York: Wiley-Interscience, pp: 41–56.
- Bowen, H. J. M., 1979.** *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press. London, 333p.
- Brannon, J.M. et Patrick, W.H., 1985.** Fixation and mobilization of antimony in sediments. *Environmental Pollution*, **9**, 107–126.
- Brieger, H., Semisch, C.W., Stasney, J. et Piatnek, D.A., 1954.** Industrial antimony poisoning. *Industrial Medicine and Surgery*, **23**, 512-523.
- Brookins, D.G., 1986.** Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium-Eh-pH diagrams for 25 degrees, 1 bar pressure. *Chemical Geology*, **54**, 271-278.
- Brown, S.B. et Holme, T.A. 2010.** *Chemistry for engineering students*. 2nd ed. Beemont, CA: Brooks Cole.
- Brun, L.A., Maillet, J., Richarte, J., Herrmann, P. et Remy, J.C., 1998.** Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution*, **102**, 151-161.

Buschmann, J. et Sigg, L. 2004. Antimony (III) binding to humic substances: Influence of pH and type of humic acid. *Environmental Science and Technology*, **38**, 4535–4541.

Butterman, W.C. et Carlin, J.F.J., 2004. Antimony. Mineral commodity profiles. Washington, DC: U.S. Department of the Interior. *Environmental Science and Technology*, **38**, 4535-4541.

C

Cai, J. Salmon, K. et DuBow, M. S. 1998. A chromosomal ars operon homologue of *Pseudomonas aeruginosa* confers increased resistance to arsenic and antimony in *Escherichia coli*. *Microbiology*, **144**, 2705-2729.

Cal-Prieto, M.J., Carlosena, A., Andrade, J.M., Martinez, M.L., Muniategui, S., Lopez-Mahia, P. et Prada, D., 2001. Antimony as a tracer of the anthropogenic influence on soils and estuarine sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, **129**, 333-348.

Carlin, J.r., 2000. Antimony. U.S. geological survey mineral commodity summaries.

Celles, J.C., 1975. Contribution à l'étude du sparte (*Lygeum spartum* L.) de la végétation des régions Sahara-Constantinoises (Algérie). Thèse de Doctorat Université Nice, 364 p.

Chen, Q. et Wong, J.W.C., 2006. Growth of *Agropyron elongatum* in a simulated nickel contaminated soil with lime stabilization. *Science of the Total Environment*, **366**, 448-455.

Chapman, M.R., Robinson, L.S., Pinkner, J.S., Roth, R., Heuser, J., Hammar, M., Normark, S., Hultgren, S.J., 2002. Rôle des *Escherichia coli* curli opérons dans la direction de la formation de fibres amyloïdes. *Sciences Magazine*, **295**, 851-855.

Clemente, R., Dickinson, N. M. et Lepp, N. W., 2008. Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environmental Pollution*, **155**, 254-261.

Conesa, H.M., Garcí'a G., Faz, A. et Arnaldos, R., 2007a. Dynamics of metal tolerant plant communities' development in mine tailings from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain) and their interest for further revegetation purposes. *Chemosphere*, **68**, 1180-1185.

Conesa, H.M., María-Cervantes, A., Álvarez-Rogel, J. et González-Alcaraz, M.N., 2011. Influence of soil properties on trace element availability and plant accumulation in a Mediterranean salt marsh polluted by mining wastes: Implications for phytomanagement. *Science of the Total Environment*, **409**, 4470-4479.

Conesa, H.M., Robinson, B.H., Schulin, R. et Nowack, B., 2007b. Growth of *Lygeum spartum* in acid mine tailings: response of plants developed from seedlings, rhizomes and at field conditions. *Environmental Pollution*, **145**, 700-707.

- Conesa, H.M., Wieser M., Gasser, M., Hockmann K., Evangelou, M.W.H. et Studer, B., 2010.** Effects of three amendments on extractability and fractionation of Pb, Cu, Ni and Sb in two shooting range soils. *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 845-850.
- Cooper, D. A., Pendergrass, E.P., Vorwald, A.J., Mayock, R.L. et Brieger, H., 1968.** Pneumoconiosis among workers in an antimony industry. *American journal of roentgenology, radium therapy, and nuclear medicine*, **103**, 3, 496-508.
- Cornelis, G., Van Gerven, T., Snellings, R., Verbinnen, B., Elsen, J. et Vandecasteele, C., 2011.** Stability of pyrochlores in alkaline matrices: Solubility of calcium antimonate. *Applied Geochemistry*, **26**, 809-817.
- Cottenie, A., Camerlynk, R., Verloo, M. et Dhase, A., 1979.** Fractionation of trace element in plants, soils and sediments. *Pure Applied Chemistry*, **52**, 45-53.
- Cutter, G.A., 1992.** Kinetic controls on metalloid speciation in seawater. *Marine Chemistry*, **40**, 65-80.
- Cuyppers, A., Remans, T., Weyens, N., Colpaert, J., Vassilev, A., et Vangronsveld, J., 2013.** Soil-Plant Relationships of Heavy Metals and Metalloids. In: Alloway B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Springer Verlag, New York, pp:161-193.

