

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE

EL-HARRACH - ALGER

المدرسة الوطنية العليا للفلاحة

الحراش-الجزائر

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

en Sciences Agronomiques

Spécialité : Science du sol

THEME

**Dynamique et spéciation des éléments traces dans les sols à
sels du milieu aride d'Algérie**

Présentée par : DEGUI Nouara

Devant le jury

Président du jury :	M. KADRI A.	MCA	ENSA
Directeur de thèse :	M. HADJ MILOUD S.	MCA	ENSA
Examineurs :	M. TOUMI M	Professeur	Université d'Alger 1
	M. OULD REBAI A. K.	MCA	Centre universitaire de Tipaza

Le 26/01/2025

Année universitaire : 2024-2025

Résumé

La carence en zinc représente un enjeu majeur pour la production alimentaire et la santé humaine, particulièrement dans les sols des régions arides où prévalent l'aridité et la salinité. L'objectif de cette recherche est de comprendre la spéciation, la disponibilité et la dynamique du zinc dans les sols arides caractérisés par la présence de sels solubles et peu solubles. L'échantillonnage du sol a été effectué dans la région de Biskra, une des régions approvisionnant le marché national en cultures maraîchères, dans différents sites en se focalisant sur la coexistence des sels solubles, du gypse et du calcaire. Au total, 28 échantillons de sol prélevés dans dix profils ont fait l'objet d'une caractérisation du sol et d'une extraction séquentielle de cinq formes de zinc. Les résultats obtenus ont montré la nature alcaline des sols de la zone d'étude avec de fortes teneurs en gypse et en sels solubles, et une texture généralement grossière. Les échantillons de sol étudiés sont pauvres en matière organique et déficients en zinc total et échangeable. L'étude de la spéciation du zinc a révélé la prédominance de la forme résiduelle avec un ordre de distribution $Zn-R > Zn-O > Zn-MO > Zn-E > Zn-CO_3$. L'analyse non paramétrique du test de Kruskal-Wallis a révélé des différences significatives des différentes formes de zinc entre les profils étudiés. La spéciation de zinc varie en fonction du type d'accumulation dominant. Quant à l'effet des sels solubles et peu solubles, la CE et le calcaire semblent influencer négativement le zinc échangeable en augmentant sa rétention sur les phases solides du sol, par contre, le gypse favorise la solubilisation du zinc. Une analyse plus poussée révèle que les fortes salinités ($CE > 15$ dS/m) et les fortes teneurs en gypse (> 60 %) ont un impact notable sur la distribution des différentes fractions de zinc. La modélisation en utilisant le logiciel Minteq a montré une prédominance de l'espèce chimique Zn^{2+} suivie des complexes Zn-sulfates et Zn-chlorures. L'analyse statistique a montré que le pH, la CE et l'indice de saturation en gypse représentent les paramètres régissant la spéciation du zinc dans le milieu étudié. En conclusion, cette étude apporte des orientations précieuses pour une meilleure gestion de la déficience en zinc dans les sols à sels des régions arides et mérite d'être approfondie en augmentant le nombre d'échantillons pour mieux comprendre le comportement et la dynamique du zinc dans un milieu similaire.

Mots clés : zinc, sol à sel, zone aride, sels solubles, sels peu solubles, spéciation, accumulation saline.

Abstract

Zinc deficiency represents a significant challenge for food production and human health, particularly in the soils of arid regions where aridity and salinity prevail. The objective of this research is to gain insight into the speciation, availability, and dynamics of zinc in arid soils that are characterized by the presence of soluble and low soluble salts. Soil sampling was conducted in the Biskra region, which is one of the primary suppliers of vegetable crops to the national market. The sampling was conducted at various sites, with a focus on the coexistence of soluble salts, gypsum, and carbonate calcium. A total of 28 soil samples were collected from ten profiles for the purpose of soil characterization and the sequential extraction of five forms of zinc. The results demonstrated that the soils in the study area exhibited alkaline characteristics, with elevated levels of gypsum and soluble salts, and a generally coarse texture. The soil samples under investigation exhibited low organic matter content and deficiencies in total and exchangeable zinc. Zinc speciation revealed that the residual form was the predominant species, with a distribution order of $Zn-R > Zn-O > Zn-MO > Zn-E > Zn-CO_3$. The non-parametric Kruskal-Wallis test revealed significant differences in the various forms of zinc between the studied profiles. The zinc speciation varies depending on the dominant accumulation type. With regard to the influence of soluble and low soluble salts, it appears that EC and carbonate calcium exert a negative effect on exchangeable zinc by increasing its retention on the solid phases of the soil. Conversely, gypsum appears to favour zinc solubilisation. Further analysis indicates that high salinities ($EC > 15$ dS/m) and high gypsum contents ($> 60\%$) exert a pronounced influence on the distribution of the various zinc fractions. The Minteq software was employed for modeling purposes, which indicated a clear predominance of the chemical species Zn^{2+} , followed by Zn-sulfate and Zn-chloride complexes. The results of the statistical analysis indicated that pH, EC, and gypsum saturation index are the parameters that most significantly influence the speciation of zinc in the medium under study. In conclusion, the findings of this study provide valuable guidance for the more effective management of zinc deficiency in salt-rich soils in arid regions. Further investigation is recommended to increase the number of samples and thereby enhance our understanding of the behavior and dynamics of zinc in a similar environment.

Keywords: zinc, salt affected soil, arid zone, soluble salts, low soluble salts, speciation, salt accumulation.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى فهم تكوين ووفرة وديناميكيات الزنك في التربة القاحلة التي تتميز بوجود أملاح قابلة للذوبان وغير قابلة للذوبان. تم أخذ عينات من التربة في منطقة بسكرة، وهي إحدى المناطق التي تزود السوق الوطنية بالمحاصيل البستانية، في مواقع مختلفة مع التركيز على تواجد الأملاح القابلة للذوبان والجبس والحجر الجيري. تم تحليل 28 عينة تربة مأخوذة من عشرة ملفات لخصائص التربة واستخراج تسلسلي لخمسة أشكال من الزنك.

أظهرت النتائج المتحصل عليها الطبيعة القلوية لتربة منطقة الدراسة مع محتوى عالٍ من الجبس والأملاح القابلة للذوبان، وقوام خشن بشكل عام. تعتبر عينات التربة المدروسة فقيرة في المادة العضوية ونقصها في الزنك الكلي والقابل للتبادل. كشفت دراسة توزيع أشكال الزنك عن هيمنة الشكل المتبقي مع ترتيب التوزيع $Zn-R > Zn-O > Zn-MO > Zn-E > Zn-CO_3$.

كشفت اختبار Kruskal-Wallis غير المعلمي عن وجود فروق ذات دلالة إحصائية بين الأشكال المختلفة للزنك بين الملفات المدروسة. يتغير توزيع أشكال الزنك حسب نوع التراكم السائد.

أما بالنسبة لتأثير الأملاح القابلة للذوبان وغير القابلة للذوبان، يبدو أن CE والحجر الجيري يؤثران سلبيًا على الزنك القابل للتبادل من خلال زيادة احتجازه على محتويات التربة الصلبة، بينما يعزز الجبس ذوبان الزنك. تكشف تحليلات أعمق أن الملوحة العالية ($CE > 15 \text{ dS/m}$) ومحتوى الجبس العالي ($< 60\%$) لهما تأثير كبير على توزيع الفصائل المختلفة للزنك.

أظهرت النمذجة باستخدام برنامج Minteq هيمنة الشكل الكيميائي Zn^{2+} متبوعًا بمجمعات كبريتات الزنك وكلوريد الزنك. أظهر التحليل الإحصائي أن الرقم الهيدروجيني و CE ومؤشر التشبع بالجبس هي المعلمات التي تحكم تكوين الزنك في البيئة المدروسة.

في الختام، توفر هذه الدراسة توجيهات قيمة لإدارة نقص الزنك بشكل أفضل في تربة الأملاح في المناطق الجافة وتستحق المزيد من التعمق من خلال زيادة عدد العينات لفهم سلوك وديناميكيات الزنك بشكل أفضل في بيئة مماثلة.

الكلمات المفتاحية: زنك، تربة مالحة، منطقة قاحلة، أملاح قابلة للذوبان، أملاح غير قابلة للذوبان، التشكيل الكيميائي، تراكم ملحي.

Remerciement

À l'issue de ce travail doctoral, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers les personnes qui ont contribué à sa réalisation. Tout d'abord, je voudrais remercier sincèrement M. Djili K., ancien directeur de thèse et professeur à l'ENSA, pour son précieux encadrement, son expertise et son soutien indéfectible. Ses conseils avisés et sa guidance ont été déterminants, de la conception à l'achèvement de cette thèse. Sa contribution inestimable restera gravée dans ma mémoire.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à M. Daoud Y., professeur à l'ENSA, pour sa disponibilité et ses réponses éclairées à toutes mes questions. Même après sa retraite, il a continué à me prodiguer des conseils judicieux, notamment sur la partie relative à Minteq.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, M. Hadj Miloud S., maître de conférences classe A à l'ENSA, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de poursuivre l'encadrement de ce travail de recherche. Ses suggestions pertinentes et ses conseils avisés ont grandement contribué à l'amélioration de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à M. Kadri A., maître de conférences classe A à l'ENSA, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'à M. Toumi M. et M. Ould Rebai pour avoir examiné ce travail et fait partie du jury.

Je suis particulièrement reconnaissante envers M. Belghemmaz S., qui a été présent tout au long de ce parcours, contribuant ainsi à la relecture attentive de cette thèse.

Ma gratitude va également au directeur et à l'ingénieur de laboratoire responsable du spectrophotomètre d'absorption atomique de l'Entreprise Nationale des Produits de l'Électrochimie (ENPEC) de Sétif, pour avoir accepté de réaliser les lectures de zinc dans leur unité.

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement et à la réalisation de cette thèse, en particulier le personnel et les ingénieurs du département de pédologie de l'ENSA.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants de l'ENSA, du département de pédologie et des autres départements, qui ont contribué à ma formation.

Enfin, je ne saurais terminer sans exprimer ma profonde gratitude à mes parents, ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible, leurs encouragements et leur aide précieuse tout au long de ce parcours.

Liste des abréviations

ANAT : Agence Nationale d'Aménagement du Territoire

ASGA : Agence du Service Géologique de l'Algérie

CV : coefficient de variation

DTPA : acide diéthylènetriamine pentaacétique

EDDHA : acide éthylènediamine dihydroxyphenyl acétate

EDTA : acide éthylènediamine tétraacétique

ESP : taux de sodium échangeable

ICP : spectroscopie à Plasma à Couplage Inductif

Is : indice de saturation

ITDAS : Institut Technique de Développement de l'Agronomie Saharienne

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique à Transmission

SAR : taux de l'absorption de sodium

USDA : Département de l'Agriculture des Etats-Unis

WRB : Base de Référence Mondiale pour les ressources en sol

XRF : Fluorescence des rayons X

Liste des figures

Figure 1. Les espèces hydrolysées du Zn dans la solution	23
Figure 2. Carte de localisation et limites administratives de la wilaya de Biskra.....	36
Figure 3. Carte du milieu physique de la wilaya de Biskra	37
Figure 4. Extrait de la carte hydrogéologique de Biskra	38
Figure 5. Carte des réseaux hydrographiques de Biskra	39
Figure 6. Carte des sols de Biskra	40
Figure 7. Localisation des sites d'échantillonnage dans la région de Biskra.....	45
Figure 8. Profils salins des profils de sols étudiés.....	54
Figure 9. Faciès chimique de la solution des sols étudiés	56
Figure 10. Distribution des fractions de Zn dans les sols étudiés.	62
Figure 11. Répartition du Zn-T en fonction du type d'accumulation	67
Figure 12. Répartition du Zn-E en fonction du type d'accumulation	68
Figure 13. Distribution des formes de zinc dans les sols à accumulations salines.....	69
Figure 14. Distribution des formes de zinc dans les sols à accumulations gypseuses	70
Figure 15. Distribution des formes de zinc dans les sols à accumulations éoliennes	71
Figure 16. Régression linéaire des teneurs en Zn-E en fonction de la CE	76
Figure 17. Régression linéaire des teneurs en Zn-T en fonction de la CE	77
Figure 18. Régression linéaire des teneurs en Zn-E en fonction de CaCO_3	80
Figure 19. Régression linéaire des teneurs en Zn-T en fonction de CaCO_3	81
Figure 20. Régression linéaire des teneurs en Zn-E en fonction du gypse.....	82
Figure 21. Régression linéaire des teneurs en Zn-T en fonction du gypse.....	83
Figure 22. Spéciation du zinc dans les sols à sels de Biskra	87
Figure 23. Diagramme de prédominance des espèces de zinc en fonction du pH de la solution des échantillons de sols étudiés	89
Figure 24. Diagramme de prédominance des espèces de zinc en fonction de CE	92
Figure 25. Comportement des espèces de zinc en fonction du pH.....	94

Figure 26. Comportement des espèces de zinc en fonction du CE	95
Figure 27. Distribution des espèces de zinc en fonction de IS gypse.....	96

Liste des tableaux

Tableau 1 : Emplacement des profils étudiés et leurs principales caractéristiques	43
Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols étudiés.....	49
Tableau 3 : Bilan ionique de la solution des sols.....	52
Tableau 4 : Types d'accumulations dominantes et profils de sols correspondants	57
Tableau 5 : Teneurs des différentes formes du zinc dans les échantillons de sols	59
Tableau 6 : Résultats du test de Kruskal-Wallis pour le facteur "profil"	63
Tableau 7 : Résultats du test de Kruskal-Wallis pour le facteur "horizon"	65
Tableau 8 : Coefficient de corrélation entre le pH et les différentes formes de zinc.....	74
Tableau 9 : Comparaison des moyennes (p) des formes de zinc selon les classes de CE	78
Tableau 10 : Comparaison des moyennes (p) des formes de Zn selon les classes de gypse ..	83
Tableau 11 : Equations de régressions multiples.....	84
Tableau 12 : Signification statistique des modèles de régression linéaire entre le pH et les espèces de zinc	89
Tableau 13 : Signification statistique des modèles de régression linéaire entre la CE et les espèces de zinc.....	91
Tableau 14 : Matrice de corrélations entre les espèces de zinc et les paramètres du sol pH, CE, Is gypse.....	97

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les éléments traces métalliques dans le sol

1. Introduction.....	5
2. Définition des métaux lourds, métaux et métalloïdes	5
3. Les éléments traces dans la solution du sol.....	6
3.1 L'adsorption des éléments traces métalliques dans la solution.....	7
3.1.1 Adsorption non spécifique.....	7
3.1.2 Adsorption spécifique.....	8
3.1.3 Adsorption mixte.....	8
3.2 Rétention des éléments traces dans la solution.....	8
3.3 Le coefficient de distribution (Kd)	9
4 Les éléments traces métalliques dans la zone rhizosphérique.....	10
5 Méthodes d'extraction des métaux dans la solution du sol.....	11

Chapitre II : Le zinc dans le sol

1. Propriétés générales du zinc.....	13
2. Les sources de zinc dans le sol.....	13
3. Teneurs en zinc dans le sol.....	14
4. Biodisponibilité de zinc dans les sols.....	15
5. Le zinc dans le profil du sol.....	16
6. L'adsorption du zinc.....	16
7. Complexation du zinc.....	17
8. Solubilité et assimilabilité du zinc.....	17
9. Facteurs influençant la mobilité et la biodisponibilité du zinc dans le sol.....	19
9.1 Le pH.....	19
9.2 Le potentiel redox et l'humidité du sol.....	19

9.3 La matière organique.....	20
9.4 Autres facteurs	21
10. Formes et spéciation chimique du zinc.....	21
11. Le zinc dans la nutrition des plantes.....	24
11.1 Rôle du zinc.....	24
11.2 La carence en zinc.....	24
11.3 La toxicité en zinc.....	25
Chapitre III : Le zinc dans les sols des régions arides	
1. Caractéristiques et typologie des sols des régions arides.....	26
1.1 Les sols salés	28
1.2 Les sols gypseux	29
1.3 Les sols calcaires	30
1.4 Les sols sableux.....	31
2. Le zinc en milieu aride	32
2.1 Déficience dans les sols calcaires	32
2.2 Déficience dans les sols sodiques et salés	32
2.3 Influence du pH	33
2.4 Rôle du carbone organique et des exsudats racinaires	33
2.5 Interaction avec d'autres éléments.....	34
2.6 Utilisation des chélates et formes inorganiques.....	34

PARTIE II : MATERIEL ET METHODES

Chapitre I : Cadre d'étude

1. Présentation de la région d'étude.....	35
1.1 Situation géographique et administrative de la wilaya de Biskra.....	35
1.2 Géologie et géomorphologie.....	36
1.3 Hydrologie.....	38
1.4 Les sols.....	39

1.5 Le climat.....	41
1.6 Agriculture.....	42

Chapitre II : Démarche méthodologique

1. Description du terrain et échantillonnage	43
2. Méthodes d'analyse au laboratoire.....	45
2.1. Analyses de caractérisation du sol.....	45
2.2. Analyses de la spéciation du zinc.....	47
3. Traitement statistique.....	48

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre I : Caractérisation physico-chimique des sols étudiés

1. Caractéristiques physico-chimiques des sols.....	49
2. Caractérisation de la solution du sol.....	52
3. Principaux caractères des types de sols étudiés	56
Conclusion	58

Chapitre II : Spéciation et distribution du zinc dans les sols

1. Formes de zinc dans les sols étudiés.....	59
2. Influence des facteurs pédologiques sur la disponibilité et la spéciation du zinc.....	63
2.1. Influence du facteur profil.....	63
2.2. Influence du facteur horizon.....	65
2.3. Influence du facteur type d'accumulation.....	65
Conclusion	72

Chapitre III : Paramètres régissant la biodisponibilité du zinc

1. Effet des sels solubles et peu solubles	74
1.1 Etude de l'effet de la salinité (CE).....	75
1.1.1 Effet de la CE sur le Zn-E.....	75
1.1.2 Effet de CE sur le Zn-T.....	76

1.1.3 Comparaison des moyennes des formes de zinc selon les classes de CE.....	77
1.2 Effet du calcaire.....	78
1.2.1 Effet du calcaire total sur le Zn-E.....	78
1.2.2 Effet du calcaire total sur le Zn-T.....	80
1.3 Effet du gypse.....	81
1.3.1 Effet du gypse sur le Zn-E.....	81
1.3.2 Effet du gypse sur le Zn-T.....	82
1.3.3 Comparaison des moyennes des formes de zinc selon les classes de gypse..	83
1.4 Effet simultané des sels solubles et peu solubles.....	84
Conclusion	85
Chapitre IV : Modélisation de la spéciation du zinc	
1. Distribution des espèces de zinc en solution.....	87
2. Effet du pH sur la prédominance des espèces de zinc.....	88
3. Effet de CE sur la prédominance des espèces de zinc.....	90
4. Effet du pH sur le comportement des espèces de zinc en solution.....	92
5. Effet de la CE sur le comportement des espèces de zinc en solution.....	94
6. Effet du Is gypse sur le comportement des espèces de zinc en solution	96
Conclusion	98
CONCLUSION GENERALE.....	99
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

Le zinc est considéré comme un des éléments traces les plus demandés par les organismes vivants (humains, végétaux et animaux), en raison de ses fonctions primordiales (Saboore et al., 2021). Sa pénétration dans la chaîne alimentaire s'effectue via les végétaux qui l'assimilent à partir du sol.

Le zinc joue un rôle prédominant dans l'activation des enzymes impliquées notamment dans les processus de photosynthèse, de synthèse protéique et de division cellulaire (Samreen et al., 2017). De même, le zinc contribue à la synthèse de la superoxyde dismutase, une enzyme prépondérante dans le système de défense antioxydante des plantes. Il est indispensable à la biosynthèse de l'auxine et accroît la tolérance des végétaux aux stress abiotiques tels que le stress salin (Xu et al., 2014).

Par ailleurs, la carence en zinc perturbe divers processus métaboliques essentiels des végétaux en induisant une diminution de la teneur en chlorophylle ainsi qu'une réduction de l'activité de certaines enzymes clés telles que l'anhydrase carbonique. Cette déficience engendre un ralentissement de la croissance végétale et une baisse conséquente des rendements des cultures. Également, elle compromet significativement la capacité des plantes à tolérer les stress environnementaux (Xing et al., 2016).

Au niveau du sol, le zinc est présent principalement sous forme de sphalérite (ZnS), smithsonite ($ZnCO_3$), franklinite ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) et hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$), qui constituent les minéraux de zinc les plus répandus à l'échelle mondiale. Sa concentration dans le sol varie considérablement selon son origine géologique, oscillant en moyenne entre 17 et 125 mg/kg dans l'ensemble des contrées (Saboore et al., 2021).

La carence en zinc est généralement constatée dans les sols calcaires, les sols à pH élevé, pauvres en matière organique ainsi que dans les sols présentant des teneurs élevées en éléments nutritifs tels que le phosphore et le calcium. Les facteurs influençant sa biodisponibilité et sa spéciation comprennent le pH du sol, la teneur et la nature des sels solubles, la teneur en matière organique, la texture du sol incluant la nature des minéraux argileux et des oxydes métalliques présents, ainsi que son origine minéralogique (Mohiuddin et al., 2022).

Les sols arides, généralement alcalins, riches en sels solubles et en calcium et pauvres en matière organique (Praveen-Kumar et al., 2009), sont sujets de carence en zinc. Leur faible teneur en argile et en limon limite l'adsorption des nutriments, dont les réserves proviennent principalement de minéraux non altérés du matériau parental. Contrairement aux sols humides,

l'infiltration d'eau y est limitée en profondeur, entraînant l'accumulation de carbonates, de gypse et de sels solubles dans leurs profils (Monger et al., 2005). Ces sols se caractérisent par des horizons diagnostiques tels que saliques, gypsiques, pétrogypsiques, calciques, pétrocalciques et duripan, comprenant l'épipédon ochrique avec quelques occurrences d'épipédons molliques et anthropiques. Ils appartiennent principalement aux ordres des Aridisols et des Entisols selon la classification des sols de l'USDA (Abdelfattah et Shahid, 2007).

La mobilité du zinc dans le sol dépend de sa concentration totale ainsi que de sa spéciation dans l'eau interstitielle du sol (Vijver et al., 2003). Le zinc est disponible pour les plantes principalement sous forme Zn^{2+} ou complexé avec des ligands organiques (Santos, 2005). La carence en zinc est due surtout à une faible solubilité de zinc et/ou à sa forte rétention sur la phase solide du sol. En effet, 30 à 60% du zinc total du sol peut être sous une forme non disponible, étant piégée dans la matière organique et spécifiquement adsorbé à la surface des colloïdes minéraux (Alonso et al., 2006 ; Natasha et al., 2022).

La biodisponibilité et le potentiel de lixiviation du zinc varient en fonction du type de sol. Son comportement chimique et sa répartition entre la phase solide et la solution du sol sont régis par les mécanismes de complexation, de précipitation/dissolution et de sorption/désorption (Lombnaes et al., 2008 ; Gong et al., 2020).

Le changement climatique qui tend vers l'aridification oblige les agriculteurs à chercher des solutions pour s'adapter aux changements de la qualité des sols et de leur fertilité chimique. Par conséquent, la compréhension du comportement du zinc dans les sols arides peut aider à comprendre comment prévenir la carence en zinc chez les plantes.

La région aride de Biskra, située dans le sud-est algérien, a connu un essor remarquable de la production agricole au cours des dernières décennies, tant dans la culture sous serre qui représente près de 60% de la production totale de serres en Algérie, que dans sa production traditionnelle de palmiers dattiers (phoeniculture), occupant environ 42 000 hectares avec 4,5 millions de palmiers (Aidat et al., 2023).

En générant des bénéfices socio-économiques tels que la création d'emplois et l'augmentation des revenus, l'agriculture de Biskra est confrontée au défi de la faible fertilité des sols, typique des régions arides. Les sols de cette région contiennent des niveaux relativement élevés de sels solubles et peu solubles en raison des faibles précipitations, entravant par ailleurs le lessivage de ces sels et dégradant davantage la qualité du sol (Daoud et Halitim, 1994). Relever des défis tels que les contraintes de fertilité des sols, la surutilisation

des pesticides et la surexploitation des eaux souterraines est essentiel pour assurer la durabilité à long terme des activités agricoles.

Bien que la spéciation et la disponibilité du zinc aient fait l'objet de nombreuses recherches dans divers types de sols et sous différents climats, le comportement et la dynamique de cet élément dans les sols caractérisés par une association gypso-calcaire et saline demeurent encore mal connus. Cependant, l'interaction du zinc avec les propriétés intrinsèques de ces sols reste à approfondir.

Dans cette perspective, les extractions séquentielles se révèlent être des méthodes simples et accessibles pour obtenir des informations importantes sur la disponibilité et la mobilité des métaux dans le sol, permettant ainsi de mieux prédire leur comportement édaphique (Fuentes et al., 2004). De plus, le développement d'équations de régression multiple visant à prédire le zinc libre (Zn^{2+}), le zinc dissous ainsi que le partage solide-liquide représente un outil inestimable pour la modélisation du devenir environnemental et l'évaluation des risques de toxicité et de carence. Ces régressions multiples mettent en lumière certains des paramètres pédologiques les plus influents sur la solubilité et la spéciation chimique du zinc dans les sols (Stephan et al., 2008).

Ainsi, cette thèse a pour objectif principal d'étudier la spéciation, la distribution et la dynamique du zinc dans les sols caractérisés par l'association de sels solubles, de calcaire et de gypse. Cette recherche vise également à identifier les paramètres pédologiques influençant la spéciation et le comportement du zinc dans les sols arides à accumulations salines. En outre, elle permettra d'anticiper d'éventuelles carences en zinc au cours des différents stades de développement des cultures. Ce travail contribuera également à prévenir les manques en cet élément dans le sol afin de pouvoir les corriger par une fertilisation adéquatement répartie.

Afin d'atteindre ces objectifs, la présente thèse est articulée en trois parties :

- **La première partie** constitue une revue bibliographique exhaustive, structurée en trois chapitres:
 - Le chapitre I offre une synthèse concernant la définition des éléments traces métalliques, leurs origines, leur comportement en solution, les mécanismes régissant leur dynamique, ainsi que les méthodes de dosage et d'extraction.
 - Le chapitre II est consacré au zinc dans le sol, abordant son rôle essentiel pour le végétal, les risques de carence et de toxicité, tout en mettant en évidence les paramètres pédologiques influençant sa spéciation, sa dynamique et sa distribution.

- Le chapitre III est dédié à la présentation des sols des régions arides, soulevant la problématique de la carence en zinc dans ces milieux et les facteurs pédologiques susceptibles d'influer sur cette carence.
- **La deuxième partie** porte sur la présentation de la région d'étude, détaillant les caractéristiques des sols investigués ainsi que la méthodologie d'échantillonnage employée. Un volet est également consacré à la présentation des méthodes d'analyses analytiques et statistiques mises en œuvre.
- **La troisième partie** est composée de quatre chapitres ; i) un premier chapitre consacré à la présentation des résultats obtenus et les discussions afférentes, portant sur la caractérisation et la typologie des sols étudiés, ii) un second chapitre réservé à l'étude de la spéciation du zinc et sa distribution en fonction du type d'accumulation saline, iii) un troisième chapitre où nous discuterons les paramètres pédologiques qui influencent la spéciation et la distribution de cet élément, iv) enfin le quatrième et dernier chapitre qui sera orienté à la modélisation des espèces du zinc en solution au moyen du logiciel Minteq.

Ce document s'achève par une conclusion générale récapitulant les conclusions de chaque chapitre et envisageant les perspectives futures de cette étude.

PARTIE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les éléments traces métalliques dans le sol

1. Introduction

Dans les roches, les éléments traces métalliques existent sous formes de minéraux de différentes compositions chimiques. Ils sont également inclus dans les oxydes et les sulfides (Bohn et al., 2001).

La contamination du sol se produit lorsque la concentration d'une substance chimique dépasse les niveaux naturels, mais cela ne conduit pas nécessairement à des dommages. En revanche, la pollution des sols se réfère à la présence de produits chimiques ou de substances déplacées et/ou présentes à des concentrations supérieures à la normale, ce qui a des effets néfastes sur les organismes vivants (FAO, 2018).

Selon Ross (1994), les sources anthropiques de la contamination des sols par les métaux lourds se divisent en cinq groupes, les mines métallifères et de fusion (As, Cd, Pb, Hg), les industries (As, Cd, Cr, Co, Cu, Zn, Ni...), les dépôts atmosphériques (As, Cd, Cu, Pb...), l'agriculture (Zn, Cu, Cd, As...) et les déchets ménagers (Zn, Cu, As, Cd, Cr...) (Zmirou et al., 2003).

Moral et al. (2005) considèrent que le niveau de pollution des sols par les métaux lourds dépend de leur capacité de rétention, due spécialement à leurs propriétés physico-chimiques (minéralogie, taille des particules, matière organique ...). Les métaux lourds peuvent être retenus par les compartiments du sol dans les horizons de subsurface ou peuvent être précipités ou co-précipités comme sulfides, carbonates, oxydes et/ou hydroxydes avec le fer, le manganèse et le calcium.

2. Définition des métaux lourds, métaux et métalloïdes

L'appellation "métaux lourds" est un terme couramment utilisé pour désigner les éléments qui ont démontré leur toxicité pour l'homme. Cependant, ce terme ne repose ni sur une base scientifique précise ni sur une application juridique spécifique (Magali, 2007). Certains métaux lourds, tels que le cuivre, le zinc et le manganèse, sont en réalité des oligo-éléments bénéfiques à faible dose, mais peuvent devenir toxiques à des concentrations élevées. Ces métaux lourds, ainsi que d'autres métaux et métalloïdes, sont des éléments chimiques classés dans le tableau périodique (Bargali, 1998).

Les métaux se caractérisent par leur réseau métallique solide et possèdent des propriétés physiques communes, telles qu'une bonne conductivité électrique et thermique, une haute

densité, ainsi que la malléabilité et la ductilité (Bargali, 1998). Les métalloïdes, quant à eux, ont un caractère métallique partiel et peuvent exister sous forme métallique ou non métallique.

3. Les éléments traces dans la solution du sol

Les formes chimiques des éléments dans les solutions du sol diffèrent entre les formes ioniques hydratées et les formes complexées avec des ligands organiques ou inorganiques (Nolan et al., 2003).

La forme ionique se divise en trois groupes d'ions qui peuvent être distingués selon le potentiel ionique Z/r (Z représente la charge ionique et r le rayon ionique) comme le montre le diagramme de Goldschmidt (1954) :

- Groupe des cations solubles ($Z/r \leq 3$) : Il s'agit des gros ions faiblement chargés. Leur potentiel ionique et leur densité de charge sont faibles et ils restent dispersés jusqu'à des pH élevés.
- Groupe des hydroxydes insolubles ($3 < Z/r < 10$) : Il est composé de cations moyennement chargés qui s'associent facilement aux anions OH^- et qui peuvent former des complexes mono ou polynucléaires. Le cas échéant, ils précipitent sous forme d'hydroxydes insolubles.
- Groupe des oxyanions solubles ($Z/r \geq 10$) : Il regroupe des anions complexes formés avec l'oxygène, leur potentiel ionique et leur charge sont élevés.

La solution du sol renferme beaucoup d'anions dissous dont les principaux sont les carbonates (CO_3^{2-}), bicarbonates (HCO_3^-), sulfites (SO_3^{2-}), sulfates (SO_4^{2-}), chlorures (Cl^-), nitrites (NO_2^-), nitrates (NO_3^-) et les phosphates (PO_4^{3-}). La tendance des éléments cationiques à former des complexes avec les ligands inorganiques est principalement déterminée par l'activité de l'élément en solution. Celle-ci dépend elle-même de nombreux paramètres de la solution tels que la concentration, l'acidité (pH), le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et la présence de ligands (Sposito, 1989 ; Calvet, 2013). Parmi les nombreux groupements fonctionnels portés par les composés organiques du sol, plusieurs possèdent des atomes donneurs de paires d'électrons, principalement les atomes d'oxygène et d'azote, bien que le soufre et le phosphore puissent également établir ce genre de liaison et jouer ainsi le rôle de ligands. Les principaux groupes de liaison sont les carboxyles ($-\text{COOH}$), alcooliques et/ou phénoliques ($-\text{OH}$), thiol ($-\text{SH}$), amino ($-\text{NH}_2$), carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) et les thioéthers ($-\text{S}$). La présence de deux donneurs dans une géométrie favorable peut conduire à la formation de structure de chélates multi dentés possédant des liaisons très fortes (Calvet, 2013).

3.1. L'adsorption des éléments traces métalliques dans la solution

L'adsorption dépend principalement du nombre de charges ou de sites d'adsorption présents à la surface des particules de sol et de leur réactivité. Ces deux grandeurs sont dépendantes des propriétés intrinsèques du constituant qui sert de support, de son origine et de sa surface spécifique ou sa capacité d'échange. Elle varie aussi selon les conditions physico-chimiques du milieu (pH, force ionique... etc) (Calvet, 2013).

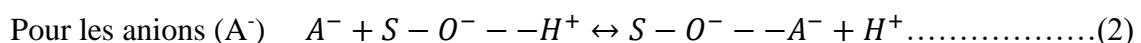
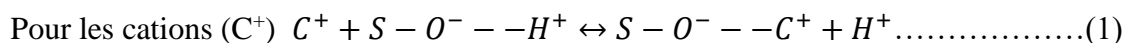
L'adsorption est définie comme l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre deux phases (Sposito et Page, 1984). Elle dépend des propriétés physiques (porosité, surface spécifique) et de la réactivité des sites présents à la surface de l'adsorbant. Deux types de sites peuvent être distingués :

- Les sites de charges permanentes : Ces charges sont négatives, et elles sont localisées à la surface des minéraux (argiles, oxydes de manganèse...etc) ; ce sont des charges d'origine structurale (substitution des cations non compensée par la structure cristalline) et ne dépendent pas des caractéristiques de la solution.
- Les sites de charges variables : Ils présentent des propriétés de surface d'acides faibles, comme les groupements fonctionnels amphotères (FeOH, AlOH, SiOH, ...), les oxyhydroxyles métalliques (Fe, Al, Mn, Si) et les groupements fonctionnels acides (COOH, phosphates ϕ -OH) de la matière organique, ce sont des sites très sensibles aux variations de pH et de la force ionique.

En fonction de la réactivité des sites d'adsorption et des processus physico-chimiques, il est possible de distinguer thermodynamiquement trois types d'adsorption (Sparks, 1995 ; Sposito et Page, 1984 ; Sylvie et al., 2003).

3.1.1. Adsorption non spécifique

Elle fait intervenir des interactions faibles électrostatiques entre les cations et les anions organiques ou minéraux de la solution d'un groupe de surface. Lorsqu'elle implique des sites à charges permanentes, elle correspond à une compensation de charge par les cations où un remplacement par échanges d'ions de cations structuraux échangeables. Elle est fortement dépendante de la force ionique et peut aboutir à la formation de liaison ionique réversible. La forme générale des réactions impliquées est représentée par les réactions 1 et 2.



Les principaux cations concernés sont les alcalins et les alcalino-terreux (K, Cs...). Les principaux anions concernés sont les sulfates, les nitrates et les sélénates.

3.1.2. Adsorption spécifique

Elle correspond au remplacement d'un groupe de surface par l'adsorption d'un ligand. Il s'établit alors une liaison covalente forte ligand-surface, peu mobilisable et dépendant peu de la force ionique, comme le cas de borates.

L'adsorption spécifique correspond à la déprotonation d'un groupe de surface. Cette adsorption forte est donc accompagnée d'une libération de protons (acidification) ou de cations dans la solution qui peut accroître la solubilité des espèces en solution et la compétition entre cations. Cette réaction dont la sélectivité croît avec la charge et la masse du cation concerne surtout les cations divalents ou trivalents. Elle peut être schématisée par la réaction suivante : $C^+ + S - O - X \leftrightarrow S - O - C + X^+$ où $S - O$ présente un site d'adsorption (ex : X^+ un cation tel que H^+ , Na^+ ...).

3.1.3. Adsorption mixte

Il s'agit d'un processus intermédiaire qui fait intervenir simultanément un ligand anionique et un cation où le proton sous forme $A^+ + S - X + H^+ \leftrightarrow S - H - A^+ + X^+$ où S- représente un site d'adsorption et X un anion majeur compétiteur.

La diminution de l'acidité favorise la dissociation des groupements de surface des composés organiques et minéraux présents dans les sols, et par conséquent, accroît la rétention des éléments cationiques et la mobilité des éléments anioniques.

3.2. Rétention des éléments traces dans la solution

Les éléments minéraux sont retenus dans les solutions aqueuses précipités sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes insolubles. La rétention des ions qui sont généralement fortement adsorbés par le sol augmente avec le pH. Au-dessus de pH 7, l'effet de pH sur le mouvement d'ions, la disponibilité des ions aux plantes et l'extraction chimique des éléments diminue (Bohn et al., 2001).

Le mode prédominant de rétention des métaux dans le sol peut être significativement influencé par le niveau de contamination du sol par le métal, en ajoutant les facteurs géochimiques et les comportements du métal lui-même (Lim et al., 2001).

Les ligands O^{2-} sont prévalents dans les sols. Ils peuvent retenir, adsorber et/ou précipiter un taux élevé d'ions à un pH acide (inférieur à 6). La rétention de ce groupe augmente, tandis

que sa mobilité et sa disponibilité pour la plante diminuent rapidement. Le taux de diminution ralentit avec le temps (Clemens, 2019). Ce comportement est similaire à celui de la diffusion et suggère que le mécanisme impliqué est le transfert lent des ions de surface à travers la couche altérée des particules du sol. Lors du premier contact, le taux de diffusion des cations est élevé en raison de la concentration relativement élevée en surface et de la courte distance à parcourir. Lorsque la diffusion interne se produit, la concentration en surface diminue et la distance de diffusion augmente, ce qui ralentit le taux de diffusion des cations en raison du gradient de concentration plus profond. Ainsi, les cations sont initialement retenus par les aluminosilicates et les oxy-hydroxydes présents dans le sol, et leur interaction avec les ligands O^{2-} et OH^- sur les surfaces des particules joue un rôle crucial dans cette rétention. La solubilité aqueuse de ces cations est généralement beaucoup plus élevée que celle prédite par les produits de solubilité de leurs oxy-hydroxydes purs. La grande différence entre les produits de solubilité et l'activité des ions produits indique que les sols retiennent les cations très fortement que leurs propres oxy-hydroxydes. Les méthodes qui prédisent la concentration des éléments dans la solution par leurs oxydes et hydroxydes ou par les produits de solubilité (K_{ps}) sont réussies qualitativement (Bohn et al., 2001). La théorie de Gouy-Chapman (1913) suppose que :

- Les cations échangeables existent comme des charges ponctuelles
- La surface des colloïdes est plane et avec des extensions infinies
- La charge de surface est distribuée d'une façon uniforme sur toute la surface du colloïde.

Dans les zones arides, les carbonates immobilisent effectivement les métaux par la fourniture d'une surface de nucléation ou d'absorption en tamponnant le pH à des valeurs où les métaux s'hydrolysent et précipitent (Dubé, 1997).

3.3. Le coefficient de distribution (K_d)

Le coefficient de distribution (K_d) est défini comme le rapport, à l'équilibre, entre la concentration de l'élément dans la phase solide et sa concentration dans la phase liquide de la solution du système sol/solution. Il s'exprime en $L.Kg^{-1}$, $K_d = C_s/C_1$ où C_s est l'activité ou la concentration massique du sol sec exprimée en $Bq.Kg^{-1}$, ou en $mol.Kg^{-1}$. C_1 est l'activité ou la concentration volumique de la solution en $mol.l^{-1}$. Le K_d est utilisé pour caractériser le résultat des mécanismes de rétention d'un élément dans le sol, il est fortement influencé par le pH. En effet, le K_d des cations augmente avec le pH du sol et diminue à mesure que le pH diminue. D'autres paramètres qui affectent le K_d incluent les propriétés physico-chimiques intrinsèques de l'élément (l'adsorbat) ainsi que les propriétés des sites d'adsorption spécifiques présents dans

le sol. Ces facteurs déterminent la force des liaisons chimiques formées entre l'élément adsorbé et les sites d'adsorption. Le nombre total de sites d'adsorption et leur répartition contribuent à l'hétérogénéité chimique des surfaces solides dans le sol. Ces paramètres dépendent de la composition chimique du sol, de l'affinité des sites pour un élément donné et de la qualité des éléments présents dans le système. En conséquence, les éléments en solution peuvent se présenter sous forme de cations, d'hydroxydes et d'oxyanions, en fonction de leur degré d'oxydation, de leur charge ionique et de leur électronégativité (Sauvé et al., 2003)

Les faibles valeurs du coefficient de distribution indiquent que le métal reste en solution et qu'il est disponible pour les réactions géochimiques et biologiques.

Le coefficient d'hystérésis représente un paramètre important pour étudier la mobilité et la disponibilité des métaux dans le sol. L'hystérésis sorption-désorption peut être à l'origine de la déficience en zinc dans les sols calcaires, mais cette hystérésis ne peut être attribuée qu'uniquement aux carbonates de calcium (Reyhanitabar et al., 2010).