D

- Danish EPA (Danish Environmental Protection Agency), 2000.** Alternatives to Brominated flame retardants- Screening for environmental and health data, Antimony trioxide. Working project N°17.
- Davis, R. D., Beckett, P. H. T. et Wollan, E., 1978.** Critical levels of 20 potentially toxic elements in young spring barley. *Plant Soil*, **9**, 95-106.
- De Gregori, I., Fuentes, E., Olivares, D. et Pinochet, H., 2004.** Extractable copper, arsenic and antimony by EDTA solution from agricultural Chilean soils and its transfer to alfalfa plants (*Medicago sativa* L.). *Journal of Environmental Monitoring*, **6**, 1-11.
- De Gregori, I., Fuentes, E., Rojas, M., Pinochet, H., Potin - Gautier, M., 2003.** Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *Journal of Environmental Monitoring*, **5**, 287-295.
- Del Río-Celestino, M.D., R. Font, R. Moreno-Rojas and A.De Haro-Bailón. 2006.** Uptake of lead and zinc by wild plants growing on contaminated soils. *Industrial Crops and Products*, **24**, 230-237.
- Del Río, L.A., Corpas, F.J., Sandalio, L.M., Palma, J.M., Gómez, M., Barroso, J.B., 2002.** Reactive oxygen species, antioxidant systems and nitric oxide in peroxisomes. *Journal of experimental Botany*, **53**, 1255-1272.

- Denys, S., Tack, K., Caboche, J. et Delalain, P., 2008.** Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and digestive fluids. *Chemosphere*, **74**, 711-716.
- Denys, S., Tack, K., Caboche, J. et Delalain, P., 2008.** Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids. *Chemosphere*, **74**, 711-716.
- Dernehl, C.U., Nau, C.A et Sweets, H.H., 1945.** Animal studies on the toxicity of inhaled antimony trioxide. *Journal of Indian Hygiene Toxicology*, **27**, 9, 256-262.
- Diaz-Bone, R.A. et Hitzke. M., 2008.** Multi-element organometal (loid) speciation by hydride generation-GC-ICP-MS: Overcoming the problem of species-specific optima by using a pH-gradient during derivatisation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **23**, 861-870.
- Diemar, G.A., 2008.** Supergene dispersion of antimony and a geochemical exploration model for antimony ore deposits. Master's thesis, University of Western Sydney, Sydney.
- Diemar, G.A., Filella, M., Leverett, P. et Williams, P.A., 2009.** Dispersion of antimony from oxidizing ore deposits. *Pure and Applied Chemistry*, **81**, 1547-1553.
- Dietl, C., Reifenhäuser, W. et Peichl, L., 1997.** Association of antimony with traffic-occurrence in airborne dust, deposition and accumulation in standardized grass cultures. *Sciences of the Total Environment*, **205**, 235-244.
- Djebaili, S., 1978.** Recherche phytosociologique et écologique sur la végétation de hautes plaines steppiques et de l'ATLAS Saharien Algérien. Thèse de Doctorat USTL, Montpellier, 229 p.
- Dodd, M., Grundy, S.L., Reimer, K.J. et Cullen, W.R., 1992.** Methylated antimony (V) compounds: synthesis, hydride generation properties and implications for aquatic speciation. *Applied Organometallic Chemistry*, **6**, 207-211.
- Dominguez, M. T., Maranon, T., Murillo, J. M., Schulin, R. et Robinson, B. H., 2008.** Trace element accumulation in woody plants of the GuadiamarValley, SW Spain: a large-scale phytomanagement case study. *Environmental Pollution*, **152**, 50-59 p.
- Donzel, P.Y., Dubois, J.P., Lavanchy, J.C., Pfeifer, H.R. et Adatte, T., 2004.** L'arsenic dans le Haut-Jura suisse. *Etude et gestion des sols*.
- Du Laing, G., Rinklebe, J. et Vandecasteele, B., Meers E. et Tack, F.M.G., 2009.** Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment*, **407**, 3972-3985.
- Dueter, L., R.A. Diaz-Bone, J. Kusters, et A.V. Hirner, 2005.** Methylated arsenic, antimony and tin species in soils. *Journal of Environmental Monitoring*, **7**, 1186-1193.

E

- Ellwood, M.J. et Maher, W.A., 2002.** Arsenic and antimony species in surface transects and depth profiles across a frontal zone: the Chatham Rise, New Zealand. *Deep-Sea Research, Part 1*, **49**, 1971-1981.
- Emberger L., 1955.** Une classification biogéographique des climats. *Revue des Travaux des Laboratoires de Botanique, Géologie et Zoologie. Faculté des Sciences, série botanique*, **7**, 3-43 p.
- Ernst W.H.O., 1990.** Mine vegetation in Europe, 21-38. In Shaw A. J., *Heavy metal tolerance in plants : evolutionary aspects*. C.R.C. Press, Boca Raton, pp :121-128.

F

- Falissard, DB., 1998.** *Les statistiques dans les sciences de la vie*. Masson. Paris, 314 p.
- Faucon, M.P., Meersseman, A., Shutcha, M., Mahy, G., Malaisse, F., Ngongo -Luhembwe M. et Meerts, P., 2010.** Copper endemism in the Congolese flora : A database of copper affinity and conservation value of cuprophytes." *Plant Ecology and Evolution*, **143**, 5-20.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I. et Galán, E., 2009.** Heavy Metal Pollution in Soil Around the Abandoned Mine Site of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water Air Soil Pollution*, **200**, 211-226.
- Filella, M., 2010.** Alkyl derivatives of antimony in environment. *Metal Ions in Life Science*, **7**, 267-301.
- Filella, M., 2011.** Antimony interaction with heterogenous complexants in waters, sediments and soils : A review of data obtained in bulk samples. *Earth Sciences Reviews*, **107**, 325-341.
- Filella, M., Belzile, N. et Chen, Y.W., 2002a.** Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth Science Reviews*, **57**, 125-176.
- Filella, M., Belzile, N. et Chen, Y.W., 2002b.** Antimony in the environment: A review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, **59**, 265-285.
- Filella, M., Belzile, N. et Lett, M.C., 2007.** Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth Science Reviews*, **80**, 195-217.

- Filella, M., Philippo, S., Belzile, N. Chen, Y.W. et Quentel F., 2009a.** Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Science of the Total Environment*, **407**, 6205-6216.
- Filella, M., Williams, P.A. et Belzile. N., 2009b.** Antimony in the environment: Knowns and unknowns. *Environmental Chemistry*, **6**, 95-105.
- Fitter R., Fitter A. et Farrer A., 1991.** Guide des graminées. Delachaux et Nistlé, Paris, 255 p.
- Flynn HC., Meharg AA., Bowyer PK et Paton GI., 2003.** Antimony bioavailability in mine soil. *Environmental Pollution*, **124**,1, 93-100.
- Fowler, B.A. et Goering, P.L., 1991.** Antimony. In: Merian E. (Ed.) *Metals and Their Compounds in the Environment*. VCH Publishers, New York, pp: 743-750.
- Franková, H., Čmielova, L., Klimko, T., Lacková, E. et Andráš, P., 2012.** Comparative study of Cu, As and Sb toxicity between dump-fields of abandoned Cu-deposits L'ubietova and Spania Dolina (Central Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **7**, 4, 79-88.
- Frohne, T., Rinklebe, J., Diaz-Bone, R.A. et Du Laing, G. 2011.** Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma*, **160**, 414-424.

G

- Gaddes, N., 1978.** Etude des relations végétation-milieu et effet biologique de mise en défense notamment sur l'alfa (*Stipa tenacissima* L.) dans le bassin versant de l'oued Gabes. Thèse de Doctorat, CNRS. 254 p.
- Gal, J., Hursthouss, A.S. et Cuthbert, S.J., 2006.** Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. *Environmental Chemical Letters*, **3**, 149-153.
- García Sánchez, A., Santa Regina, I., Rodríguez N., Jiménez, O. et Antona, J.R., 1996 .** As and Se in soils and plants from abandoned mining areas of the Salamanca province, Spain. *Fertilizers and Environment. Developments in Plant and Soil Sciences* , **66**, 485-489.
- García-Sánchez, A., Murciego, A., Álvarez-Ayuso, E., Santa-Reginan, I. et Rodríguez-González M.A., 2009.** Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SWSpain). *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 1319-1324.
- Gebel, T., 1997.** Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemical and Biological Interaction*, **107**, 131-144.

- Gebel, T., Claussen, K. et Dunkelberg, H., 1998.** Human biomonitoring of antimony. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **71**, 221-224.
- Ghosh, M., et Singh, S. P., 2005a.** A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of it's by products. *Asian Journal on Energy and Environment*, **6(04)**, 214-231.
- Ghosh, M., et Singh, S. P., 2005b.** A comparative study of cadmium phytoextraction by accumulator and weed species. *Environmental Pollution*, **133**, 365-371.
- Ghuman, G. S., Motes, B.G., Fernandez, S.J., Guardipee, K.W., McManus, G.W., Wilcox, C.M. et Weesner, F.J., 1993.** Distribution of antimony-125, cesium-137, and iodine-129 in the soil-plant system around a nuclear-fuel reprocessing plant. *Journal of Environmental Radioactivity*, **21**, 161-176.
- Gluskoter, H.J., Ruch, R.R., Miller, W.G., Cahill, R. A., Dreher, G. B. et Kuhn, J. K., 1977.** Trace elements in coal: occurrence and distribution, III. State Geological Survey Circular 499, 261p.
- Göd, R. et Heiss, G., 1996.** Die Arsenanomalie Feistritz am Wechsel (Niederösterreich). *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*. **139**, 437-444.
- González-Alcaraz, M. N., Conesa, H. M., Tercero, M. C., Schulin, R, Álvarez-Rogel, J. et Egea, C., 2011.** The combined use of liming and *Sarcocornia fruticosa* development for phytomanagement of salt marsh soils polluted by mine wastes. *Journal of Hazardous materials*, **186**, 805-813.
- Gounot, M., 1969.** Méthode d'étude quantitative de la végétation, Masson, Paris, 314 p.
- Greuter, W., Burdet, H.M. et Long, C., 1989.** Med- Checklist dicotylédones (Lauraceae-Rhamnaceae).Ed. Conservatoire et Jardin Botanique. Ville de Genève, 458 p.
- Groth, D.H., Stettler, L.E., Burg, J.R., Busey, W.M., Grant, G.C. et Wong, L., 1986.** Carcinogenic effects of antimony trioxide and antimony ore concentrate in rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, **18**, 4, 607-626.
- Guigniard, J-L., 1998.** Botanique 2^{ème} edition. Masson, Paris, 278 p.
- Guinochet, M., 1973.** La phytosociologie. Masson. Paris, 227 p.
- Gurleyuk, H., Van Fleet-Stalder, V. et Chasteen, T.G., 1997.** Confirmation of the biomethylation of antimony compounds. *Applied Organometallic Chemistry*, **11**, 471-483.

H

- Hammel, W., Debus, R. et Steuding, I., 2000.** Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*, **41**, 11, 1791-1798.