4. Les éléments traces métalliques dans la zone rhizosphérique

L'absorption des oligo-éléments par les plantes se fait par des mécanismes actifs (métaboliques) et passifs (non métabolique) à l'interface sol-racine. Ces processus dépendent des réactions d'échange d'ions entre la matrice du sol, la solution du sol, et les racines des plantes (Dufey et al., 1999).

Les plantes peuvent contribuer au lessivage des éléments traces par les macropores qu'elles peuvent créer par leurs profondes racines ce qui facilite le transport préférentiel des contaminants (Roulier et al., 2008).

Le potentiel redox est plus négatif dans la rhizosphère, à cause de la consommation élevée d'oxygène pour la respiration des racines et des microbes (Badalucco et Kuilman, 2001). Le régime de potentiel de l'eau dans la rhizosphère est généralement plus faible.

Le taux d'altération des minéraux est généralement élevé dans la rhizosphère. Fenn et Assadian. (1999) ont rapporté que le contenu en CaCO_3 est faible dans la rhizosphère ce qui provoque une diminution de pH dans cette zone.

Les racines des plantes induisent des modifications chimiques dans la rhizosphère ce qui affecte fortement la biodisponibilité des éléments traces (Hinsinger, 1999) :

- Les racines induisent des changements dans l'équilibre ionique: le taux différentiel d'absorption de l'eau et des ions par les plantes est le résultat de l'épuisement ou l'accumulation des ions dans la rhizosphère.
- Les racines induisent des changements dans le pH et le potentiel redox ce qui affecte la dynamique des éléments traces, soit par changement de spéciation ou par dissolution.

5. Méthodes d'extraction des métaux dans la solution du sol

La distribution des métaux sous différentes formes dans les divers compartiments du sol est évaluée par le biais de l'extraction séquentielle.

Le réactif prédominant pour extraire la forme biodisponible des éléments traces dans les sols des régions arides et semi-arides est le DTPA-TEA (triéthanolamine) (Lindsay, 1979 ; Lindsay et Norwell, 1978), particulièrement adapté aux sols neutres et calcaires.

Le chélate Fe-EDDHA est reconnu comme la source en fer la plus efficace pour corriger la carence en fer dans les sols calcaires (Mortvedt, 1991).

Ciesielski et al. (2007) ont observé une augmentation de l'extraction des oligo-éléments par l'EDTA en parallèle avec l'augmentation de la teneur en carbonates.

La spéciation chimique, selon la définition de Florence (1986), implique la détermination des concentrations des différentes formes physico-chimiques d'un élément, dont la somme constitue sa concentration totale. Deux approches sont utilisées pour caractériser ces formes dans les sols : l'une implique des extractions au moyen de réactifs chimiques, présentant divers degrés de sélectivité envers les phases porteuses, représentant ainsi une méthode indirecte de spéciation. L'autre méthode repose sur l'utilisation de techniques physiques telles que la spectroscopie et la microscopie électronique, offrant une analyse directe de la liaison entre le métal et la phase porteuse, fournissant des informations précises sur la spéciation du métal.

Les méthodes chimiques, comme indiqué par Otabor (2019), comprennent divers schémas d'extraction chimique de spéciation. L'application de ces schémas à des composants solides ou particuliers permet d'obtenir la répartition des métaux dans différentes fractions du sol grâce à des extractions chimiques sélectives. Ces schémas se distinguent par le nombre de fractions qu'ils proposent, les réactifs utilisés, et la méthode d'extraction (parallèle ou séquentielle). Généralement, ces schémas comportent de 3 à 7 fractions, chacune associée à un ou plusieurs composés mis en solution. Les cinq fractions les plus couramment retrouvées sont la fraction échangeable, la fraction acido-soluble, la fraction réductible, la fraction oxydable, et la fraction résiduelle. Toutefois, la validité de cette méthode de spéciation indirecte est

contestée, présentant plusieurs inconvénients majeurs (Nirel et Morel, 1990 ; Wallmann et al., 1992 in Baeyens et al., 2003).

Les méthodes physiques, comme décrites par Sobanska (1999), se répartissent en deux groupes principaux : les techniques d'analyses globales et les techniques de microanalyses. Les techniques d'analyses globales, telles que l'ICP et la XRF, sont principalement utilisées pour identifier et/ou quantifier les éléments dans un échantillon dans son ensemble, fournissant également des informations sur les phases présentes. Les techniques de microanalyses, telles que la MEB et la MET, servent de sondes pour analyser un volume de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$, fournissant des informations locales sur la morphologie des particules, la composition chimique du volume analysé, ou les phases présentes.

Tabatabai et al. (2005) ont également résumé les méthodes d'analyse de la spéciation des éléments traces dans les solutions de sol, dont la séparation par taille, les électrodes ion-sélectives, la voltamétrie, les résines échangeuses d'ions, la dialyse de Donnan, la chromatographie liquide, l'électrophorèse capillaire, et les méthodes informatiques. Le choix de la technique dépend de plusieurs facteurs tels que les éléments d'intérêt, les limites de détection, les possibilités de validation, l'expertise et les ressources disponibles, et les méthodes hybrides sont également courantes.

Chapitre II : Le zinc dans le sol

1. Propriétés générales du zinc

Le zinc est un cation bivalent qui réagit avec les composés organiques et inorganiques en formant des combinaisons. C'est un métal de transition qui appartient au groupe 2B. Sa masse moléculaire est de 65.38 g/mol, son point d'ébullition est de 907°C et son numéro atomique est de 30.

Le zinc métallique est insoluble alors que les composés de zinc peuvent être solubles (sulfates et chlorures) ou insolubles (oxydes, carbonates, phosphates et silicates). Il est présent exclusivement sous l'état oxydé dans le milieu naturel (Fernandez-Cornudet, 2006).

Le zinc est indispensable aux êtres vivants. C'est le deuxième métal en abondance chez l'homme après le fer. Sa carence induit un retard de développement et une diminution des réponses immunitaires.

Le zinc se trouve en quantités élevées dans les grains des céréales qui constituent la source majeure pour l'alimentation en cet élément. Il joue un rôle dans le métabolisme cellulaire, intervient au niveau catalytique comme un cofacteur et au niveau structural. A des teneurs élevées, le zinc peut avoir des effets toxiques sur la santé humaine. Il peut donc rentrer en compétition avec d'autres cations métalliques et modifier la conformation spatiale des molécules biologiques (Noulas et al., 2018).

2. Les sources de zinc dans le sol

Selon Gillet (2005) et Baize (1997), les principales sources de zinc dans le sol proviennent à la fois des apports atmosphériques et des apports anthropiques. Les apports atmosphériques peuvent inclure la présence de poussières, de particules fines ou d'aérosols contenant du zinc provenant de diverses sources naturelles ou d'activités industrielles. Les apports anthropiques, quant à eux, résultent des activités humaines telles que l'exploitation minière, l'industrie, les épandages agricoles et autres activités urbaines.

D'après Saur (1990), le zinc dans les sols se présente sous les formes suivantes:

- Sulfure ZnS
- Carbonate ZnCO₃ (smithsonite)
- Silicates divers (Willémité)
- Ion de remplacement dans les mailles cristallines des roches ferromagnésiennes telles que la biotite.

- Adsorbé entre les feuillets des argiles minérales ou en substitution du magnésium.

Le principal minerai d'extraction du zinc est le minerai sulfuré de type blende (sulfure de Zn et sulfure de plomb).

Kabata-Pendias et Pendias (1992) ont démontré que le zinc se trouve surtout à l'état oxydé Zn^{+2} (ZnS). Cependant, plusieurs formes de Zn peuvent se trouver dans le sol : ZnO^{-2} , $ZnCl^+$, $ZnOH^+$, ZnO_2^{-2} , $Zn(OH)^{-3}$, $ZnHCO_3^+$, $[ZnCl_3]^{-2}$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $Zn(OH)_2$, ZnO, $ZnCO_3$, $Zn_3(PO_4)_2$ et $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$.

Le zinc se trouve dans la nature sous forme de sulfures, il existe sous forme d'une espèce divalente (Zn^{2+}) ou complexée avec la matière organique (Zn-chélaté), mais peu d'informations sont disponibles sur la spéciation du zinc dans les solutions salines (Amir et al., 2006).

En raison de ses propriétés amphotères, le zinc forme une série de sels tels que, les chlorates, les chlorures, les sulfates et les nitrates, qui sont solubles dans l'eau. En revanche, les oxydes, les carbonates, les phosphates, les silicates et les sulfures de zinc sont relativement insolubles dans l'eau (Adriano, 2001).

3. Teneurs en zinc dans le sol

La teneur en zinc total dans le sol est généralement faible par rapport aux besoins des plantes, et cette pauvreté peut être d'origine naturelle. Les horizons de surface ont généralement une concentration en zinc plus élevée en raison des restitutions végétales par rapport aux horizons de profondeur (Benabdelhakem, 1978). La teneur en zinc dans les sols dépend de plusieurs facteurs tels que la nature de la roche-mère, la matière organique, la texture et le pH. La gamme couramment citée pour le zinc total dans les sols normaux est de 10 à 300 mg/kg, avec une moyenne de 90 mg/kg, bien que des variations plus larges allant de 1 à 900 mg/kg aient été observées (Adriano, 2001; Malle, 1992 in Noulas et al., 2018).

Selon Loué (1987), les sols développés à partir de roches mères sédimentaires siliceuses sont généralement pauvres en zinc, avec une teneur moyenne de 79 mg/kg (Luc Michelot, 2001). Des études menées en France par Baize (1997) ont montré des variations naturelles de zinc dans les sols, allant de 10 à 100 mg/kg. En Ontario, la teneur en zinc des sols a été liée à la texture, avec des sols sableux présentant des teneurs plus faibles (40 mg/kg) que les sols limoneux (64 mg/kg), argileux (62 mg/kg) et les sols organiques (66 mg/kg) (Adriano, 2001).

La migration du zinc dans le sol peut être favorisée par la formation de complexes organométalliques solubles. Selon Gillet (2005), le zinc dans le sol peut être retenu par la

matière organique sous forme de complexes avec les acides humiques et les acides fulviques, ainsi que par les minéraux argileux, les oxydes de fer et de manganèse. Cette rétention du zinc peut réduire sa mobilité dans le sol. De même, les conditions d'anaérobiose et la présence d'ions sulfure limitent la mobilité du zinc.

Les facteurs qui contrôlent la solubilité du zinc dans le sol sont les argiles, les hydroxydes, le pH et la salinité :

- Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques et de grandes capacités d'échange cationique, ce qui leur permet de retenir le zinc de manière assez forte.
- Les hydroxydes adsorbent le zinc, ce qui retarde sa mobilité dans le sol.
- Le pH joue un rôle important dans la mobilité des métaux. Un pH acide favorise la mise en solution des sels métalliques.
- L'augmentation de la salinité entraîne la désorption du zinc.

Le zinc sous forme soluble (sulfate de zinc) est assez mobile, cependant cette forme est relativement rare dans le sol (Gillet, 2005).

4. Biodisponibilité de zinc dans les sols

La biodisponibilité du zinc dans les sols dépend de sa solubilité dans l'eau. Le zinc soluble dans l'eau est adsorbé sur les sites d'échange des matières colloïdales et est considéré comme phyto-disponible. L'extraction du zinc est réalisée pour (1) déterminer si la teneur en zinc est suffisante, si le sol nécessite ou non une application de zinc, et pour (2) évaluer si le niveau de zinc dépasse la norme et peut entraîner une phytotoxicité.

L'extraction du zinc par la solution DTPA a acquis une plus grande attention comme étant un outil de diagnostic dans la nutrition des plantes. Les critères de prédiction de la carence en zinc dans les sols canadiens sont basés sur l'extraction DTPA, où une teneur de $0,50 \text{ mg.kg}^{-1}$ est utilisée comme valeur critique pour la carence en zinc. Des valeurs critiques dans les sols établies pour une large gamme de pH (entre 4,5 et 6). Cela souligne l'importance du pH du sol et de la teneur en MO pour la biodisponibilité du zinc pour les cultures (Adriano, 2001).

Dans les sols de Brésil la valeur critique a été fixée à $0,80 \text{ mg.kg}^{-1}$. En Californie, le niveau critique pour Zn-DTPA est également fixé à $0,50 \text{ mg.kg}^{-1}$. Lindsay et Norvell (1978) ont constaté que la teneur critique de Zn-DTPA pour le maïs dans les sols du Colorado est de $0,80 \text{ mg.kg}^{-1}$, tandis que, pour le riz, le niveau critique est de $1,65 \text{ mg.kg}^{-1}$.

5. Le zinc dans le profil du sol

Les principaux facteurs influençant le transport et la redistribution des métaux dans les sols sont l'absorption par les plantes et l'exportation par les cultures, l'érosion, le lessivage et les pratiques de travail du sol.

Les teneurs en zinc total et en zinc biodisponible diminuent avec la profondeur du sol. Généralement, le zinc biodisponible diminue avec la profondeur tandis que le zinc total est réparti plus uniformément dans l'ensemble du profil. Une tendance à la baisse du zinc biodisponible dans le profil du sol a des implications importantes relatives à la nutrition des plantes. Lorsque l'horizon de surface est enlevé, comme dans le cas de nivellement du terrain à des fins d'irrigation, les sous-sols exposés sont souvent déficients en zinc et des engrais zinciques supplémentaires seront nécessaires. La distribution du zinc dans le profil est liée à divers processus et facteurs tels que la nature du sol, la matière organique, la teneur en argile, et le pH. Bien que certains sols puissent avoir des propriétés similaires, ils peuvent être très différents en ce qui concerne les teneurs en zinc total et assimilable en raison de variations dans les facteurs pédologiques locaux et les facteurs biologiques de formation des sols. D'une façon générale, l'accumulation de zinc en surface est le résultat de son acquisition par les racines des plantes dans les horizons les plus profonds, de la décomposition de la matière sèche et de son immobilisation subséquente en surface (Adriano, 2001).

6. L'adsorption du zinc

La sorption de zinc dans les sols est un facteur crucial qui régit la concentration de zinc dans la solution du sol ainsi que sa biodisponibilité pour les plantes. Ce processus d'adsorption du zinc se produit principalement sur les sites d'échange des minéraux argileux, de la matière organique et des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, avec une influence significative du pH sur son intensité et sa mobilité dans le sol (Kouassi et al., 2006).

Plusieurs facteurs influencent la sorption de zinc dans les sols, notamment le pH, la présence d'argile, la capacité d'échange cationique, la matière organique et le type de sol. Les minéraux argileux, les oxydes hydratés, les carbonates et la matière organique jouent un rôle important dans ce processus (Adriano, 1986). L'adsorption du zinc peut se produire selon deux mécanismes : par échange des cations en milieu acide et par chimisorption en milieu alcalin (Gillet, 2005).

La solubilisation de la matière organique peut réduire l'adsorption du zinc en favorisant la formation de complexes organo-métalliques (Hodgson, 1963). De même, la présence

d'EDTA en suspension dans le sol peut réduire la sorption du zinc en raison de la forte complexation du zinc avec l'EDTA, diminuant ainsi son affinité pour les sites de sorption.

En ce qui concerne les oxydes de fer, leur adsorption du zinc est dépendante du pH et de leur cristallisation. Les oxydes de fer amorphes présentent une surface cristalline dix fois plus élevée que celle des oxydes de fer cristallisés (Zhang et al., 2016).

La présence de surfaces d'oxyde, notamment les oxydes de fer et d'aluminium, associées à la fraction d'argile dominée par des silicates lamellaires, explique en partie la rétention de zinc sous une forme non échangeable dans les sols (Adriano, 2001).

Les réactions d'adsorption spécifique, les sites d'adsorption dépendant du pH et les liaisons rompues peuvent jouer un rôle clé dans la sélection préférentielle d'adsorption du zinc (Van Der Weijden, 1975; Kiekens, 1980). Par ailleurs, le rapport d'échange Zn^{2+}/Ca^{2+} peut également influencer l'adsorption sélective du zinc dans les sols (Kiekens, 1980).

7. Complexation du zinc

La formation de complexes d'acides humiques et fulviques avec les métaux influe sur leur mobilité et leur biodisponibilité. Trois types de sites de rétention du zinc par les acides humiques ont été identifiés : le complexe le moins stable est associé à des groupes hydroxyles phénoliques et carboxyliques faiblement acides, tandis que le complexe le plus stable est associé aux carbonyles fortement acides (Randhawa et Broadbent, 1965).

Tan et al. (1971) ont démontré que les complexes de zinc avec l'acide fulvique impliquent la formation de liaisons covalentes coordinantes entre les groupes OH et le zinc, ainsi que des liaisons entre les groupes COO et le zinc. Ces complexes peuvent limiter l'adsorption du zinc sur les surfaces spécifiques des minéraux argileux. En effet, l'affinité du complexe d'acide fulvique-Zn de la montmorillonite est sensiblement inférieure à celle de $ZnOH^-$ (Bar-Tal et al., 1988), ce qui indique l'effet réducteur de l'acide fulvique sur la sorption du zinc.

La complexation du zinc augmente avec l'humification de la matière organique. L'ajout d'amendements sous forme de matière organique solide aura tendance à complexer le zinc sous des formes non biodisponibles (Shuman, 1999).

8. Solubilité et assimilabilité du Zn

La solubilité du zinc dans le sol peut être représentée par la réaction $Zn^{2+} + sol = Zn_{sol} + 2 H^+$. Cette relation peut être exprimé sous la forme $(Zn^{2+}) = 10^6 (H^+)^2$ (Loué, 1987).

Le ZnCO_3 et le Zn(OH)_2 , constituant des engrais zinciques efficaces, présentent une solubilité cinq fois plus élevée que le complexe Zn-sol. La solubilité du Zn^{+2} est fortement dépendante du pH, avec une division par 100 pour une élévation d'une unité de pH. Cette solubilité peut également être influencée par les minéraux argileux et les hydroxydes présents dans le sol (Kabata-Pendias et Pendias, 1984), et elle peut être améliorée par l'application d'engrais acidifiants.

La dissolution des oxyhydroxydes de fer et de manganèse libère les éléments minéraux co-précipités, augmentant ainsi leur absorption par les plantes (Sahrawat, 2012). Selon Marcato (2007), la diminution de l'assimilation du zinc peut être due aux difficultés d'exploration du sol par les racines et aux températures basses. Martin et al. (1965) in Loué (1987) ont constaté que les fortes teneurs en phosphore dans le sol induisent la déficience en zinc chez les plants de tomate en basses températures. Cependant, lorsque le sol est pauvre en zinc, les plantes sont également déficientes en zinc, indépendamment de la température. La relation entre la température et la déficience en zinc peut s'expliquer par la libération microbienne du zinc à partir de la matière organique aux basses températures.

Selon Lucas et Knezek (1972) in Loué (1987), la lumière accroît la réponse au zinc, et cette réponse augmente également avec l'intensité lumineuse jusqu'à un certain point.

Les faibles teneurs en matière organique et l'inactivation des micro-organismes réduisent l'assimilabilité du zinc du sol par les plantes (Marcato, 2007). En effet, une relation existe entre les effets de chélation et l'assimilabilité du zinc.

Acosta et al. (2011) ont confirmé que la mobilisation des métaux augmente avec l'augmentation de la teneur en sels tels que NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 et Na_2SO_4 . Cependant, des différences statistiquement significatives ont été observées pour le zinc lors de l'ajout de CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 mais pas NaCl . De même, l'augmentation de la force ionique par l'application de MgCl_2 a entraîné une augmentation de la concentration en zinc dans la solution du sol. Ceci peut s'expliquer par la mobilisation d'une quantité élevée de zinc, soit par chloro-complexation qui peut être atteinte à la plus faible résistance ionique, soit par la concurrence avec les ions Mg.

Dans les sols agricoles, le zinc est lié aux complexes du sol (argile, matière organique, etc.), en fonction des divers facteurs physico-chimiques du sol, principalement le pH et la teneur en matière organique. Ces facteurs déterminent la solubilité du zinc et, par conséquent, sa biodisponibilité pour l'absorption par les plantes (Fageria, 2004).

9. Facteurs influençant la mobilité et la biodisponibilité du zinc dans le sol

La disponibilité des oligo-éléments, dont le zinc, pour les plantes dépend de plusieurs facteurs pédologiques. La forme échangeable liée à la fraction solide du sol, en particulier celle associée à la matière organique, joue un rôle prépondérant dans la disponibilité de ces éléments (Han et Fengxiang, 2007). Plusieurs paramètres influencent la biodisponibilité du zinc dans les sols :

9.1. Le pH

Le pH exerce une influence majeure sur le comportement, et la disponibilité du zinc dans le sol. En effet, à mesure que le pH augmente, les concentrations en oligo-éléments, dont le zinc, diminuent. Dans les sols alcalins, avec un pH autour de 7-8, le zinc tend à former des espèces hydrolysées fortement adsorbées par la matrice du sol (Wahba et al., 2019 ; Bolan et al., 2023).

L'adsorption du zinc augmente de façon significative au-delà d'un pH de 7,5, notamment sur les oxydes de fer amorphes et cristallins. Trierweiler et Lindsay (1969) ont constaté que la disponibilité du zinc diminue avec l'augmentation du pH, pouvant conduire à sa précipitation sous forme $Zn(OH)_2$.

Plusieurs chercheurs ont observé une corrélation inverse entre le pH de la solution du sol et les concentrations totales et assimilables de zinc (Harter, 1983 ; Msaky et Calvet, 1990 ; Pardo et Guadalix, 1996). Cette relation affecte à la fois la phase solide et liquide du zinc. Par ailleurs, Tagirov et al. (2007) ont montré qu'une diminution du pH peut augmenter la solubilité du zinc, tandis qu'une élévation du pH peut entraîner sa précipitation (Tagirov et al., 2007).

La forme la plus biodisponible du zinc dans la solution du sol est Zn^{2+} . À un pH de 6,2, cette forme représente environ 75% du zinc en solution (Pérez-Esteban et al., 2013). Dans les solutions alcalines (pH > 6,5), Dang et al. (1996) ont observé la présence significative de complexes $Zn-HCO_3$.

La teneur en zinc critique a été établie à 0,90 et 1,1 $mg.kg^{-1}$ pour le zinc extractible à pH 6,0 et 6,7, respectivement. Notamment, la valeur critique augmente avec l'augmentation du pH (Adriano, 2001)

9.2. Le potentiel redox et l'humidité du sol

L'humidité du sol joue un rôle important dans la biodisponibilité des oligo-éléments en influençant leur distribution entre les particules de la phase solide. Cet effet dépend des

propriétés du sol et de la nature spécifique des métaux (Han et Fengxiang, 2007). En effet, Wang et Jin (2007) ont constaté une relation entre la carence en zinc, l'humidité du sol et la croissance des plantes.

D'autres études ont montré que la saturation prolongée et l'engorgement du sol peuvent entraîner une diminution du zinc extractible (Haldar et Mandal, 1979 ; Phogat et al., 1994). La présence de carbone organique dissous peut également augmenter la sorption du zinc dans ces conditions (Falatah et Sheta, 1999).

Les variations de la teneur en eau du sol influencent également le potentiel redox et la solubilité des oligo-éléments, y compris le zinc (Kashem et Singh, 2001). En effet, le potentiel d'oxydo-réduction influence la disponibilité des oligo-éléments, notamment via la solubilisation réductrice du fer et du manganèse. En conditions sèches, le fer et le manganèse restent peu disponibles, tandis qu'en milieu humide ou anaérobie, leur réduction et solubilisation augmentent la disponibilité d'autres éléments adsorbés, dont le zinc (Cottes, 2019).

Le potentiel redox affecte la spéciation et la mobilité du zinc par divers mécanismes, comme la formation de sulfure de zinc (ZnS) en conditions fortement réductrices (Bunquin et al., 2017). Dans les sols constamment inondés, le zinc peut devenir moins accessible aux plantes en raison de sa transformation en forme insoluble (Connell et Patrick, 1968). Cependant, l'activité racinaire pourrait jouer un rôle dans l'absorption et la translocation du zinc dans ces conditions (Chino, 1981).

9.3. La matière organique

La matière organique joue un rôle complexe dans la biodisponibilité du zinc, dépendant de sa nature, du pH, du potentiel redox et de la présence d'autres ligands et ions (Adriano, 2001). Une augmentation de la teneur en carbone organique dans le sol tend à diminuer la concentration de Zn^{2+} libre tout en augmentant la quantité de zinc lié à la matière organique.

La matière organique dissoute et colloïdale dans la solution du sol influence la force ionique et l'équilibre des charges, affectant ainsi les concentrations totales en oligo-éléments. Son effet est également lié aux modifications du pH qu'elle peut induire (Han et Fengxiang, 2007).

Les formes chélatées du zinc offrent généralement la plus grande biodisponibilité pour les plantes, suivies par les formes liées aux sels inorganiques et aux déchets organiques. Dans certains types de sols, les plantes peuvent absorber davantage de zinc à partir de sources

organiques que de formes inorganiques, particulièrement à basse température (Han et Fengxiang, 2007).

Le taux de zinc biodisponible est souvent faible dans les sols très organiques, pouvant conduire à des carences en zinc dans les sols tourbeux. Ceci s'explique par la formation de complexes insolubles entre le zinc et la matière organique. L'élimination de la matière organique du sol réduit sa capacité d'adsorption du zinc, soulignant son importance dans la rétention de cet élément (Shuman, 1991).

9.4. Autres facteurs

La dynamique du zinc dans le sol est également influencée par les taux d'argile et la présence d'oxyhydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Les argiles fournissent des surfaces de sorption pour le zinc. Une compétition entre les ions Fe^{2+} , Mn^{2+} et Zn^{2+} pour les sites de sorption de la matière organique peut affecter la biodisponibilité du zinc (Hafeez et al., 2013).

Le zinc est généralement transporté dans les plantes sous forme de Zn^{2+} ou lié à des acides organiques. À pH élevé, il peut aussi être absorbé sous forme de cation monovalent $ZnOH^+$. Les principaux facteurs influençant sa disponibilité pour les plantes sont ceux qui régulent sa concentration dans la solution du sol, notamment la teneur totale en zinc et en argile, le pH, le potentiel redox, le $CaCO_3$ libre, l'activité microbienne, la présence d'autres nutriments et les conditions climatiques (Adriano, 1986 ; Noulas et al., 2018).

10. Formes et spéciation chimique du zinc

Les principaux minéraux de zinc dans l'écorce terrestre comprennent la sphalérite (ZnS) et la smithsonite ($ZnCO_3$). Le zinc lié aux oxydes de fer est connu sous le nom de Franklinite (ZnO, Fe_2O_3), tandis que celui lié aux hydrosilicates est l'hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2.H_2O$). Des techniques telles que la micro-diffraction X-ray et la spectroscopie EXAFS ont démontré la pénétration du zinc dans certains minéraux, tels que les hydroxydes de fer (goethite), les oxydes de manganèse (birnessite et lithiophorite) et les minéraux argileux (Greenwood et Earnshaw, 1997).

Au cours de l'altération des roches, le zinc peut être lessivé et se retrouver sous différentes formes dans le sol. Ces formes incluent les formes liées aux carbonates, silicates et phosphates, qui diffèrent en terme de disponibilité. Le zinc se manifeste sous forme échangeable (rapidement disponibles), spécifiquement adsorbée, liée à la matière organique (potentiellement disponible), et liée aux hydroxydes de fer et de manganèse amorphes et cristallisés

(potentiellement disponible). La forme résiduelle de zinc, présente dans les minéraux primaires, est considérée comme non disponible. Ces différentes formes de zinc dans le sol sont déterminées par leur réactivité et leur liaison avec d'autres composants du sol. Les formes observées en solution, par ordre décroissant d'abondance, sont $Zn^{2+} > Zn-MO > ZnCO_3 > ZnCl > ZnHCO_3 > ZnOH$ (Han et Fengxiang, 2007). L'équilibre entre ces différentes formes est influencé par des facteurs tels que le pH, la concentration de zinc et la présence d'autres métaux, notamment le fer et le manganèse (Ilavarasi et al., 2019).

La concentration totale en zinc dans le sol ne constitue pas un indicateur fiable de la disponibilité du zinc pour les plantes (Kabata Pendias et Pendias, 1992). En effet, seule une petite partie du zinc total est présente dans la solution du sol et peut être absorbée par les cultures.

Le zinc échangeable se lie électrostatiquement en tant que cation aux sites formés sur les colloïdes minéraux et organiques chargés négativement. Le zinc retenu dans le réseau cristallin de l'argile ne devient disponible que par altération.

Dans les sols calcaires alcalins, le zinc tend à s'adsorber sous forme organique. Les sols à texture fine, en particulier ceux riches en argiles, contiennent des quantités élevées de zinc. En revanche, dans les sols à texture grossière, le zinc est souvent lié à la matière organique (Chahal et al., 2005).

La solution du sol dans la rhizosphère tend à être dominée par des formes complexes de zinc à partir d'acides organiques de faible poids moléculaire (Montalvo et al., 2016).

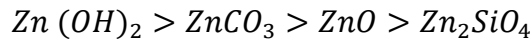
La spéciation du zinc est évaluée grâce à des techniques d'extraction séquentielle, permettant de fractionner le zinc en différentes formes : échangeable, lié aux carbonates, réductible, organique et résiduel. La sorption du zinc sur les argiles est plus importante, mais elle est limitée dans les conditions acides (Lim et al., 2001).

La dynamique du zinc dans le sol dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, les taux d'argile et de matière organique, la présence d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse, ainsi que les oxydes d'aluminium. La matière organique et l'argile sont responsables de la sorption de Zn^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} sur les surfaces et entraînent une compétition pour les sites de sorption de la matière organique (Hafeez et al., 2013).

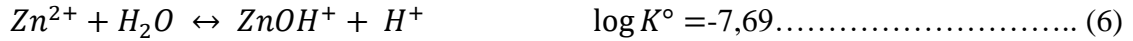
La solubilité du zinc dans le sol est donnée par la réaction (5) :



Les minéraux secondaires du zinc présentent une solubilité qui diminue dans l'ordre suivant :



Un exemple d'espèce hydrolysée du zinc dans la solution est donné par la réaction (6) :



Dans des conditions de réduction élevée : $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$

Le zinc est adsorbé sous forme d'ions divalents (Zn^{2+}) à des $\text{pH} \leq 6$. En revanche, à des pH élevés, ces ions subissent une hydrolyse pour former des ions ZnOH^+ .

Les formes du zinc soluble en équilibre avec le zinc du sol sont principalement (Loué, 1987) :

- La forme Zn^{+2} au-dessous de $\text{pH} 7,7$
- Au-dessus de $\text{pH} 7,7$, la forme neutre $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est dominante

L'espèce de zinc prédominante dans la solution à un pH inférieur à 7.7 est le cation divalent Zn^{2+} . À mesure que le pH augmente et devient supérieur à 7.7, l'espèce prévalente devient le cation hydroxylé ZnOH^+ . Lorsque le pH atteint des valeurs encore plus élevées, supérieures à 9.11, l'espèce neutre $\text{Zn}(\text{OH})_2$ prédomine (Figure 1).

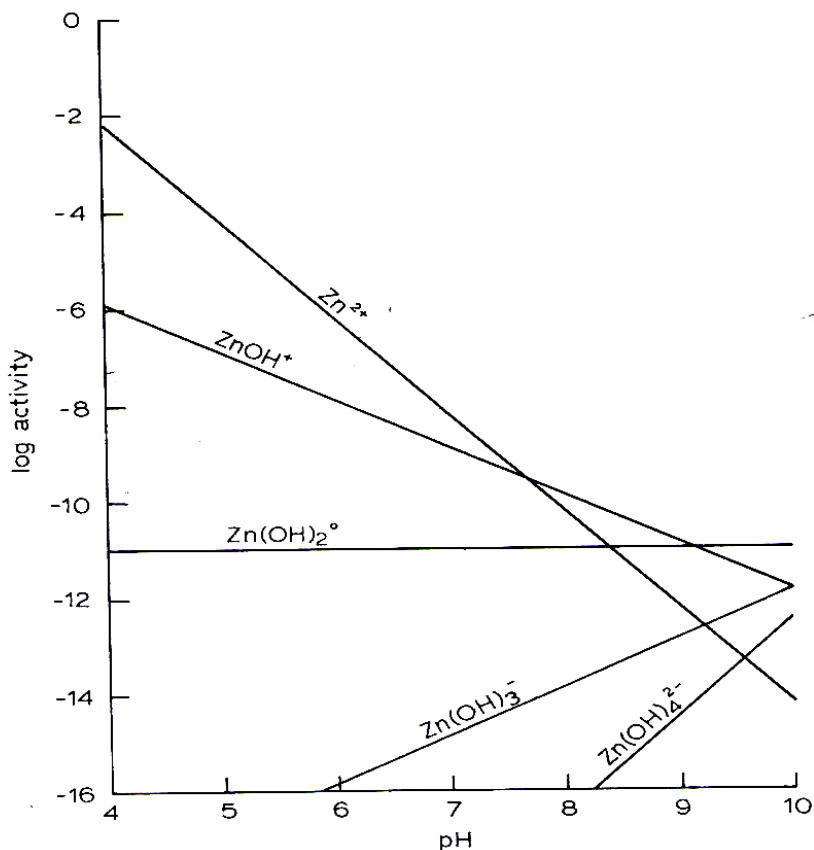


Figure 1. Les espèces hydrolysées du zinc dans la solution (Lindsay, 1979)

11. Le zinc dans la nutrition des plantes

11.1. Rôle du zinc

Le zinc joue un rôle essentiel dans les processus cellulaires des plantes, notamment dans l'oxydation cellulaire et la transformation des hydrates de carbone (Sullivan, 1972). De plus, il est impliqué dans la composition d'un grand nombre d'enzymes et joue un rôle crucial dans la perméabilité des membranes cellulaires, ainsi que dans le métabolisme des sucres, des protéines et des phosphates (Marcato, 2007).

La teneur en zinc dans les plantes se situe généralement entre 30 et 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ MS, mais dans les sols cultivés, elle peut dépasser les 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ MS. Outre son rôle métabolique, le zinc joue également un rôle important dans la formation des auxines, des hormones végétales qui régulent la croissance et le développement des plantes (Van De Mortel et al., 2006).

Le zinc est retenu au sein des cellules végétales par des mécanismes métaboliques complexes (Hardiman et al., 1984a in Han et Fengxiang, 2007). Ces mécanismes permettent aux plantes de réguler soigneusement l'absorption, le transport et l'utilisation du zinc, assurant ainsi un équilibre adéquat de cet élément crucial pour leur croissance et leur développement.

11.2. La carence en zinc

La carence en zinc est un problème bien documenté dans plusieurs cultures, notamment l'ail, l'oignon, la laitue, la pomme de terre et la tomate (Marcato, 2007). Cette carence se manifeste par des symptômes tels que le jaunissement des feuilles immatures, une réduction de la taille foliaire et le flétrissement des tiges. Cependant, les feuilles plus matures révèlent fréquemment un brunissement, une croissance limitée, un enroulement et un flétrissement en réponse à un stress sévère induit par la carence en zinc (Hamzah Saleem et al., 2022)

Les sols calcaires nivelés par des machines pour une application uniforme de l'irrigation sont particulièrement vulnérables à la déficience en zinc. En effet, le nivellement des champs, notamment dans les sols calcaires, peut entraîner la perte de la couche arable et de la matière organique riche en micronutriments, diminuant ainsi la disponibilité en zinc pour les plantes. Outre les sols calcaires, d'autres types de sols sont également susceptibles de présenter des carences en zinc, tels que les sols sableux, salés, humides, compacts et riches en matière organique, avec des niveaux élevés en azote et en phosphore (Alloway, 2008).

Plusieurs facteurs imposés par le sol peuvent être responsables de la déficience en zinc, notamment la pauvreté naturelle du sol en zinc ou la mauvaise assimilabilité du zinc par les plantes (Marcato, 2007).

L'ajout de phosphore peut induire et/ou aggraver la déficience en zinc en formant des complexes P-Zn qui précipitent ou sont adsorbés par les racines. Un excès de phosphore réduit la rétention et la translocation du zinc des racines vers les feuilles, en particulier aux moyennes et faibles teneurs en zinc. Dans le cas du maïs, l'excès de phosphore réduit la translocation du zinc vers les feuilles, mais n'affecte pas sa rétention (Brar et al., 1994).

11.3. La toxicité en zinc

Gillet (2005) a mis en évidence qu'une concentration de zinc aussi faible que 50 mg.kg^{-1} peut provoquer des effets phytotoxiques à pH 6,3 environ.

Les symptômes de toxicité en Zn incluent (Kabata-Pendais et Pendias, 1992):

- Chloroses
- Réduction de la croissance de la plante
- Diminution des niveaux de fer dans les tissus végétaux

Adriano (2001) a démontré que la toxicité du zinc se manifeste par une chlorose en fer pouvant évoluer jusqu'à la nécrose des tissus. Il a également observé que la toxicité en zinc est exacerbée par la pollution au cadmium et par l'acidité du milieu.

Chapitre III : Le zinc dans les sols des régions arides

1. Caractéristiques et typologie des sols des régions arides

Les régions arides englobent une part significative des terres immergées, couvrant plus de 43% de la superficie totale de la planète (FAO, 2021). Ces régions se caractérisent par un environnement exceptionnel marqué par des températures extrêmement élevées pendant les étés, atteignant souvent des valeurs entre 45 et 50°C, tandis que les hivers sont courts et doux (Abdelfatteh et Shahid, 2007).

Selon Verheye (2009), les zones arides se divisent en différentes catégories, notamment les zones hyperarides ($P < 100$ mm), les zones arides ($100 \text{ mm} < P < 200\text{-}250$ mm) et les zones semi-arides ($200\text{-}250 \text{ mm} < P < 500$ mm). Par ailleurs, la Convention des Nations Unies sur la lutte contre la désertification (UNCCD, 2001) a adopté une classification basée sur le rapport précipitation/évapotranspiration potentielle (P/ETP) pour caractériser les zones arides, en établissant que ces régions présentent un rapport P/ETP compris entre 0,05 et 0,65. De plus, Rossi (2020) a démontré qu'une autre mesure de l'aridité, l'indice d'aridité (IA), permet également de caractériser ces zones arides, avec des valeurs d'IA s'étendant de 0,05 à 0,2. Ces définitions révèlent que les régions arides couvrent environ 10,6% de la surface terrestre (Naorem et al., 2023). Parmi elles, l'Afrique détient la plus grande part avec 37% de ces zones arides mondiales, ce qui en fait le continent le plus exposé à la dégradation des terres et à la désertification, étant donné que 66% de son territoire est classé comme désertique ou aride (Mortimore et al., 2022).

Les prévisions basées sur les modèles climatiques indiquent que l'aridité augmentera dans de nombreuses régions terrestres au cours de ce siècle, entraînant ainsi une expansion significative des sols arides à l'échelle mondiale (Naorem et al., 2023).

Le manque d'eau dans les régions arides est dû soit à une faible pluviosité conjuguée à une forte évaporation, limitant ainsi le processus de lessivage et de dissolution dans le sol, soit à la présence de sels qui absorbent et retiennent l'eau, entraînant une augmentation de la pression osmotique dans le sol (Saygin et al., 2023).

La rareté de l'eau qui est conjuguée à une forte concentration en sels entraîne une végétation clairsemée, une réduction de la biodiversité du sol et une sensibilité élevée à l'érosion. Ces facteurs ont un impact significatif sur les réactions chimiques et l'altération du matériau parental. L'aridité peut également limiter la disponibilité des éléments nutritifs

essentiels pour les plantes et la croissance des cultures, mettant ainsi en danger les services écologiques essentiels (Naorem et al., 2023).

Les sols des régions arides présentent des régimes d'humidité spécifiques, à savoir aridique et xérique (Soil Survey Staff, 2022). Du fait des contraintes climatiques, ces sols ont une faible réserve intrinsèque de carbone organique, mais ils contiennent également une concentration élevée de carbone inorganique, principalement sous forme de carbonates qui peut jouer un rôle positif dans l'agrégation du sol par l'interaction des carbonates avec la matière organique (Naorem et al., 2023).

Le développement des sols est influencé par plusieurs facteurs géologiques et climatiques. La présence de formations lithologiques telles que les marnes gypsifères, les schistes et les calcaires favorise la formation de différents types de sols. Parallèlement, l'évaporation a un effet sur la salinité de la surface, avec des minéraux de sel tels que l'halite, l'anhydrite et le gypse prédominants (Abdelfatteh et Shahid, 2007).

Différentes formes de carbonates et de sulfates, ainsi que l'illite, la chlorite, les smectites et la palygorskite constituent les minéraux les plus abondants dans les sols arides (Dixon et Weeds, 1989). La teneur en gypse du sol et le rapport entre les précipitations annuelles moyennes et l'évapotranspiration moyenne annuelle affectent la quantité de palygorskite dans les sols (Khormali et Abtahi, 2003).