- Hammel, W., Steubing, L. et Debus, R. 1998.** Assessment of the ecotoxic potential of soil contaminants by using a soil-algae test. *Ecotoxicology and Environmental Safty*, **40**, 173-176.
- Hasany, S. M. et Chaudhary, M. H., 1996.** Sorption potential of Haro River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solutions. *Applied Radiation Isotopes*, **47**, 467-471.
- He, M. et Yang, J., 1999.** Effects of differents forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue. *Science of the Total Environment*. **243**, 149-155.
- He, M., Wang, X., Wu, F. et Fu, Z., 2012.** Antimony pollution in China. *Science of the total Environment*, **421**, 41-50.
- Hockmann, K. et Schulin, R., 2013.** Leaching of antimony from contaminated soils. In: Selim H. M. (ed.) *Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and geological media.*, CRC Press, Boca Raton New York, pp:119-146.
- Houpt, K., Zgoda, J.C. et Stahlaum, C.C., 1984.** Use of taste repellants ans emetics to prevent accidental poisoning of dogs. *American Journal of Vegetable Research*, **45**, 8, 1501-1503.
- Huang, C.X. et Van Steveninck, R.F.M. 1989.** The role of particular pericycle cells in the apoplastic transport in root meristems of barley. *Journal of Plant Physiology*, **126**, 247-267.

I

- Index Media, 2009.** Index Mundi. Antimony: world mine production, by country. Available at http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/antimony/antimony_table09.htm
1

J

- Jahandiez, E. et Maire, R. 1932.** *Catalogue des plantes du Maroc (spermatophytes et ptéridophytes. Tome II, Le Chevalier, Paris, 557 p.*
- Jenkins, R.O., Craig, P.J., Miller, D.P., Stoop, L.C.A.M., Ostah, N. et Morris, T.A., 1998.** Antimony biomethylation by mixed cultures of micro-organisms under anaerobic conditions. *Applied Organometallic Chemistry*, **12**, 449-455.
- Johnson, C.A., Moench, H., Wersin, P., Kugler, P. et Wenger, C., 2005.** Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of Environmental Quality*, **34**, 248-254.

Jung, M. C. Thornton, I. et Chon, H. T. 2002. Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea. *Science Total Environment*, **295**, 81-89.

K

Kabata-Pendias, A. 1995. Biogeochemistry of lithium. International Symposium Lithium in the trophic chain soil plant-animal-man, Warszawa, pp: 9–14.

Kabata-Pendias, A. et Pendias, H., 2001. Trace Elements in soils and plants. 3 ed., CRC Press LLC, 403 p.

Kabata-Pendias, A. et Pendias, H. 1999. Biogeochemistry of trace elements, 2nd ed., Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish), 363p.

Kabata-Pendias, A. et Krakowiak, A., 1995. Soil parameters as a base for the calculation of background heavy metal status. In: Wilkens R.D., Förstner U., Knöchel A. (eds) Heavy metal in the environment. CEP, Edinburgh, **1**, 398-401.

Kabata-Pendias, A. et Mukherjee, A.B., 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 550 p.

Kilgour, D.W., Moseley, R.B., Barnett, M.O., Savage, K.S. et Jardine, P.M., 2008. Potential negative consequences of adding phosphorus-based fertilizers to immobilize lead in soil. *Journal of Environmental Quality*, **37**, 1733-1740.

Killian, C., 1948. Contribution édaphiques et relations des plantes indicatrice de la région alfatière Algérienne. *Annales d'Agronomie*, **1**, 4-27.

King, L.D., 1988. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. *Journal of Environmental Quality*, **17**, 239–246.

Klok, C., Kraak, M.H.S., 2008. Living in highly dynamic polluted river floodplains, do contaminants contribute to population and community effects? *Science of the Total Environment*, **406**, 455-461.

Krachler, M., Burow, M. et Emons, H., 1999. Development and evaluation of an analytical procedure for the determination of antimony in plant materials by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analyst*, **124**, 777-782.

L

- Leduc, C. et Gardou, C., 1992.** Biochemical prospecting for antimony – results of an orientation study on the Brouzils deposit (Vendée, France). *Bulletin de la société botanique de France –Actualités botaniques*, **139**, 123-131.
- Lehndorff, E. et Schwark, L., 2008.** Accumulation histories of major and trace elements on pine needles in the Cologne conurbation as function of air quality. *Atmosphere and Environment*, **42**, 833-845.
- Lehouerou, H.N., 1975.** Deterioration of the ecological equilibrium : in *The arid zones of North Africa*. FAO, Rome, pp : 45-57.
- Lehouerou, H.N., 1995.** Considération biogéographique sur les steppes arides du nord de l'Algérie, **6**, 167-182.
- Leuz, A.K. et Johnson, C.A.R., 2005.** Oxidation of Sb (III) to Sb(V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 1165–1172.
- Leuz, A.K., Hug, S.J., Wehrli, B. et Johnson, C.A., 2006a.** Iron-mediated oxidation of antimony (III) by oxygen and hydrogen peroxide compared to arsenic (III) oxidation. *Environmental Science and Technology*, **40**, 2565–2571.
- Leuz, A.K., Monch, H. et Johnson, C.A., 2006b.** Sorption of Sb (III) and Sb (V) to goethite: influence on Sb (III) oxidation and mobilization. *Environmental Science and Technology*, **40**, 7277–7282.
- Li, X.D. et Thornton, I., 1993.** Arsenic, antimony and bismuth in soil and pasture herbage in some old metalliferous mining areas in England. *Environmental Geochemistry and Health*, **15**, 135-144.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M. et Gawlik, B.M., 2010.** Enquête paneuropéenne sur la présence de polluants organiques persistants polaires dans les eaux souterraines. *Water Research*. **44**, 14, 4115-4126.
- López, M., Gonzalez, I. et Romero, A., 2008.** Trace elements contamination of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Environmental Geology*, **54**, 805-818.
- Loos, R.J., Lindgren, C.M., Li, S., Wheeler, E. et Zhao J.H., 2008.** Les variantes communes proches de MC4R sont associés à la masse de graisse, le poids et le risque d'obésité. *Nature Genetics*, **40**, 768-775.

M

- Maeda, S., 1994.** Biotransformation of arsenic in the freshwater environment. In: Nriagu, J.O. (Ed.), *Arsenic in the Environment, Part 1: Cycling and Characterisation*. John Wiley and Sons, Toronto, pp :1126–1150.
- Mahy, G., Faucon, M.P. et Bizoux, J.P., 2011.** Stratégies de conservation de la diversité végétale des sites métallifères: les enseignements de l'écologie des populations de *Viola calaminaria*. *Parcs et Réserves*, **66**, 19-23.
- Maire, R., 1953.** Flore de l'Afrique du Nord, monocotyledonae, Graminae.Sf. Pooidae. Edition le chevalier, Paris.
- Mandal, B.K. et Suzuki, .K.T., 2002.** Arsenic round the word: a review, *Talanta*, **58**, 201-235.
- Mariano de Lopaz, G., 1976.** Les spartes, les joncs, les palmiers et les pittes .Soc. Acclin.
- Marin, C., Tudorache, A., Oana Teodora Moldovan, O.T., Povara, I. et Rajka, G., 2010.** Assessing the contents of arsenic and some heavy metals in surface flows and in the hyporheic zone of the aries stream catchment area, Romania. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **5**, 1, 13-24.
- Markert, B., 1992.** Multi-element analysis in plant materials-analytical tools and biological questions. In: Adriano DC (ed) *Biogeochemistry of trace elements* Lewis Publ, Boca Raton, FL, pp : 401-428.
- Marques B., A.I. Lillebø A.I., Pereira E. et Duarte A.C., 2011.** Mercury cycling and sequestration in salt marshes sediments: An ecosystem service provided by *Juncus maritimus* and *Scirpus maritimus*. *Environmental Pollution*, **159**,1869-1876.
- Martinez-Llado, X., De Pablo, J., Gimenez, J., Ayora, C., Marti, V.et Rovira, M., 2008.** Sorption of antimony (V) onto synthetic goethite in carbonate medium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **26**, 289–300.
- Maryse Raffestin, 2005.** Pratiquer une analyse en composantes principales. www.dissertations gratuites. com/sujets/cours-acp/0.
- Mascherpa, G., 1982.** La querelle de l'antimoine et la victoire de la chimie. Partie I et II. *Actualité chimique*.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. et Patrick, W.H., 1991.** Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, **25**, 1414-1419.
- Matera, V. et Le Hecho, I., 2001.** Arsenic behavior in contaminated soils: mobility and speciation. In: Selim, H.M., Sparks, D.L. (Eds.), *Heavy Metal Release in Soils*. CRC Press, Boca Raton (Chapter 10).
- McBride, M.B., 1994.** *Environmental chemistry of soils*. Oxford: Oxford University Press. 406p.

McDonald, L.M., Evangelou, V.P. et Chappell, M.A., 2005. Cation exchange. In : Hillel D. (ed.) Encyclopedia of soils in the environment, Elsevier Ltd., 375 p.

McLaren, R.G., Naidu, R., Smith, J. et Tiller, K.G., 1998. Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip. *Journal of Environmental Quality*, **27**, 348-354.

Meghnous, O. et Meghraoui, M., 2011. Identification de souches fongiques isolées de la rhizosphère d'*Hedysarum pallidum* et de *Lygeum spartum* poussant sur des déblais de mine d'antimoine de la région d'Aïn Babouche. Mémoire. Master en Microbiologie, Université .Constantine, 65p.

Meyers, R.C., Homan, E.R., Well, C.S. et Webb, G.A., 1978. Antimony trioxide range finding toxicity studies. Carnegie-Mellon, Institute of Research, University, Pittsburgh, PA.OTS206062, Sponsored by Union Carbide Corp. Danbury.

Michel Tenenhaus, 2009. Regression and Path Modeling. <http://www.hec.fr/Faculte-Recherche/Membres-de-la-faculte/TENENHAUS-Michel>

Mitsunobu, S., Harada, T. et Takahashi, Y., 2006. Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions. *Environmental Science and Technology*, **40**, 7270–7276.

Mitsunobu, S., Takahashi, Y. et Sakai, Y., 2008. Abiotic reduction of antimony (V) by green rust (Fe₄(II)Fe₂(III)(OH)₁₂SO₄ *3H₂O). *Chemosphere*, **70**, 942–947.

Mitsunobu, S., Takahashi, Y. Terada, Y. et Sakata, M., 2010. Antimony (V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron oxyhydroxides. *Environmental Science and Technology*, **44**, 3712–3718.

Murciego Murciego, A., García Sánchez, A., Rodríguez González, M. A., Pinilla Gil, E., Toro Gordillo, C., Cabezas Fernández, J. et Buyolo Triguero, T. 2007. Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain). *Environmental Pollution*, **145**, 15-21.