L'altération limitée des minéraux, influencée par un régime de précipitations spécifique et des températures élevées, conduit à la formation de sols peu profonds et squelettiques, caractérisés par une faible différenciation du profil. En conséquence, les profils du sol sont de types A-C-R ou A-R, et parfois A-Cca-R. Cette différenciation des horizons n'affecte que les couches superficielles en raison du front d'humectation qui se limite uniquement à la partie supérieure du sol et où dans laquelle la majorité des réactions chimiques et donc l'altération se produisent. Cependant, des variations peuvent être observées d'un endroit à un autre, en raison de l'irrégularité spatiale des précipitations et de la présence d'un écoulement latéral qui concentre l'eau dans les micro-dépressions. Ce phénomène peut expliquer partiellement l'occurrence de profils A-Bt-C avec une illuviation d'argile claire dans certaines localités isolées (Verheye, 2009).

La présence de différentes accumulations salines confère aux sols des particularités spécifiques, résultant de la présence de sels peu solubles tels que le gypse et le calcaire, ainsi

que des sels plus ou moins solubles, notamment des sulfates, des chlorures, des carbonates ou des bicarbonates, ainsi que la présence éventuelle de cations tels que le sodium et le magnésium, qui sont énergiquement fixés sur le complexe d'échange des sols. Les sols salés, les sols gypseux, les sols calcaires et les dépôts éoliens sont fréquents dans les régions arides. Chacun de ces sols possède des caractéristiques spécifiques qui jouent un rôle crucial dans la dynamique écologique et agricole des régions arides.

1.1.Les sols salés

La salinisation des sols dans les régions arides est un phénomène résultant de l'augmentation de la concentration en sels facilement solubles dans l'eau circulant dans le sol. Ces sels comprennent des composés tels que les chlorures, les sulfates, les carbonates, les bicarbonates, les nitrates, le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium qui sont parfois associés à la présence de sels peu solubles tels que le gypse et le calcaire. La salinisation peut résulter de processus naturels (salinisation primaire) ou d'actions humaines (salinisation secondaire) (Nachshon, 2018 ; Stavi et al., 2021).

Plusieurs facteurs influencent la salinisation des sols. Les caractéristiques minéralogiques et chimiques des matériaux d'origine, la topographie, le climat (notamment les climats arides et semi-arides), la composition chimique de l'eau souterraine, le niveau de la mer, les particules de sel transportées par le vent, ainsi que les inondations et les ruissellements à partir de zones affectées par le sel, sont autant de moteurs principaux de la salinisation des sols (Nachshon, 2018 ; Stavi et al., 2021). Par ailleurs, des facteurs d'origine humaine tels que la mauvaise gestion des sols, les changements d'utilisation des terres ou de la couverture végétale, une irrigation inappropriée, l'utilisation d'eau de mauvaise qualité (eau salée ou saumâtre), la déforestation, la perte de végétation à enracinement profond, une fertilisation excessive et l'utilisation d'amendements tels que le fumier, le gypse ou le soufre élémentaire, sont également responsables de la salinisation secondaire des sols (Omuto et al., 2020; FAO, 2022).

Les sols affectés par le sel peuvent être classés en différentes catégories en fonction de critères tels que le pH du sol, la conductivité électrique (CE) et le pourcentage de sodium échangeable (ESP), qui reflètent le degré de saturation du complexe d'échange du sol en sodium, ainsi que le rapport d'adsorption de sodium (SAR), qui renseigne sur les concentrations relatives de sodium, de calcium et de magnésium dans la solution du sol (Weil and Brady, 2017).

Les sols salins, également désignés comme Solonchaks selon la Classification Internationale des Sols de la FAO (IUSS Working Group WRB, 2015), présentent un pH inférieur à 8,5, une CE de la solution extraite d'une pâte de sol saturée en eau supérieure à 4 dS m⁻¹, un SAR inférieur à 13 et/ou un ESP inférieur à 15. Les anions dominants dans ces sols sont le chlorure et le sulfate (Weil et Brady, 2017 ; Omuto et al., 2020).

Quant aux sols sodiques, ils se caractérisent par des teneurs relativement élevées en sodium sur le complexe d'échange, avec des valeurs d'ESP et de SAR supérieures à 15 et 13, respectivement, tandis que la teneur en sels solubles est faible (CE inférieure à 4 dS m⁻¹) et le pH du sol varie de 8,5 à 10,5. Les anions prédominants dans ces sols sont le carbonate et le bicarbonate (Richards, 1954).

Enfin, les sols salino-sodiques présentent des caractéristiques intermédiaires entre les sols salins et sodiques, avec un pH supérieur à 8,5, une proportion élevée de sodium (ESP supérieur à 15 ou SAR supérieur à 13) et une CE supérieure à 4 dS m⁻¹ (Weil and Brady, 2017).

1.2. Les sols gypseux

Les sols gypseux présents dans les régions arides et semi-arides se caractérisent par la présence significative de gypse. Ces sols se forment dans des zones où les précipitations sont insuffisantes pour lessiver le gypse, conduisant à son accumulation. Les sols gypseux partagent des régimes d'humidité aridique ou xérique avec les sols calcaires, mais leur occurrence est moins répandue, car une source de SO₄⁻² (sulfate) n'est pas toujours disponible (Herrero et al., 1992 ; FAO, 1990 ; Taimeh, 1992). Malgré la présence de sels solubles et de carbonates de calcium, l'accumulation de CaSO₄.2H₂O (gypse) dans le sol se produit principalement dans les zones arides et semi-arides avec des précipitations annuelles inférieures à 400 mm (Boyadgiev et Verheye, 1996).

La présence de gypse dans les sols dépend de plusieurs facteurs, notamment la disponibilité d'ions SO₄⁻², la différence entre les précipitations annuelles et l'évaporation, la porosité du sol et le mouvement des eaux souterraines. Les sources courantes de Ca²⁺ et SO₄⁻² sont les dépôts éoliens ou fluviaux, l'altération des minéraux parentaux (sels de sulfate et/ou minéraux sulfureux) ainsi que des sources atmosphériques telles que l'eau de mer, la pollution industrielle et les émissions volcaniques (Taimeh, 1992 ; Buck et Van Hoesen, 2005 ; Buck et al, 2006).

Une fois que les ions nécessaires (Ca^{2+} et SO_4^{2-}) sont présents, divers processus d'eau de surface et d'eau souterraine peuvent entraîner la redistribution des sels accumulés dans le profil du sol. Dans les zones avec des précipitations plus importantes, le gypse tend à se trouver plus profondément dans le sol, tandis qu'une nappe phréatique peu profonde peut provoquer une accumulation de gypse à proximité ou à la surface du sol. Dans le cas de l'altération in situ des matériaux parentaux de gypse, la fraction non gypsique, telle que le carbonate de calcium, peut augmenter dans les horizons supérieurs à mesure que les processus de formation du sol dissolvent le gypse. La quantité et l'emplacement du gypse dans un profil de sol dépendent de la source des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} , des précipitations effectives, de la localisation des nappes phréatiques perchées ou de la nappe phréatique régionale, ainsi que de la durée pendant laquelle la pédogenèse se produit (Buck et al., 2006).

Le gypse du sol se présente sous différentes formes sur le terrain, selon le mode de formation (Reda, 1995) : petits et grands cristaux, pseudomycéliums, poudre douce ou taches, taches, ségrégations ou filiformes, et couche de gypse. Une mesure précise du gypse dans le sol est très importante car il affecte de nombreuses propriétés du sol, qui à leur tour influencent la gestion, la classification et l'aptitude des sols.

En tant que minéral à base de calcium, le gypse inhibe l'absorption du zinc, du magnésium, du fer, du cuivre et du phosphore par les plantes, entraînant des carences nutritionnelles. La capacité d'échange de cations est réduite, et donc le niveau de fertilité est abaissé. La reprécipitation du gypse peut entraîner des restrictions de racines et d'eau dans le sol et provoquer une salinité accrue au-dessus d'un certain niveau de gypse. La solubilité quelque peu élevée du gypse augmente le potentiel osmotique du matériau. Par conséquent, la disponibilité d'eau pour les plantes peut être réduite. Le gypse a également une influence considérable sur les propriétés du sol (Visconti et al., 2010). Lorsqu'il est le principal composant du sol, il contrôle son comportement. Certains sols gypsifères ont été caractérisés par des limitations d'utilité telles que la formation de dolines (Omran, 2012 ; Reda, 1995).

1.3. Les sols calcaires

Les termes "calcaire", "calcisols" et "calcids" décrivent les sols riches en carbonates de calcium et/ou de magnésium (Wahba et al., 2019). Ces sols se caractérisent par leur forte teneur en carbonate de calcium libre (plus de 15%), avec un contenu en CaCO_3 généralement entre 3% et 25% en poids. Leur pH élevé, entre 7 et 8,5, est attribuable à la présence de carbonates dans le profil de sol comme en témoigne l'effervescence observée au contact d'une solution

d'acide chlorhydrique dilué. Ils sont courants dans les régions arides et semi-arides, où ils sont souvent peu profonds, secs et peu fertiles (Taalab et al., 2019).

La formation des sols calcaires est liée à l'altération de matériaux parentaux riches en carbonates, tels que le calcaire, le basalte et la dolomite, qui se trouvent principalement dans les régions sèches où les précipitations sont insuffisantes pour lessiver les sels solubles. Cela entraîne l'accumulation de sels dans tout le profil du sol. De plus, l'irrigation à long terme avec de l'eau contenant de petites quantités de CaCO_3 dissous peut également conduire à la formation de sols calcaires (FAO, 2022).

Les sols riches en CaCO_3 appartiennent aux groupes 'Calcisols' et aux sous-groupes calciques associés d'autres sols (Bolan et al., 2023). Les sols calcaires sont caractérisés par la présence de carbonate de calcium dans le matériau d'origine et/ou par un horizon calcique. Cet horizon d'accumulation peut se trouver dans l'horizon C ou dans d'autres horizons, et il se présente généralement sous forme de pendeloques sur les galets, de concrétions ou de formes pulvérulentes. Si cet horizon calcique repose sur des matériaux très fortement calcaires, le pourcentage de carbonates ne doit pas diminuer avec la profondeur (Baize et al., 2008).

Environ 30 % de la surface terrestre est couverte par les sols calcaires, et leur teneur en CaCO_3 varie de quelques pour cent à 95 %. Ils sont principalement concentrés dans des régions arides et semi-arides, comme dans la région méditerranéenne. Toutefois, il est difficile d'estimer leur superficie totale car de nombreux calcisols sont associés à des solonchaks (sol salinisé) ou à d'autres sols enrichis en carbonates qui ne sont pas identifiés comme des calcisols (IUSS Working Group WRB, 2015 ; FAO, 2022).

Les carbonates peuvent avoir un effet distinct sur les propriétés physiques et chimiques du sol, telles que les croûtes et la disponibilité des éléments nutritifs pour les plantes, dont la plupart souffrent dans les sols calcaires, y compris le fer (Fe) et le zinc (Omuto et al., 2020).

1.4. Les sols sableux

Les sols sableux, largement répandus à l'échelle mondiale, présentent un développement pédologique restreint dans les environnements arides. Ils résultent de divers processus tels que l'altération des roches riches en quartz, les dépôts de sable dans les déserts et les plages, ainsi que les sables résiduels (Yost et Hartemink, 2019). Les conditions chaudes et sèches prévalant dans ces environnements entraînent une altération chimique plus lente. En conséquence, ces

soils présentent une perméabilité élevée à l'eau, une faible capacité de rétention hydrique, et une faible capacité d'échange et de rétention des nutriments (Van Wambeke, 1991).

Une étude menée par Yosh et Hartemink (2019) a révélé que les sols des zones arides, notamment les aridisols, affichent les niveaux les plus bas en carbone organique, avec une moyenne de 5g/kg. Cette faible teneur en carbone organique s'explique par les conditions environnementales spécifiques de ces régions, caractérisées par des températures élevées et des précipitations limitées, qui entravent la décomposition de la matière organique dans le sol.

2. Le zinc en milieu aride

2.1. Déficience dans les sols calcaires

Selon Loué (1993), la déficience en zinc se trouve principalement dans les sols calcaires des régions arides et semi-arides où les valeurs élevées de pH et de HCO_3^- réduisent les concentrations en zinc assimilable. Cette déficience peut être également due à la faible solubilité des complexes Zn-sol en présence de carbonates (El Fouly et al., 2001). La sorption du zinc par les carbonates ou sa précipitation sur les hydroxydes explique aussi sa déficience (Wenming et al., 2001), aggravée par l'enrobage des agrégats par le calcaire (Peronno, 1999).

Lin et Xue (1987, 1991) trouvent que la contribution du carbonate de calcium sur la sorption du zinc est de 70% lors de l'extraction séquentielle à des pH élevés. Cependant, Sadiq (1991) rapporte que la réaction la plus rapide de sorption du zinc dans les sols calcaires est avec les oxydes de fer. De plus, Buatier et al. (2001) signalent que la principale phase qui retient le zinc est celle des oxy-hydroxydes de fer.

Jalali et al. (2008) montrent que la distribution du zinc dans les sols calcaires est la suivante : fraction résiduelle > fraction liée à la matière organique > fraction liée aux oxydes de manganèse > fraction liée aux carbonates > fraction liée aux oxydes de fer > fraction échangeable. De même, Obrador et al. (2003) ont observé que 92% du zinc dans le sol calcaire est sous forme résiduelle.

2.2. Déficience dans les sols sodiques et salés

Dans les sols sodiques, la déficience en zinc est expliquée par la précipitation sous forme de ZnS (Pannamperum, 1994). De même, le zinc peut être fortement adsorbé sur CaCO_3 ou MgCO_3 et les oxydes de fer et de manganèse (Iu et al., 1981). La formation de ZnFe_2O_4 rend également le zinc non disponible (Sajwan et Lindsay, 1986).

Dans les sols salés, Acosta et al. (2009, 2011) ont montré que l'augmentation de la salinité ne produit pas une augmentation significative du pourcentage de Zn dans la solution du sol en raison de sa complexation dans les carbonates. La formation de complexes carbonates-zinc sur la surface des cristaux calciques ou dolomitiques dans le sol favorise une libération ultérieure de zinc. En effet, une corrélation positive significative élevée a été constaté par les mêmes chercheurs entre le taux de carbonates et le pourcentage de zinc libéré.

Du Laing et al. (2008b) ont signalé que la forte concentration des sulfates dans le sol favorise la précipitation des métaux, réduisant ainsi leur mobilité. L'association du sulfate avec le zinc mobilise davantage ce métal que la complexation par les chlorures.

2.3. Influence du pH

La carence en zinc est souvent associée à un pH alcalin. Friesen et al. (1980) ont constaté une diminution importante de l'activité du zinc dans la solution du sol lorsque le pH dépasse 5,0. En outre, l'absorption de zinc par les plantes est nettement réduite à partir d'un pH de 7,8 (Chang et al., 1982).

Shuman (1975, 1986) met en évidence l'effet du pH, de la force ionique et des anions sur la sorption du zinc dans certains sols dont le pH est égal à 8. Cependant, Sterckeman et al. (2005) ont démontré que, dans les sols basiques, la faible disponibilité du zinc peut être attribuée à une mobilisation accrue influencée par divers facteurs, notamment des processus de désorption et de complexation.

2.4. Rôle du carbone organique et des exsudats racinaires

Scharpenseel et al. (1983) ont enregistré une corrélation hautement significative entre le zinc biodisponible et le carbone organique. En effet, les exsudats de la rhizosphère pourraient augmenter la disponibilité de zinc en raison du pH spécifique à la zone rhizosphérique (Zhao et al., 2001). En outre, Treeby et al. (1989) ont montré que les exsudats de la déficience en fer ont augmenté la mobilisation du Zn dans les sols calcaires. Par ailleurs, Zhang et al. (1989, 1991a, 1991b) ont constaté que la carence en zinc chez le blé et l'orge a déclenché l'exsudation accrue de sidérophores efficaces dans la solubilisation du zinc.

Marschner (1993) a constaté que la mobilisation du zinc non labile est due à une diminution de pH dans la rhizosphère en raison de la libération des protons et d'acides organiques par le biais des microorganismes. Cette acidification peut être plus intense en cas de carence en zinc.

2.5. Interactions avec d'autres éléments

La disponibilité élevée de Ca, Mg, Cu, Fe, Mn et P en submersion prolongée diminue la disponibilité et la rétention du zinc (Tiwari et Pathak, 1982 ; Sajwan et Lindsay, 1986). La déficience en zinc peut également être associée à un taux élevé de bicarbonates lorsque le pH est favorable à des charges élevées de zinc (Lim et al., 2001).

2.6. Utilisation de chélates et formes inorganiques

Boawn et al. (1957) ont rapporté que les plants d'haricots ont pris 3,5 fois plus de Zn-EDTA que de ZnSO_4^{2-} dans un sol alcalin. Cependant, Rehm et al. (1980) ont indiqué qu'il n'y avait aucun avantage des chélates (Zn-EDTA) de zinc par rapport aux formes inorganiques (ZnSO_4 et ZnO) pour le maïs.

Rutkowska et al. (2014) ont constaté que la réaction du sol est le facteur qui influence le plus la concentration de zinc total et de Zn^{2+} libre dans la solution. À un pH décroissant, les ions Zn^{2+} sont déplacés par les ions H^+ et Al^{3+} dans les complexes de sorption, ce qui augmente la solubilité des composés de zinc dans la solution du sol (Cancés et al., 2003 ; Stephan et al., 2008).

PARTIE II

MATERIEL ET METHODES

Chapitre I : Cadre d'étude

Afin d'étudier la spéciation du zinc et de comprendre son comportement dans les sols arides, la région de Biskra a été choisie en raison de sa situation géographique stratégique et de son rôle majeur dans l'approvisionnement du marché national en produits agricoles, notamment en cultures maraîchères et en phoeniciculture. Cependant, en dépit de la diversité des sols dans cette région, la présence d'accumulations salines demeure un aspect fondamental et commun aux milieux pédologiques locaux. Outre cette particularité édaphique, la région d'étude se distingue par la vulnérabilité de ses écosystèmes, résultant du climat aride et de la salinité des eaux d'irrigation, ainsi que du processus de salinisation des sols. Dans ce contexte, une étude portant sur la dynamique du zinc et sa biodisponibilité dans les sols affectés par les sels a été entreprise sur plusieurs sites.

Dans ce travail, nous visons à approfondir les connaissances sur la spéciation du zinc, son statut, ainsi que les paramètres du sol qui régissent sa disponibilité, dans un contexte aride soumis à l'influence saline. Cette étude s'attache à fournir des réponses précises qui pourront être utilisées dans la gestion des sols de ces environnements, visant à prévenir toute carence éventuelle dans les cultures.

1. Présentation de la région d'étude

Les caractéristiques de la région d'étude sont mises en évidence, en mettant l'accent sur sa situation géographique, ainsi que sur les facteurs édaphiques, climatiques, la végétation, et les particularités des ressources en eau.

1.1. Situation géographique et administrative de la wilaya de Biskra

S'étendant sur une superficie d'environ 21509 km², la région de Biskra est située au Nord-Est du Sahara septentrional, entre les latitudes 34° 39' et 35° 24'N et les longitudes 4° 99' et 6° 79'E (A.N.A.T, 2003). Son altitude moyenne est de 124 mètres. Elle se trouve au sud-est d'Alger, adossée au flanc sud des montagnes du massif des Aurès, à l'intersection de l'Atlas saharien et du Sahara, créant ainsi une zone de transition géographique significative (ASGA, 2015). La figure 2 illustre la localisation géographique et les limites administratives de la wilaya de Biskra.

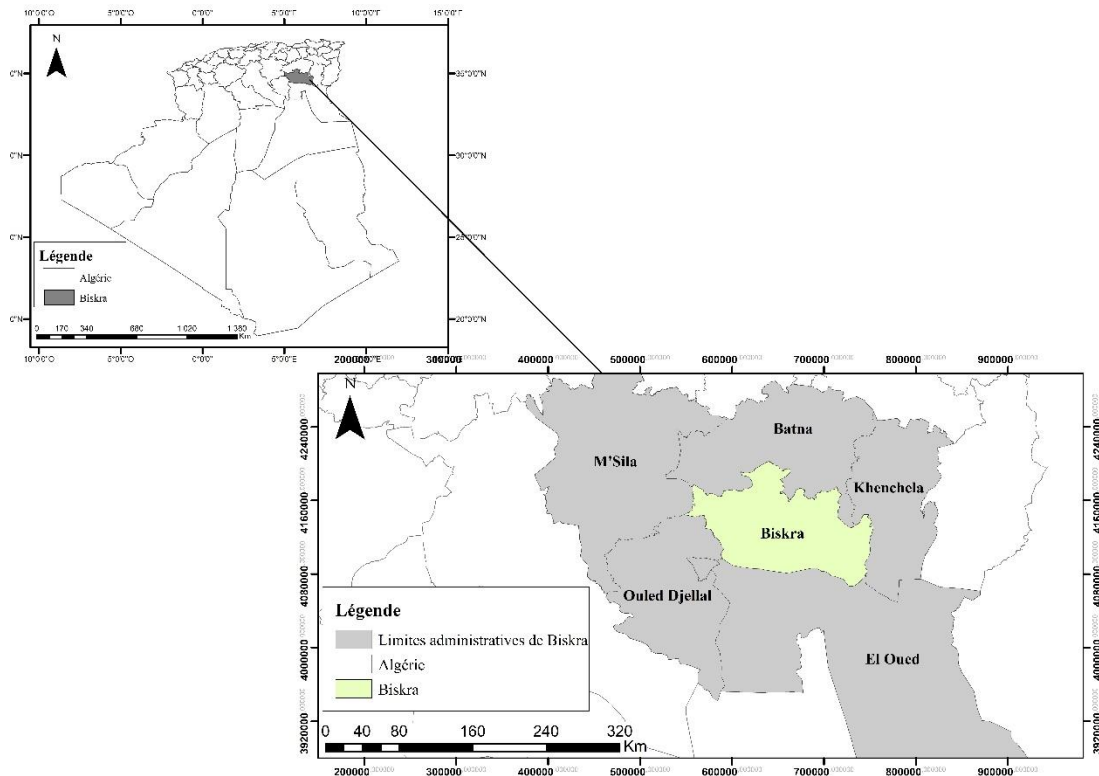


Figure 2. Carte de localisation et limites administratives de la wilaya de Biskra (Degui, 2025)

1.2. Géologie et géomorphologie

Les études sur la topographie de la région de Biskra (Gouskov, 1962 ; ANRH, 2008 ; Haddad, 2011 ; Khechai, 2001) ont mis en évidence une diversité remarquable des caractéristiques géographiques. La région est marquée par une dichotomie nord-sud, avec un versant nord montagneux (13% de la superficie) appartenant aux montagnes des Aurès et un versant sud en affaissement formé de plaines, plateaux et dépressions (Figure 3).

Les plateaux occupent 50% du territoire au sud-ouest, avec une topographie plane à peu accidentée. Les plaines représentent 28% de la superficie, incluant celles de l'Outaya, Sidi Okba et Zeribet el Oued. Environ 9% du territoire sont des dépressions salines comme des sebkhat et chotts.

D'un point de vue géologique, la transition entre le nord montagneux et le sud en affaissement est liée à la tectonique de l'Atlas Saharien, avec des plissements orientés ouest (flexures sahariennes). Les roches sédimentaires carbonatées sont dominantes (calcaire, gypse, sels).

La géomorphologie comprend notamment les glaciers des Aurès au nord à 1100m d'altitude, la plaine de l'Outaya avec des sols alluviaux, les dunes de Boughzel issues des dépôts éoliens, les terrasses salées de Bouchoucha et Stah Zemrir, ainsi que la sebkha d'Oumache très salée située à 40m d'altitude.

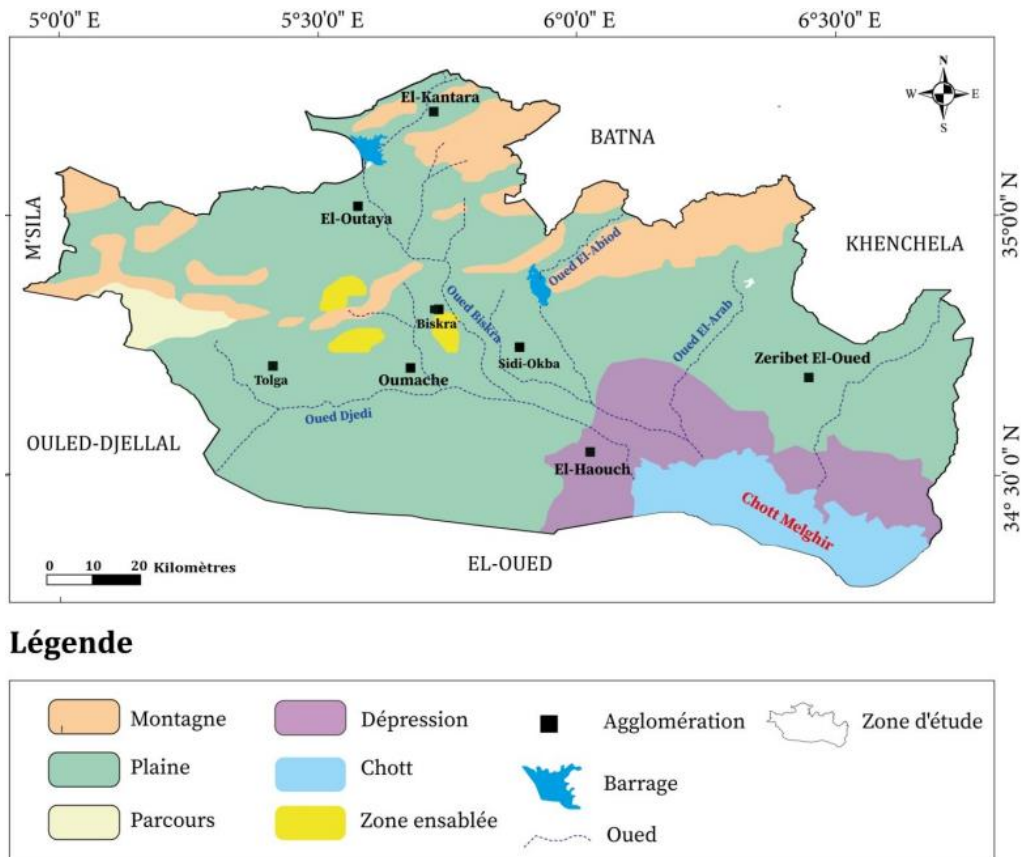


Figure 3. Carte du milieu physique de la wilaya de Biskra (Reghais, 2023).

Les chotts sont alimentés par les crues d'eau de surface tandis que les sebkhas le sont par des sources et/ou nappes phréatiques (Pouget, 1971). Après évaporation, ces dépressions salées présentent des dépôts de sels variés en surface. Bien que temporairement inondées par les pluies, l'évaporation intense les assèche rapidement. Les vents accumulent les argiles et les cristaux de sels sur leurs bordures (Pouget, 1971). La présence d'une nappe phréatique plus ou moins saline autour de ces systèmes contribue également à la formation de sols halomorphes.

Selon l'ANAT (2005), la région de Biskra présente quatre nappes principales, identifiées à partir de la carte hydrogéologique de Biskra (figure 4). La première est la nappe phréatique du quaternaire dans les alluvions, saline à très saline, se situant à une profondeur de 20 à 150 mètres et alimentée par les précipitations. La seconde est la nappe du Miocène moyen, peu connue, se trouvant entre 100 et 300 mètres de profondeur, avec un écoulement Nord-Ouest à

Sud-Est. À l'est, cette nappe se divise en un aquifère profond du Pontien et un aquifère moyen du Miocène moyen s'écoulant vers Chott Melghir. La troisième est la nappe des calcaires de l'Éocène et du Sénonien, représentant une importante réserve alimentée par des affleurements dans les palmeraies. Enfin, la quatrième est la nappe profonde du Continental inter-calcaire ou Albienne, caractérisée par une température très élevée (60°C) entre 1600 et 2500 mètres de profondeur tel que décrit par Halitim (1985).

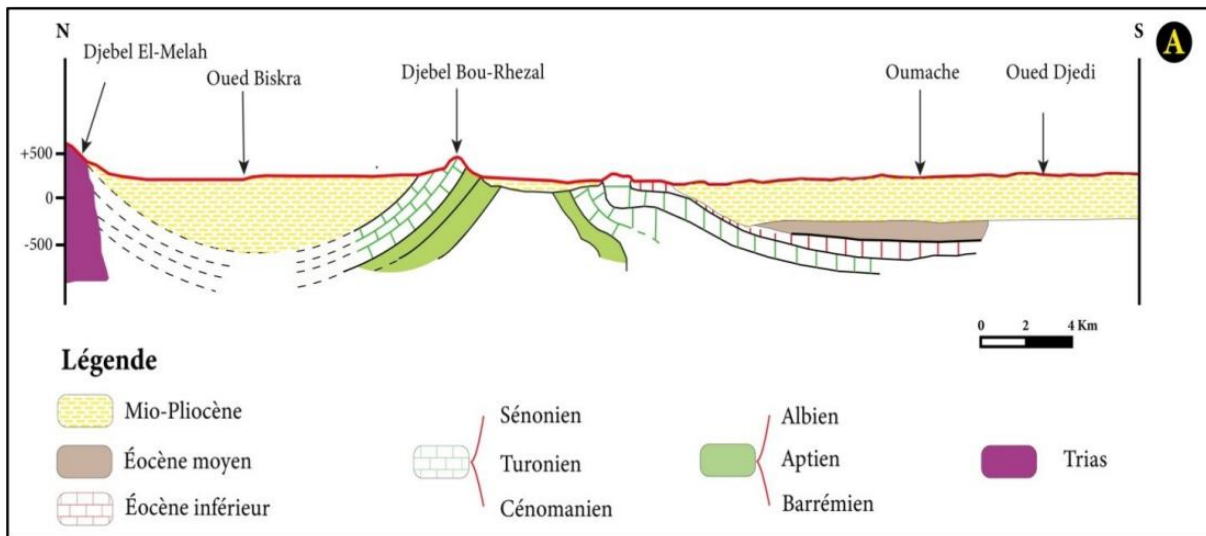


Figure 4. Extrait de la carte hydrogéologique de Biskra (Reghais, 2023)

1.3. Hydrologie

La carte des réseaux hydrographiques de la région de Biskra (figure 5) permet de distinguer 4 principaux cours d'eau qui parcourent cette région avec leurs affluents. Ces cours d'eau sont :

- Oued Biskra, qui prend sa source des Oueds El Abiod et Oued El Hai.
- Oued Ezriba, prenant sa source des Oueds Kattan et Oued El Arab.
- Oued Zeb Chergui et Oued El Hay, qui se caractérisent par des débits irréguliers et un faible ruissellement.
- Oued Djedi, s'étendant sur 500 km, joue le rôle de collecteur des eaux de ruissellement de la partie sud-est de l'Atlas Saharien (Haddad, 2011).

Tous ces cours d'eau suivent principalement un écoulement endoréique.

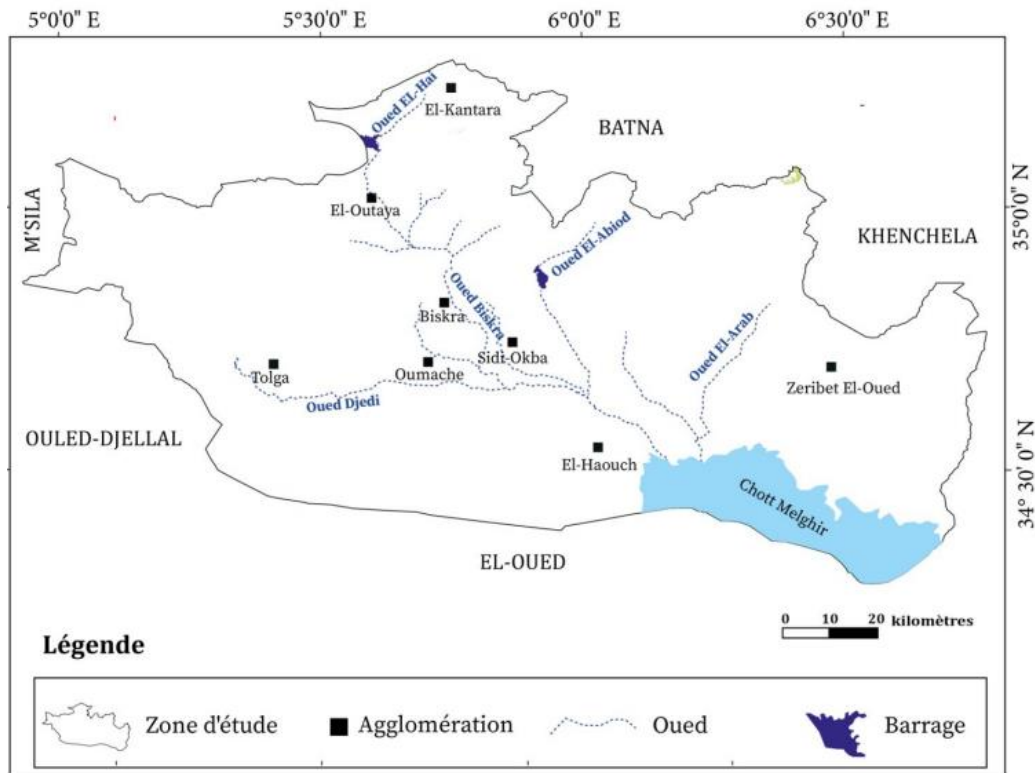


Figure 5. Carte des réseaux hydrographiques de Biskra (Reghais, 2023)

1.4. Les sols

La région de Biskra a fait l'objet de très peu d'études concernant la typologie et la classification des sols, à l'exception d'une étude ancienne menée par le Laboratoire de Géologie Pédologie de Paris en 1967, qui a mis en lumière la présence de plusieurs types de sols caractéristiques. Cette étude a identifié des sols salés, des sols calcaires, des sols à accumulation de sels, des sols gypseux et des sols gypso-calcaires. Une étude ultérieure réalisée par Khechai (2001) a confirmé cette hétérogénéité des sols, soulignant une diversité s'étendant du nord au sud de la région. Les montagnes du nord présentent des sols à texture limono-argileuse, tandis que la transition vers la plaine de l'Outaya révèle des sols à texture argilo-limoneuse. Dans la zone des Ziban à l'est de Biskra, les sols prédominants sont calcaires limono-sableux. Cette diversité se manifeste à travers plusieurs types de sols, tels que les sols calcaires, les sols gypseux, les sols gypso-calcaires, les sols salés, les sols argilo-sodiques, les sols peu évolués d'apport alluvial, les sols colluvionnaires et les sols à formation éolienne. Ces caractéristiques pédologiques diverses témoignent de l'influence complexe des facteurs géologiques, climatiques et géomorphologiques qui ont façonné les sols de la région de Biskra.

Trois principaux types de sols : calcimagnésiques, peu évolués et hydromorphes ont été identifiés dans un inventaire sur les sols de Biskra comme mentionné dans la figure 6 (Reghais, 2023).

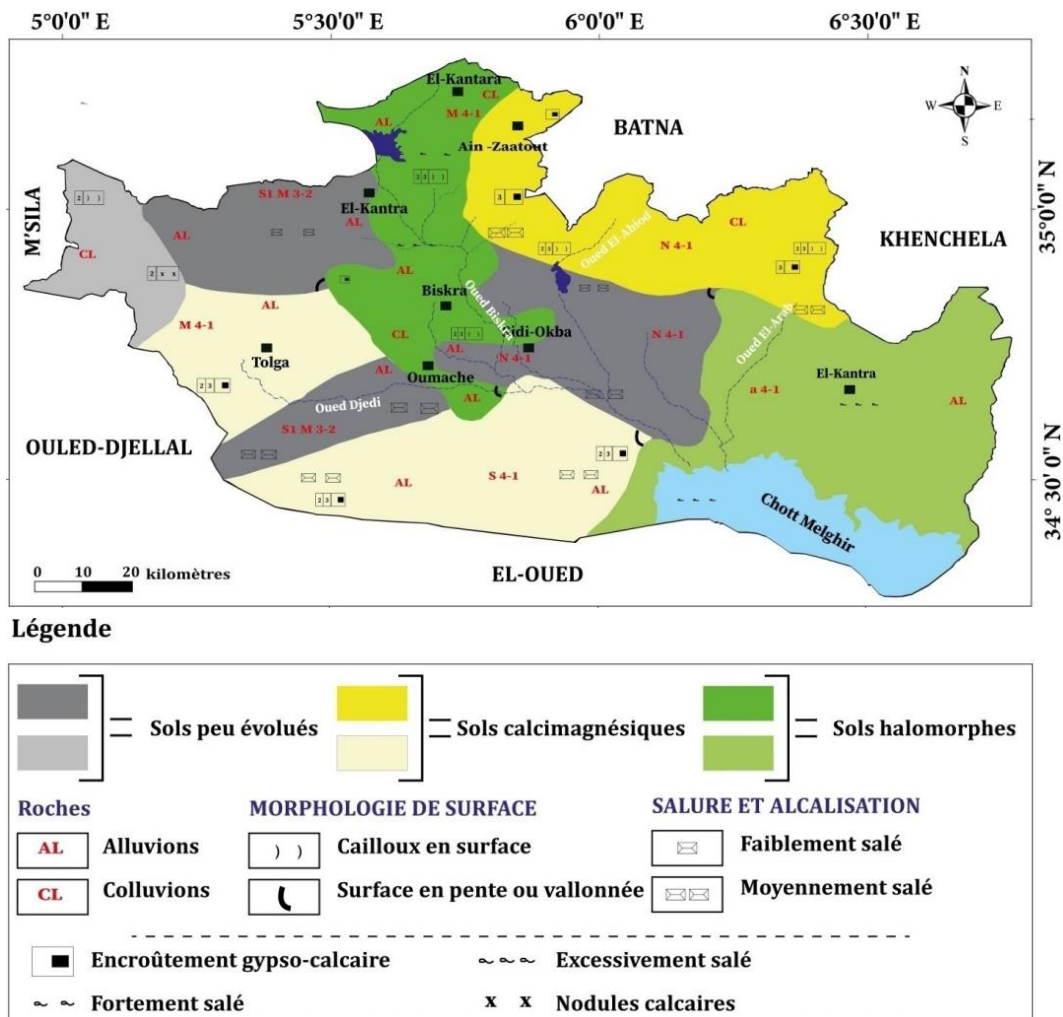


Figure 6 : Carte des sols de Biskra (Reghais, 2023)

Plus récemment, Jones et al. (2013) ont également confirmé la diversité pédologique de cette région, identifiant six types de sols : les Calcic Cambisols, les Lithosols, les Calcic Fluvisols, les Calcic Yermosols, les Gypsic Yermosols et les Ochric Solonchaks. Parmi eux, les lithosols et les Calcic Yermosols occupent des surfaces considérables. Bien que cette étude ne soit pas actualisée en termes de précision et d'étendue des différents types de sols, elle montre clairement la présence des sols à accumulations calcaires, gypseuses et salines, qui sont au cœur de cette étude.

De plus, dans une étude récente sur la typologie des sols selon la WRB (2022) dans la région des Ziban, Belghemaz et al. (2024) ont révélé la présence de Gypsic et Yermic Solonchaks respectivement à Mlili et Oumache, des Haplic Gypsisols répartis entre El Hadjeb,

Nord Tolga et Ourlal, ainsi que des Gypsiric Yermic Arensols sur le piémont sud de Djebel Boughezal. Ces auteurs ont souligné que la salinité est un trait commun à tous ces types de sols. En effet, les Solonchaks contiennent tous du gypse ; certains sols sont parfois Hypersalic ou Yermic. Tandis que les Gypsisols, plus répandus, ne montrent pas d'horizon salin, mais peuvent être soit Hypergypsic, Calcic ou Yermic. Quant aux Arensols, bien qu'ils contiennent des quantités de gypse relativement importantes, ils ne développent pas d'horizons gypsiques, ni salins ; ils sont dominés par un matériau pédologique d'apport éolien récent.

1.5. Le climat

La région de Biskra, située dans un contexte géographique singulier, présente des caractéristiques climatiques particulières qui ont suscité un intérêt considérable parmi les chercheurs. Son climat est classé comme semi-aride à aride, se manifestant par des étés prolongés, chauds et secs, contrastant avec des hivers courts, froids et également secs (Lalouani et Alkama, 2013 ; DPSB-Biskra, 2019). Les températures estivales peuvent atteindre des niveaux remarquables, parfois même atteignant 48,8 °C (Lalouani et Alkama, 2013). Cette sécheresse se reflète également dans la pluviométrie limitée de la région, avec une moyenne annuelle de 139,8 mm (Lalouani et Alkama, 2013 ; Benziouche, 2016 ; DPSB-Biskra, 2019).

Les précipitations se caractérisent par leur irrégularité, parfois manifestées sous forme de précipitations torrentielles, pouvant atteindre jusqu'à 21 mm en 24 heures. Cette distribution erratique des précipitations contribue à une phase prolongée de sécheresse, qui peut s'étendre sur toute l'année (Lalouani et Alkama, 2013 ; Benziouche, 2016 ; DPSB-Biskra, 2019).

L'analyse détaillée des données climatiques effectuée par Faci (2021) a révélé des variations saisonnières marquées des températures moyennes. Les mois estivaux, en particulier juillet, enregistrent des températures maximales moyennes de l'ordre de 40 °C et des minimales autour de 28 °C. En revanche, la période de saison fraîche, couvrant environ 3,8 mois, se caractérise par des températures maximales quotidiennes moyennes inférieures à 21 °C. L'approche approfondie du climagramme d'Emberger permet de classer l'étage bioclimatique de la région de Biskra comme étant saharien à hiver chaud. Cette classification est étayée par un quotient pluviométrique d'Emberger de 12,40 pour la période 1988-2019, ainsi qu'une moyenne de 7,03 °C pour les températures minimales du mois de janvier (Faci, 2021).

Il convient de noter qu'en dépit de classifications antérieures considérant Biskra comme une région hyperaride (saharienne) à hiver doux (ANAT, 2003), une analyse exhaustive réalisée

par Faci (2021), basée sur les données climatiques et du climagramme d'Emberger, a révélé un hiver chaud pour cette région à étage bioclimatique saharien.

1.6. Agriculture

La région de Biskra occupe une situation stratégique en termes de morphologie et de bioclimat, agissant comme une zone charnière entre les domaines atlasiques au nord et sahariens au sud. Du fait de cet emplacement géographique, Biskra démontre une orientation favorable envers des activités agro-sylvo-pastorales. Le secteur agricole dans cette région se démarque particulièrement par une vaste étendue consacrée à la phoeniciculture.

La superficie agricole totale (SAT) de la wilaya s'élève à 1 652 751 hectares, représentant 74,84 % de la superficie totale de la wilaya, avec une portion de 185 473 hectares (8,62 %) allouée à la superficie agricole utile (SAU). De ce fait, Biskra se place comme une région agricole majeure, avec des milliers d'hectares dédiés aux cultures maraîchères, fruitières, et en particulier à la phoeniciculture. Les terres agricoles sous irrigation, qui composent 62,25 % de la SAU, totalisent environ 115 457 hectares (DPSB-Biskra, 2019).

Chapitre II : Démarche méthodologique

1. Description du terrain et échantillonnage

Les caractéristiques des sites de prélèvement des échantillons de sol sont répertoriées dans le tableau 1. Les prélèvements ont été effectués à différents niveaux du profil pédologique, selon les horizons présents. De manière générale, trois niveaux ont été échantillonnés pour la plupart des profils : le niveau de surface (0-30), le niveau de subsurface (30-60) et le niveau inférieur (60-120). Cependant, le nombre de niveaux variait en fonction de l'épaisseur et de la présence des différents horizons pédologiques sur chaque site. Certains profils ne présentaient que deux horizons distincts, avec des épaisseurs allant de 0-10 cm pour l'horizon de surface et 10-35 cm pour le deuxième horizon. D'autres profils comptaient jusqu'à quatre horizons, avec des épaisseurs allant de 0-40 cm pour l'horizon de surface, 40-90 cm pour le second horizon, et les deux derniers horizons dépassant 90 cm de profondeur. Cette variation reflète l'hétérogénéité naturelle des sols et la différenciation des horizons en fonction des conditions pédologiques locales sur chaque site d'échantillonnage.

Le choix de ces sites s'est opérée en se basant sur des critères pédologiques en relation avec la thématique de l'étude comme la présence d'efflorescences salines, la formation de croûtes et/ou d'encroûtements gypseux, ainsi que les accumulations calcaires. De même, d'autres critères comme la végétation naturelle, l'occupation du sol, la topographie, et la présence de dépôts éoliens ont été également pris en compte (voir photos en annexe 2). Sur la base de ces critères, dix sites ont été sélectionnés et échantillonnés pour les besoins de cette recherche.

Tableau 1 : Emplacement des profils étudiés et leurs principales caractéristiques

N° de profil	Coordonnées géographiques	Observation de terrain
1	34°39'03,76''N ; 5°29'37,85''E	Fosse récente ; nouvelles plantations de palmiers dattiers
2	34°39'35,36''N ; 5°32'59,37''E	Accumulation gypseuse assez forte ; présence de pseudo-sables en surface.
3	34°41'05,44''N ; 5°37'31,11''E	Accumulation gypso-calcaire ; association de palmiers dattiers et oliviers
4	34°40'45,06''N ; 5°37'28,12''E	Jeune palmeraie en association avec l'olivier, dépôts éoliens récents peu abondants, nappe peu profonde

5	34°42'25,98''N ; 5°41'00,86''E	Efflorescences salines ; nappe proche de la surface, sol humide en surface avec présence de végétation naturelle halophyte
6	34°39'32,01''N ; 5°28'52,99''E	Présence de sable éolien, palmeraie
7	34°40'39,67''N ; 5°26'48,04''E	Encroûtement gypso-calcaire, plantation de jeunes palmiers dattiers
8	34°45'29,12''N ; 5°31'20,51''E	Site montrant des efflorescences de sels peu abondantes
9	34°47'38'' N ; 5°36'33''E	Sols d'accumulation éolienne récente ; ancienne palmeraie bien épanouie
10	34°47'51''N ; 5°37'09,89''E	Efflorescences salines assez abondantes ; accumulation récente de sable d'origine éolienne

Aux termes de la prospection de terrain menée en juin 2021, 28 échantillons de sol ont été collectés dans dix profils types répartis dans différentes zones de la région et représentant les diverses unités pédologiques présentes.

Dans la zone allant de M'khadma à Oumache (figure 7), les sols se caractérisent principalement par des accumulations gypso-calcaires, avec des secteurs exhibant des encroûtements gypseux, notamment dans la partie médiane. Une salinité élevée est également observée, atteignant des niveaux très élevés ($CE_{1.5}$ de 30 dS/m) dans les palmeraies d'Oumache, en raison des eaux de drainage provenant des palmeraies avoisinantes ainsi que de l'oued Djedi qui traverse cette zone. Les Typic Gypsiorthids et les Petrogypsic Gypsiorthids de l'USDA (1975) sont les principaux types de sols identifiés (Belghemmaz, 1991). Dans la région d'Oumache, les sols sont de type Salorthids (Belghemmaz, 1991), caractérisés par une salinité excessive et une dégradation de la structure se manifestant par une texture en pseudo-sable. Cette zone d'échantillonnage présente une variation altitudinale s'étendant de 140 m à moins de 100 m, couvrant une superficie d'environ 1129 ha.

Dans la zone reliant Tolga à Lichana et El Hadjeb (figure 7), des propriétés pédologiques similaires ont été observées, avec une dominance des accumulations gypso-calcaires et des encroûtements gypseux dans les sols des oasis. D'autres sols, tels que les Typic Calciorthids, ont également été identifiés à des altitudes plus élevées, notamment dans le site d'El Hadjeb et aux environs de l'ITDAS de Biskra (Abdesselam, 1991 ; Belghemmaz, 1991).

Bien que les deux zones d'échantillonnage présentent des propriétés pédologiques similaires, caractérisées par une prédominance d'accumulations gypso-calcaires et

d'encroûtements gypseux, elles sont séparées par une distance d'environ 30 kilomètres (figure 7).

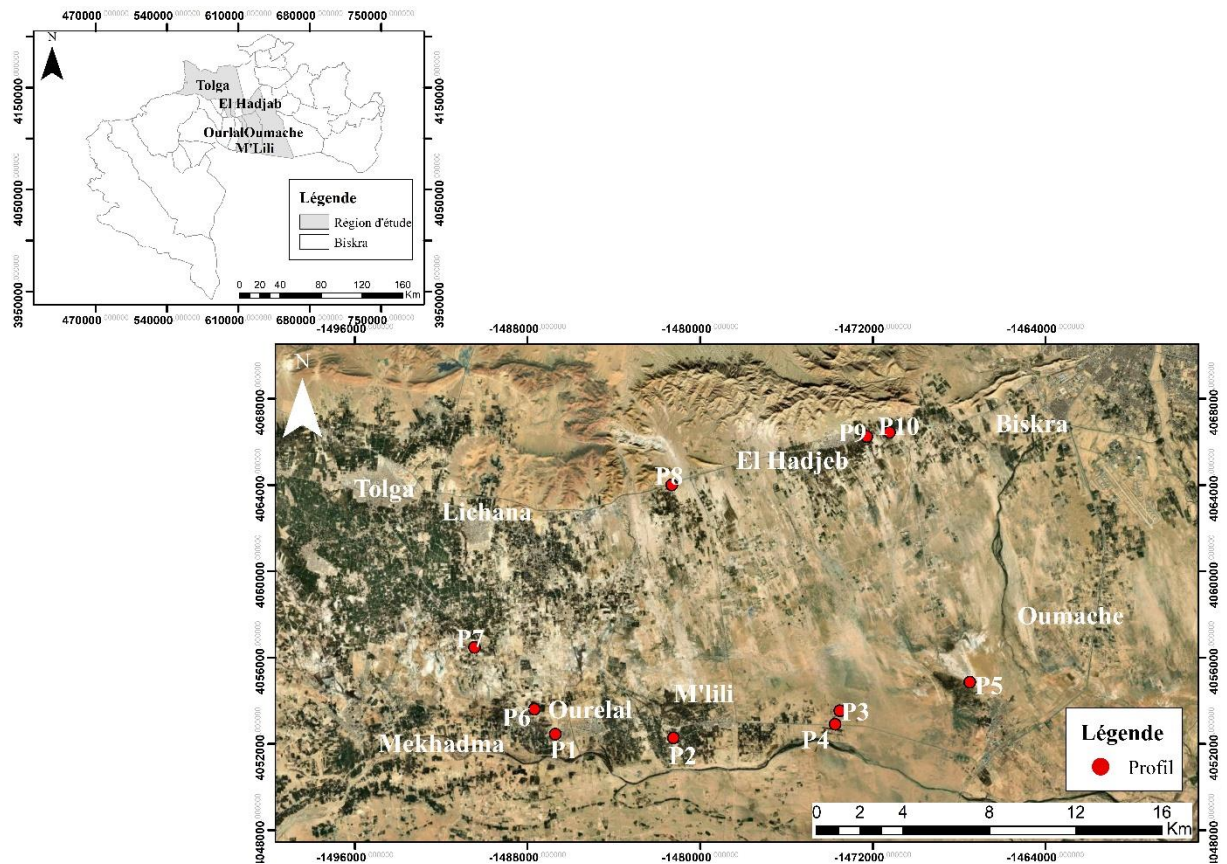


Figure 7. Localisation des sites d'échantillonnage dans la région de Biskra (Degui, 2025)

2. Méthodes d'analyse au laboratoire

Les 28 échantillons de sols prélevés sur les dix sites d'étude ont été séchés à l'air libre, broyés et ensuite tamisés avec des tamis de mailles de 2 mm. Toutes les analyses au laboratoire ont été effectuées sur de la terre fine (< 2mm).

2.1. Analyses de caractérisation du sol

Les analyses de caractérisation du sol sont l'analyse granulométrique, les mesures de la conductivité électrique et du pH, le dosage du calcaire total, du gypse total et du phosphore assimilable ainsi que la composition ionique de la solution du sol. L'analyse de la capacité d'échange cationique (CEC) n'a pas été réalisée en raison de la texture grossière du sol et de la présence significative de sels solubles et d'accumulations de gypse, contenant des concentrations importantes en calcium, qui peuvent induire des valeurs de CEC erronées et perturber l'interprétation des résultats pour la caractérisation de ces sols.

- Analyse granulométrique : la présence de gypse complique l'analyse granulométrique en raison de la dissolution du gypse qui provoque des concentrations élevées en ion Ca^{2+} , augmentant ainsi la floculation et empêchant par conséquent la dispersion des particules fines. Les procédures d'analyse mentionnées dans la littérature recommandent un prétraitement de l'échantillon pour éliminer tout le gypse (Vieillefon, 1979). Nous avons procédé à des lavages répétés pour éliminer le gypse puis les prélèvements des différentes fractions granulométriques ont été réalisés par la technique internationale de la pipette Robinson.
- La conductivité électrique (CE) : la CE est mesurée dans des extraits sol-eau au rapport 1:5 à l'aide du conductivimètre. La formule de Khorsandi et Yazdi (2011) pour les sols contenant du gypse est utilisée pour convertir les résultats en CE de pâte saturée (CEps), selon l'équation : $\text{CEps} = 5,60 \times \text{CE}_{1:5} - 4,37$.
- Mesure du pH : le pH du sol a été mesuré selon la méthode potentiométrique sur l'extrait dilué 1 / 2,5.
- Dosage du calcaire total : le dosage du calcaire total a été réalisé selon la méthode volumétrique qui utilise le calcimètre de Bernard.
- Dosage du gypse : il a été quantifié par la méthode gravimétrique (Coutinet, 1965), impliquant la dissolution du gypse dans une solution de carbonate d'ammonium. Les sulfates résultants sont précipités sous forme de sulfate de baryum en utilisant une solution de chlorure de baryum.
- Carbone organique : déterminée par la méthode Anne.
- Phosphore assimilable : cette forme de phosphore a été analysée suivant la méthode Olsen. Cette analyse a été effectuée dans le but de prévoir la précipitation du zinc avec le phosphore (P) sous forme de phosphate de zinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), ce qui peut réduire sa biodisponibilité.

Composition ionique de la solution du sol : elle a été réalisée sur l'extrait dilué 1:5 pour déterminer les paramètres suivants :

- Sulfates : ils ont été quantifiés par la méthode gravimétrique impliquant une précipitation au moyen du chlorure de baryum.
- Carbonates et bicarbonates : ont été dosés par titration volumétrique, en utilisant de l'acide sulfurique comme réactif titrant et la phénolphthaléine comme indicateur coloré, selon les protocoles standard.

- Chlorures : ont été quantifiés par titration volumétrique en utilisant du nitrate d'argent comme réactif titrant et du chromate de potassium comme indicateur coloré, conformément aux protocoles standards.
- Sodium, calcium et potassium : déterminés par photométrie de flamme.
- Magnésium : dosé par photométrie d'absorption atomique.

2.2. Analyses de la spéciation du zinc

L'analyse de la spéciation du zinc a été réalisée en suivant le protocole élaboré par Tessier et al (1979), qui décrit en détail les différentes étapes d'extraction séquentielle de cet élément, comme suit :

- La première fraction extraite, la fraction échangeable, a été obtenue en traitant 1 gramme d'échantillon avec 8 ml d'une solution de $MgCl_2$ (1 M) à pH 7,0. L'extraction a été effectuée à température ambiante pendant une heure.
- Pour la fraction liée aux carbonates, une solution de CH_3COONa (1 M) à pH 5 a été utilisée, avec le même volume d'extraction que la fraction échangeable. L'aliquote de la fraction échangeable a été traitée pendant 5 heures à température ambiante.
- La fraction liée aux oxydes a été obtenue en utilisant 20 ml d'une solution de $NH_2OH.HCl$ (0,04 M) dans 25% CH_3COOH , à pH 2. Cette solution a été appliquée sur l'aliquote de la fraction liée aux carbonates et chauffée occasionnellement à $96^\circ C$ pendant 6 heures.
- Pour extraire la fraction liée à la matière organique, une solution composée de HNO_3 (0,02 M) et H_2O_2 (30%) à pH 2, ainsi que NH_4OAc (3,2 M) dans 20% HNO_3 , a été utilisée. Les réactifs ont été ajoutés dans les proportions spécifiées et appliqués sur l'aliquote de la fraction liée aux oxydes. Le traitement a consisté en une chauffe occasionnelle de 5 heures à $85^\circ C$, suivie d'un refroidissement, puis d'une agitation continue pendant 30 minutes à température ambiante.
- Enfin, la fraction résiduelle a été obtenue en utilisant un mélange de $HClO_4-HF/HCl$. L'aliquote de la fraction liée à la matière organique a été traitée avec ce mélange, suivi d'une dilution. La quantité extraite peut être estimée soit en effectuant un séchage à l'étuve à une température de $30 \pm 2^\circ C$ pendant une période de 48 heures, soit en effectuant une estimation directe.

Le dosage des diverses formes extraites a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique.

3. Traitement statistique

La caractérisation des échantillons, l'étude du comportement du zinc ainsi que l'analyse de l'influence des sels solubles et peu solubles sur la spéciation du zinc ont été menées à l'aide d'un ensemble d'outils statistiques et de logiciels spécialisés. Dans cette optique, des techniques de statistique descriptive et des matrices de corrélations ont été appliquées en utilisant le logiciel SPSS. L'application du test non paramétrique de Krsukal-Wallis, fondé sur un seul facteur (profil/horizon) avec une seule modalité (forme de zinc), s'est avérée plus appropriée dans le contexte d'une distribution non normale des données associée à une hétérogénéité de la variance. Par ailleurs, le recours au logiciel Minteq s'est avéré indispensable en tant qu'outil complémentaire pour l'analyse des différentes espèces chimiques du zinc présentes dans les échantillons analysés dans le cadre de cette étude.

PARTIE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre I : Caractérisation physico-chimique des sols étudiés

Dans ce chapitre, les résultats de la caractérisation physico-chimique des échantillons de sol étudiés sont présentés, ainsi que leurs principales caractéristiques. Le type d'accumulation est utilisé pour étudier son influence sur la biodisponibilité et la spéciation du zinc dans le sol. Par ailleurs, les différents types de sols cités dans la littérature sont examinés afin de comparer et discuter les résultats obtenus concernant la biodisponibilité et la spéciation du zinc dans la région des Ziban.

1. Caractéristiques physico-chimiques des sols

Les résultats analytiques des sols révèlent une variation de leurs teneurs en gypse, en calcaire et en sels solubles ce qui a conféré à la solution du sol des caractéristiques spécifiques en termes de composition chimique, de force ionique et de SAR (tableaux 2 et 3).

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols étudiés

Profil	Horizon	CaCO ₃ (%)	P (ppm)	Gypse (%)	CO%	A%	L%	S%	Texture
P1	P1H1	13,3	2,21	32,7	0,31	22	10,5	72,1	S-C-L
	P1H2	17	5,42	24,7	0,55	16	24,5	73,9	S-L
P2	P2H1	8,3	0,15	33,9	0,68	26,5	18,5	67,4	S-C-L
	P2H2	11,1	3,93	30,9	0,80	22,5	19	69,8	S-C-L
	P2H3	7,7	1,66	57,9	0,55	24	15,5	60,2	S-C-L
	P2H4	11,3	2,61	33,2	0,49	28	12	59,5	S-C-L
P3	P3H1	17,6	6,98	19,2	0,06	23,5	13	73,1	S-C-L
	P3H2	24,3	3,28	43,6	0,25	26,5	16	62	S-C-L
P4	P4H1	12,7	4,12	10,8	0,43	Traces	19,2	80,8	L-S
	P4H2	13,3	2,76	1,5	1,17	Traces	17	83	L-S
P5	P5H1	3,9	3,01	47,8	0,92	Traces	47,7	52,3	S-L
	P5H2	2,9	4,85	37,5	0,31	Traces	53,3	46,7	Si-L
	P5H3	6,2	4,05	32,4	0,06	Traces	58,2	41,8	Si-L
P6	P6H1	6,3	2,23	47,4	0,37	Traces	44	56	S-L
	P6H2	7,1	0,94	56,9	0,37	Traces	55,7	44,3	Si-L
	P6H3	7,5	0,89	56,4	1,17	Traces	47,8	52,2	S-L
P7	P7H1	0,0	0,34	85,4	0,25	Traces	11,8	88,1	S
	P7H2	0,02	0,89	85,5	0,31	Traces	14,8	85,2	L-S
	P7H3	0,0	1,5	87,5	0,31	Traces	21,6	78,4	L-S

	P8H1	8,5	3,8	29	0,31	23,5	13	74	S-C-L
P8	P8H2	9,8	4,5	10,6	0,18	26,5	9,5	77,5	S-L
	P8H3	9,8	5,9	29,7	0,31	8,4	0,7	90,8	S
	P9H1	14,2	5,3	17,8	1,05	3,1	13,8	83	L-S
P9	P9H2	11,1	4,8	17,4	0,80	5,6	9,9	84,5	L-S
	P9H3	15,4	4,8	4,3	1,05	6,7	11,8	81,5	L-S
	P10H1	3,9	1,6	43	0,25	Traces	19,1	80,9	L-S
P10	P10H2	10,6	2,8	31,1	0,49	Traces	21,6	78,4	L-S
	P10H3	13	7,6	17	0,92	23	16,5	77,3	S-C-L
CV%		62	60	63	63	117	55	33	

S : sand, C : clay, L : loam, Si: silt

Les échantillons étudiés se caractérisent par une forte variabilité de leurs teneurs en gypse (CV = 63 %) avec des taux qui varient entre 1,49% à 87,48%. Les teneurs les plus élevées ont été observées au niveau de la croûte gypseuse, localement appelé "Deb Deb", située au sud de Tolga au niveau du profil 7. D'après Bala (2021), ces formes d'accumulations gypseuses marquées identifiées aux environs de Tolga correspondent au type Xeric Calcigypsid selon la classification des sols de l'USDA (2014).

Avec des valeurs qui se situent entre 0% et 24,35%, la variabilité des taux de calcaire est également forte (CV = 62 %). Les niveaux les plus élevés sont principalement observés dans les zones où une croûte gypso-calcaire est présente, telles que Mili et El Hadjeb.

Les sols présentant des concentrations élevées de gypse, tel qu'observé dans le profil 7, se caractérisent par une absence totale de calcaire. Halitim et Robert (1987) ont expliqué ce phénomène par l'envahissement des accumulations gypseuses du dépôt calcaire, induisant sa désintégration et sa dilution. Ils avancent l'hypothèse que cette réaction découle de la pression de cristallisation du gypse, qui atteint environ 1 100 kg/cm², induisant la destruction des formations calcaires en raison de l'arrivée continue de solutions sulfato-calciques et de leur précipitation à ce niveau. Garcia-Rios et al. (2015) ont constaté qu'une augmentation du débit pendant la percolation de solutions de sulfate riches en CO₂ à travers des cœurs de calcaire fracturés entraînait une augmentation du volume de calcaire dissous, indiquant une dissolution de la calcite contrôlée par le transport. Marzal Espinosa et Scherer (2008) ont identifié la pression de cristallisation des sels de sulfate de sodium, en particulier la mirabilite, comme une cause significative de dommages au calcaire.

L'hétérogénéité des matériaux parentaux, et les processus pédogénétiques s'expliquent par la présence d'une variété texturale très remarquable.

Les teneurs en carbone organique sont faibles, avec une moyenne de 0,52%. Cette caractéristique est attribuée à la nature intrinsèquement pauvre de ces sols ainsi qu'à la décomposition rapide de la matière organique dans les conditions arides prévalant dans la région. Les résultats des études de Puppo et Felker (2022) ont montré que les sols arides présentent des températures particulièrement élevées, ce qui stimule la respiration bactérienne, conduisant ainsi à des sols contenant 10 fois moins de carbone organique et d'azote que les sols agricoles tempérés. Par ailleurs, des teneurs très faibles en MO ont été enregistrées dans les sols sableux riches en gypse et en CaCO_3 (Thiyagarajan et al., 2009). Les teneurs élevées en CO relevées dans les horizons de sub-surface et de profondeur, comparativement aux horizons superficiels de certains profils pédologiques, trouvent leur origine dans deux processus concomitants. D'une part, la minéralisation accélérée de la MO en surface, induite par des températures élevées, et d'autre part, l'accumulation de sables appauvris en MO dans les horizons superficiels, laissant en sous-jacence des horizons enrichis en composés organiques.

Les niveaux de phosphore assimilable sont particulièrement bas selon les normes établies par Hilborn et Stone (2005), ils varient de 0,15 à 7,61 mg.kg^{-1} . Cette faible teneur en phosphore est attribuable à la fertilité limitée des sols dans leur état naturel. Ainsi, Praveen-Kumar et al. (2009) ont observé que la majeure partie des réserves de nutriments dans les sols arides se présente sous forme minérale non altérée. Les sols arides se caractérisent par de faibles teneurs en argiles et limons fins, induisant une capacité d'adsorption et de rétention des éléments nutritifs particulièrement réduite. Par ailleurs, les taux élevés de CaCO_3 présents dans ces sols engendrent l'insolubilisation du phosphore, tandis que la faible CEC intrinsèque contraint davantage l'assimilation de cet élément (Daoud et Halitim, 1994). Un autre facteur contribuant à la carence en phosphore assimilable pourrait être la précipitation des anions phosphates avec les cations calcium et magnésium lorsque le pH excède 7,5 (Mortvedt et al., 1999).

Il est à noter que pour certains échantillons, les teneurs élevées en particules fines déterminées par l'analyse granulométrique ne reflètent pas la teneur réelle en argiles minéralogiques, mais résultent plutôt de la présence de cristaux de gypse et/ou probablement de calcaire sous forme pulvérulente. Cela a été confirmé par les prospections de terrain où nous avons constaté la richesse des sols en sels peu solubles. Par conséquent, cet aspect particulier rend l'analyse de la CEC une opération moins évidente et peu pertinente en raison de l'absence d'argile minéralogique.

2. Caractérisation de la solution du sol

Les résultats des analyses ioniques de la solution du sol sont présentés dans le tableau 3.

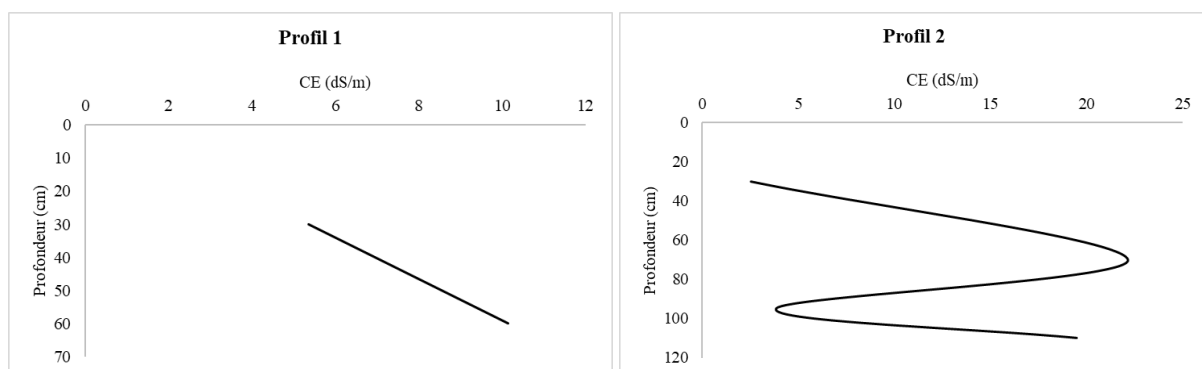
Tableau 3 : Bilan ionique de la solution des sols

Profil	Horizon	pH	CE _{1:5} (dS/m)	CE _{ps} (dS/m)	HCO ₃ ⁻ meq/l	Cl ⁻ meq/l	SO ₄ ²⁻ meq/l	Na ⁺ meq/l	Ca ²⁺ meq/l	K ⁺ meq/l	Mg ²⁺ meq/l	SAR
P1	P1H1	7,67	5,3	25,6	4	26	34,56	53,40	88,00	2,77	3,09	7,91
	P1H2	7,77	10,1	52,5	2,75	41	24,38	107,03	114,45	3,88	22,03	12,96
P2	P2H1	7,77	2,5	9,9	2	2	21,84	35,52	105,63	1,13	19,42	4,49
	P2H2	8	22,1	119,7	3,25	141	50,40	178,54	176,19	5,07	49,57	16,80
	P2H3	7,8	3,9	17,3	3	12	27,78	17,64	88,00	0,74	25,74	2,34
	P2H4	7,47	19,5	104,8	3,5	129	40,50	124,91	70,36	1,88	49,61	16,13
P3	P3H1	7,58	4,3	19,9	3,5	14	32,30	35,52	43,90	1,54	17,88	6,39
	P3H2	7,72	8,7	44,6	3,5	34	46,16	53,40	114,45	1,93	34,47	6,19
P4	P4H1	7,54	4	18,1	3,5	14	34,85	35,52	79,18	0,63	19,17	5,07
	P4H2	7,51	17,3	92,4	3,25	10,5	9,68	10,49	43,90	0,28	6,27	2,09
P5	P5H1	8,20	30	163,6	7	126	101,30	393,08	149,73	4,83	46,82	39,65
	P5H2	8,13	12,6	66,4	5,5	62	61,14	107,03	96,82	3,66	48,14	12,57
	P5H3	8,41	7,2	36,1	4,25	32	33,68	71,28	79,18	2,68	31,80	9,57
P6	P6H1	7,91	4,5	20,7	5	17	37,67	35,52	70,36	1,36	31,15	4,99
	P6H2	7,76	3,1	13,1	6	8	40,79	10,49	52,72	0,72	24,05	1,69
	P6H3	7,60	2,4	9	4,5	2,5	25,23	5,13	43,90	0,37	13,62	0,96
P7	P7H1	8,56	8,9	45,4	6	43	36,83	56,97	96,82	3,31	46,21	6,74
	P7H2	8,46	3,1	13	4,5	5	16,75	10,49	70,36	0,50	18,64	1,57
	P7H3	8,05	2,6	10,1	2,75	5	15,90	5,13	61,54	0,20	15,48	0,83
P8	P8H1	7,70	2,6	10,1	2	4	20,48	6,92	43,90	0,39	12,19	1,31
	P8H2	7,6	2,2	8,3	1	1,5	16,46	3,34	114,45	0,30	9,06	0,43
	P8H3	7,59	2,1	7,3	3	1,5	17,31	1,91	61,54	0,04	8,26	0,32
P9	P9H1	7,52	4,5	20,5	1,5	18	23,53	19,43	114,45	0,74	15,81	2,41
	P9H2	7,55	2,3	8,4	1,25	2,5	21,84	5,13	43,90	1,43	9,92	0,99
	P9H3	7,55	1,5	4,2	1,25	3	19,86	3,34	43,90	1,32	9,59	0,65
P10	P10H1	7,50	5,3	25,5	1,25	22	30,89	23,01	88,00	0,48	21,62	3,11
	P10H2	7,82	2,4	9	1,5	2,5	26,36	3,34	79,18	1,15	10,57	0,50
	P10H3	7,71	2,2	7,9	2	3	27,21	2,63	61,54	1,15	10,73	0,44

La plage de pH observée au sein des échantillons de sol étudiés se caractérise par une relative homogénéité, oscillant entre 7,48 et 8,56. Les valeurs les plus élevées sont enregistrées dans les sols abritant des efflorescences salines et/ou au niveau de croûtes gypso-calcaires, notamment dans la zone d'Oumache et au sud de Tolga. Ce résultat concorde avec les conclusions antérieures de Abdesselam (1991), Belghemmaz (1991), Tir (2007), et Bala (2021) qui ont confirmé l'alcalinité des sols de Biskra et identifié les valeurs de pH plus élevées au niveau des accumulations salines et gypseuses. Bien que la dissolution du gypse (minéral sulfaté) tende à acidifier légèrement le milieu, la présence conjointe d'accumulations de carbonates alcalins tels que la calcite explique ces valeurs élevées de pH. Dans ces environnements arides, l'évaporation intense des eaux favorise la précipitation des carbonates de calcium et de magnésium, libérant des ions OH^- et augmentant ainsi le pH (Gardner, 2004). La formation des cristaux de gypse est également facilitée par ces températures élevées et un pH supérieur à 7,5 (Cody et Cody, 1988).

Les niveaux de CE présentent une variation importante, s'étalant de 1,54 à 30 dS/m. Les valeurs les plus élevées sont observées au sein des formations d'efflorescences salines à Oumache. Dans ce même endroit, un niveau de salinité élevé avec une CE dépassant 30 dS/m, ainsi que des accumulations salines, ont été mis en évidence par Abdesselam (1991) et Belghemmaz (1991). Ces auteurs ont observé une répartition uniforme des sels au sein des profils étudiés.

Il est essentiel de noter que les profils salins se distinguent par leurs caractéristiques particulières. En tenant compte des types de profils salins identifiés par Halitim (1988) dans les sols arides et des explications qu'il a attribuées à chaque type, les profils 5, 6, 7, 8, 9 et 10 présentent un caractère ascendant, indiquant la présence d'une nappe phréatique peu profonde, une texture en pseudo-sable et la formation d'efflorescences salines. Pour les sols à encroûtement gypseux représentés par les profils 1, 3 et 4, le profil salin est de type descendant, indiquant qu'il a subi une phase de lixiviation des sels solubles due à la pratique de l'irrigation des palmerais. Le profil 2, quant à lui, affiche un comportement salin irrégulier (figure 8).



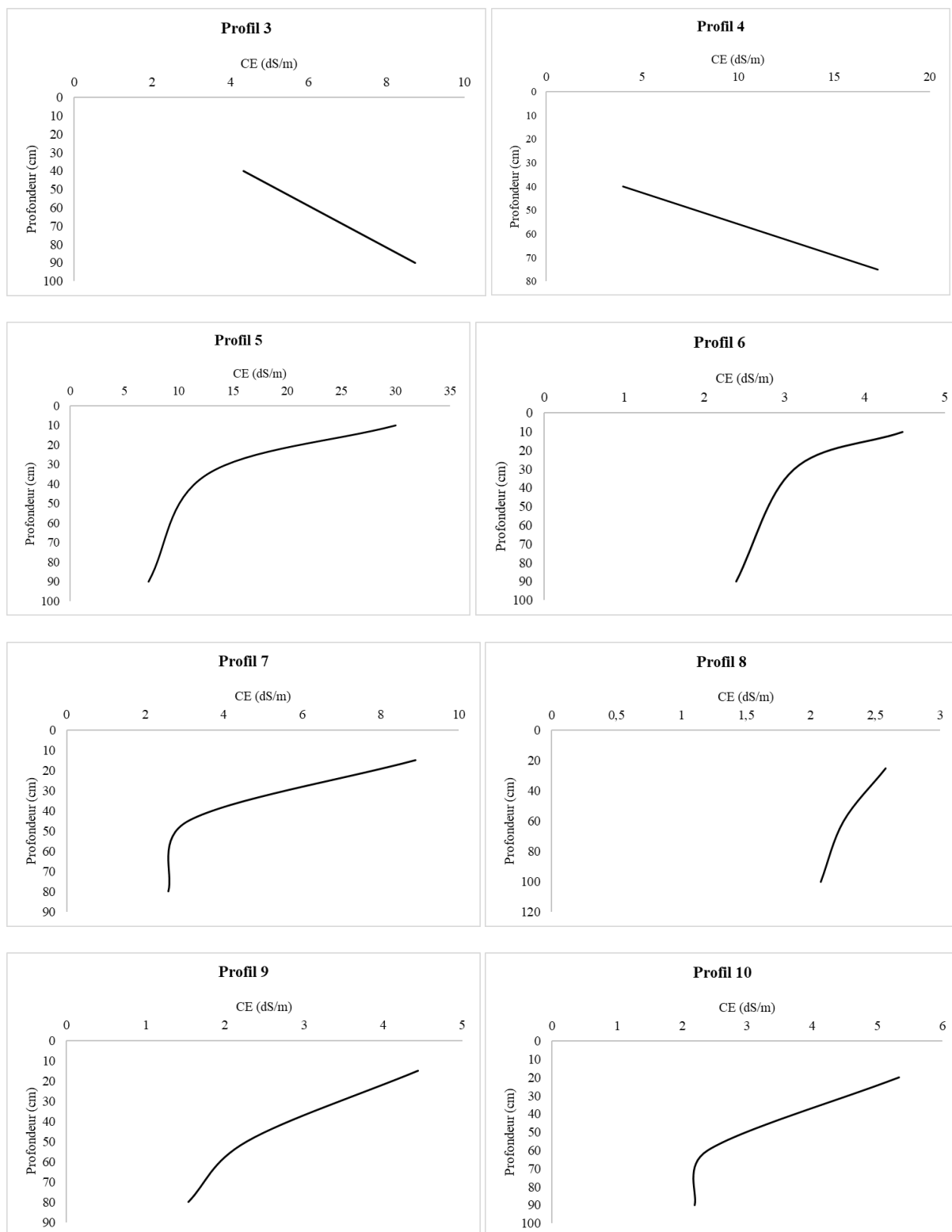


Figure 8. Profils salins des profils de sols étudiés

Le SAR reflète l'abondance d'ions sodium dans la solution du sol, issus des sels solubles, et souligne le potentiel de dégradation des propriétés physico-chimiques lorsque sa valeur dépasse 10 (Ranjbar et Jalali, 2015). Il est considéré comme une approximation du pourcentage

de sodium échangeable (ESP). Les niveaux élevés de Na^+ dans la solution du sol compliquent le lessivage des sels en se fixant sur le complexe d'échange cationique des particules de sol, ce qui réduit la perméabilité du sol et entrave le mouvement de l'eau et des sels solubles à travers le profil. Cette situation réduit la disponibilité en eau pour les plantes et augmentent le stress osmotique, provoquant ainsi des déséquilibres nutritionnels sur les plantes (Qadir et al., 2006, 2014).

Les valeurs du SAR varient considérablement et de manière irrégulière. Des valeurs de SAR supérieures à 10 ont été enregistrées dans les régions d'Ourelal, M'lili et Oumache, indiquant une forte alcalinité liée aux accumulations salines. Ainsi, Seilsepour et Rashidi (2008) ont constaté une relation linéaire entre le SAR et la CE.

D'après Bala (2021), les facteurs climatiques de la région jouent un rôle prépondérant dans l'expansion des sels en favorisant la concentration de la solution du sol et la précipitation des sels. Cette situation est d'autant plus marquée compte tenu de l'aridité récemment constatée dans la région et de la période de prélèvement des échantillons en juin 2021, lorsque l'évapotranspiration potentielle était particulièrement élevée. Ces conditions ont influencé la remontée des sels, leur accumulation et leur précipitation dans les horizons de surface et de subsurface, contribuant ainsi à l'augmentation de la concentration de la solution du sol.

L'analyse du bilan ionique révèle des écarts importants, ceci est partiellement attribué à la méthode d'analyse provoquant une dissolution des sels, en particulier le gypse qui se trouve en quantité importante dans les profils. Ces écarts découlent également des facteurs liés aux conditions pédologiques spécifiques au milieu, et aux pratiques culturales. D'une part, l'irrigation avec de l'eau saline avait entraîné une accumulation des sulfates, des chlorures et du sodium dans le sol. D'autre part, la remontée capillaire des eaux souterraines salées et l'évaporation subséquente ont influencé la concentration de ces éléments dans les horizons superficiels. De plus, l'apport d'engrais constitue une source supplémentaire de sel, engendrant ainsi une alcalinisation du sol.

La composition chimique prédominante de la solution du sol est de type hyperchlorurée calcique et hypersulfatée calcique (figure 9). Afin de déterminer les cations et les anions les plus abondants en solution et d'évaluer leur impact sur la spéciation du zinc ultérieurement, les pourcentages relatifs de chaque élément par rapport au total des cations et des anions ont été calculés. Par conséquent, l'ordre des grandeurs des cations, calculé en pourcentage par rapport au total des cations, suit la séquence $\text{Ca}^{++\%} > \text{Na}^{+\%} > \text{Mg}^{++\%} > \text{K}^{+\%}$ pour la plupart des

échantillons, à l'exception de P₂H₃, P₅H₁ et P₅H₂ où l'ordre diffère légèrement : Na⁺% > Ca⁺⁺% > Mg⁺⁺% > K⁺%. Pour les anions, le classement est généralement SO₄⁻% > Cl⁻% > HCO₃⁻%, à l'exception des échantillons P₁H₂, P₂H₂, P₂H₄, P₄H₂, P₅H₁ et P₇H₁, où l'ordre est Cl⁻% > SO₄⁻% > HCO₃⁻%. La prédominance du faciès sulfaté-calciqque a été révélée dans les Xeric Calcigypsid étudiés par Bala (2021) dans la même région.