N

Nakamaru, Y., Tagami, K. et Uchida, S., 2006. Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior, *Environmental Pollution*, **141**, 321-326.

Nakamaru, Y.M. et Sekine, K., 2008. Sorption behavior of selenium and antimony in soils as a function of phosphate ion concentration. *Soil Science and Plant Nutrition*, **54**, 332-341.

O

- Okkenhaug, G., Zhu, Y.-G., Luo, L., Lei, M. et Mulder, J., 2011.** Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. *Environmental Pollution*, **159**, 2427-2434.
- Olson, B.H. et Panigrahi, A.K., 1991.** Bacteria, fungi and blue-green algae. In: Merian E (ed) *Metals and their compounds in the environment : Occurrence, analysis and biological relevance*. VCH, pp: 419-448.
- Oorts, K., Smolders, E., Degryse, F., Buekers, J., Gasco, G., Cornelis, G. et Mertens, J., 2008.** Solubility and toxicity of antimony trioxide (Sb₂O₃) in soil. *Environmental Science and Technology*, **42**, 4378-4383.
- Oprea, G., Michnea, A., Mihali, C., Senilă, M., Roman C., Jelea, S., Butean, C. et Barz, C., 2010.** Arsenic and Antimony Content in Soil and Plants from Baia Mare Area, Romania. *American Journal of Environmental Sciences*, **6**, 33-40.
- Ottenhof, C.J.M., Faz Cano, A., Arocena, J.M., Nierop, K.G.J., 2007.** Phytostabilization of mined sites in the Sierra de Cartagena (Spain). *Chemosphere*, **69**, 1341-1350.
- Ozenda, P., 1958.** Flore du Sahara. Septentrionale et centrale. CNRS, ed. France, 286 p.

P

- Pansu, M. et Gautheyrou, J., 2006.** Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 993 p.
- Paul-Henri, B., Jaques, B. et George, P., 1998.** Contamination des sols par les éléments entrace : les risques et leur gestion. Ed. **Tec et Doc**, 440 p.
- Pauling, L., 1933.** The formulas of antimonic acid and the antimonates. *Journal of the American Chemical Society*, **55**, 1895-1900.
- Pérez-Sirvent, C., Matinez-Sanchez, M.J., Martinez- Lopez, S. et Hernandez-Cordora, M., 2011.** Antimony distribution in soils and plants near an abandoned mining site. *Microchemical journal*, **97**, 52-56.
- Pierce, M.L. et Moore, C.B., 1982.** Adsorption of arsenite and arsenate on am-Fe(OH)₃. *Water Research*, **16**, 1247-1253.
- Pilarski, J., Waller, P. et Pickering, W.F., 1995.** Sorption of antimony species by humic acid. *Water, Air and Soil Pollution*, **84**, 51-59.
- Pohl, P., Lesniewicz, A. et Zyrnicki, W., 2003.** Determination of As, Bi, Sb and Sn in conifer needles from various locations in Poland and Norway by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *International Journal of Environment and Analytical Chemistry*, pp : 83-96.

Pottier-Alapetite, G., 1979. Flore de la Tunisie, Angiospermes- Dicotylédones, apétales-dialypétales. Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique et Ministère de l'agriculture, Tunis, 651 p.

Pouget, M., 1980, Les relations sol -végétation dans les steppes sud algéroises, Document N°116, ORSTOM, Bondy, 555p.

Pratas, J., Prasad, M.N.V., Freitas, H. et Conde, L., 2005. Plants growing in abandoned mines of Portugal are useful for biogeochemical exploration of arsenic, antimony, tungsten and mine reclamation. *Journal of Geochemical Exploration*, **85**, 99-107.

Price, N.H., Yates, W.G. et Allen, S.D., 1979. Toxicity evaluation for establishing IDLH values. Prepared for the National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH. PB87-229498.(Cited in ATSDR, 1990).

Q

Qi, C., Liu, G., Chou, C. et Zheng, L., 2008. Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals. *Science of Total Environment*, **389**, 225–34.

Quezel, P., et Santa, S., 1962. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, C.N.R.S., Paris, tome 1, 1170 p.

Quezel, P., et Santa, S., 1963. Nouvelle flore de l'Algérie et de régions désertiques méridionales. C.N.R.S., Paris, tome 2, 1170 p.

R

Rached-Mosbah O., 1983. Etude de l'influence des sols antimonieux de la région de Djebel Hamimat sur la végétation. Mémoire Magistère en Ecologie. Université de Constantine, 133 p.

Rached-Mosbah, O. et Gardou, C., 1988. Relations sols-plantes dans des zones pastorales à substrat riche en antimoine : exemple du Djebel Hamimat (Algérie). *Colloques Phytosociologiques XVI: Phytosociologie et pastoralisme*. Paris, pp : 307-320.

Rached-Mosbah, O., 1993. Action de l'antimoine sur la végétation en zone steppique et étude de l'adaptation d'une espèce tolérante (*Hedysarum pallidum* Desf.). Mémoire Doctorat en Ecologie, Université Constantine, 132 p.

Rached-Mosbah, O., Gardou, C. et Pauwels, J. M., 1992. Accumulator plants in a steppe upon an antimonious contaminated soil. *Bulletin de la société botanique de France – Actualités botaniques*, **139**, 1, 133-139.