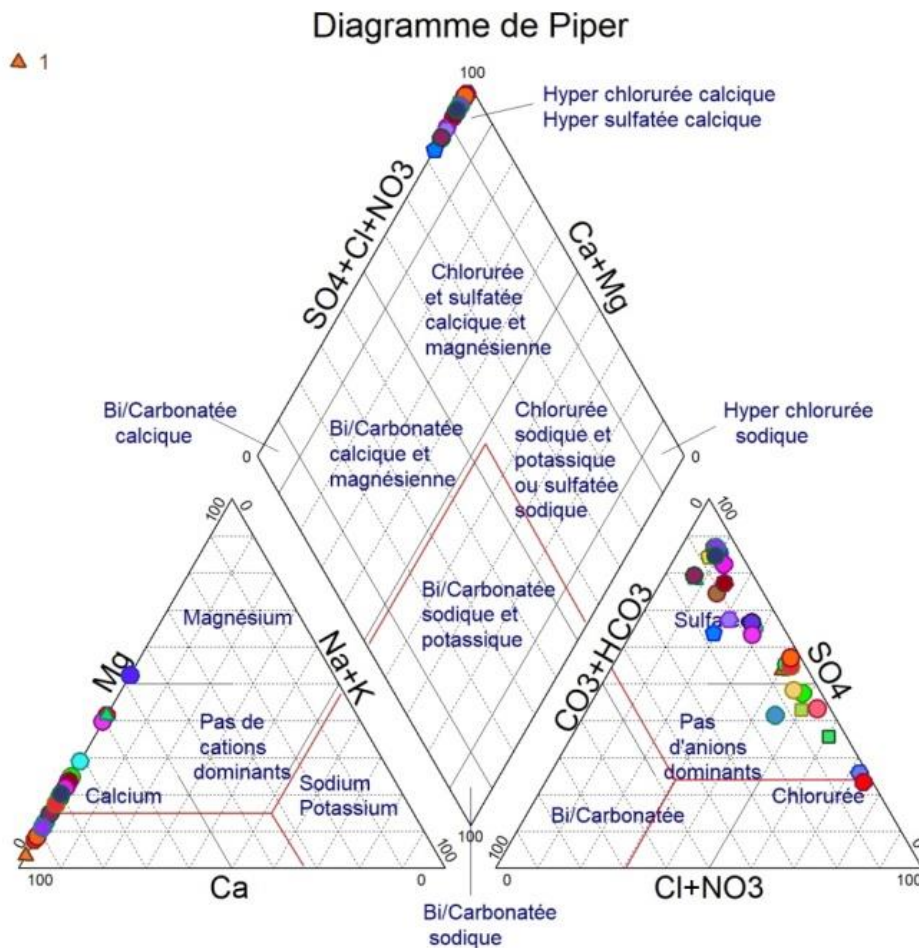


Figure 9. Faciès chimique de la solution des sols étudiés

3. Principaux caractères des sols étudiés

La classification des accumulations dominantes dans la zone d'étude a mis en évidence trois catégories principales : les accumulations éoliennes, les accumulations gypseuses et les accumulations salines. Les types d'accumulation et les profils de sols qui leur correspondent sont répertoriés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Types d'accumulations dominantes et profils de sols correspondants

N° de profil	Type d'accumulation dominante
1, 3, 6, 7, 8	accumulations gypseuses
2,4,5	accumulations salines
9, 10	accumulations éoliennes

Les accumulations gypseuses représentent un processus pédogénétique majeur dans les régions arides, comme en témoignent les études menées dans diverses contrées désertiques à travers le monde. En Iran central (Khademi et al., 1997), dans la région du Ziban au nord du Sahara algérien (Boumaraf et Saadi, 2023) ainsi qu'à Ouargla (Youcef et al., 2014), la présence marquée de sols gypseux a été mise en évidence. La genèse de ces formations est principalement attribuable à des dynamiques de dissolution et de re-précipitation du gypse au sein des profils pédologiques, conjuguées à des phénomènes de translocation latérale depuis les reliefs avoisinants vers les dépressions topographiques. Les caractéristiques physico-chimiques intrinsèques aux sols conditionnent ces processus d'accumulation, induisant une distribution hétérogène des différentes formes gypseuses au gré des conditions édaphiques locales.

Les sols des régions arides sont également propices aux accumulations salines, un phénomène découlant de multiples facteurs mis en lumière par des études récentes. En effet, Gong (2015) a démontré le rôle prépondérant de la profondeur de la nappe phréatique dans ces processus d'accumulation de sels. Par ailleurs, Kamrakji et al. (2016) ont souligné les effets préjudiciables des pratiques d'irrigation inadaptées sur ces dynamiques salines. De plus, Wang et al. (2022) ont mis en évidence l'impact conjugué de la nappe peu profonde et du déficit hydrique comme vecteurs de la salinisation des sols. Ainsi, ces travaux illustrent la complexité des facteurs conduisant à l'accumulation des sels au sein des sols arides.

Outre des accumulations évoquées précédemment, les sols à accumulations éoliennes représentent également un aspect important des environnements arides. Ces sols se caractérisent par un manque de développement de profil pédologique significatif et ne présentent généralement qu'un seul horizon de surface partiellement formé, pauvre en humus et dépourvu d'accumulation argileuse en profondeur. Leur perméabilité est élevée tandis que leur teneur en éléments nutritifs est réduite. Les sols issus de dépôts éoliens sont fréquemment associés aux régions arides. Dans la classification USDA des sols, ces sols font partie de l'ordre des Entisols, plus précisément du grand groupe des Psamments qui consistent essentiellement en des dépôts sableux non consolidés, souvent trouvés dans les dunes mobiles, mais aussi dans des zones de

matériaux parentaux très grossiers soumis à une longue altération (IUSS Working Group WRB, 2022).

Conclusion

Cette caractérisation a mis en exergue la grande variabilité des propriétés physico-chimiques des sols de la région de Biskra. Les résultats ont révélé une forte hétérogénéité des teneurs en gypse, calcaire et sels solubles, conférant ainsi des caractéristiques spécifiques à la solution du sol en termes de composition ionique, force ionique et SAR.

Une absence totale du calcaire a été observé dans les profils présentant les plus fortes teneurs en gypse (profil 7). L'aridité récemment constatée favorise la pédogenèse halomorphe et gypsomorphe plutôt que la calcimorphe, expliquant la présence généralisée du gypse.

Le pH est globalement alcalin, avec des valeurs plus élevées associées aux accumulations salines et gypseuses. Les profils salins se distinguent, certains ayant un caractère ascendant avec une nappe peu profonde et des efflorescences salines, tandis que d'autres sont descendants, indiquant une lixiviation probablement liée aux pratiques d'irrigation. Le SAR varie considérablement, dénotant par endroits une forte alcalinité.

La texture des sols présente une large gamme allant de sand aux textures plus équilibrées comme les sandy-loam, loamy sand, silt-loam et sandy-clay-loam, avec de faibles teneurs en CO et en phosphore assimilable, reflétant la nature intrinsèquement pauvre de ces sols arides.

L'analyse de la solution du sol a mis en évidence des spécificités ioniques notables qui sont vraisemblablement liées à l'adaptation des techniques analytiques aux propriétés pédologiques, comme nous l'avons expliqué précédemment. Par conséquent, les résultats obtenus sont spécifiques au milieu étudié. Le faciès chimique prédominant est de type hyperchlorurée calcique et hypersulfatée calcique.

La classification des accumulations dominantes dans la zone d'étude ont fait ressortir trois catégories principales : les accumulations gypseuses, les accumulations salines et les accumulations éoliennes. Cette diversité des types d'accumulation est étroitement liée aux conditions environnementales spécifiques et aux conditions d'aridité prévalant dans la région.

En résumé, cette caractérisation approfondie des propriétés physico-chimiques et de la typologie des sols étudiés constitue une base essentielle pour comprendre la dynamique du zinc et son comportement dans ces environnements salins et gypseux spécifiques de la région de Biskra.

Chapitre II : Spéciation et distribution du zinc dans les sols

Dans ce chapitre, l'étude s'est focalisée sur les résultats de la spéciation du zinc, une discussion étayée par des comparaisons avec des résultats obtenus, dans des contextes pédoclimatiques analogues à ceux des Ziban, a été effectuée.

L'existence simultanée de trois types d'accumulations de sels, le gypse, le calcaire et les sels solubles, confère aux sols de la zone d'étude un caractère pédologique complexe. Cette complexité peut se répercuter sur les processus d'évolution de ces sols et impacter leurs comportements chimique et physique et avoir une influence sur la disponibilité et la distribution des éléments nutritifs.

1. Formes de zinc dans les sols étudiés

Le dosage des différentes formes du zinc présentes dans un sol est d'une grande importance. Elle permettra d'appréhender son comportement et sa dynamique dans le milieu étudié. Les résultats obtenus pour les échantillons étudiés sont synthétisés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 : Teneurs des différentes formes du zinc dans les échantillons de sols

Profil	Horizon	Zn-E mg.kg ⁻¹	Zn-CO ₃ mg.kg ⁻¹	Zn-MO mg.kg ⁻¹	Zn-O mg.kg ⁻¹	Zn-R mg.kg ⁻¹	ZnT mg.kg ⁻¹
P1	P1H1	0,02	0,01	0,54	0,47	1,17	2,19
	P1H2	0,01	0,01	0,00	0,216	1,65	1,88
P2	P2H1	0,04	0,02	0,77	0,85	1,76	3,45
	P2H2	0,04	0,02	0,00	1,453	1,08	2,59
	P2H3	0,06	0,04	0,00	3,243	1,55	4,90
	P2H4	0,05	0,07	0,80	0,325	1,77	3,02
P3	P3H1	0,01	0,02	0,00	1,836	1,46	3,33
	P3H2	0,04	0,02	0,00	0,36	1,90	2,33
P4	P4H1	0,05	0,01	0,00	0,174	1,50	1,73
	P4H2	0,05	0,03	0,32	0,219	1,72	2,34
P5	P5H1	0,07	0,00	0,00	0,344	2,02	2,44
	P5H2	0,05	0,00	0,00	0,446	1,98	2,48
	P5H3	0,05	0,00	0,83	0,426	2,81	4,13
P6	P6H1	0,02	0,00	0	0,326	0,76	1,10
	P6H2	0,06	0,00	0	0,399	0,80	1,27
	P6H3	0,04	0,02	0	0,41	0,59	1,06
P7	P7H1	0,11	0,00	0	0,087	1,88	2,08
	P7H2	0,03	0,00	0	0,075	0,32	0,43
	P7H3	0,11	0,01	0	0,045	0,24	0,41
P8	P8H1	0,09	0,10	0	0,881	0,50	1,57

	P8H2	0,08	0,07	0	0,727	0,51	1,39
	P8H3	0,08	0,27	0	0,747	0,60	1,69
P9	P9H1	0,09	0,08	0	2,125	1,07	3,37
	P9H2	0,08	0,00	0	1,138	0,86	2,08
	P9H3	0,06	0,01	0	1,794	0,85	2,72
P10	P10H1	0,05	0,03	0	0,768	0,60	1,45
	P10H2	0,07	0,00	0	0,981	0,84	1,90
	P10H3	0,07	0,06	0	1,392	1,08	2,60
CV%		47	169	230	94	52	47

Les résultats des échantillons de sols analysés révèlent des concentrations de Zn-T variant de 0,41 à 4,90 mg.kg⁻¹, avec les valeurs les plus modestes observées au niveau de la croûte gypso-calcaire (tableau 5). Ce résultat montre que les sols de la région de Biskra présentent des valeurs nettement plus faibles que les normes établies par Loué (1993), qui suggèrent que les concentrations totales en zinc dans les sols devraient se situer entre 10 et 300 mg.kg⁻¹.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces faibles concentrations de zinc dans les sols de la région. Tout d'abord, les travaux de recherche menés par Hibbard (1940), Noulas et al. (2018) ont mis en évidence une corrélation négative entre la teneur en zinc du sol et l'augmentation de la fraction grossière du sol, ce qui suggère que les sols à texture grossière (dominance du sable), majoritaires dans la région, peuvent être sujets à une carence en zinc.

De même, Rahman et al. (2021) et Mertens et Smolders (2013) ont souligné cette corrélation inverse entre les concentrations de Zn-T et la proportion de la fraction grossière du sol (sable) dont la teneur moyenne en zinc était de 17 mg.kg⁻¹. Cette observation peut s'expliquer par la faible CEC et les faibles teneurs en MO des sols sableux des milieux arides.

En outre, Alloway (2008) a mis en avant l'influence des caractéristiques géologiques et de la composition du matériau parental sur les concentrations de zinc. Les formations géologiques de grès et de calcaire, qui sont prédominantes dans la région, sont associées à des minéraux caractérisés par des teneurs en zinc relativement faibles.

De plus, Tolay (2021) a noté que la carence en zinc est courante dans les sols présentant des caractéristiques telles que leur nature calcaire, la salinité, leur alcalinité (teneurs excessives en sodium échangeable) et le pH élevé. Sandstead (2015) a mentionné qu'elle peut souvent se produire dans les sols sableux, calcaires, alcalins, riches en chlorure de sodium (NaCl) ou exposés à des concentrations élevées en magnésium (Mg) et bicarbonates.

La fraction biodisponible du zinc, représentée par la fraction échangeable, révèle des concentrations variant de 0,01 à 0,11 mg.kg⁻¹ (tableau 5), avec une moyenne de 0,056 mg.kg⁻¹.

Ces valeurs se situent nettement en deçà des besoins nutritionnels des plantes, qui requièrent au moins $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, selon les normes établies par Loué (1993). De plus, elles sont également inférieures aux valeurs rapportées par Praveen-Kumar et al (2009), qui ont observé que la fraction échangeable du zinc oscillait entre $0,24$ et $1,28 \text{ mg.kg}^{-1}$ dans les sols des régions arides.

Ces constatations sont cohérentes avec l'étude de Navas et Lindhorfer (2003) qui a mis en évidence des teneurs insignifiantes de Zn-E dans les sols à sels (Calcisols, Gypsisols, Solonchaks et Solonetz) du contexte climatique semi-aride de l'Espagne. De même, Mossa et al. (2021) ont observé une situation similaire en Ethiopie, en Afrique subsaharienne, où malgré des teneurs en Zn-T conformes aux normes, la fraction échangeable de zinc était en dessous du seuil de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Les faibles concentrations de Zn-E peuvent s'expliquer par l'interaction de plusieurs facteurs. D'une part, la nature aride des sols, caractérisée par une faible teneur en eau et des niveaux élevés de pH, favorise la rétention du zinc sur les surfaces minérales et organiques, limitant ainsi sa disponibilité pour les plantes. D'autre part, la présence de sels dans le sol peut influencer la solubilité et la libération du zinc en solution, réduisant ainsi la fraction échangeable. De même, la faible CEC des sols à texture grossière influence la rétention du zinc sous forme échangeable.

Ainsi, la combinaison de facteurs pédologiques, géologiques et environnementaux dans la région de Biskra, combinée aux pratiques culturales (irrigation/fertilisation) en milieu oasien, peut expliquer les faibles concentrations de Zn-T et Zn-E que nous avons relevées. En effet, l'irrigation excessive pratiquée entraîne une lixiviation du zinc hors de la zone racinaire exploitable par les cultures, en raison de la faible CEC, induisant une diminution des teneurs en Zn-E et un appauvrissement des réserves en Zn-T. De plus, l'utilisation restreinte d'engrais contenant du zinc par les agriculteurs, focalisés sur les apports en éléments majeurs, ne permet pas de compenser les pertes.

La fraction dominante de zinc, illustrée dans la figure 10, est la fraction résiduelle, représentant 55% du Zn-T. Elle est suivie de près par la fraction liée aux oxydes (Zn-O), qui représente 36% du Zn-T. En revanche, les fractions liées à la MO (Zn-MO) et échangeable sont moins abondantes, constituant respectivement 5% et 3% du Zn-T. La fraction liée aux carbonates (ZnCO_3) demeure quant à elle très minime, ne représentant que 1% du Zn-T du sol. Ainsi, la distribution des formes du zinc dans les sols étudiés se manifeste dans l'ordre $\text{Zn-R} > \text{Zn-O} > \text{Zn-MO} > \text{Zn-E} > \text{Zn-CO}_3$.

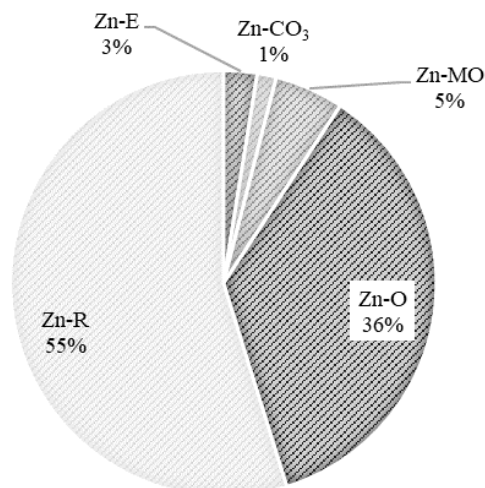


Figure 10. Distribution des fractions de zinc dans les sols étudiés

Une distribution similaire des fractions de zinc avait été constaté par d'autres chercheurs dans des contextes différents. Mohiuddin et al. (2022) ont observé une répartition semblable dans les sols salins, tandis que Milivojević et al. (2010) ont rapporté des résultats comparables dans les Vertisols, démontrant une certaine uniformité dans la répartition des fractions de zinc, quelle que soit la nature spécifique du sol.

Les sols riches en gypse présentent une importante adsorption de zinc, ce qui peut expliquer la concentration élevée de zinc dans la fraction résiduelle du sol (Hashemi et Baghernejad, 2009). Cette particularité peut être attribuée à la liaison du zinc avec la palygorskite courante dans ce type de milieu et qui présente une surface spécifique significative, comme cela a été illustré par Veni et al. (2013).

Cependant, les faibles teneurs de la fraction échangeable de zinc peuvent être attribuées à la pauvreté en colloïdes (humus et argile) inhérente des sols arides, aux niveaux élevés de pH qui favorisent la rétention du zinc sur les surfaces minérales et organiques, ainsi qu'à l'influence des différents sels présents dans le sol, qui ont un impact sur sa solubilité et sa libération en solution. Hashemi et Baghernejad (2009) ont montré que les sols riches en gypse présentent une importante adsorption de zinc. La minéralogie des sols à accumulation de gypse de Biskra a été étudiée par Bala (2021), Tir (2007) et Belghemmaz (1991) dont les conclusions confirment une prédominance de la palygorskite dans ces sols.

La faible proportion de Zn-MO avec une moyenne de $0,12 \text{ mg.kg}^{-1}$, s'explique par la teneur marginale en MO des sols étudiés, ainsi que par la compétition entre les cations en solution et le zinc pour les sites de complexation des groupes fonctionnels de la MO.

Chakraborty et al. (2016) ont souligné que les teneurs en Zn-MO augmentent tandis que les teneurs en Zn-R diminuent à mesure que la quantité de MO dans le sol augmente, suggérant ainsi que la MO joue un rôle significatif dans la fixation du zinc dans le sol. De même, Fotovat (1997), qui a rapporté que le zinc est principalement lié à la MO dans les sols alcalins, a démontré que l'augmentation des concentrations de Ca et de la force ionique en présence de gypse entraîne la coagulation du carbone organique dissous (COD), réduisant ainsi sa présence dans le sol et entravant par conséquent la complexation du Zn par la MO.

De plus, Alloway (2008, 2009) a identifié les principales causes de carence en zinc chez les cultures, notamment la perte de MO du sol ainsi que la présence de sodium, de calcium et de magnésium. Ainsi, ces facteurs peuvent contribuer aux carences en zinc chez les cultures sur différents types de sols, tels que les sols calcaires à pH élevé, notamment dans les régions semi-arides, et les sols sableux (Lucas et Davis, 1961 ; Takkar et Walker, 1993). FAO (2023) a également souligné que les sols riches en calcaire sont souvent déficients en oligo-éléments, en particulier en zinc.

En outre, Fageria (2004) a constaté que la fixation du zinc au complexe du sol, qui comprend l'argile et la MO, dépend de divers facteurs physico-chimiques du sol, en particulier le pH et la teneur en MO.

En résumé, dans la région aride de Biskra, les sols présentent une distribution prédominante de Zn-R, avec une faible disponibilité pour les plantes. Les niveaux élevés de pH, la faible teneur en MO, la présence de sels et la richesse en gypse favorisent la rétention du Zn au sein des réseaux cristallins des minéraux constitutifs des sols. Les concentrations élevées en Ca, Na et Mg favorisent les carences en Zn dans ces sols.

2. Influence des facteurs pédologiques sur la disponibilité et la spéciation du zinc

2.1. Influence du facteur « profil »

La nature du profil pédologique constitue l'un des facteurs déterminants de la biodisponibilité et de la spéciation du zinc dans les sols (Domańska, 2009). Pour évaluer cette influence, le test de Kruskal-Wallis a été appliqué afin de comparer les teneurs en différentes formes du zinc entre les profils étudiés (tableau 6).

Tableau 6 : Résultats du test de Kruskal-Wallis pour le facteur profil

	Zn-E	Zn-CO ₃	Zn-MO	Zn-O	Zn-R
p-value	0,042	0,045	0,421	0,019	0,018

Les résultats du test de Kruskal-Wallis ont mis en évidence des différences significatives entre les profils étudiés pour plusieurs formes de zinc. Les valeurs de probabilité (p-value) pour les formes Zn-E, Zn-CO₃, Zn-O et Zn-R sont inférieures au seuil de signification de 0,05. Ces résultats statistiques révèlent des écarts significatifs des teneurs des différentes formes de Zn entre les différents profils.

Ces résultats concordent avec ceux de Domańska (2009), qui a relevé d'importantes variations des teneurs en Zn-T et Zn-E en fonction des caractéristiques pédologiques des profils. De même, de nombreuses études antérieures (Barak et Helmke, 1993 ; Saeed and Fox, 1977 ; Suganya et Saravanan, 2015) ont également souligné une variabilité considérable des carences en zinc, liée à la diversité des sols, à leurs origines géologiques, aux processus de leur formation et aux variations climatiques.

En outre, la littérature scientifique a illustré l'influence directe des constituants des sols sur les variations des teneurs en zinc (totale et échangeable) dans les sols. En particulier la texture du sol (Nouals et al., 2018 ; Kabats Pendas et Pendas, 1992, 1999, 2001), la teneur en MO et la composition ionique (Nouals et al., 2018 ; Alloway, 2008). En revanche, les variations du pH observés entre les différents profils influencent les charges électriques à la surface des particules de sol, ce qui affecte la rétention du zinc sur les groupes fonctionnels de la MO, les oxydes et les bords des particules d'argile. Ceci est particulièrement pertinent pour les argiles de type palygorskite, et sépiolite présente dans la région d'étude (Belghemaz, 1991), dont la charge de surface est dépendante du pH (Liu et al., 2016).

Les résultats statistiques obtenus soulignent que les caractéristiques intrinsèques des profils étudiés, y compris les taux de sels solubles et peu solubles, influencent la disponibilité et la distribution des formes de zinc. Les processus pédogénétiques à l'origine de la formation de ces sels, et les types de sols identifiés dans la région par des études antérieures, ont confirmé ces résultats. Ainsi, les variations des teneurs des différentes formes de zinc peuvent être attribuées à plusieurs facteurs, tels que le type de sol, la texture, le contenu en MO, ainsi que la nature et les concentrations des sels présents dans chaque profil considéré.

Néanmoins, concernant la forme Zn-MO aucune différence significative n'a été observée. En raison des faibles taux de MO dans l'ensemble des profils. Ceci rend difficile l'évaluation précise de l'influence du facteur profil sur la disponibilité de la forme Zn-MO.

2.2. Influence du facteur « horizon »

Les résultats du test Kruskal-Wallis examinant l'effet du facteur « horizon » sur les différentes formes de zinc sont mentionnés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Résultats du test de Kruskal-Wallis pour le facteur « horizon »

	Zn-E	Zn-CO ₃	Zn-MO	Zn-O	Zn-R
p-value	0,659	0,317	0,124	0,617	0,623

Les résultats du test de Kruskal-Wallis ont révélé que les valeurs de la p-value sont supérieures au seuil de signification de 0,05 pour toutes les formes de zinc. Ce résultat révèle une absence de différence significative des teneurs des formes de zinc entre les horizons, suggérant une homogénéité relative de la distribution verticale de ces formes dans les profils étudiés. Ce résultat s'explique par les faibles teneurs en Zn-T identifiées dans ces sols. En effet, Antoniadis et al. (2018) ont démontré que le zinc est fortement retenu à faibles concentrations, ce qui limite sa mobilité et par conséquent, réduit les différences de concentrations entre les horizons. À l'inverse, à des teneurs plus élevées, le zinc devient plus mobile, ce qui pourrait potentiellement engendrer des variations plus marquées en fonction de la profondeur.

Bien que l'analyse statistique n'a pas révélé de différence significative au niveau des concentrations des différentes formes de zinc entre les horizons appartenant au même profil, et ce pour l'ensemble des profils étudiés, d'autres propriétés intrinsèques des sols semblent jouer un rôle prépondérant dans la spéciation du zinc.

2.3. Influence du facteur « type d'accumulation »

a- Effet sur la biodisponibilité du zinc

➤ La représentation des concentrations en Zn-T en fonction du type d'accumulation (Figure 11) montre que les sols à accumulations salines présentent les concentrations les plus élevées, tandis que les sols à accumulations gypseuses présentent les teneurs les plus faibles. Cette différence peut être attribuée aux processus pédogénétiques distincts à l'origine de la formation de ces sols. En effet, les sols salins sont associés à des processus d'accumulation saline et de minéraux (Khayrulina et al., 2022), favorisant ainsi la concentration de zinc. En revanche, les accumulations gypseuses sont influencés par des processus géochimiques liés au gypse, ce qui favorise la rétention du zinc (Hashemi et Baghernejad, 2009).

Ces observations sont corroborées par plusieurs études antérieures. D'une part, Dekki (2012) et Du Laing et al. (2009) ont respectivement trouvé des teneurs en Zn-T conformes aux

normes des sols agricoles et une augmentation des teneurs totales en zinc parallèlement à l'accroissement de la salinité. D'autre part, Nava et Lindhorfer (2003) ont constaté que les concentrations les plus élevées en Zn-T sont observées dans les Solonetz et les Solonchaks, tandis que les concentrations les plus faibles sont trouvées dans les sols gypseux. De même, Fotovat (1997) a souligné que la présence de gypse exerce une influence négative sur les teneurs en Zn-T.

Cependant, Adriano (2001) a souligné que la formation de silicates et de sulfures de zinc insolubles tend à réduire les valeurs en Zn-T, ce qui pourrait expliquer les différences observées entre les sols à accumulations salines et les sols à accumulations gypseuses de la présente étude.

De plus, l'incorporation du zinc dans les structures minérales influence sa mobilité et sa spéciation. Ma et al. (2020) ont démontré que le Zn^{2+} peut être incorporé dans les oxyhydroxydes de Fe/Al par précipitation, tandis que la présence de $CaCO_3$ favorise la formation de co-précipités métal-gypse, comme observé par Glynn (1992) et Potgieter-Vermaak et al. (2006). Fujita et al. (2009) ont constaté la fixation de Zn^{2+} dans le gypse, tandis qu'Al-Othman et Demopoulos (2009) et Hamdona et Al Hadad (2007) ont observé une fixation d'environ $0,03 \text{ mg.g}^{-1}$ de zinc lors de la co-précipitation avec Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Ma et al. (2020) ont également constaté que la majeure partie du zinc fixé dans la structure du gypse était insoluble dans l'acide, suggérant une incorporation du zinc par substitution isomorphique du Ca^{2+} plutôt que sous forme de co-précipités, en raison de la similitude des propriétés ioniques. Une incorporation accrue du zinc dans le gypse a été observée en conditions alcalines, conjointement avec la co-précipitation de phases de Zn-hydroxyde et de sulfate basique de Zn par les mêmes auteurs.

Par ailleurs, les propriétés des sols, notamment leur texture, influencent la rétention du zinc. En effet, les sols à texture fine retiennent davantage le zinc que les sols sableux (Joshi et Sharma, 1986). De plus, l'affinité du zinc avec le $CaCO_3$ réduit sa disponibilité (Joshi, 1996), contribuant ainsi aux variations observées entre les différents types de sols étudiés.

Enfin, il convient de souligner que les apports externes de zinc provenant de diverses sources, telles que les dépôts atmosphériques, les activités anthropiques ou les flux d'eau souterraine, peuvent également influencer les teneurs en Zn-T dans ces sols. Ainsi, la combinaison de facteurs géologiques, géochimiques et d'apports externes joue un rôle clé dans la distribution hétérogène du zinc au sein de ces sols à différents types d'accumulations.

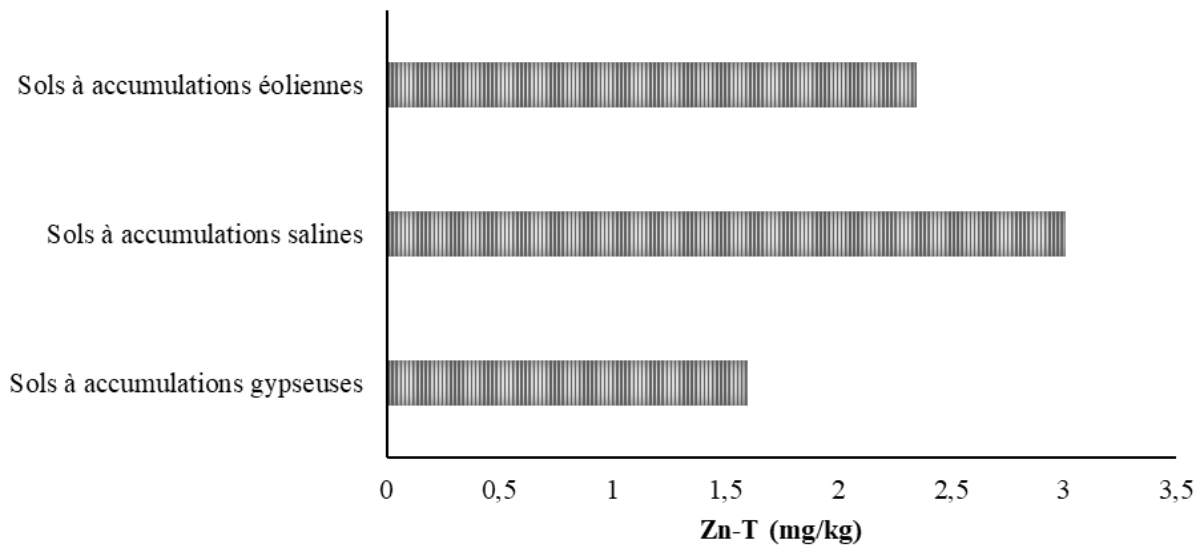


Figure 11. Répartition du Zn-T en fonction du type d'accumulation

➤ Les valeurs de Zn-E présentent une tendance totalement différente à celles du Zn-T dans les sols étudiés (Figure 12). En effet, les sols à accumulations éoliennes présentent les concentrations en Zn-E les plus élevées, alors que les sols à accumulations salines et gypseuses montrent des teneurs très proches. Cela peut être attribué à la faible mobilité (migration) du zinc dans les sols sableux, laquelle, selon Zhang et Xia (2005), dépend de plusieurs facteurs tels que le pH du sol, la CEC, le régime hydrique, le contenu en Zn-T et la mobilité des autres éléments chimiques dans le sol. En outre, les résultats de Drissi et al. (2016) ont mis en évidence une faible mobilité du Zn-E, même sous irrigation, et son accumulation dans l'horizon de surface, ceci a été expliqué par sa rétention dans les oxydes Fe et Al ainsi que dans la CEC malgré sa faible valeur. Ce résultat corrobore les conclusions de Jalali et Khanboluki (2007), qui ont également démontré l'accumulation de Zn-E dans les sols sableux.

Cependant, la formation de complexes insolubles entre le zinc et les carbonates, ainsi qu'avec d'autres ions issus des sels solubles et peu solubles, peut expliquer les faibles teneurs en Zn-E observées dans les sols à accumulations gypseuses et salines. La formation de ces complexes tend à diminuer la solubilité du zinc à pH élevé (Masocha et al., 2022). Ces constats sont appuyés par les travaux de Yoo (2003), une diminution de la solubilité et de l'échangeabilité du zinc avec l'augmentation du pH, un effet communément observé suite à l'application de gypse. En outre, l'augmentation de la pression osmotique sous stress salin provoque une diminution du potentiel d'oxydoréduction, stimulant ainsi la précipitation du zinc sous forme de sulfures tels que ZnS, réduisant davantage sa disponibilité (Dinh Thi et al., 2021).

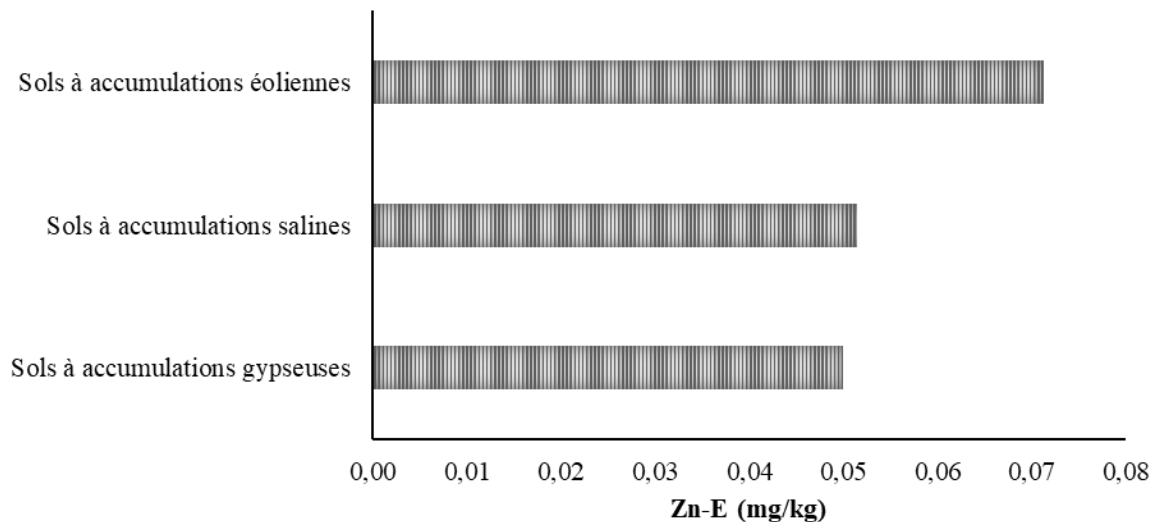


Figure 12. Répartition du Zn-E en fonction du type d'accumulation

b- Effet sur la spéciation du zinc

L'analyse de la répartition du zinc en différentes formes selon le type d'accumulation a mis en évidence des tendances très intéressantes.

➤ Dans le cas des sols à accumulations salines (Figure 13), l'ordre de distribution des formes de zinc est le suivant : $Zn-R > Zn-O > Zn-MO > Zn-E > Zn-CO_3$. Les teneurs en Zn-R se révèlent nettement supérieures, dominant la distribution du Zn avec une part prépondérante de 60% du total. Les pourcentages de Zn-O et de Zn-MO sont relativement proches, affichant des parts respectifs de 27% et 10%. Il convient de noter que le Zn-CO₃ est très faible dans ce type de sol (1%), probablement en raison des conditions environnementales arides et salines ainsi que de la complexation du zinc avec les chlorures, qui empêchent la formation de carbonates de zinc (Bartkowiak et al., 2020). Ces résultats concordent avec ceux de Navas et Lindhorfer (2003), qui ont constaté très peu de Zn-CO₃ dans les Solonetz d'Espagne.

Ces observations sont en accord avec les travaux de Khoshgoftarmanesh et al. (2006), qui ont constaté l'augmentation de la fraction Zn-R avec la salinité, tandis que la disponibilité de zinc pour les plantes diminuait. Alvarez et al. (2006) ont également observé une prédominance de la fraction Zn-R dans les sols calcaires affectés par la salinité, suivie du Zn-O. De plus, les recherches de Reboreda et Caçador (2007) ont confirmé la dominance du Zn-R dans les sols colonisés par les halophytes, tandis que Mohiuddin et al. (2022) ont rapporté la prédominance de Zn-R, suivie de Zn-O, dans les sols affectés par la salinité. L'étude de Dekki (2012) menée sur les Solonchaks de Hmadna (Rhelizane) a également révélé que le Zn-R est la forme

prédominante suivie par le Zn-MO dans les sols étudiés. Dekki (2012) ainsi que Navas et Lindhorfer (2003) ont constaté des teneurs notables de Zn-MO dans les Solonchaks.

L'impact de l'accumulation de sel dans les sols sur la disponibilité du zinc se manifeste par une série de phénomènes complexes. En effet, cette accumulation saline induit des modifications de la spéciation du zinc dans le sol en favorisant les processus de précipitation de composés zincifères et en déclenchant des interactions intrinsèquement entre le zinc et les éléments issus des sels solubles. Cette diminution considérable des fractions de zinc disponibles dans les sols soumis à des niveaux élevés de salinité peut être attribuée à la réduction de la teneur en MO, inhérente à ces types de sols (Mohiuddin et al., 2022).

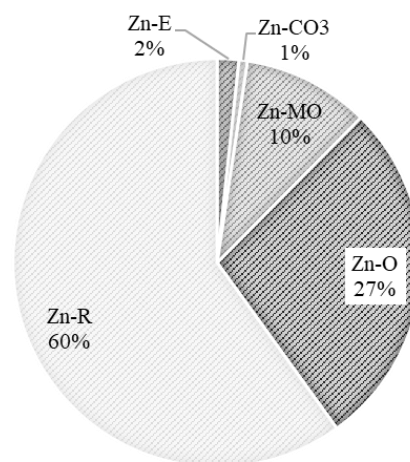


Figure 13. Distribution des formes de zinc dans les sols à accumulations salines

➤ Les sols à accumulations gypseuses présentent un ordre de distribution des formes de zinc comme suit : $Zn-R > Zn-O > Zn-MO \approx Zn-E > Zn-CO_3$, avec des pourcentages relativement similaires pour Zn-E et Zn-MO. Zn-R prédomine de manière nettement plus marquée (60%) avec des teneurs modestes en Zn-E (3%).

Un ensemble d'éléments explicatifs peuvent être considérés pour élucider ces résultats. D'une part, Fotovat (1997) a indiqué une diminution des teneurs en MO à mesure que la teneur en gypse augmente en raison de la neutralisation des polyanions par protonation, induisant la floculation de la MO et par conséquent la diminution de Zn-MO avec l'augmentation de la teneur en gypse dans le sol.

Lindsay (1979) a également constaté une compétition entre les ligands organiques et l'ion SO_4^{2-} pour la complexation du zinc, ce qui induit la diminution des teneurs en Zn-MO avec l'augmentation des teneurs en gypse. D'autre part, Fotovat (1997), El-Rachidi et al. (2010), et

Bhattacharjee et al. (2020) ont constaté une augmentation de la teneur en Zn-E à mesure que la teneur en gypse augmente en raison de l'augmentation de la force ionique, des concentrations des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} , contribuant ainsi à la mise en solution du zinc.

Par ailleurs, Thiagarajan et al. (2009) ont rapporté la dominance de Zn-R suivie par Zn-O dans les sols sableux gypseux étudiés, ainsi que des faibles teneurs en Zn-E. Selon ces mêmes auteurs, une teneur plus élevée en gypse induit la précipitation de carbonates par les ions Ca^{2+} , entraînant une diminution de la CEC. On outre, l'augmentation des teneurs en Zn-R à mesure que les teneurs en gypse s'élèvent peut s'expliquer par sa rétention sur la palygorskite et la sépiolite, minéraux dominants dans les sols à accumulation de gypse de Biskra (Belghemmaz, 1991). Enfin, la présence de CaCO_3 augmente le pH, favorisant la dominance des espèces de zinc hydratées telles que $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})$ (Sposito, 1989), ce qui explique les faibles teneurs en Zn-CO_3 .

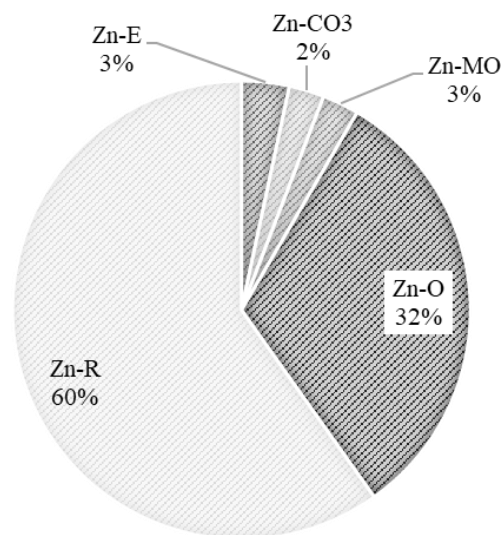


Figure 14. Distribution des formes de zinc dans les sols à accumulations gypseuses

➤ Les sols à accumulations éoliennes se distinguent par une distribution des formes de zinc qui diffère considérablement de celle observée dans les sols à accumulations salines et gypseuses. En effet, les teneurs en Zn-O prédominent, représentant un pourcentage élevé de 58%. Il convient de souligner l'absence notable de Zn-MO dans ce type de sol. L'ordre de distribution des différentes formes de zinc dans les sols à accumulations éoliennes est le suivant : $\text{Zn-O} > \text{Zn-R} > \text{Zn-E} > \text{Zn-CO}_3 > \text{Zn-MO}$.

Cette spéciation particulière du zinc dans les sols à dépôts éoliens peut être expliquée par plusieurs facteurs propres à ce type de sol. D'une part, la nature sableuse de ces sols, avec une

faible CEC comme le suggère Chahal et al. (2005), ainsi que l'abondance des oxydes de Fe et d'Al (Fotovat, 1997), favorisent la prédominance du Zn-O par rapport au Zn-R.

D'autre part, les conditions alcalines de ces sols, souvent observées dans les régions arides, induisent une sorption préférentielle du zinc par les oxydes, comme l'ont rapporté Shuman (1985) et Silveira et al. (2006). Ces derniers ont également noté des corrélations positives entre le Zn-O, le pH et l'alcalinité totale.

En outre, la présence de gypse et de calcaire dans ces sols influence la distribution des formes de zinc. Selon Thiyagajan et al. (2009), l'apport de gypse augmente la fraction Zn-O. De plus, Prasad et al. (2006) ont indiqué que le Zn présente une affinité modérée pour les surfaces carbonatées, réduisant ainsi les teneurs en Zn-E.

Par ailleurs, les conditions arides et la faible teneur en MO de ces sols contribuent à la dominance du Zn-O et à la quasi-absence de Zn-MO, comme l'ont souligné Zhang et al. (2006).

Enfin, des processus tels que la précipitation du zinc sous forme de sulfures ou la co-précipitation avec les oxydes de Fe/Mn, comme mentionné par Bunquin et al. (2017) et Sandstead (2015), peuvent également influencer la distribution des formes de zinc dans ces sols.

Ainsi, l'interaction complexe entre la texture grossière (abondance du sable), le pH alcalin, la présence de gypse et de calcaire, l'aridité et la faible teneur en MO façonne la distribution particulière des formes de zinc observée dans les sols à accumulations éoliennes de cette région.

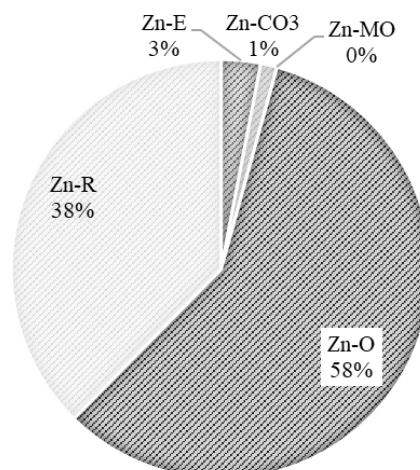


Figure 15. Distribution des formes de zinc dans les sols à accumulations éoliennes

Conclusion

Les sols de la région de Biskra présentent de faibles concentrations en Zn-T, nettement inférieures aux normes établies. Ceci peut être attribué à plusieurs facteurs comme la texture des sols, la nature des roches mères pauvres en zinc, le caractère calcaire, gypseux et salin des sols, ainsi que le pH élevé.

La fraction biodisponible du zinc est également très faible, en dessous des besoins nutritionnels des plantes. Cela s'explique par la rétention du zinc sur les surfaces minérales et/ou organiques dans ces sols arides à pH élevé, ainsi que par l'influence des sels qui limite la solubilité du zinc.

L'extraction séquentielle montre que le zinc est principalement présent sous forme Zn-R (55%) et Zn-O (36%), tandis que les fractions Zn-MO, Zn-E et ZnCO₃ sont très faibles. La faible teneur en MO, la présence de gypse et la compétition avec les cations Ca et Mg expliquent cette distribution.

Le test de Kruskal-Wallis a révélé des différences significatives des teneurs en différentes formes de zinc entre les profils étudiés, démontrant ainsi l'influence des constituants du sol sur la distribution du Zn. En revanche, la position verticale de l'horizon au sein du profil n'a pas montré d'influence remarquable.

Les résultats ont également souligné l'influence significative du type d'accumulation saline sur la disponibilité et la spéciation du zinc. En effet, les teneurs en Zn-T présentant les concentrations les plus élevées dans les sols à accumulations salines tandis que les sols à accumulations gypseuses ont les teneurs les plus faibles. Ceci est attribué aux processus pédogénétiques distincts de formation de ces sols impliquant l'accumulation saline ou de gypse qui influencent la rétention du zinc.

Le Zn-E montre une tendance inverse, avec les sols à accumulations éoliennes qui présentent les concentrations les plus élevées. Ceci est lié à la faible mobilité du zinc dans les accumulations sableuses par rapport aux autres types d'accumulations. Les différences notables entre les profils de sol, en termes de texture, de teneur en MO, de présence de sels solubles et peu solubles, ainsi que des processus pédogénétiques distincts, ont engendré des variations marquées dans les concentrations des différentes formes de zinc.

En outre, l'étude a mis en lumière l'impact du type d'accumulation sur spéciation du zinc. Les sols à accumulations salines se caractérisent par une prédominance de Zn-R et Zn-O, tandis

que les sols à accumulations gypseuses présentent une distribution similaire, avec des teneurs légèrement plus faibles. Quant aux sols à accumulations éoliennes, ils se distinguent par une dominance remarquable de la fraction Zn-O, reflétant l'influence de la texture sableuse, du pH alcalin et de la présence de gypse et de calcaire.

Ces résultats soulignent l'importance de considérer les spécificités pédologiques, géochimiques et environnementales locales lors de l'évaluation de la disponibilité et du comportement du zinc dans les sols arides. Une compréhension approfondie de ces facteurs est essentielle pour optimiser les pratiques agricoles, notamment en matière de fertilisation, afin d'assurer une gestion durable des ressources en zinc dans ces écosystèmes fragiles.

Chapitre III : Paramètres régissant la biodisponibilité du zinc

La biodisponibilité du zinc dans le sol est régie par de multiples facteurs pédologiques et environnementaux. Ce chapitre vise à évaluer l'influence des principaux paramètres édaphiques sur la mobilité et l'accessibilité du zinc pour les cultures dans la région d'étude.

1. Effet des sels solubles et peu solubles

Le pH étant reconnu comme le facteur prépondérant régissant la spéciation du zinc dans les sols (Azouzi et al., 2015), une analyse de corrélation a été entreprise afin d'examiner la relation entre ce paramètre et les différentes formes du zinc. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Coefficient de corrélation entre le pH et les différentes formes de zinc

	Zn-E	Zn-CO ₃	Zn-MO	Zn-O	Zn-R
pH	0,123	-0,361	0,023	-0,315	0,286

L'analyse de corrélation ne révèle aucune relation statistiquement significative entre le pH et les différentes formes du zinc dans les sols étudiés. Ce résultat peut être attribué à la faible variabilité des valeurs de pH entre les horizons, ne permettant pas l'établissement de conditions suffisamment contrastées pour induire des variations notables dans la distribution du zinc. Néanmoins, cette absence de corrélation ne remet pas en cause l'influence du pH sur la spéciation du zinc. D'autres facteurs pédologiques semblent exercer un rôle prépondérant sur le comportement et la spéciation de cet élément dans le milieu étudié.

Ces résultats permettent de supposer que, dans cet environnement caractérisé par des concentrations élevées en sels (solubles et peu solubles), l'influence du pH sur la distribution des différentes formes de zinc est probablement masquée par d'autres processus pédogénétiques liés à la salinité des sols.

Cette observation est en accord avec les conclusions de Fotovat (1979), qui a attribué l'absence de corrélation entre les formes de zinc et le pH de la solution du sol à l'implication d'autres paramètres édaphiques, tels que la composition ionique de la solution du sol, dans le contrôle de la dissolution et de la dynamique du zinc.

Dans cette partie de l'étude, notre attention se portera principalement sur les formes Zn-T et Zn-E. Ce choix est motivé par plusieurs considérations. En premier lieu, le Zn-T représente la teneur totale en zinc, englobant l'ensemble des formes présentes dans le sol, qu'elles soient solubles, échangeables ou liées aux différents constituants. L'examen de l'effet des paramètres

étudiés, à savoir la CE, le calcaire et le gypse, sur cette forme permettra d'évaluer le niveau global de phytodisponibilité du zinc en présence de ces sels. En second lieu, le Zn-E, correspondant à la fraction biodisponible, revêt un intérêt majeur car il détermine la quantité de zinc réellement accessible pour l'absorption par les plantes. L'analyse des variations du Zn-T et du Zn-E sous l'influence de la CE, du calcaire et du gypse nous permettra de mieux appréhender la mobilité, la solubilité et la biodisponibilité du zinc dans les conditions étudiées.

1.1. Etude de l'effet de la salinité (CE)

1.1.1. Effet de la CE sur le Zn-E

La régression linéaire simple illustrant la relation entre la teneur en Zn-E et la CE (figure 16) a révélé une légère tendance décroissante. Bien que cette relation ne soit pas statistiquement significative ($p = 0,504 > 0,05$), le coefficient de corrélation négatif ($r = -0,132$) indique une allure descendante de la courbe de tendance. Ces résultats suggèrent une influence modératrice de la CE sur la disponibilité du Zn-E. Nous notons que l'augmentation de la concentration en sels solubles dans le sol pourrait potentiellement réduire la disponibilité du Zn-E.

Ces résultats concordent avec les observations de plusieurs auteurs. Khoshgoftar et al. (2004) ont rapporté que l'augmentation de la salinité est associée à une diminution des concentrations de zinc libre en solution, en raison de l'action des sels sur la MO, principale source d'oligo-éléments dans les sols salés (Dekki, 2012). Thi et al. (2021) ont également noté une corrélation entre l'augmentation de la carence en Zn-E et la présence d'un stress salin, une observation appuyée par Alloway (2008). Ce dernier souligne que l'élévation de la pression due au stress salin induit une diminution du niveau d'oxygène dans le sol, diminuant ainsi le potentiel redox et favorisant la formation de précipités tels que le sulfure de zinc (ZnS). De plus, les sols à pH élevé sont souvent sujets à une carence en oligo-éléments, car ces éléments sont communément adsorbés à la surface des particules colloïdales (Zhu et al., 2004).

La carence en Zn-E observée dans des conditions de salinité et de texture des sols de la région d'étude a été également constatée par Suganya et al. (2020) dans des circonstances pédologiques similaires.

Par ailleurs, Acosta et al. (2009) n'ont pas constaté de corrélation entre les teneurs en Zn-T et en Zn-E, suggérant que l'effet des sels sur le pourcentage de zinc libéré n'est pas conditionné par la concentration totale de zinc dans le sol. De plus, ces auteurs ont observé que la libération du zinc adsorbé à la surface des carbonates augmentait avec l'augmentation de la CE. La présence importante d'ions carbonate libres (CO_3^{2-}) en solution peut favoriser la précipitation

du zinc sous forme de carbonates insolubles, limitant ainsi sa disponibilité, ce qui pourrait expliquer, dans une certaine mesure, la diminution du Zn-E lorsque la CE augmente. En outre, le zinc est fortement adsorbé par les particules de sol à des concentrations élevées en Ca, Na et K (Cavallaro et McBride, 1984).

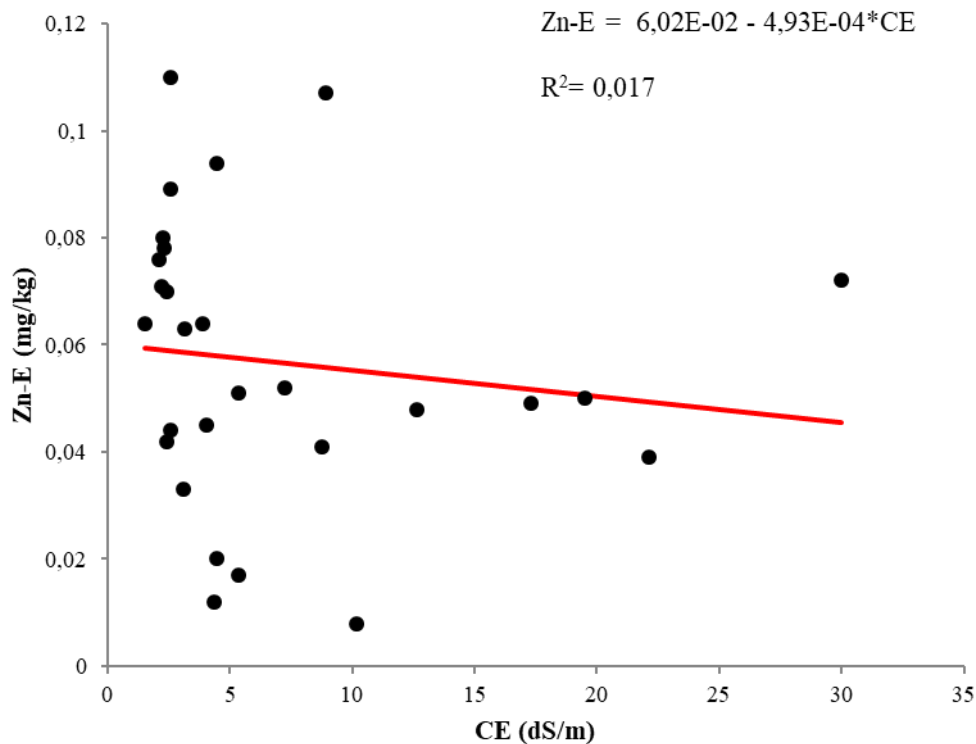


Figure 16. Régression linéaire des teneurs en Zn-E en fonction de la CE

1.1.2. Effet de CE sur le Zn-T

L'analyse de l'effet de CE sur les variations des teneurs en Zn-T, réalisée au moyen d'une analyse de régression linéaire simple, n'a pas révélé de relation statistiquement significative au seuil de significativité de 0,05. Le coefficient de corrélation ($r = 0,269$) indique une faible association linéaire positive et l'allure de la droite de régression (figure17) suggère une tendance à l'augmentation des teneurs en Zn-T parallèlement à l'accroissement des valeurs de la CE.

Ces observations, bien qu'elles soient statistiquement non significatives, pourraient indiquer une influence potentielle de l'augmentation de la salinité sur la complexation et la rétention du zinc dans la phase solide du sol. Cela pourrait résulter d'une intensification de l'adsorption du zinc par les minéraux du sol, renforçant ainsi les liaisons avec la phase solide. De plus, la précipitation des sels solubles pourrait augmenter l'immobilisation de cet élément dans le sol.

D'après les observations d'Acosta et al. (2011), la complexation du zinc par les ions Cl et Na est considérée comme difficile, même en présence de concentrations élevées de sels solubles, ce qui restreint la mobilisation du zinc dans des conditions salines. En parallèle, les travaux d'Acosta et al (2009) ont conclu que le zinc a une affinité prononcée pour les ions CO_3^{2-} , favorisant la formation de complexes ou minéraux de métal-carbonate à la surface des cristaux calcaires ou dolomitiques, contribuant ainsi à l'augmentation des teneurs en Zn-T à mesure que la salinité augmente.

Hahne et Kroontje (1973) ont souligné que la formation de composés insolubles, conjuguée aux concentrations élevées en Cl dans les sols salins à pH élevé, peut limiter la disponibilité du zinc. De même, Du Laing et al. (2009) ont souligné l'augmentation de la teneur en Zn-T avec l'augmentation de la concentration en sels solubles.

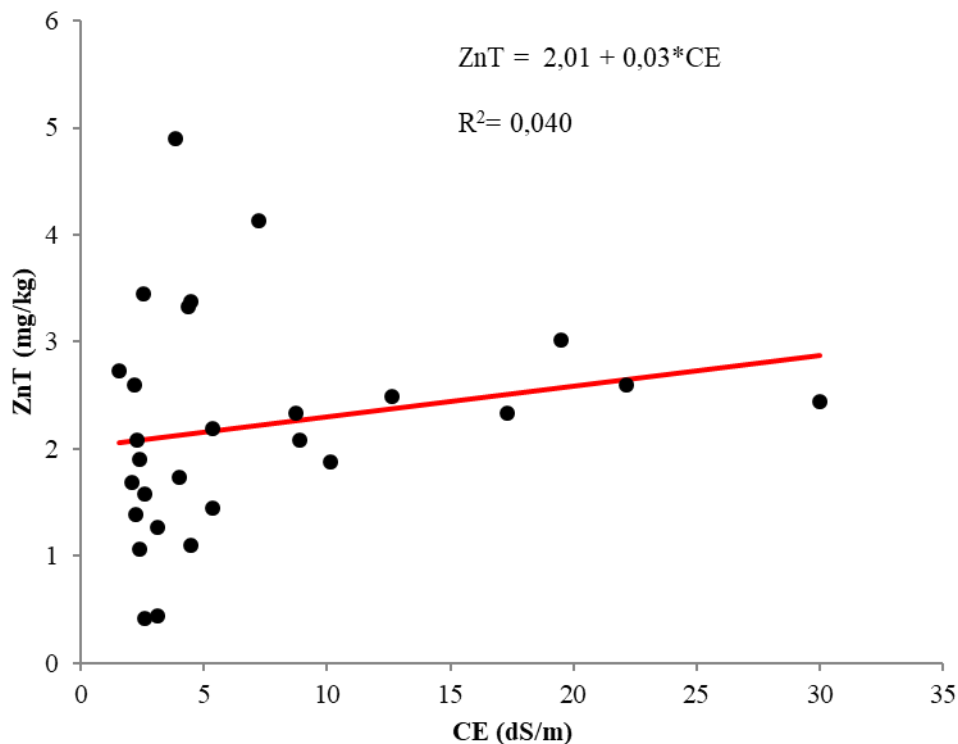


Figure 17. Régression linéaire des teneurs en Zn-T en fonction de la CE

1.1.3. Comparaison des moyennes des formes de zinc selon les classes de CE

Les échantillons de sol étudiés sont caractérisés par la forte variation de leur CE (CV = 101%), nous avons considéré utile de comparer les moyennes de chaque forme de zinc entre des classes homogènes de CE dont l'analyse de la variance unilatérale a mis en évidence trois classes homogènes pour la CE (dS/m):

- Classe CE 1 : valeurs de CE dS/m < 6, contenant 19 échantillons
- Classe CE 2 : $6 \leq \text{CE dS/m} < 15$, contenant 5 échantillons
- Classe CE 3 : $\text{CE dS/m} \geq 15$, contenant 4 échantillons

Les résultats des comparaisons des moyennes entre les trois classes de salinité pour les différentes formes de zinc sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Comparaison des moyennes (p-value) des formes de zinc selon les classes de CE

Classes CE	Zn-E	Zn-CO ₃	Zn-MO	Zn-O	Zn-R
1 x 2	0,344	0,536	0,934	0,004	0,001
2 x 3	1	0,948	0,590	0,604	0,240
1 x 3	0,392	0,817	0,298	0,103	0,183

Les résultats consignés dans le tableau 9 indiquent que les différences entre les moyennes des trois classes de CE ne sont pas significatives ($p > 0,05$) pour les formes Zn-E, Zn-CO₃ et Zn-MO. Cela suggère que ces différentes formes de zinc ne seraient pas liées à la variation de CE des échantillons étudiés. Selon Keshavarz et al. (2006), ce résultat est dû au pH bas de la solution d'extraction utilisée pour le Zn-MO et à la forte force ionique résultant des concentrations élevées de Ca²⁺. Ces conditions réduisent la solubilité des carbonates et, par conséquent, entraînent une diminution des niveaux de Zn-CO₃. En ce qui concerne les formes Zn-O et Zn-R, les différences entre leurs moyennes sont significatives ($p < 0,05$) entre les classes 1 et 2 uniquement. Pour ces deux formes, les différences des moyennes entre les classes 2 et 3 d'une part et les classes 1 et 3 d'autre part sont statistiquement non significatives ($p > 0,05$).

Globalement, il ressort que les différents teneurs des formes de zinc dans les échantillons étudiés sont peu impactées par les classes de CE. Toutefois, la classe CE 2 correspondant à la plage de salinité 6 dS/m – 15 dS/m constituerait un seuil critique pour la variation des moyennes des teneurs en Zn pour les formes Zn-O et Zn-R. Ce résultat est étayé par Keshavarz et al. (2006) qui ont affirmé que les niveaux élevés de salinité, atteignant environ 15 dS/m, ont un impact sur les concentrations de Zn-O et Zn-R.

1.2.Effet du calcaire

1.2.1. Effet du calcaire total sur le Zn-E

L'évaluation de l'effet de la teneur en CaCO₃ sur les concentrations de Zn-E a été réalisée au moyen d'une régression linéaire simple. Le modèle révèle une relation négative entre ces deux variables, avec un coefficient de corrélation statistiquement significatif ($r = -0,373$). La représentation graphique (figure 18) indique une relation proportionnellement inversée entre le

taux de CaCO_3 et la disponibilité du Zn-E. De ce fait, nous concluons que l'augmentation du calcaire totale dans les sols réduit la disponibilité du Zn-E.

Ce résultat est soutenu par un large corpus de recherches qui démontrent que les sols calcaires à pH alcalin réduisent considérablement la biodisponibilité du zinc.

En effet, de nombreuses études rapportent une diminution de la disponibilité du zinc en conditions alcalines, attribuée à la précipitation du Zn sous forme de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ou ZnCO_3 (Barak et Helmke, 1993 ; Saeed et Fox, 1977 ; Suganya et Saravanan, 2015). Les sols riches en carbonates ont une forte affinité pour le Zn, l'adsorbant et le maintenant sous une forme non échangeable et donc moins assimilable par les plantes (Udo et al., 1970 ; Aydinalp et Katkat, 2004). Novillo et al. (2002) ont également rapporté l'absence totale de zinc dans les fractions soluble et échangeable d'un sol calcaire.

Cette problématique est exacerbée dans les sols arides où l'adsorption du zinc est favorisée par un pH alcalin (Aydinalp et Katkat, 2004). Les carences en zinc sont fréquemment observées dans les sols calcaires présentant de faibles teneurs en eau et en MO (Rengel, 2015 ; Suganya et al., 2020 ; Alloway, 2008b ; Akay, 2011). Le CaCO_3 joue un rôle clé en adsorbant le zinc soluble et en favorisant sa précipitation sous forme de ZnCO_3 et $\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Hafeez et al., 2013). De plus, la présence de gypse accentue la déficience en augmentant la précipitation de CaCO_3 (Thiyagarajan et al., 2009).

Ainsi, de nombreuses études convergent vers le constat qu'un excès de CaCO_3 et un pH alcalin réduisent drastiquement la disponibilité du zinc dans les sols, pouvant engendrer des carences nutritionnelles importantes, particulièrement dans les sols arides pauvres en MO.

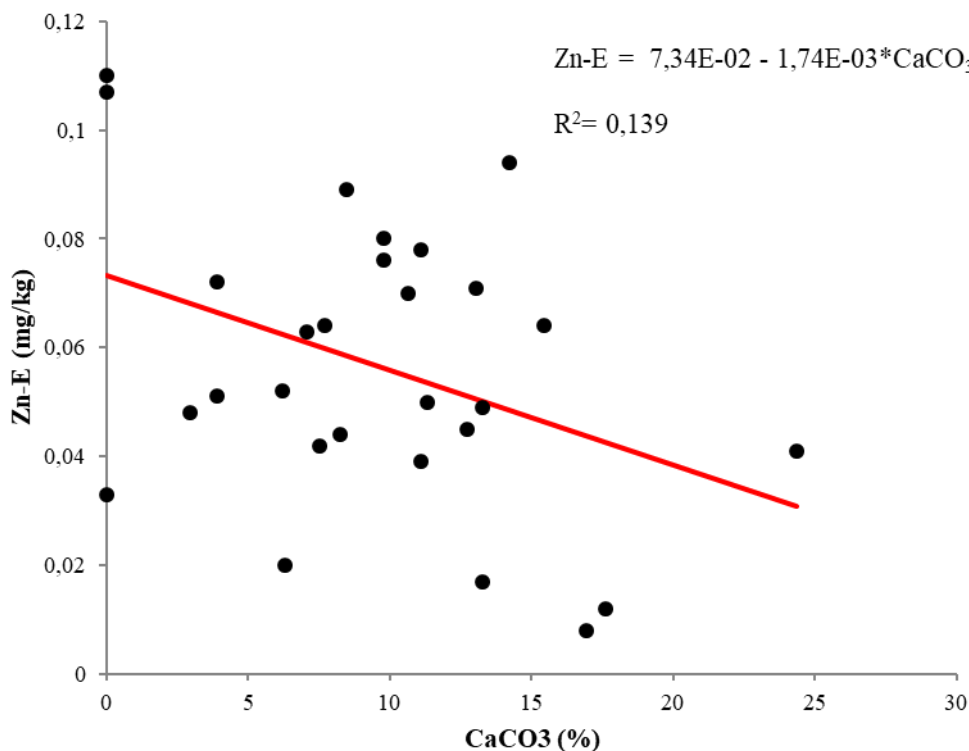


Figure 18. Régression linéaire des teneurs en Zn-E en fonction de CaCO₃

1.2.2. Effet du calcaire total sur le Zn-T

L'effet du CaCO₃ sur le Zn-T a été évalué par régression linéaire simple, comme illustré par la figure 19. L'analyse révèle que le modèle est statistiquement significatif ($p = 0,047 < 0,05$). Ceci est étayé par un coefficient de corrélation significatif ($r = 0,467$) qui confirme cette association positive. Ces résultats traduisent une tendance à l'augmentation des teneurs en Zn-T avec l'accroissement des concentrations en CaCO₃ dans les sols.

Ce résultat est cohérent avec les observations de Han et al. (2001) et Zachara et al. (1991), qui ont constaté que le zinc forme des complexes en surface sur la calcite sous forme d'hydrates avant d'être incorporé dans la structure par recristallisation. De même, Sipos et al. (2008), dans leur étude sur des sols présentant des concentrations relativement élevées de calcite, ont indiqué que l'échange d'ions est négligeable, et que l'adsorption du zinc dépend principalement des forces électrostatiques. Par ailleurs, Kamali et al. (2010) ont souligné que le zinc dans les sols calcaires est principalement présent sous forme résiduelle et associée aux carbonates. Ces observations sont corroborées par les conclusions de Han et al. (2001), qui signalent que le zinc dans les régions arides existe principalement sous forme de Zn-R et Zn-O.

D'autres études, comme celles réalisées par Noulas et al. (2018) et Antoniadis et al. (2018), ont attribué les concentrations élevées en zinc dans les sols calcaires à son adsorption sur les carbonates.

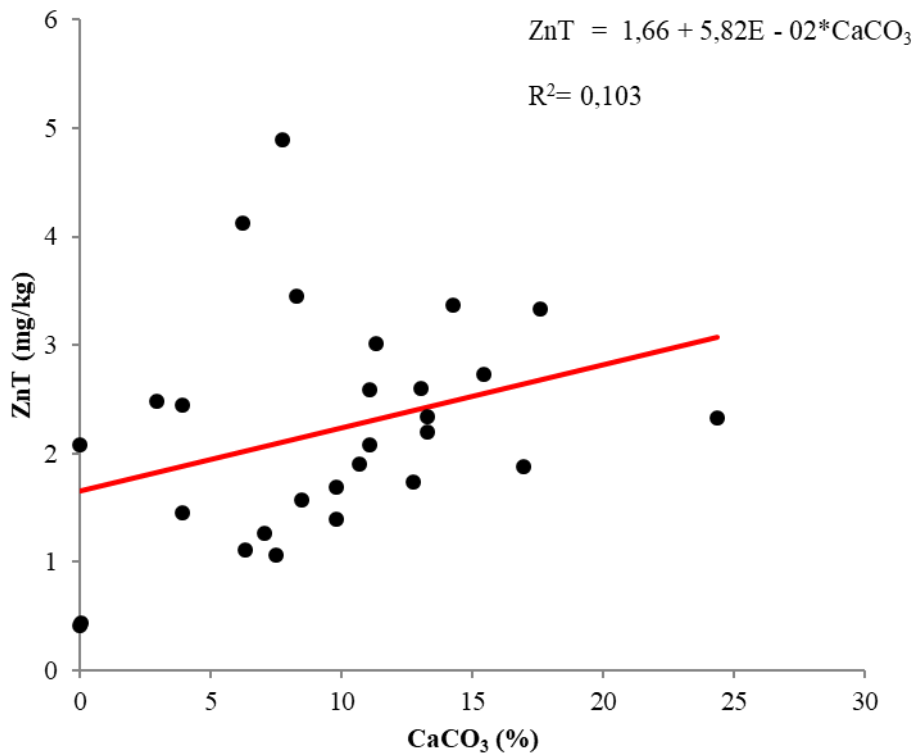


Figure 19. Régression linéaire des teneurs en Zn-T en fonction de CaCO₃

1.3.Effet du gypse

1.3.1. Effet du gypse sur le Zn-E

La figure 20 illustre une relation positive entre les teneurs en Zn-E et les concentrations du gypse dans les sols étudiés. Même si la régression n'est pas statistiquement significative ($p = 0,532 > 0,05$) et avec un coefficient de corrélation faible ($r = 0,123$), la direction de la droite de régression renseigne sur un possible effet bénéfique du gypse sur la disponibilité du Zn-E.

Fotovat (1997) a observé une augmentation significative de la concentration en ion Zn^{2+} en présence de gypse. Cette augmentation a été attribuée à une mobilisation accrue du zinc, résultant de la compétition entre les ions inorganiques et la MO pour la complexation du zinc, ainsi que de la force ionique élevée induite par l'ajout de gypse.

Thiyagarajan et al. (2009) ont indiqué que l'apport de gypse augmente l'extraction de zinc dans les sols sableux, cela a été attribué à l'élimination des cations faiblement retenus aux carbonates ce qui favorise la libération du zinc. En parallèle, Olsen et Atanabe (1979) ont

observé une augmentation du zinc disponible après l'apport de gypse en raison de la concentration élevée de SO_4^{2-} .

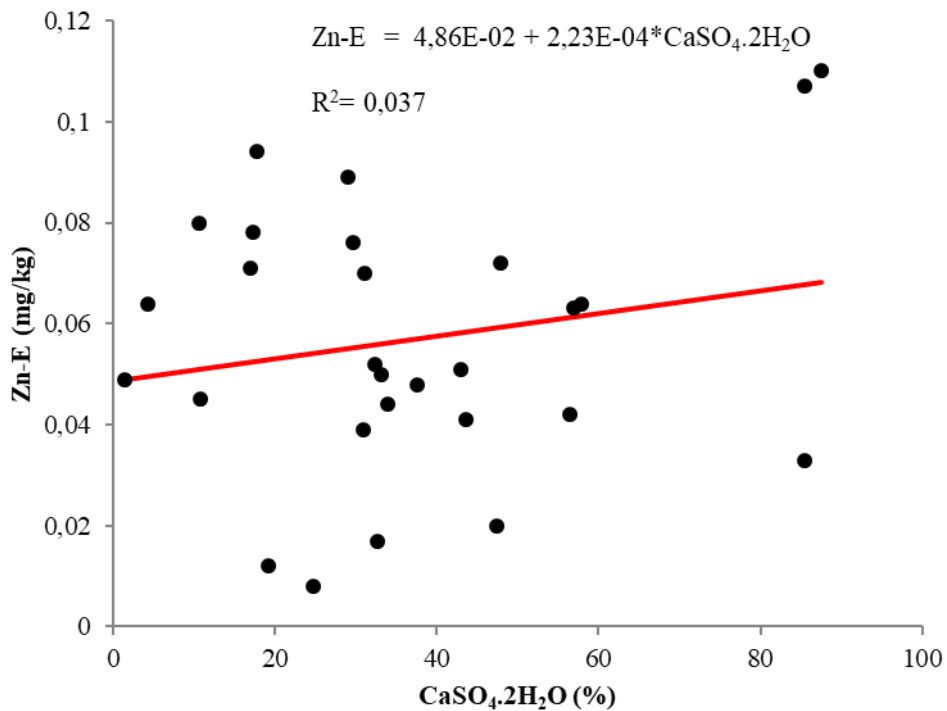


Figure 20. Régression linéaire des teneurs en Zn-E en fonction du gypse

1.3.2. Effet du gypse sur le Zn-T

Le Zn-T présente une corrélation négative et significative avec les teneurs en gypse ($r = -0,539$). Cette relation est confirmée par probabilité associée à la régression linéaire ($p = -0,003$), nettement inférieure au seuil de signification de 0,05. La figure 21 illustre clairement que l'accroissement du gypse dans le sol engendre une diminution de la disponibilité du Zn-T.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Fotovat (1997), qui a observé une diminution des teneurs en Zn-T après l'apport de gypse. Cette observation peut être expliquée par l'immobilisation du zinc due à la formation de précipités de sulfure ou de carbonate lorsque le produit de solubilité est dépassé (Bostick et al., 2001). En outre, Tiller (1967) a rapporté que le zinc précipite dans les minéraux silicatés (sous forme cristalline) à des solubilités faibles. Par conséquent, la précipitation/dissolution semble être le mécanisme dominant régissant le comportement du zinc dans les sols alcalins (Brummer et al., 1983). Fotovat (1997) a également noté une diminution des quantités de Zn-T à mesure que la quantité d'électrolytes augmente et que la saturation en ions sulfates augmente en raison de l'application de gypse.

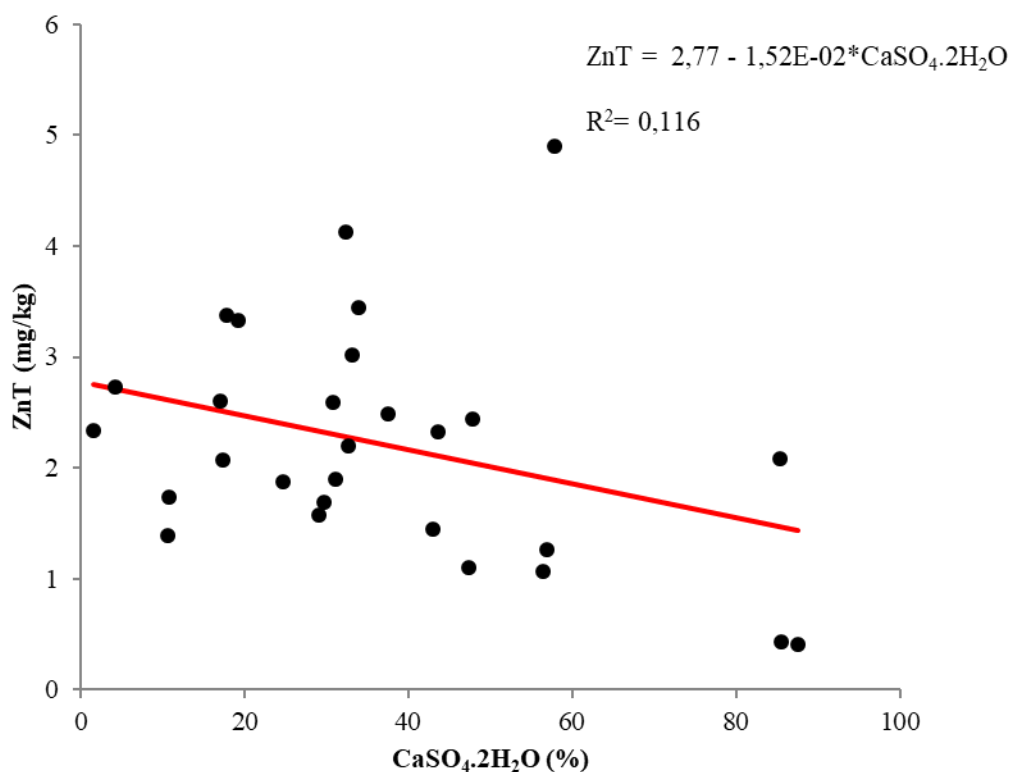


Figure 21. Régression linéaire des teneurs en Zn-T en fonction du gypse

1.3.3. Comparaison des moyennes des formes de zinc selon les classes de gypse

Les échantillons de sol étudiés sont caractérisés par une grande variation des teneurs en gypse (CV = 63%). La comparaison des moyennes de chaque forme de zinc entre des classes homogènes de gypse permet de voir si le gypse régit la spéciation et la dynamique du zinc dans le contexte étudié. Une analyse de la variance unilatérale a mis en évidence trois classes homogènes selon les teneurs en gypse:

- Classe 1 : Gypse % < 25 contenant 9 échantillons
- Classe 2 : $25 \leq$ Gypse % < 60 contenant 16 échantillons
- Classe 3 : Gypse % \geq 60 contenant 3 échantillons

Les résultats de la comparaison des moyennes des formes de zinc en fonction des classes de gypse sont résumés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Comparaison des moyennes (p-value) des formes de zinc selon les classes de gypse

Classes Gypse	Zn-E	Zn-CO ₃	Zn-MO	Zn-O	Zn-R
1 x 2	0,996	0,908	0,493	0,495	0,899
2 x 3	< 0,01	0,909	0,566	0,091	0,145
1 x 3	< 0,01	0,990	0,966	0,027	0,107

Les résultats répertoriés dans le tableau 10 montrent que les différences des moyennes entre les différentes classes des teneurs en gypse sont statistiquement non significatives ($p > 0,05$) pour les formes Zn-CO₃, Zn-MO et Zn-R. Ce résultat signifie que la variation des taux de gypse des échantillons étudiés n'a pas un impact significatif sur la variation de ces formes de Zn. Par contre, Zn-E et Zn-O sont significativement impactés par les fortes teneurs en gypse. En effet, la différence des moyennes de Zn-E entre les classes de gypse 1 (gypse < 25 %) et la classe 2 (25 ≤ Gypse % < 60) n'est pas statistiquement significative ($p > 0,05$). Par contre les différences des moyennes de Zn-E de la classe 3 (gypse > 60 %) avec la classe 1 d'une part et la classe 2 d'autre part sont significatives ($p < 0,05$). De même, la différence de moyennes de Zn-O entre la classe 3 (gypse > 60 %) et la classe 1 est également significative ($p < 0,05$). Ce résultat suggère que les différentes formes de Zn dans les échantillons étudiés ne sont pas impactées par la variation des taux de gypse sauf les formes Zn-E et Zn-O quand les taux de gypse sont excessifs (gypse > 60 %). El Rachidi et al. (2010) ont observé que les faibles concentrations de gypse ont un impact négatif sur la biodisponibilité du Zn dans le sol. Ils ont constaté que les quantités de gypse comprises entre 1% et 30% n'avaient aucun effet sur la biodisponibilité du Zn, tandis que des quantités comprises entre 30-et 50% augmentaient de manière significative la concentration de Zn-E. Les auteurs ont attribué ce résultat à la dissolution des minéraux contenant du Zn en raison de la présence élevée de sulfate et de l'acidité de la solution d'extraction. L'observation émanant de Lindsay (1979) corrobore celle des précédents auteurs.

1.4.Effet simultané des sels solubles et peu solubles

Une analyse de régression linéaire multiple a été réalisée pour chaque forme de zinc afin d'évaluer l'influence des sels solubles et peu solubles sur les différentes formes de zinc. Les équations de régression obtenues ainsi que les coefficients de corrélation et la probabilité des modèles sont résumés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Equations de régressions multiples

Equations des régressions linéaires multiples	r	p
Zn-E mg/kg = 8,67E-02 -5,55E-04*CE (dS/m) -2,17E-03*CaCO ₃ (%) -1,46E-04*CaSO ₄ .2H ₂ O (%)	0,41	0,212
Zn-CO ₃ mg/kg = 6,70E-02 -1,26E-03*CE (dS/m) -5,39E-04*CaCO ₃ (%) -5,93E-04*CaSO ₄ .2H ₂ O (%)	0,273	0,593
Zn-MO mg/kg = 0,21 + 6,30E-03*CE (dS/m) -5,35E-03*CaCO ₃ (%) -2,37E-03*CaSO ₄ .2H ₂ O (%)	0,231	0,712
Zn-O mg/kg = 0,99 -2,17E-02*CE (dS/m) + 2,0E-02*CaCO ₃ (%) -6,14E-03*CaSO ₄ .2H ₂ O (%)	0,379	0,285

Zn-R mg/kg = 0,69 + 4,64E-02*CE (dS/m) + 2,09E-02*CaCO ₃ (%) -2,67E-04*CaSO ₄ .2H ₂ O (%)	0,552	0,031
Zn-T mg/kg = 2,04 + 2,92E-02*CE (dS/m) + 3,29E-02*CaCO ₃ (%) -9,52E-03*CaSO ₄ .2H ₂ O (%)	0,414	0,203

Les résultats des modèles de régression linéaire pour prédire les concentrations de zinc montrent des résultats variés quant à leur significativité statistique.

D'après le tableau 11, il s'avère que les modèles pour prédire les concentrations de zinc ne sont pas statistiquement significatifs pour les formes Zn-E, ZnCO₃, Zn-MO, Zn-O et Zn-T, comme le montrent les valeurs de probabilité (p) supérieures à 0,05.

Cependant, il est à noter que le modèle pour prédire la forme Zn-R est statistiquement significatif, avec une probabilité (p) de 0,031, ce qui indique une relation significative entre les paramètres étudiés et la concentration de Zn-R.

Ainsi, ces résultats suggèrent que, dans ce contexte, les paramètres considérés dans les modèles de régression ont une influence significative uniquement sur la concentration de Zn-R, tandis que pour les autres formes, cette influence n'est pas démontrée de manière statistiquement significative.

Conclusion

L'étude des effets des sels solubles (CE) et peu solubles (calcaire, gypse) a révélé plusieurs tendances :

- La CE semble réduire les teneurs en Zn-E, probablement par précipitation/immobilisation, bien que les résultats ne soient pas statistiquement significatifs. En revanche, la CE tend à augmenter les teneurs en Zn-T par rétention du zinc sur la phase solide.
- Le CaCO₃ a montré un effet négatif sur le Zn-E, en accord avec la littérature rapportant une réduction de la disponibilité du zinc dans les sols calcaires. Cependant, le CaCO₃ augmente significativement les teneurs en Zn-T par rétention du zinc sur les carbonates.
- Le gypse semble favoriser la disponibilité du Zn-E, probablement par augmentation de la force ionique libérant le zinc soluble, bien que non significatif statistiquement. Mais le gypse diminue significativement le Zn-T, suggérant une immobilisation par précipitation.