- Rafiei, B., Bakhtiari Nejad, M., Hashemi, M. et Khodaei, A.S., 2010.** Distribution of Heavy Metals around the Dashkasan Au Mine. *International Journal of Environmental Research*, **4**, 647-654.
- Rakshit, S., Sarkar, D., Punamiya, P. et Datta, R., 2011.** Antimony sorption at gibbsitewater interface. *Chemosphere*, **84**, 480-483.
- Renes, L.E., 1953.** Antimony poisoning in industry. *Archive of Industrial Hygiene*, **7**, 99-108.
- Rish, M.A., 2004.** Antimony. In E.Merian, M. Anke, M. Ihnat, & M. Stoepler (Eds.), *Elements and their compounds in the environment* (2nd ed.,). Weinheim: Wiley-VCH, pp: 659-670.
- Ritchie, V.J., Ilgen A.G., Mueller S.H., Trainor T.P. et Goldfarb R.J., 2013.** Mobility and chemical fate of antimony and arsenic in historic mining environments of the Kantishna Hills district, Denali National Park and Preserve, Alaska. *Chemical Geology*, **335**, 172-188.
- Rodier, J., 1984.** Analyse de l'eau : eau naturelle, eau résiduaire, eau de mer. Ed. Dunod Bordas. Paris. 7^{ème} Ed. 1365 p.
- Roper, A.J., 2010.** Aspects of the supergene geochemistry of antimony. Master's thesis, School of Natural Sciences, University of Western Sydney, **23**, 955-961.

S

- Scheinost, A.C., Rossberg, A., Vantelon, D., Xifra, I., Kretzschmar, R., Leuz, A.-K., Funke, H., Johnson, C.A., 2006.** Quantitative antimony speciation in shootingrange soils by EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3299-3312.
- Schneider, K. et Kalberlah, F., 2000.** Antimon und Verbindungen. In: *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen* (Eikmann et al., eds), 3. Erg-Lfg. 11/00, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Schönfelder, I. et Schönfelder, P., 1988.** Guide de la flore méditerranéenne. Hatier, Fribourg, 314 p.
- Schroeder, H.A., Mitchener M. et Nason A.P., 1970.** Zirconium, niobium, antimony, vanadium and lead in rats: life term studies. *Journal of Nutrition*, **100**, 1, 59-68.
- Schulze, D.G., 2005.** Clay minerals. In: Hillel D. (ed.) *Encyclopedia of soils in the environment*, Elsevier, pp: 246-254.
- Shaw, J., 1990.** Heavy metal in plants: Evolutionary aspects. CRC Press, Inc., Boca Ration, Florida, 355 p.
- Shotyk, W., Krachler, M. et Chen, B., 2005.** Anthropogenic impacts in the biogeochemistry and cycling of antimony. In: Sigel, A., Sigel, H., Sigel, R.K.O. (Eds.), *Biogeochemistry*,

Availability, and Transport of Metals in the Environment, Metal Ions in Biological Systems. Marcel Dekker, New York, pp:177-203.

Shtangeeva, I., Bali, R. et Harris, A., 2011. Bioavailability and toxicity of antimony. Journal of Geochemical Exploration, **110**, 40-45.

SONATRACH, 1977. Notice explicative de la carte géologique au 1/200000e de Constantine. P-Q-3-4, 1ère édition, Ministère de l'Industrie et de l'énergie, Direction des Mines et de la Géologie. Service de la carte géologique de l'Algérie.

Sparks, D.L., 2005. Sorption/metals. In Encyclopedia of soils in the environment, ed. D. Hillel. Amsterdam: Elsevier Academic Press, pp: 532-537

Sposito, G., 1984. The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Press. 234 p

Steely, S., Amarasiriwardena, D. et Xing, B., 2007. An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with humic acid molar mass fractions in contaminated soils. Environmental Pollution, **148**, 590-598.

Stevenson, C.J., 1965. Antimony spots. Transaction of The St John's Hospital Dermatology Society, **51**, 40-42.

T

Takayanagi, K. et Cossa, D., 1997. Vertical distributions of Sb(III) and Sb(V) in Pavin Lake, France. Water Research, **31**, 671-674.

Tandy, S., Schulin, R. et Nowack, B. 2006. The influence of EDDS on the uptake of heavy metals in hydroponically grown sunflowers. Chemosphere, **62**, 1454-1463.

Telford, K., Maher, W., Krikowa, F., Foster, S., Ellwood, M.J., Ashley, P.M., Lockwood, P.V. et Wilson, S.C., 2009. Bioaccumulation of antimony and arsenic in a highly contaminated stream adjacent to the Hillgrove Mone, NSW, Australia. Environmental Chemistry, **6**, 133-143.

Tella, M. et Pokrovski, G.S., 2009. Antimony(III) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: An x-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study. Geochimica et Cosmochimica Acta, **73**, 268-290.

Ter Braak, C.J.F., 1987. L'analyse des relations végétation et l'environnement par l'analyse canonique de correspondance. Vegetation, **69**, 69-77.

Thanabalasingam, P., et W.F. Pickering. 1990. Specific sorption of antimony(III) by the hydrous oxides of Mn, Fe, and Al. Water Air and Soil Pollution, **49**, 175-185.

Thayer, J.S., 2002. Biological methylation of less-studied elements. Applied Organometallic Chemistry, **16**, 677-691.

Thornton, I., 1996. Impacts of mining on the environment : some local, regional and global issues. *Applied Geochemistry*, **11**, 355-361.

Thron, H.L., 1991. Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Antimoin In: Aurand et al.: Die Trinkwasserverordnung, Erich Schmidt, Verlag, Berlin, pp :318-324.