En ce qui concerne les comparaisons des moyennes des formes de zinc selon les classes de CE, les résultats ont montré que les différences ne sont pas significatives pour les formes

Zn-E, Zn-CO₃ et Zn-MO. Cependant, pour les formes Zn-O et Zn-R, des différences significatives ont été observées entre la classe de CE la plus élevée (≥ 15 dS/m) et les deux autres classes.

Concernant le gypse, les résultats indiquent que les formes Zn-CO₃, Zn-MO et Zn-R ne présentent pas de différences significatives entre leurs moyennes pour les trois classes de gypse définies (< 25%, 25-60% et $\geq 60\%$). Néanmoins, pour le Zn-E et le Zn-O, des différences significatives ont été observées lorsque les teneurs en gypse dépassaient 60%. Cela suggère qu'à partir d'un certain seuil élevé de gypse, les formes Zn-E et Zn-O sont significativement impactées.

Les modèles de régression multiples indiquent que seule la forme Zn-R présente une relation statistiquement significative avec les trois paramètres : CE, calcaire et gypse.

En somme, la biodisponibilité et la distribution du zinc dans ces sols arides sont fortement influencées par la présence conjointe de sels solubles et peu solubles, qui modulent la solubilité, la rétention et la mobilité du zinc par des processus complexes de dissolution, précipitation et adsorption. Les paramètres pédologiques liés à la nature des sels présents semblent prévaloir sur le pH dans le contrôle de la spéciation du zinc dans ce contexte particulier.

Chapitre IV : Modélisation de la spéciation du zinc

1. Distribution des espèces de zinc en solution

Le logiciel Visual Minteq est un programme informatique très utilisé pour la modélisation géochimique et l'analyse des espèces chimiques de différents minéraux dans la solution du sol (Khalid et al., 2023).

Ainsi, l'utilisation de ce logiciel nous a permis d'identifier plusieurs espèces de zinc dans les solutions des sols étudiées. L'ordre de prédominance de ces espèces est illustré dans la figure 22.

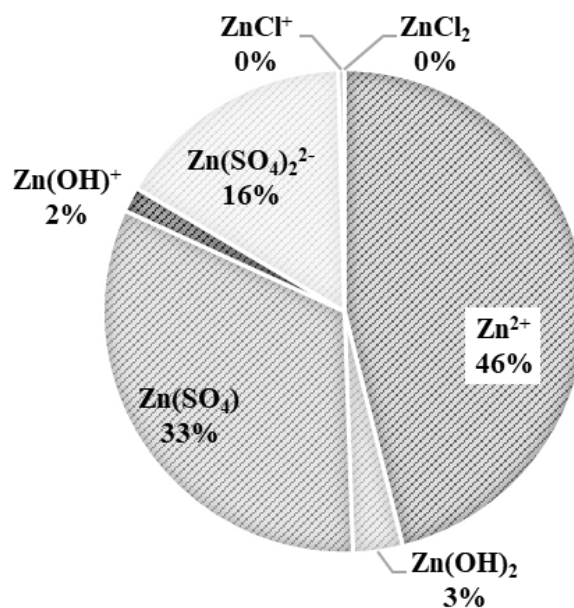


Figure 22. Spéciation du zinc dans les sols à sels de Biskra

La figure 22 montre la prédominance de l'espèce ionique Zn^{2+} , qui représente approximativement 46% des espèces de zinc en solution, soit près de la moitié des espèces totales. Cette prédominance est attribuable aux conditions alcalines des sols étudiés, caractérisées par un pH supérieur à 7 (Sadiq, 1991 ; Dang et al., 1996 ; Rutkowska et al., 2014), ainsi qu'à la force ionique élevée des solutions étudiés (force ionique moyenne de 0,32 déterminée par le logiciel Minteq) (Casagrande et al., 2008). Ces conditions favorisent la dissolution du zinc sous forme d'ion Zn^{2+} , malgré les faibles teneurs en Zn-T. Ce résultat corrobore celui de McGrath et al (1988) qui ont trouvé que 15 à 30 % du zinc dans la solution d'un sol sablo-limoneux se présentaient sous forme d'ion Zn^{2+} . Il est utile de rappeler que l'ion Zn^{2+} dans la solution du sol ne précipitera que lorsque son produit de solubilité avec un anion réactif est atteint ou dépassé.

La figure 22 montre également que les différentes espèces de zinc se classent selon l'ordre de prédominance $Zn^{2+} > ZnSO_4 > Zn(SO_4)_2^{2-} > Zn(OH)_2 > ZnOH^+ > ZnCl^+ \approx ZnCl_2$.

Certaines études (Carmona et al., 2009) ont révélé que 72 % des espèces de Zn dans la solution extraite de sols salins sont sous forme de $ZnSO_4(aq)$ et $Zn(SO_4)_2^{2-}$, tandis que la proportion d'ion Zn^{2+} représente 11 à 20 %. En revanche, les espèces $ZnCl^+$, $ZnCl_3^-$ et $ZnCl_2(aq)$ représentent moins de 2 %. Par ailleurs, l'étude menée par Ondrasek et al. (2012), a révélé que Zn^{2+} est la forme prédominante (54% du Zn-T) dans un sol traité avec NaCl, les composés Zn-Cl, principalement $ZnCl^+$ et $ZnCl_2$, sont négligeables (<0,3%)

Par ailleurs, les travaux d'Acosta et al. (2011) soulignent une affinité notable des sulfates pour le Zn, comparativement aux chlorures, ce qui peut mobiliser des quantités significatives de zinc à des conductivités électriques élevées. Les mêmes auteurs ont mis en évidence la difficulté de la complexation du zinc par les ions chlorures. Rutkowska et al. (2014) ont trouvé que l'espèce Zn^{2+} est la principale espèce présente en solution en représentant de 60 à 80% de toutes les espèces dans la solution des sols étudiés. Les espèces de zinc ont été classées en fonction de leur part en pourcentage dans la solution du sol comme suit : Zn-COD (zinc complexé au CO dissous) > $ZnCO_3 > ZnCl^+ > ZnHCO_3 > ZnOH^+$.

La distribution des espèces de Zn est intimement liée aux minéraux dominants. Bien que Mertens et Smolders (2012) aient observé la présence de minéraux de zinc purs, tels que la smithsonite, les carbonates de zinc, les silicates et les hydroxydes dans des sols présentant des concentrations en Zn-T très élevées (dépassant 1 000 mg.kg⁻¹), ces minéraux jouent rarement un rôle prépondérant dans le contrôle de la solubilité du zinc à des concentrations plus faibles dans le sol.

2. Effet du pH sur la prédominance des espèces de zinc

La répartition des différentes espèces de zinc dans les échantillons de sol étudiés, illustrée par la figure 23, met en évidence des tendances significatives du comportement du zinc en fonction du pH. Les espèces se répartissent en trois gammes distinctes de pH. Environ 71 % des observations se concentrent dans la plage de pH comprise entre 7,4 et 7,8. Dans cette gamme, l'espèce Zn^{2+} prédomine, représentant environ 57% du total des espèces en solution.

Lorsque le pH augmente de 7,8 à 8,2 (constituant 14 % des observations), bien que l'espèce Zn^{2+} reste prédominante (représentant 35% du total), un changement notable est observé, avec des pourcentages de $ZnSO_4$ (27% du total) et de $Zn(SO_4)_2^{2-}$ (33% du total) se rapprochant de celui de Zn^{2+} .

Au-delà d'un pH de 8,2, l'espèce Zn^{2+} demeure nettement prépondérante (36% du total), suivie de près par $Zn(SO_4)_2^{2-}$ (26%), avec une augmentation notable de $Zn(OH)_2$ aq atteignant 14%.

Ainsi, dans la gamme de pH étudiée, l'espèce Zn^{2+} demeure l'espèce zincique majoritaire, bien que les espèces Zn-sulfate atteignent des pourcentages élevés proches de celui de Zn^{2+} pour des valeurs de pH supérieures à 7,8.

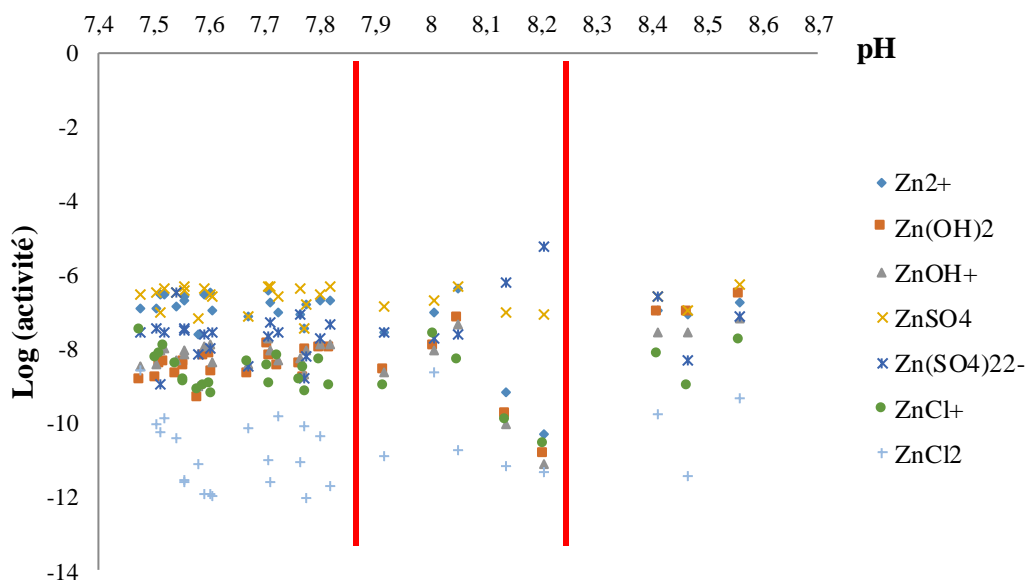


Figure 23. Diagramme de prédominance des espèces de zinc en fonction du pH de la solution des échantillons de sols étudiés

Ces résultats sont étayés par une analyse de régression linéaire simple, mentionnée dans le tableau 12.

Tableau 12 : Signification statistique des modèles de régression linéaire entre le pH et les espèces de zinc.

	Zn^{2+}	$Zn(OH)_2$	$ZnOH^+$	$ZnSO_4$	$Zn(SO_4)_2^{2-}$	$ZnCl^+$	$ZnCl_2$
Valeur de p	0,011	< 0,001	< 0,001	0,081	0,077	0,825	0,910

Les résultats de ce test statistique révèlent des relations statistiquement significatives (au seuil de 0,05), notamment pour les espèces Zn^{2+} , $ZnOH^+$ et $Zn(OH)_2$.

Pour l'espèce Zn^{2+} , le modèle est significatif ($p = 0,011$), indiquant une variation significative de la proportion de cette espèce en fonction du pH du sol. De même, les modèles sont hautement significatifs pour les espèces $ZnOH^+$ ($p < 0,001$) et $Zn(OH)_2$ ($p < 0,001$),

démontrant une forte dépendance de ces espèces à l'égard du pH de la solution du sol. En revanche, aucune relation significative n'est observée entre le pH et les espèces ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, ZnCl^+ et ZnCl_2 , suggérant que ces espèces sont moins sensibles aux variations de pH dans la gamme étudiée.

Cette analyse confirme les tendances précédemment observées, soulignant l'influence significative du pH sur la distribution des espèces de zinc, en particulier pour les formes ioniques Zn^{2+} , ZnOH^+ et $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Ces résultats concordent avec ceux de Suganya et al. (2020) qui ont souligné la prédominance des espèces $\text{Zn}(\text{OH})$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans la plage de pH allant de 7,7 à 9 et la transformation du zinc sous forme de sulfure de zinc sous conditions réduites. De même, Mohammed (2012) a mis en évidence la dominance des espèces hydrolysés de zinc à des pH élevés. L'affinité des sulfures au zinc et le faciès chimique de la solution des sols dominé par les sulfates, surtout à pH élevé, expliquent la prédominance des espèces ZnSO_4 et $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (Sadiq, 1991 ; Garcia et al., 2008). Selon Aebischer (2013), les concentrations de Zn^{2+} dans la solution du sol augmentent cinq fois par unité de diminution du pH. Une hausse du pH conduit généralement à une réduction de cette espèce. Cela est expliqué par les effets de sorption, de complexation et des réactions de précipitation du zinc. En présence d'une alcalinité modérée et d'un pH dépassant 8,5, l'hydroxyde de zinc précipite, tandis qu'à un pH inférieur à 8,5, c'est le carbonate de zinc qui précipite, comme souligné par Spear (1981).

3. Effet de CE sur la prédominance des espèces de zinc

La distribution des espèces de zinc en fonction de la CE, représentée par la figure 24, montre trois classes distinctes. La classe 1 (CE1) (CE de 0 à 6 dS/m) concentre 68% des espèces, classe 2 (CE2) (CE de 6 à 15 dS/m) comprend 18% des espèces, et la classe 3 (CE3) (CE > 15 dS/m) contient 14% des espèces.

Au sein de la classe CE1, l'espèce Zn^{2+} prédomine (54% du total des espèces), suivie par ZnSO_4 (33%) et $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (9%).

La classe CE2 est caractérisée par une diminution notable de l'espèce Zn^{2+} (39%), bien qu'elle demeure prédominante. Une réduction de ZnSO_4 (26%) est également observée, mais une augmentation de $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (26%) et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (6%) est constatée.

Dans la classe CE3, il est à noter une réaugmentation de Zn^{2+} dont la prédominance est très fortement marquée (53%), représentant le pourcentage le plus élevé parmi les trois classes.

L'espèce $Zn(SO_4)_2^{2-}$ (25%) reste stable, tandis qu'une diminution de $ZnSO_4$ (17%) et une augmentation de $ZnCl^+$ (3%) sont observées.

Une analyse de régression linéaire a été effectuée pour évaluer l'influence de la CE sur la distribution des espèces chimiques du zinc en solution (tableau 13).

Tableau 13 : Signification statistique des modèles de régression linéaire entre la CE et les espèces de zinc

	Zn^{2+}	$Zn(OH)_2$	$ZnOH^+$	$ZnSO_4$	$Zn(SO_4)_2^{2-}$	$ZnCl^+$	$ZnCl_2$
Valeur de p	0,066	0,742	0,412	0,001	0,002	0,002	0,002

Les résultats la régression linéaire révèlent des relations statistiquement significatives entre la CE et certaines espèces de zinc. Notamment, les espèces $Zn(SO_4)_2^{2-}$, $ZnSO_4$, $ZnCl^+$ et $ZnCl_2$ montrent des valeurs de p inférieures au seuil de signification de 0,05. Ces observations indiquent que ces espèces de zinc sont sensibles aux variations de la CE. En revanche, les autres espèces étudiés (Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ et $ZnOH^+$) ne présentent pas de relation linéaire significative.

Jalali et al. (2017) n'ont noté aucun changement de spéciation de zinc avec l'augmentation de la concentration en électrolytes. Cependant, la compétition entre les cations et la chlorocomplexation sont les mécanismes responsables de la libération des métaux en solution. En outre, Fotovat (1997) a observé de nombreuses interférences entre les espèces de zinc et les ions présents en solution, à des faibles teneurs en zinc en solution. De plus, la composition de la solution du sol, en particulier en présence de Ca et Mg, a un effet significatif sur la distribution des espèces de zinc entre la phase solide et la solution, ce phénomène étant lié à la force ionique. Par ailleurs, la concentration en zinc dans la solution augmente dans l'ordre de richesse décroissante en solution suivant : $Ca < Mg < K < Na$ (Fotovat, 1997).

D'autre part, l'étude de Acosta et al. (2011) sur la mobilité du zinc sous différents types de sels a mis en lumière que le processus prédominant dans la mobilisation de cet élément était la compétition pour les sites d'adsorption avec le calcium, suivi par l'association avec le sulfate en tant que deuxième processus influençant la mobilité du zinc. Néanmoins, les mécanismes de compétition avec le magnésium et de complexation avec les chlorures se sont avérés être les facteurs les moins significatifs dans le contexte de la mobilisation du zinc.

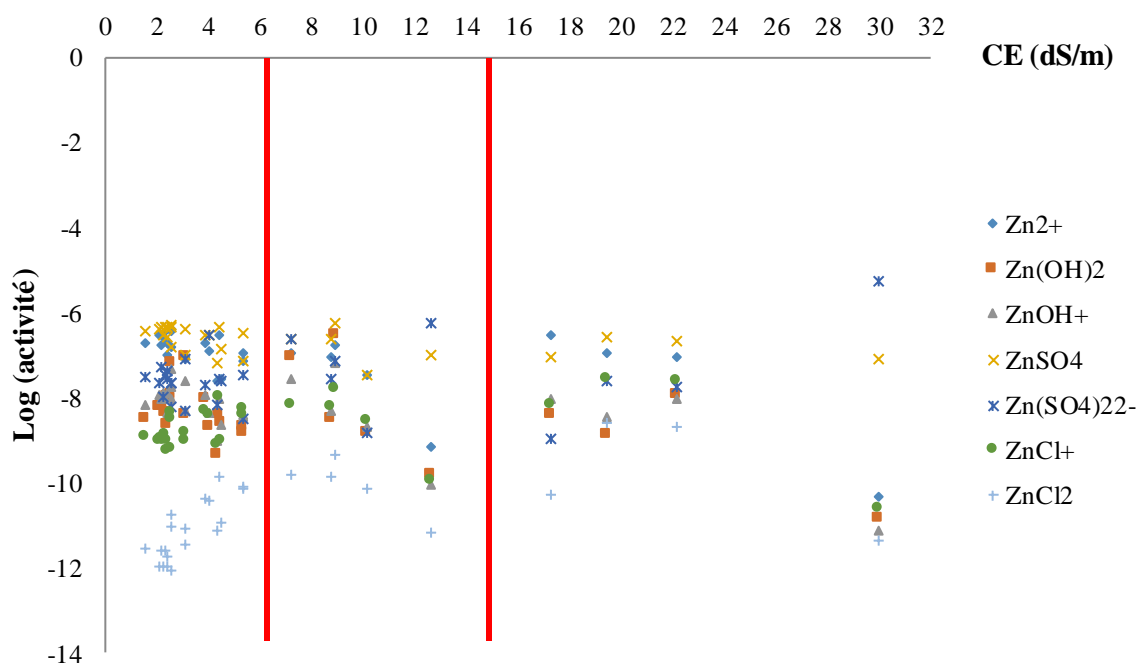


Figure 24. Diagramme de prédominance des espèces de zinc en fonction de CE

4. Effet du pH sur le comportement des espèces de zinc en solution

L'analyse des courbes de tendance représentant l'évolution des différentes espèces de zinc en fonction de la gamme de pH des sols étudiés met en évidence des comportements distincts en réponse aux variations du pH. Il est à noter que les concentrations des espèces Zn^{2+} et $ZnSO_4$ présentent une décroissance progressive à mesure que le pH augmente. À l'inverse, les espèces $Zn(SO_4)_2^{2-}$, $Zn(OH)_2$ et $ZnOH^+$ augmentent quand les valeurs de pH augmentent.

Cependant, il est intéressant de noter que les espèces $ZnCl^+$ et $ZnCl_2$ sont insensibles aux variations du pH, leur comportement demeurant relativement constant sur l'ensemble de la plage de pH étudiée.

Ces résultats concordent avec ceux de Stephan et al. (2008) qui ont constaté une diminution de l'activité de l'espèce Zn^{2+} en solution avec l'augmentation de pH. Cela serait dû à l'adsorption du zinc sur la phase solide du sol qui augmente à un pH plus élevé. Lorsque les valeurs du pH du sol augmentent, le zinc soluble forme des complexes avec les ions hydroxydes pour former des minéraux de $Zn(OH)_2$, ce qui peut réduire la concentration de zinc disponible dans le sol (Thi et al., 2021). L'espèce $ZnOH^+$ est présente à pH de 8,1 à 9. Le Zn^{2+} diminue avec l'augmentation de pH, précisément à pH 8 (Fotovat, 1997 ; Lindsay, 1979). Selon le diagramme élaboré par Fotovat (1997), l'apparition de $ZnOH^+$ se produit à pH 8,1, en très faible quantité, atteignant son maximum à pH 8,5, suivi de l'apparition de $Zn(OH)_2$ à partir de pH 9.

Dans une solution à pH élevé, la teneur en COD peut entrer en compétition avec les carbonates conduisant à la formation de $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ à un pH supérieur à 8 (Fotovat, 1997).

Selon les travaux de Lindsay (1979), la franklinite (ZnFe_2O_4) avait été suggérée comme un éventuel régulateur de la concentration de Zn^{2+} dans la solution du sol, notamment à des niveaux de pH élevés, comme le soutiennent également Catlett et al. (2002). Cependant, Pulford (1986) et Agbenin (2003) ont suggéré que la franklinite ne semble pas influencer la solubilité du Zn^{2+} dans les sols. Pulford (1986) a plutôt suggéré que la réaction de précipitation impliquant l'oxyde de fer constituait un mécanisme potentiel de régulation de cette solubilité.

Par ailleurs, l'exclusion par Lindsay (1979) des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ solides, de la zincite (ZnO), de la smithsonite (ZnCO_3), et du willemite (ZnSiO_3) en tant que facteurs de contrôle de la solubilité du Zn^{2+} dans les sols était fondée sur leur solubilité excessive, les rendant peu probables comme régulateurs persistants (Agbenin, 2003). Des travaux antérieurs, notamment ceux de Brummer et al. (1983), Pulford (1986) et Jahiruddin et al. (1986), ont mis en avant l'importance de mécanismes tels que l'adsorption-désorption et la précipitation indépendamment du pH en tant que régulateurs de la solubilité du Zn^{2+} dans les sols. Cette constatation est étayée par la corrélation significative entre Zn-sol et Zn-Amorphe supposée liée aux fractions d'oxydes de Al et Fe amorphes (Shuman, 1985 ; Sims, 1986), offrant un soutien empirique à cette interprétation. Par conséquent, il est probable que la solubilité du Zn^{2+} soit sous l'influence de réactions d'adsorption-désorption sur les surfaces des oxydes de Fe et Al (Agbenin, 2003). Sposito (1989) a démontré que l'espèce $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est répandue à pH élevé en présence de CaCO_3 , il a également indiqué la formation des espèces ZnSO_4^{2-} , ZnCO_3^{2-} aux pH élevés, tandis que ZnOH^+ se forme aux pH bas. Fotovat (1997) a noté la diminution de ZnSO_4 à pH élevé, le déclin commençant à partir de pH 6.

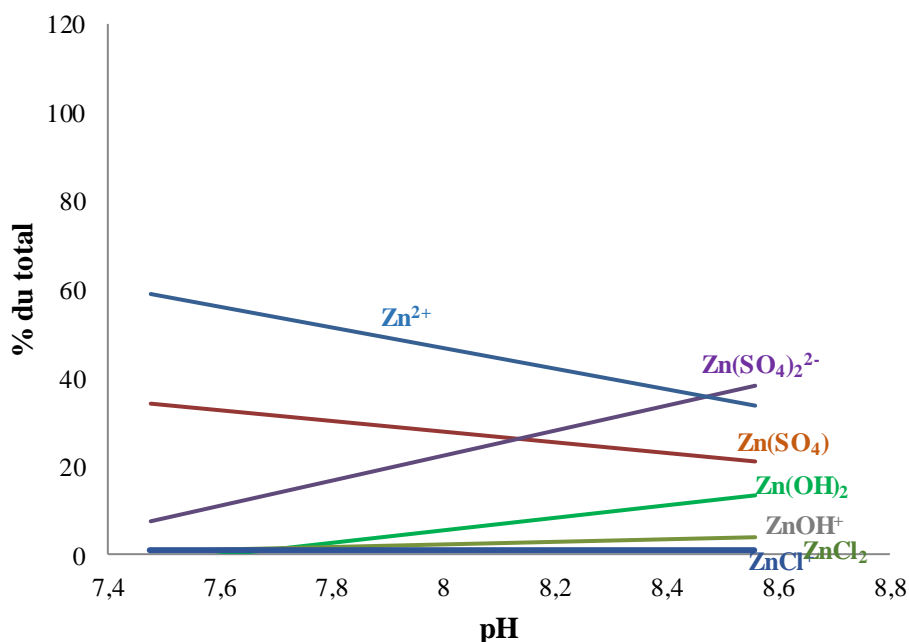


Figure 25. Comportement des espèces de zinc en fonction du pH

5. Effet de la CE sur le comportement des espèces de zinc en solution

L'examen du comportement des espèces de zinc en fonction de la concentration en sels solubles des échantillons de sols étudiés révèle des tendances spécifiques. Plus précisément, une augmentation des concentrations des espèces $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ et ZnCl^+ est associée à une augmentation de la salinité, tandis que les espèces Zn^{2+} et ZnSO_4 présentent un comportement inverse, avec des concentrations en baisse proportionnelle à l'augmentation de la salinité.

Par ailleurs, il est à noter que les espèces $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnOH^+ et ZnCl_2 ne montrent pas de dépendance significative par rapport à la teneur en sels solubles. Elles maintiennent un comportement constant, indépendamment des variations de la salinité du sol.

Les résultats de Khoshgoftarmanesh et al. (2006) corroborent ces résultats et confirment la diminution de Zn^{2+} avec l'augmentation de la salinité, la présence de ZnSO_4 jusqu'à 29%, et la dominance de sulfates à des salinités élevées. Par ailleurs, Alloway (2008) a relevé une diminution des concentrations en Zn^{2+} en parallèle avec l'augmentation des niveaux de CE.

Thi et al. (2021) ont expliqué la diminution de Zn^{2+} en réponse à l'augmentation du stress salin. Ils ont attribué cette diminution à l'intensification du stress salin, à la densité et à la compaction accrues du sol, entraînant ainsi une diminution du niveau d'oxygène, une baisse du potentiel redox, et la formation de précipités tels que le sulfure de Zn (ZnS). Ces observations soulignent l'impact de la salinité sur les espèces Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_2$. De même, Sandstead (2015)

a affirmé la formation des sulfures de zinc en conditions réductrices en réduisant la disponibilité de zinc.

L'augmentation de la compétition entre les ions Na^+ et le zinc est également observée avec l'accroissement de la salinité. En effet, l'augmentation de la teneur en ions Na^+ dans le sol entraîne une augmentation du pH du sol ce qui entraîne la diminution des teneurs en zinc disponible (Alloway, 2008). A des valeurs de pH élevées, la carence en zinc disponible est attribuée à leur absorption sur la surface des particules colloïdales du sol, notamment dans les sols salins à des valeurs de pH élevées (Zhu et al., 2004).

Le degré de mobilisation du zinc dépend du type de sel, comme démontré dans une étude menée par Acosta et al. (2011). Dans cette étude, le Ca^{2+} s'est avéré être le cation induisant le plus la mobilisation du Zn en raison de sa double charge, par rapport au Na^+ . La différence entre le Ca et le Mg était probablement attribuable aux variations de la taille et de la masse atomique ; le Ca étant plus lourd et plus grand que le Mg, il remplace ainsi le zinc de manière plus facile et rapide. Les travaux de Pickering (1980) ont également montré que l'efficacité d'extraction du zinc dépend des propriétés des cations suivant l'ordre $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$.

L'association du zinc avec le sulfate a conduit à des concentrations plus élevées de ce métal par rapport à la complexation avec les chlorures. Cet effet s'explique probablement par l'affinité plus élevée du zinc pour les sulfates que pour les chlorures et la faible stabilité des complexes de zinc avec les chlorures (Du Laing et al., 2008a).

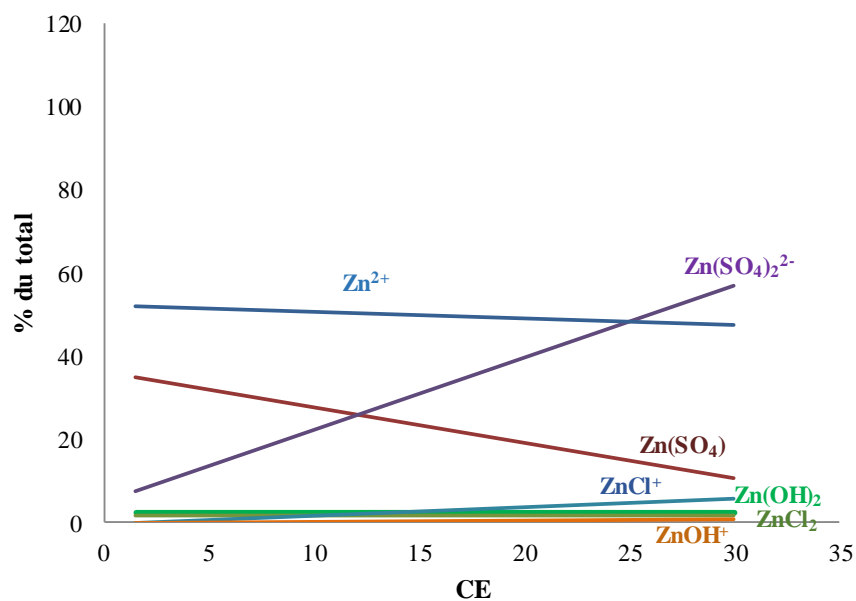


Figure 26. Comportement des espèces de zinc en fonction du CE

6. Effet du Is gypse sur le comportement des espèces de zinc en solution

L'espèce Zn^{2+} présente une diminution significative en corrélation avec l'IS gypse, révélant une relation inversement proportionnelle avec la saturation de la solution en gypse et en anhydrite. De même, le $ZnSO_4$ connaît une diminution, même en présence de concentrations initialement faibles lorsque l'IS gypse est à un niveau bas.

Cependant, la teneur en $Zn(SO_4)_2^{2-}$ augmente de manière substantielle à mesure que les valeurs de l'IS gypse augmentent, ce qui indique clairement que cette espèce prédomine dans les sols caractérisés par une forte teneur en gypse. En ce qui concerne les autres espèces, à savoir $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2$, $ZnCl^+$ et $ZnCl_2$, l'indice de saturation en gypse n'affecte pas leur variation de manière significative. Elles maintiennent des concentrations presque constantes et relativement faibles.

Lindsay (1979) et Fotovat (1997) ont constaté que l'ion sulfate est le complexant inorganique prédominant en présence de gypse. Les ions Ca et SO_4 rivalisent avec les ligands organiques pour la complexation du zinc (Fotovat, 1997). Par ailleurs, Lindsay (1979) a rapporté que SO_4^{2-} est le complexant inorganique prédominant pour le zinc, expliquant ainsi l'augmentation du pourcentage de $Zn(SO_4)_2^{2-}$.

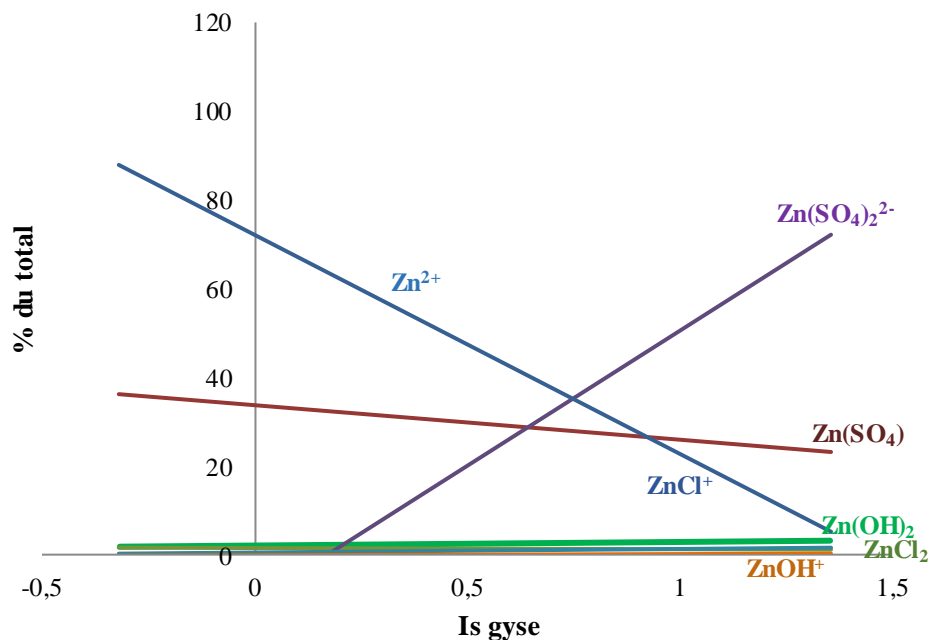


Figure 27. Distribution des espèces de zinc en fonction de IS gypse

Afin d'approfondir notre compréhension des relations entre les différentes espèces de zinc et les paramètres du sol, nous avons réalisé une analyse de corrélation. Le tableau 14 présente

la matrice de corrélations entre les espèces de zinc identifiées par le logiciel Minteq et les paramètres du sol pH, CE et Is gypse.

Tableau 14 : Matrice de corrélations entre les espèces de zinc et les paramètres du sol pH, CE et Is gypse.

	Zn ²⁺	Zn(OH) ⁺	Zn(OH) ₂	ZnCl ⁺	ZnCl ₂	Zn(SO ₄)	Zn(SO ₄) ₂ ²⁻
pH	-0,474**	0,718**	0,789**	-0,044	-0,022	-0,335	0,340
CE (dS/m)	-0,352	-0,161	-0,065	0,551**	0,563**	-0,572**	0,550**
Is gypse	-0,806*	-0,194	-0,015	0,052	0,147	-0,198	0,784**

La matrice de corrélations établie entre les concentrations des différentes espèces de zinc et les paramètres du sol pH, CE et Is gypse, présentée dans le tableau 14, révèle des tendances significatives. Tout d'abord, l'espèce Zn²⁺ est corrélé significativement et négativement avec le pH indiquant une diminution de sa concentration à mesure que le pH augmente. A l'inverse, les espèces Zn(OH)₂ et ZnOH⁺ affichent des corrélations fortement significatives et positives avec le pH, suggérant leur formation préférentielle à pH élevé. Ces observations sont cohérentes avec les conclusions de l'étude de Degen et Kosec (2000), qui indique que les espèces de Zn²⁺ se transforme en ZnOH⁺ et Zn(OH)₂ avec l'augmentation de pH. En dessous d'un pH de 7,4, les espèces prédominantes de Zn en solution sont Zn²⁺ et ZnOH⁺, avec une quantité négligeable de Zn(OH)₂.

De plus, Marschner (1993) a noté l'absorption de zinc par les plantes sous forme ZnOH⁺ à pH élevé. De manière similaire, le zinc peut précipiter sous forme de Zn(OH)₂ à un pH élevé (Sadeghzadeh, 2013).

Par ailleurs, les chlorures de zinc (ZnCl⁺ et ZnCl₂) ainsi que les sulfates de zinc (ZnSO₄ et ZnSO₄²⁻) présentent des coefficients de corrélation très élevés et positifs avec la CE, ce qui indique que les processus de chlorocomplexation et de sulfatocomplexation sont prédominants, notamment à des niveaux élevés de salinité. Dans un contexte analogue, Owojori et al. (2008) ont observé une augmentation des espèces Zn-Cl à mesure que la salinité augmente, attribuée à l'accroissement des concentrations de chlorures.

En outre, l'espèce Zn²⁺ montre une corrélation significative mais négative ($r = -0,806$) avec Is gypse. Cette observation suggère une diminution de la mobilité du zinc lors de la précipitation du gypse. En revanche, l'espèce Zn(SO₄)₂²⁻ présente une forte corrélation positive avec l'Is gypse, indiquant sa formation favorisée dans les solutions saturées en gypse. Cela

confirme les résultats antérieurs démontrant que la complexation de zinc par les sulfates constitue le processus dominant limitant sa mobilisation et sa disponibilité pour les plantes.

Conclusion

La modélisation de la spéciation du zinc avec Minteq a révélé la prédominance de l'espèce ionique Zn^{2+} qui représente environ 46% des espèces en solution, suivie par les complexes Zn-sulfates ($ZnSO_4$ et $Zn(SO_4)_2^{2-}$).

L'analyse des effets du pH et de la CE a révélé des tendances significatives. Ainsi, l'augmentation du pH favorise la formation d'espèces hydroxylées comme $ZnOH^+$ et $Zn(OH)_2$, tandis que Zn^{2+} diminue. L'accroissement de la salinité entraîne une diminution de Zn^{2+} et $ZnSO_4$, mais une augmentation des complexes Zn-chlorures ($ZnCl^+$ et $ZnCl_2$).

L'indice de saturation en gypse influe considérablement sur la prédominance de $Zn(SO_4)_2^{2-}$ qui augmente avec la saturation en gypse, au détriment de Zn^{2+} et $ZnSO_4$ qui diminuent.

Enfin, les matrices de corrélations ont confirmé les relations entre les différentes espèces de zinc et les paramètres étudiés, mettant en évidence le rôle clé du pH contrôlant la spéciation du zinc avec la formation préférentielle des espèces hydroxylées en conditions alcalines au détriment du Zn^{2+} , de la salinité en favorisant les processus de chlorocomplexation et de sulfatocomplexation et de l'indice de saturation en gypse limitant la mobilité du Zn^{2+} .

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'étudier la spéciation du zinc dans les sols caractérisés par la présence simultanée des sels solubles et peu solubles de la région aride de Biskra. Un aspect important de cette étude était l'identification des paramètres du sol qui influencent la répartition des différentes formes de zinc dans ces sols (Zn-E, Zn-CO₃, Zn-MO et Zn-R), afin de déterminer les facteurs clés régissant la dynamique et la biodisponibilité de ce métal dans le milieu étudié.

L'étude de caractérisation des sols a révélé une hétérogénéité remarquable des propriétés des sols de la région de Biskra avec une large variabilité des teneurs en gypse (1,5 à 87,5%), en calcaire (0 à 24%) et en sels solubles (CE_{1:5} de 1,5 à 30 dS/m).

Concernant le zinc, les concentrations totales sont faibles dans ces sols, nettement inférieures aux normes établies. La fraction biodisponible du zinc est également très faible, en dessous des besoins nutritionnels des plantes, en raison de la rétention du zinc sur les surfaces minérales et/ou organiques dans ces sols arides à pH alcalin, ainsi que de l'influence des sels qui limite la solubilité du zinc.

L'extraction séquentielle a révélé que le zinc est principalement présent sous forme Zn-R (55%) et Zn-O (36%), tandis que les fractions Zn-MO, Zn-E et ZnCO₃ sont très peu représentées.

L'étude de l'effet du facteur "profil de sol" sur la variabilité des teneurs en Zn-T et Zn-E a révélé des résultats significatifs, soulignant l'influence du type d'accumulation, qui varie d'un profil à l'autre, sur la distribution du zinc. Cependant, le facteur "horizon" n'a pas eu d'effet majeur sur la dynamique du zinc.

Les teneurs en Zn-T varient fortement selon le type d'accumulation dans le sol. En effet, les sols à accumulations salines présentant les concentrations les plus élevées tandis que les sols à accumulations gypseuses ont les teneurs les plus faibles. En revanche, pour le Zn-E, ce sont les sols à accumulations éoliennes qui présentent les concentrations les plus élevées. Ce résultat est attribué à la faible mobilité du zinc dans les accumulations sableuses par rapport aux autres types d'accumulations en raison de sa rétention sur les oxydes.

L'analyse détaillée de la distribution des différentes formes de zinc révèle des tendances spécifiques à chaque type d'accumulation :

- Dans les échantillons de sols à accumulations salines, le zinc est principalement sous forme Zn-R (60%) suivi par Zn-O (27%), avec de faibles proportions de Zn-MO (10%), Zn-E (2%) et ZnCO₃ (1%).

- Dans les échantillons de sols à accumulations gypseuses, le Zn-R domine (60%) suivi du Zn-O (32%), puis du Zn-MO (3%) et du Zn-E (3%), avec une quasi-absence du ZnCO₃ (2%).

- Dans les échantillons de sols à accumulations sableuses, le zinc est principalement sous forme Zn-O (58%) suivi de Zn-R (38%), avec de faibles fractions de Zn-E (3%) et ZnCO₃ (1%), et une absence notable de Zn-MO.

Cette distribution des formes de zinc est influencée par de multiples facteurs pédologiques tels que la texture, la présence de gypse/calcaire et la faible teneur en MO, reflétant l'impact des processus de formation des différents types de sols sur la mobilité et la spéciation du zinc.

L'étude de l'effet des sels solubles (CE) et peu solubles (calcaire, gypse) sur la biodisponibilité et la spéciation du zinc a révélé plusieurs résultats intéressants :

- La CE semble réduire les teneurs en Zn-E, probablement par précipitation/immobilisation. En revanche, elle tend à augmenter les teneurs en Zn-T par rétention du Zn sur la phase solide.

- Le CaCO₃ a montré un effet négatif sur le Zn-E. Cependant, il augmente significativement les teneurs en Zn-T par rétention du Zn sur les carbonates.

- Le gypse semble favoriser la disponibilité du Zn-E, probablement par augmentation de la force ionique libérant le zinc soluble. Mais le gypse diminue significativement le Zn-T, suggérant une immobilisation par précipitation.