Tighe, M. et Lockwood, P., 2007. The importance of non-crystalline hydroxide phases in sequential extractions to fractionate antimony in acid soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **38**, 1487-1501.

Tighe, M., Ashley, P., Lockwood, P. et Wilson, S., 2005a. Soil, water and pasture enrichment of antimony and arsenic within a coastal floodplain system. *Science of the Total Environment*, **347**, 175-186.

Tighe, M., Lockwood, P. et Wilson, S., 2005b. Adsorption of antimony (V) by floodplain soils, amorphous iron (III) hydroxide and humic acid. *Journal of Environmental Monitoring*, **7**, 1177-1185.

Tschan, M., Robinson, B.H. et Schulin, R., 2008. Antimony uptake by *Zea mays* (L.) and *Helianthus annuus* (L.) from nutrient solution. *Environment Geochemistry and Health*, **30**, 187-194 p.

Tschan, M., Robinson, B.H. et R. Schulin, 2009. Antimony in the soil-plant system-A review. *Environmental Chemistry*, **6**, 106-115.

U

USEPA (United State Environment Protection Agency), 1979. Toxics release inventory. Doc.745-R-00-007, Washington, DC, USA.

V

Van Gestel, C.A.M. 2008. Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. *Science of the Total Environment*, **406**, 385-395.

Van Straalen, N.M., 2003. Ecotoxicology becomes stress ecology. *Environmental Science and Technology*, **37**, 17, 324-330.

Varga, A., Raucsik, B. et Szakmany, G., 2012. On possible origin of background contents of heavy metals and metalloids in the subsurface Pennsylvanian. Téseny metasandstones, SW Hungary. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **7**, 3, 211-218.

Vasquez, L., Scorza Dagert, J.V., Scorza, J.V., Vicuna-Fernandez, N., Petit de Pena, Y., 2006. Pharmacocinétique de l'expérimental antimoine pentavalent après administration intramusculaire chez des volontaires adultes. *Recherche thérapeutique actuelle*, **67**, 3, 193-203.

Voute, C., 1957. Notice explicative de la carte géologique au 1/50000e d'Ain Babouche, Algérie; Feuille n° 122. Service de la carte Géologique de l'Algérie, Alger.

VROM, 2000. Circular on target values and intervention values for soil remediation: DBO/1999226863. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Den Haag. Netherlands government gazette, 39 p.

W

Waisel, Y. Eshel, A. et Kafkafi, U. 1996. The Hidden Half. Plant Roots .2nd edn . Marcel Dekker, Inc. New York, pp: 239-245.

Wang, S. et Mulligan, C.N., 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behaviour and distribution - Science of the Total Environment, **366**, 701-721.

Wang, X.Q., He, M.C., Xie, J., Xi, J.H. et Lu, X.F., 2010. Heavy metal pollution of the world largest antimony mine-affected agricultural soils in Hunan province (China). Journal of Soil Sediment, **10**, 827-37.

Watkins, R., Weiss D., Dubbin W., Peel K., Coles B. et Arnold T., 2006. Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (alpha- FeOOH). Journal of Colloid and Interface Science, **303**, 639-646.

Watt W.D., 1983. Chronic inhalation toxicity of antimony trioxide: validation of the threshold limit value. Wayne State University. Detroit, MI, USA.

Wedepohl, H. K., 1995. The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta, **59**, 1217-1232.

Wenger, K., Tandy, S. et Nowack, B., 2005. Effect of chelating agents on trace metal speciation and bioavailability, in Biogeochemistry of Chelating Agents. Eds J.Vanbriesen, B. Nowack, (American Chemical Society), pp: 204-224.

Whiting, S.N., Reeves, R.D. et Richards, D., 2004. *Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. Restoration Ecology*, **12**, 106-116.

Wilson, N.J. et Webster-Brown, J., 2009. The fate of antimony in a major lowland river system, the Waikato River, New Zealand. Applied Geochemistry, **24**, 2283-2292.

Wilson, N.J., Craw, D. et Hunter, K., 2004. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand. Environmental Pollution, **129**, 257-266.

Wilson, S.C., Leech, C.D., Butler, L., Lisle, L., Ashley, P.M. et Lockwood, P.V., 2013. Effects of nutrient and lime additions in mine site rehabilitation strategies on the accumulation of antimony and arsenic by native Australian plants. Journal of Hazardous Materials, **261**, 801-807.

Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M. et Tighe, M., 2010. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental pollution*, **158**, 5, 1169-1181.

Wysocki, R. Clemens, S. Augustyniak, D. Golik, P. Maciaszczyk, E. Tamas, M.J. et Dziadkowiec, D., 2003. Metalloid tolerance based on phytochelatins is not functionally equivalent to the arsenite transporter Acr3p. *Biochemistry Biophysics and Research Community*, **304**, 293-300.

X

Xi, J., He, M. et Lin, C., 2010. Adsorption of antimony (V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid. *Environmental Earth Sciences*, **60**, 715-722.

Y

Yakhontova, L. K., 1998. Microorganisms in supergenic processes. In A. S. Marfunin (Ed.), *Advanced mineralogy: Mineral matter in space, mantle, ocean floor, biosphere, environmental management and jewelry* Berlin: Springer. Microorganisms in supergenic processes. In A. S. Marfunin (Ed.), pp: 257-261.

Young, S.D., 2013. Chemistry of heavy metals and metalloids in soil. In: Alloway B.J. (Ed.) *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Springer Verlag, New York, pp: 51-95.