Afin d'approfondir notre compréhension sur l'effet des sels solubles et peu solubles sur la spéciation du zinc, une comparaison des moyennes des différentes formes de zinc au sein des classes homogènes déterminées pour chaque type de sel a été entreprise. Les résultats ont montré que pour la CE, aucune différence significative n'a été observée pour les formes Zn-E, Zn-CO₃ et Zn-MO entre les classes de CE. Cependant, les formes Zn-O et Zn-R ont montré des différences notables lorsque CE dépassait 15 dS/m, mettant en évidence l'impact des fortes salinités sur la distribution de ces fractions. Quant au gypse, les formes Zn-CO₃, Zn-MO et Zn-R n'ont pas été affectées par les différentes classes de gypse. Néanmoins, lorsque les concentrations en gypse dépassaient 60%, des différences significatives ont été observées pour

les formes Zn-E et Zn-O, suggérant un effet notable des fortes teneurs en gypse sur la disponibilité et la rétention de ces fractions de zinc.

Les modèles de régression multiples indiquent que seule la forme Zn-R présente une relation statistiquement significative avec les trois paramètres : CE, calcaire et gypse.

La modélisation de la spéciation du zinc à l'aide du logiciel Minteq a permis de mettre en lumière les principales formes chimiques présentes en solution aqueuse et d'étudier l'influence de divers paramètres sur leur prédominance. L'espèce ionique libre Zn^{2+} représente la forme majoritaire avec environ 46% des espèces en solution, suivie par les complexes de zinc avec les ions sulfates sous la forme de $ZnSO_4$ et $Zn(SO_4)_2^{2-}$. Une augmentation du pH favorise la formation d'espèces hydroxylées telles que $ZnOH^+$ et $Zn(OH)_2$, tandis qu'une augmentation de la salinité entraîne une diminution de Zn^{2+} et $ZnSO_4$, mais une augmentation des complexes de zinc avec les ions chlorures ($ZnCl^+$ et $ZnCl_2$). L'indice de saturation en gypse influe considérablement sur la prédominance du complexe $Zn(SO_4)_2^{2-}$ qui augmente avec la saturation en gypse, au détriment de Zn^{2+} et $ZnSO_4$ qui diminuent. Les matrices de corrélations ont confirmé les relations entre les différentes espèces de zinc et les paramètres étudiés, mettant en évidence le rôle clé du pH sur les formes hydroxylées, de la salinité sur les complexes chlorurés et de l'indice de saturation gypseuse sur les complexes sulfatés du zinc.

En résumé, cette étude a permis de caractériser la grande hétérogénéité des propriétés physico-chimiques des sols de la région de Biskra, mettant en évidence l'influence prépondérante de la présence conjointe de sels solubles et peu solubles sur la biodisponibilité et la spéciation du zinc dans ces environnements arides et salins. Les résultats ont souligné la complexité des processus impliqués, contrôlés par des facteurs multiples liés à la nature des sels présents, au type de minéral et d'oxyde présents, au pH et aux conditions d'aridité (minéralisation de la MO). Cette caractérisation exhaustive constitue une base essentielle pour comprendre la dynamique du zinc et son comportement dans ces écosystèmes fragiles, et pourra guider les pratiques agricoles et la gestion durable des ressources en sols et en eau dans cette région.

En perspective, la caractérisation des minéraux présents dans les mêmes échantillons de sol par diffraction des rayons X ainsi qu'une expérimentation en laboratoire permettant d'évaluer l'effet de chaque sel séparément à différentes concentrations et en combinaison avec différentes concentrations d'autres types de sels, permettront de préciser davantage ces résultats. Ces investigations complémentaires sont prévues dans le cadre de recherches à venir.

Références bibliographiques

- **A.N.A.T. (2003).** Schéma directeur des ressources en eau dans la wilaya de Biskra. Rapport de Synthèse.
- **A.N.A.T. (2005).** Étude "Schéma directeur des ressources en eau", Hyd. Wilaya de Biskra, 8-11.
- **A.S.G.A. (2015).** Agence du Service Géologique de l'Algérie, Rapport.
- **Abdelfattah, M. A., & Shahid, S. A. (2007).** A comparative characterization and classification of soils in Abu Dhabi coastal area in relation to Arid and Semi-Arid conditions using USDA and FAO Soil Classification Systems. *Arid Land Research and Management*, 21(3), 245-271. <https://doi.org/10.1080/15324980701426314>
- **Abdesselam, S. (1991).** Contribution à l'étude des sols à accumulations gypseuses de la région de Ain Ben Noui (Biskra) (Mémoire d'ingénieur), Université de Batna, Algérie.
- **Acosta, J. A., Faz, A., Arocena, J. M., Debela, F., & Martínez-Martínez, S. (2009).** Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain). *Geoderma*, 149(1-2), 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.034>
- **Acosta, J. A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A., & Martínez-Martínez, S. (2011).** Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*, 85(8), 1318–1324. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07>
- **Adriano, D. C. (1986).** Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer.
- **Adriano, D. C. (2001).** Trace Elements in the Terrestrial Environment: Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of metals (2nd ed.). Springer.
- **Aebischer, S. (2013).** Le cycle géochimique des métaux de surface en période d'exploitation minière: Étude isotopique des sédiments lacustres de Schefferville (Mémoire de maîtrise), Université Laval. <https://corpus.ulaval.ca/jspui/handle/20.500.11794/24537>
- **Agbenin, J. O. (2003).** Zn fractions and solubility in a tropical semi-arid soil under long-term cultivation. *Biology and Fertility of Soils*, 37(2), 83–89. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0576-z>
- **Aidat, T., Benziouche, S. E., Ceï, L., Giampietri, E., & Berti, A. (2023).** Impact of agricultural policies on the sustainable greenhouse development in Biskra region (Algeria). *Sustainability*, 15(19), Article 14396. <https://doi.org/10.3390/su151914396>
- **Akay, A. (2011).** Effect of zinc fertilizer applications on yield and element contents of some registered chickpeas varieties. *African Journal of Biotechnology*, 10, 13090–13096.
- **Alexakis, D. (2010).** Diagnosis of stream sediment quality and assessment of toxic element contamination sources in East Attica, Greece. *Environmental Earth Sciences*, 63(6), 1369–1383. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0806-y>
- **Alloway, B. J. (2008).** Zinc in Soils and Crop Nutrition (2nd ed.). IZA and IFA.
- **Alloway, B. J. (2008b).** Zinc deficiency in wheat in Turkey. In B. J. Alloway (Ed.), *Micronutrient Deficiencies in Global Crop Production* (pp. 181–200). Springer.
- **Alloway, B. J. (2009).** Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. *Environmental Geochemistry and Health*, 31(5), 537–548. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9235-7>
- **Alonso, F. P., Arias, J. S., Fernandez, R. O., Fernandez, P. G., & Serrano, R. E. (2006).** Agronomic implications of the supply of lime and gypsum by-products to palexerults from western Spain. *Soil Science*, 171(1), 65-81.
- **Al-Othman, A., & Demopoulos, G. P. (2009).** Gypsum crystallization and hydrochloric acid regeneration by reaction of calcium chloride solution with sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 96(1-2), 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.08.010>
- **Alvarez, J. M., Lopez-Valdivia, L. M., Novillo, J., Obrador, A., & Rico, M. I. (2006).** Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*, 132(3-4), 450-463. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.06.009>
- **Amir, H., Shariatmadari, H., Karimian, N., Kalbasi, M., & Van der Zee, S. (2006).** Cadmium and zinc in saline soil solutions and their concentrations in wheat. *Soil Science Society of America Journal*, 70(2), 582-589. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0163>
- **Anjali, M. C., & Dhananjaya, B. C. (2019).** Effect of climate change on soil chemical and biological properties-A review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 8(2), 1502-1512. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2019.802.174>
- **ANRH. (2008).** Inventaire des points d'eau et enquêtes sur les débits extraits de la wilaya de Biskra (Rapport).

- **Antoniadis, V., Shaheen, S. M., Tsadilas, C. D., Selim, M. H., & Rinklebe, J. (2018).** Zinc sorption by different soils as affected by selective removal of carbonates and hydrous oxides. *Applied Geochemistry*, 88, 49-58. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.008>
- **Aydinalp, C., & Katkat, A. V. (2004).** The comparison of extraction methods for evaluating some heavy metals in polluted soils. *Plant Soil and Environment*, 50(6), 212-217. <https://doi.org/10.17221/3621-PSE>
- **Azouzi, R., Charef, A., & Hamzaoui, A. H. (2015).** Assessment of effect of pH, temperature and organic matter on zinc mobility in a hydromorphic soil. *Environmental Earth Sciences*, 74(4), 2967-2980. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4340-6>
- **Badaluco, L., & Kuikman, P. J. (2001).** Mineralization and immobilization in the rhizosphere. In R. Pinton, Z. Varanini, & P. Nannipieri (Eds.), *The Rhizosphere: Biochemistry and Organic Substances at the Soil-Plant Interface* (pp. 141-196). CRC Press.
- **Baeyens, W., Monteny, F., Leermakers, M., & Bouillon, S. (2003).** Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376(6), 890-901. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2005-z>
- **Baize, D. (1997).** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. INRA.
- **Baize, D., Girard, M. C., Jabiol, B., Rossignol, J. P., Eimberck, M., & Beaudou, A. (2008).** Référentiel pédologique. Association française pour l'étude des sols.
- **Bala, S. (2021).** Changement de la qualité des sols mis sous culture dans un milieu aride : Cas de la région des Ziban (Thèse de doctorat), Université Batna 1, Algérie.
- **Barak, P., & Helmke, P. A. (1993).** The chemistry of zinc. In A. D. Robson (Ed.), *Zinc in Soils and Plants* (pp. 90-106). Kluwer Academic Publishers.
- **Bargagli, R. (1998).** Trace Elements in Terrestrial Plants: An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. Springer.
- **Bar-Tal, A., Bar-Yosef, B., & Chen, Y. (1988).** Effects of fulvic acid and pH on zinc sorption on montmorillonite. *Soil Science*, 146(6), 367-373. <https://doi.org/10.1097/00010694-198812000-00001>
- **Bartkowiak, A., Dąbkowska-Naskręt, H., Jaworska, H., & Rydlewska, M. (2020).** Effect of salinity on the mobility of trace metals in soils near a soda chemical factory. *Journal of Elementology*, 25(2), 501-512. <https://doi.org/10.5601/jelem.2019.24.2.1875>
- **Belghemmaz, S. (1991).** Contribution des sols à accumulations gypseuses de la région de Ain Bénoui (Biskra). Essai sur la minéralogie des sols (Mémoire d'ingénieur), Université de Batna, Algérie.
- **Belghemmaz, S., Fenni, M., Chomontowski, C., Louadj, Y., Afrasinei, M., & Degui, N. (2024).** Typology characterization and monitoring of arid soils in an agroecosystem environment: Case of Ziban oasis, Algeria. *Journal of World Literature and Discourse Narratives*, 62, Article 01577-2023
- **Benabdelhakem, M. (1978).** Teneur et distribution de quelques oligo-éléments (Fe- Mn- Zn- Cu) dans les sols de la Mitidja et leurs relations avec les propriétés des sols (Mémoire d'ingénieur), Institut National Agronomique, El Harrach, Alger.
- **Benziouche, S. E. (2016).** Les dattes biologiques comme outil de développement de la filière dattes dans la région des Ziban, Algérie. Actes du Séminaire International sur la Gestion intégrée et durable des territoires oasiens, 1, 152-264.
- **Bhattacharjee, S., Kumar, R., Hindorya, P. S., & Dutta, S. (2020).** Gypsum in agriculture: A brief discussion. *Agriallis*, 2(7), 22-30. <https://agriallis.com/wp-content/uploads/2020/07/GYPSUM-IN-AGRICULTURE-A-BRIEF-DISCUSSION.pdf>
- **Boawn, L. C., Viets, F. G. Jr., & Crawford, C. L. (1957).** Plant utilization of zinc from various types of zinc compounds and fertilizer materials. *Soil Science*, 83(3), 219-227.
- **Bohn, H. L., McNeal, B. L., & O'Connor, G. A. (2001).** Soil chemistry (3rd ed.). United States of America: 196p.
- **Bolan, N., Srivastava, P., Rao, C. S., Satyanaraya, P. V., Anderson, G. C., Bolan, S., Sparks, D. L. (2023).** Distribution, characteristics and management of calcareous soils. In D. L. Sparks (Ed.), *Advances in Agronomy*, (Vol. 182, pp. 81-130). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2023.06.002>

- **Bostick, B. C., Hansel, C. M., La Force, M. J., & Fendorf, S. (2001).** Seasonal fluctuations in zinc speciation within a contaminated wetland. *Environmental Science and Technology*, 35(19), 3823-3829. <https://doi.org/10.1021/es0019109>
- **Boumaraf, B., & Saadi, I. (2023).** The gypsum in the soils of Ziban, Algerian Northern Sahara. *Revista Agraria Academica*. Retrieved from <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:266839120>
- **Boyadgiev, T. G., & Verheye, W. H. (1996).** Contribution to a utilitarian classification of gypsiferous soils. *Geoderma*, 74(3-4), 321-338. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00064-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00064-X)
- **Brar, S. P. S., Randhawa, N. S., & Dwiredi, R. S. (1994).** Studies on differences in maize varieties for susceptibility of zinc deficiency - chemical and biochemical indices. *Plant Analysis and Fertilizer Problems*, 1, 55-69.
- **Brümmer, G., Tiller, K. G., Ulrich, H., & Clayton, P. C. (1983).** Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma*, 31(4), 337-354. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(83\)90017-1](https://doi.org/10.1016/0016-7061(83)90017-1)
- **Buatier, M. D., Sobanska, S., & Ellass, F. (2001).** TEM-EDX investigation on Zn and Pb contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 16(9), 1165-1177. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00002-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00002-4)
- **Buck, B. J., & Van Hoesen, J. (2005).** Assessing the applicability of isotopic analysis of pedogenic gypsum as a paleoclimate indicator, southern New Mexico. *Journal of Arid Environments*, 60(1), 99-114. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2004.03.011>
- **Buck, B. J., Wolff, K., Merkler, D., & McMillan, N. (2006).** Salt mineralogy of Las Vegas Wash, Nevada: Morphology and subsurface evaporation. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5), 1639-1651. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0282>
- **Bunquin, M. A. B., Tandy, S., Beebout, S. J., & Schulin, R. (2017).** Influence des propriétés du sol sur la dynamique de solubilité du zinc dans différentes conditions d'oxydoréduction dans des sols non calcaires. *Pedosphere*, 27(1), 96-105. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60299-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60299-6)
- **Calvet, R. (2013).** Le sol. Dans *Agri production : univers agricole* (2e éd).
- **Cances, B., Ponthieu, M., Castrec-Rouelle, M., Aubry, E., & Benedetti, M. F. (2003).** Metal ions speciation in a soil and its solution: Experimental data and model results. *Geoderma*, 113(3-4), 341-355. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00369-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00369-5)
- **Carlsen, L. (1989).** The role of organics on the migration of radionuclides in the geosphere EUR 12024 CCE. Commission of the European Communities.
- **Carmona, D. M., Faz Cano, Á., & Arocena, J. M. (2009).** Cadmium, copper, lead, and zinc in secondary sulfate minerals in soils of mined areas in Southeast Spain. *Geoderma*, 150(1-2), 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.01.020>
- **Casagrande, J. C., Soares, M. R., & Mouta, E. R. (2008).** Zinc adsorption in highly weathered soils. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 43(1), 131-139. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2008000100017>
- **Catlett, K. M., Heil, D. M., Lindsay, W. L., & Ebinger, M. H. (2002).** Soil chemical properties controlling zinc activity in 18 Colorado soils. *Soil Science Society of America Journal*, 66(4), 1182-1189. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1182>
- **Cavallaro, N., & McBride, M. B. (1984).** Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: Effect of selective dissolutions. *Soil Science Society of America Journal*, 48(5), 1050-1054. <https://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800050017x>
- **Chahal, D. S., Sharma, B. D., & Singh, P. K. (2005).** Distribution of forms of zinc and their association with soil properties and uptake in different soil orders in semi-arid soils of Punjab, India. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36(19-20), 2857-2874. <https://doi.org/10.1080/00103620500306031>
- **Chakraborty, M., Chidanandappa, H. M., Dhananjaya, B. C., & Padhan, D. (2016).** Zinc dynamics in an Alfisol as influenced by levels of farm yard manure. *Journal of Applied and Natural Science*, 8(1), 329-332. <https://doi.org/10.31018/jans.v8i1.836>
- **Chang, A. C., Page, A. C., Foster, K. W., & Jones, T. E. (1982).** A comparison of cadmium and zinc accumulation by four cultivars of barley grown in sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 11(3), 409-412. <https://doi.org/10.2134/jeq1982.00472425001100030009x>

- **Chapman, D. L. (1913).** A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 25(148), 475-481.
- **Chino, M. (1981).** Uptake-transport of toxic metals in rice plants. In K. Kitagishi & I. Yamane (Eds.), *Heavy metal pollution in soils of Japan* (pp. 81-88). Japan Scientific Societies Press.
- **Ciesielski, H., Guérin-Lebourg, A., & Proix, N. (2007).** Effets du pH sur l'extraction des éléments traces métalliques dans les sols. *Etude et Gestion des Sols*, 14(1), 7-30.
- **Clemens, S. (2019).** Metal ligands in micronutrient acquisition and homeostasis. *Plant, Cell & Environment*, 42(10), 2902-2912. <https://doi.org/10.1111/pce.13627>
- **Cody, R. D., & Cody, A. M. (1988).** Gypsum nucleation and crystal morphology in analog saline terrestrial environments. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, 58(2), 247-255. <https://doi.org/10.1306/212F8D69-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- **Connell, W., & Patrick, W. H. (1968).** Sulfate reduction in soil: Effects of redox potential and pH. *Science*, 159(3810), 86-87. <https://doi.org/10.1126/science.159.3810.86>
- **Cottes, J. J-G. (2019).** Le couple Eh/pH du sol: sa mesure, son impact sur la mobilité des nutriments et la croissance du tournesol (Thèse de doctorat), Institut National Polytechnique de Toulouse. <https://ethesis.inp-toulouse.fr/view/theses/2019/Cottes.thesis.pdf>
- **Coutinet, S. (1965).** Méthodes d'analyse utilisables pour les sols salés, calcaires et gypseux. *Argon tropicale*, 12, 1242-1253.
- **Dang, Y. R., Tiller, K. G., Dalal, P. C., & Edwards, D. G. (1996).** Zinc speciation in soil solutions of vertisols. *Australian Journal of Soil Research*, 34(3), 369-383. <https://doi.org/10.1071/SR9960369>
- **Daoud, Y., & Halitim, A. (1994).** Irrigation et salinisation au Sahara algérien. *Sécheresse*, 5(3), 151-160.
- **Degen, A., & Kosec, M. (2000).** Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(6), 667-673. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00203-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00203-4)
- **Dekki, N. (2012).** Formes et distribution des oligo-éléments dans les sols salés du Bas-Cheliff (Mémoire de magister), École Nationale Supérieure Agronomique, El Harrach, Alger.
- **Dinh Thi, L. P., Thi Hang, N. N., Nguyen, H. T., & Nguyen, L. T. (2021).** Rice Growth, Grain Zinc, and Soil Properties under Saline Irrigation Conditions. *Journal of Ecological Engineering*, 22(9), 58-69. <https://doi.org/10.12911/22998993/141475>
- **Direction de la programmation et du suivi budgétaire de la wilaya de Biskra. (2019).** Monographie de la wilaya de Biskra 2018.
- **Dixon, J. B., & Weed, S. B. (1989).** Minerals in soil environments (2nd ed.). Soil Science Society of America.
- **Domańska, J. (2009).** Soluble forms of zinc in profiles of selected types of arable soils. *Journal of Elementology*, 14(1), 55-62.
- **Dregne, H. E. (1976).** Soils of Arid Regions (1st ed.). Elsevier.
- **Drissi, S., Aït Houssa, A., Bamouh, A., Bouaziz, A., & Benbella, M. (2016).** Zinc migration in the sandy soil and its impact on the bioavailability of some nutrient in the root environment. *SAINS TANAH – Journal of Soil Science and Agroclimatology*, 13(1), 9-17. doi:10.15608/stjssa. ISSN 1412-3606
- **Du Laing, G., De Meyer, B., Meers, E., Lesage, E., Van de Moortel, A., Tack, F. M. G., & Verloo, M. G. (2008b).** Metal accumulation in intertidal marshes: Role of sulphide precipitation. *Wetlands*, 28(3), 735-746. <https://doi.org/10.1672/07-155.1>
- **Du Laing, G., De Vos, V. L., Tack, F. M. G., & Verloo, M. G. (2008a).** Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 77(4), 589-602. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.10.017>
- **Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., & Tack, F. M. G. (2009).** Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment*, 407(13), 3972-3985. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>
- **Dubé, J. S. (1997).** Application d'un protocole analytique à l'évaluation de la distribution géochimique des métaux lourds dans les sols contaminés (Mémoire de maîtrise), Université Laval.

- **Dufey, J. E., Genon, J. G., Rufyikiri, G., & Delvaux, B. (1999).** Cation exchange properties of roots: Experimental and modelling. Proceedings of the 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 15, *International Society for Trace Element Research*, Vienna, Austria.
- **El-Fouly, M., Nofal, O., & Mobarak, Z. (2001).** Effects of soil treatment with iron manganese uptake of sunflower plants grown in high pH soil. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 186(4), 245-251. <https://doi.org/10.1046/j.1439-037X.2001.00476.x>
- **Elrashidi, M. A., West, L. T., Seybold, C. A., Benham, E. C., Schoeneberger, P. J., & Ferguson, R. (2010).** Effects of gypsum addition on solubility of nutrients in soil amended with peat. *Soil Science*, 175(4), 162-172. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e3181d9eb07>
- **Faci, M. (2021).** Impacts du changement climatique sur le cycle phénologique du palmier dattier (Cas de Deglet Nour aux Ziban) (Thèse de doctorat), Université de Biskra, Algérie.
- **Fageria, N. K. (2004).** Dry matter yield and nutrient uptake by lowland rice at different growth stages. *Journal of Plant Nutrition*, 27(6), 947-958. <https://doi.org/10.1081/PLN-120037537>
- **Falatah, A. M., & Sheta, A. S. (1999).** Influence of dissolved organic carbon and initial moisture on zinc sorption by two arid soils. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, 13(2), 133-144. <https://doi.org/10.1080/089030699263375>
- **FAO. (1990).** Management of gypsiferous soils (Soil Bulletin No. 62). FAO-ISRIC-ISSS.
- **FAO. (2018).** Colloque international sur la pollution du sol. Rome, Italie.
- **FAO. (2021).** Elaboración de un Programa Mundial Sobre Agricultura Sostenible en Zonas Áridas en Colaboración con el Marco Mundial Sobre la Escasez de Agua en la Agricultura en un Clima Cambiante. <http://www.fao.org/3/nd412es/nd412es.pdf>
- **FAO. (2022).** Global Symposium on Salt-Affected Soils: Outcome document. Rome. <https://doi.org/10.4060/cb9929en>
- **FAO. (2023).** Gestion des Calcisols. Portail d'information sur les sols. <https://www.fao.org/soils-portal/soil-management/gestion-des-sols-a-problemes/gestion-des-calcisols/fr/>
- **Fenn, L. B., & Assadian, N. (1999).** Can rhizosphere chemical changes enhance heavy metal absorption by plants growing in calcareous soil? Proceedings of the 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, International Society for Trace Element Research, 15.
- **Fernandez-Cornudet, C. (2006).** Devenir du Zn, Pb, et Cd issus de retombés atmosphériques dans les sols à différents échelles d'étude: Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux (Thèse de doctorat), Institut national d'agronomie, Paris-Grignon.
- **Florence, T. M. (1986).** Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. A review. *The Analyst*, 111(5), 489. <https://doi.org/10.1039/an9861100489>
- **Fotovat, A. (1997).** Chemistry of Indigenous Zn and Cu in the Soil-Water System: Alkaline Sodic and Acidic Soils (Thèse de doctorat), Faculté des sciences agricoles et des ressources naturelles, Département des sciences du sol, Université d'Adélaïde.
- **Friesen, D. K., Juo, A. S. R., & Miller, M. H. (1980).** Liming and lime-phosphorus-zinc interactions in two Nigerian Ultisols. I. Interactions in the soil. *Soil Science Society of America Journal*, 44(6), 1221-1226.
- **Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M. I., Ortuño, J. F., & Meseguer, V. F. (2004).** Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. *Chemosphere*, 54(8), 1039-1047. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.007>
- **Fujita, T., Taguchi, R., Shibata, E., & Nakamura, T. (2009).** Preparation of an As(V) solution for scorodite synthesis and a proposal for an integrated As fixation process in a Zn refinery. *Hydrometallurgy*, 96(3), 300-312. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.11.008>
- **García, G., Peñas, J. M., & Manteca, J. I. (2008).** Zn mobility and geochemistry in surface sulfide mining soils from SE Spain. *Environmental Research*, 106(3), 333-339. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2007.04.008>
- **Garcia-Rios, M., Luquot, L., Soler, J. M., & Cama, J. (2015).** Influence of the flow rate on dissolution and precipitation features during percolation of CO₂-rich sulfate solutions through fractured limestone samples. *Chemical Geology*, 414, 95-108. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.005>
- **Gardner, W. K. (2004).** Changes in soils irrigated with saline groundwater containing excess bicarbonate. *Australian Journal of Soil Research*, 42(7), 825-836. <https://doi.org/10.1071/SR03099>

- **Gillet, C. (2005).** Zinc et ses dérivés (Version N°2). INERIS. 69p.
- **Glynn, P. (1992).** Effect of impurities in gypsum on contaminant transport at Pinal Creek, Arizona. In US Geological Survey Water Resources Investigations Report 91-4034 (pp. 466-474).
- **Goldschmidt, V. M. (1954).** Geochemistry. Clarendon Press.
- **Gong, B., He, E., Qiu, H., Van Gestel, C. A. M., Romero-Freire, A., Zhao, L., & Cao, X. (2020).** Interactions of arsenic, copper, and zinc in soil-plant system: Partition, uptake and phytotoxicity. *Science of The Total Environment*, 140926. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140926>
- **Gong, L. (2015).** Soil salinity characteristic and its determinant factors at different soil types in oasis of extreme arid region. *Arid Zone Research*. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:130912522>
- **Gorbatov, V. S. (1988).** Stability and transformation of heavy metals (Zn, Rb, Sd) in soils. *Pochvovedenie*, 3(1), 5-43.
- **Goudia, B. D., & Hash, C. T. (2015).** Breeding for high grain Fe and Zn levels in cereals. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 12(2), 342-354.
- **Gousskov, N. (1962).** Note explicative de la carte géologique de la région de Biskra 1/200.000. Service géologique Algérien.
- **Gouy, M. (1913).** Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 9(1), 457-468.
- **Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997).** Chemistry of the Elements (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
- **Haddad, A. (2011).** Contribution à l'étude de la répartition spatiale de la végétation spontanée de la région de Biskra (Mémoire de Magistère), Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie.
- **Hafeez, B., Khanif, Y. M., & Saleem, M. (2013).** Role of zinc in plant nutrition-a review. *American Journal of Experimental Agriculture*, 3(2), 374-391. <https://doi.org/10.9734/AJEA/2013/2746>
- **Hahne, H. C. H., & Kroontje, W. (1973).** Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutants, mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II). *Journal of Environmental Quality*, 2(4), 444-450. <https://doi.org/10.2134/jeq1973.00472425000200040004x>
- **Haldar, M. and Mandal, L.N. (1979).** Influence of Soil Moisture Regimes and Organic Matter Application on the Extractable Zn and Cu content in Rice Soils. *Plant and Soil*, 53, 203-213. <https://doi.org/10.1007/BF02181891>
- **Halitim, A. (1985).** Contribution à l'étude des sols des zones arides (hautes plaines steppiques de l'Algérie) : morphologie, distribution et rôle des sels dans la genèse et le comportement des sols (Thèse de doctorat), Institut National Agronomique, El Harrach, Alger.
- **Halitim, A. (1988).** Sols des régions arides d'Algérie. Office des Publications Universitaires.
- **Halitim, A., & Robert, M. (1987).** Interactions du gypse avec les autres constituants du sol. Analyse microscopique de sols gypseux en zone aride (Algérie) et études expérimentales. In *Micromorphologie des sols*. Réunion internationale de micromorphologie des sols. 7 (pp. 179-186).
- **Hamdona, S. K., & Al Hadad, U. A. (2007).** Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions. *Journal of Crystal Growth*, 299(1), 146-151. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.139>
- **Hamzah, S. M., Usman, K., Rizwan, M., Al Jabri, H., & Alsafran, M. (2022).** Functions and strategies for enhancing zinc availability in plants for sustainable agriculture. *Frontiers in Plant Science*, 13, Article 1033092. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1033092>
- **Han, F. X., & Fengxiang, X. (2007).** Biogeochemistry of Trace Elements in Arid Environments. *Environmental Pollution*, 13, 356p. Springer.
- **Han, F. X., Banin, A., & Triplett, G. B. (2001).** Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting-drying cycle soil moisture regime. *Soil Science*, 166(1), 18-28. <https://doi.org/10.1097/00010694-200101000-00005>
- **Hannachi, N., Cocco, S., Fornasier, F., Agnelli, A., Brecciaroli, G., Massaccesi, L., & Corti, G. (2015).** Effects of cultivation on chemical and biochemical properties of dryland soils from southern Tunisia. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 199, 249-260. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.09.009>
- **Harter, R. D. (1983).** Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Science Society of America Journal*, 47(1), 47-51. <https://doi.org/10.2136/sssaj1983.03615995004700010009x>

- **Hashemi, S. S., & Baghernejad, M. (2009).** Zinc Sorption by Acid, Calcareous and Gypsiferous Soils as Related to Soil Mineralogy. *Iranian Journal of Agricultural Research*, 28(1), 1-16.
- **Herrero, J., Porta, J., & Federoff, N. (1992).** Hypergypsic soil micromorphology and landscape relationships in northern Spain. *Soil Science Society of America Journal*, 56(4), 1188-1194. <https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600040034x>
- **Hibbard, P. L. (1940).** The chemical status of zinc in soil with methods of analysis. *Hilgardia*, 13(1), 1-29. <https://doi.org/10.3733/hilg.v13n01p001>
- **Hilborn, D., & Stone, R. P. (2005).** Fiche technique – Détermination de l'indice-phosphore dans un champ. Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation et des Affaires rurales de l'Ontario. <http://www.omafra.gov.on.ca/french/engineer/facts/05-068.htm>
- **Hinsinger, P. (1999).** Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere. Proceedings of the 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Vienna, Austria.
- **Hodgson, J. F. (1963).** Chemistry of the micronutrient elements in soils. *Advances in Agronomy*, 15, 119-159. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60398-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60398-3)
- **Ilavarasi, R., Baskar, M., Gomadhi, G., & Ramesh, T. (2019).** Dynamics of zinc in sodic soil with zinc enriched organics. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 8(1), 2355-2361. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2019.801.249>
- **IU, K. L., Pulford, I., & Ducan, H. (1981).** Influence of water-logging and organic matter addition on the distribution of trace metals in an acid soil: Zn and Cu. *Plant and Soil*, 59(2), 327-333.
- **IUSS Working Group WRB. (2015).** World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015: International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps (World Soil Resources Reports No. 106). Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- **IUSS Working Group WRB. (2022).** World Reference Base for Soil Resources 2022: International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps (4th ed.). International Union of Soil Sciences.
- **Jahiruddin, M., Chambers, B. J., Livesey, N. T., & Cresser, M. S. (1986).** Effect of liming on extractable Zn, Cu, Fe and Mn in selected Scottish soils. *Journal of Soil Science*, 37(4), 603-615. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1986.tb00398.x>
- **Jalali, M., & Khanboluki, G. (2007).** Leaching of Zinc, Cadmium, and Lead in a sandy soil due to application of poultry litter. *Soil Sediment Contam*, 16, 47-60.
- **Jalali, M., & Khanboluki, G. (2008).** Redistribution of zinc, cadmium, and lead among soil fractions in a sandy calcareous soil due to application of poultry litter. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1-3), 327-335. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9686-4>
- **Jalali, M., & Vafaei, Z. (2017).** The effect of electrolyte type and concentration on the release of Cd, Cu, Ni and Zn from some contaminated calcareous soils. *International Journal of Soil and Sediment Contamination*, 26(6), 651-661. <https://doi.org/10.1080/15320383.2017.1397595>
- **Jones, A., Breuning-Madsen, H., Brossard, M., Dampha, A., Deckers, J., Dewitte, O., Gallali, T., Hallett, S., Jones, R., Kilasara, M., Le Roux, P., Micheli, E., Montanarella, L., Spaargaren, O., Thiombiano, L., Van Ranst, E., Yemefack, M., & Zougmore, R. (Eds.). (2013).** Soil Atlas of Africa. European Commission, Publications Office of the European Union.
- **Joshi, D. C. (1996).** Adsorption and desorption of Zn by calcareous Aridisols. *Annals of Arid Zone*, 35(4), 319-324.
- **Joshi, D. C., & Sharma, B. K. (1986).** Adsorption and desorption of zinc by sandy soils of arid Rajasthan. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 34(2), 257-263.
- **Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1984).** Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press.
- **Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1992).** Trace Elements in Soils and Plants (2nd ed.). CRC Press.
- **Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1999).** Biogeochemia pierwiastków śladowych [Biochemistry of Trace Elements] (2nd ed.). Wydawnictwo Naukowe PWN.
- **Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001).** Trace Elements in Soils and Plants (3rd ed.). CRC Press.

- **Kamali, S., Ronaghi, A., & Karimian, N. (2010).** Zinc Transformation in a Calcareous Soil as Affected by Applied Zinc Sulfate, Vermicompost, and Incubation Time. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41(19), 2318-2329. <https://doi.org/10.1080/00103624.2010.508096>
- **Kamrakji, S. S., Amer, A.-W. M., El-Didy, S. M. A., & Tawfik, A. M. (2016).** Salt accumulation in irrigated loamy soil; Lower Euphrates Valley, Syria. *Water Science*, 30(1), 1–9. doi:10.1016/j.wsj.2016.05.002
- **Kashem, M. A., & Singh, B. R. (2001).** Metal availability in contaminated soils: Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61(3), 247-255. <https://doi.org/10.1023/A:1013762809153>
- **Keshavarz, P., Malakouti, M. J., Karimian, N., & Fotovat, A. (2006).** The Effects of Salinity on Extractability and Chemical Fractions of Zinc in Selected Calcareous Soils of Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 8, 181-190
- **Khademi, H., Mermut, A. R., & Krouse, H. R. (1997).** Sulfur isotope geochemistry of gypsiferous Aridisols from central Iran. *Geoderma*, 80(1-2), 195–209. doi:10.1016/s0016-7061(97)00091-8.
- **Khalid, S., Shahid, M., Alothman, Z. A., et al. (2023).** Predicting chemical speciation of metals in soil using Visual Minteq. *Soil Ecology Letters*, 5, Article 220162. <https://doi.org/10.1007/s42832-022-0162-2>
- **Khayrulina, E., Mitrakova, N., Poroshina, N., Menshikova, E., & Perminova, A. (2022).** Formation of Solonchak in the Area of the Discharged Ancient Brine Wells (Perm Krai, Russia). *Frontiers in Environmental Science*, 10, Article 858742. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.858742>
- **Khechai, S. (2001).** Contribution à l'étude du comportement hydrophysique des sols du Périmètre irrigué de l'I.T.D.A.S., dans la plaine de l'El Outaya (Biskra) (Thèse de Magister), université de Batna, Algérie.
- **Khormali, F., & Abtahi, A. (2003).** Origin and distribution of clay minerals in calcareous arid and semi-arid soils of Fars Province, southern Iran. *Clay Minerals*, 38(4), 511-527. <https://doi.org/10.1180/0009855033740091>
- **Khorsandi, F., & Alaei Yazdi, F. (2011).** Estimation of Saturated Paste Extracts' Electrical Conductivity from 1:5 Soil/Water Suspension and Gypsum. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 42(3), 315-321. <https://doi.org/10.1080/00103624.2011.538885>
- **Khoshgoftar, A. H., Shariatmadari, H., Karimian, N., Kalbasi, M., Van Der Zee, S. E. A. T. M., & Parker, D. R. (2004).** Salinity and Zn Application Effects on Phytoavailability of Cadmium and Zinc. *Soil Science Society of America Journal*, 68(6), 1885-1893. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.1885>
- **Khoshgoftarmanesh, A. H., Shariatmadari, H., Karimian, N., Kalbasi, M., & van der Zee, S. E. A. T. M. (2006).** Cadmium and Zinc in Saline Soil Solutions and their Concentrations in Wheat. *Soil Science Society of America Journal*, 70(2), 582-590. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0136>
- **Kiekens, L. (1980).** Heavy metal sorption in soil (Doctoral dissertation), Ghent University.
- **Kouassi, E. A., Kouame, I. K., Diallo, M., Gone, D. L., Savane, I., Koffi, K., & Goula, B. T. A. (2006).** Mobilité relative des métaux lourds issus de la décharge d'Akouédo et risque de contamination de la nappe du Continental Terminal. Université d'Abobo-Adjamé.
- **Lalouani, S., & Alkama, D. (2013).** The requalification of the palm trees of Ziban as a tool for sustainable planning. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 102, 508-519. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2013.10.767>
- **Lim, T., Tay, J., & Tech, C. (2001).** Influence of metal loading on the mode of metal retention in a natural clay. *Journal of Environmental Engineering*, 127(6), 539-545. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:6\(539\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:6(539))
- **Lin, Y. S., & Xue, J. H. (1991).** Using of Freundlich equation for studying mechanism and movement of zinc added in calcareous soil. *Acta Pedologica Sinica*, 28(4), 390-398.
- **Lin, Y., & Xue, J. (1987).** Zinc adsorption in calcareous soils. *Acta Pedologica Sinica*, 24(2), 135-143.
- **Lindsay, W. L. (1979).** Chemical Equilibria in Soils. John Wiley & Sons.
- **Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978).** Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42(3), 421-428. <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x>

- **Liu, X., Hicher, P., Muresan, B., Saiyouri, N., & Hicher, P.-Y. (2016).** Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions. *Applied Clay Science*, 119, 365-374. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.038>
- **Lombnæs, P., Chang, A. C., & Singh, B. R. (2008).** Organic ligand, competing cation, and pH effects on dissolution of zinc in soils. *Pedosphere*, 18(1), 92-101.
- **Loué, A. (1987).** Les oligo-éléments en agriculture. AGRI-NATHAN.
- **Loué, A. (1993).** Les oligo-éléments en agriculture. SCPA-NATHAN.
- **Luc Michelot, C. (2001).** Effet d'un agent chélateur, de composts et de fumures minérales sur l'accumulation du zinc et du manganèse dans la partie aérienne du ray-grass cultivé sur un sédiment pollué [Mémoire de Maîtrise, Université Laval].
- **Lucas, R. E., & Davis, J. F. (1961).** Relationships between pH values of organic soils and availabilities of 12 plant nutrients. *Soil Science*, 92(3), 177-182.
- **Ma, X., Gomez, M. A., Yuan, Z., Bi, R., Zhang, J., Wang, S., Zhou, H., & Jia, Y. (2020).** Incorporation of trace metals Cu, Zn, and Cd into gypsum: Implication on their mobility and fate in natural and anthropogenic environments. *Chemical Geology*, 541, Article 119574. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119574>
- **Magali, S. (2007).** Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique : approche de l'impact toxicologique des poussières. Sciences de la Terre. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, France, 262p
- **Marcato, E. (2007).** Origine, devenir, et impact du cuivre et du zinc des lisiers porcins. Rôle de la digestion anaérobie (Thèse de doctorat), Institut National Polytechnique de Toulouse.
- **Marschner, H. (1993).** Zinc uptake from soils. In *Zinc in Soils and Plants* (pp. 59-77). Springer.
- **Marzal Espinosa, R. M., & Scherer, G. W. (2008).** Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. *Environmental Geology*, 56(3-4), 605-621. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1441-7>
- **Masocha, B.L., Dikinya, O. & Moseki, B. (2022).** Bioavailability and contamination levels of Zn, Pb, and Cd in sandy-loam soils, Botswana. *Environ Earth Sci*, 81, 171. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-10129-3>
- **McGrath, S. P., Sanders, J. R., & Shalaby, M. H. (1988).** The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc and copper. *Geoderma*, 42(1-2), 177-188. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(88\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0016-7061(88)90031-8)
- **Mertens, J., & Smolders, E. (2013).** Zinc. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (pp. 465-493). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_17
- **Milivojevic, J., Nikezic, D., Krstic, D., Jelic, M., & Dalovic, I. (2010).** Influence of physical-chemical characteristics of soil on zinc distribution and availability for plants in Vertisols of Serbia. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(4), 993-1000.
- **Mohammed, S. A. S. (2012).** Studies on surface complexation modeling of Zn on soil and soil mixtures as a proposed liner material for waste containment facilities. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 3(6), 1117-1122.
- **Mohiuddin, M., Irshad, M., Sher, S., Hayat, F., Ashraf, A., Masood, S., Bibi, S., Ali, J., & Waseem, M. (2022).** Relationship of selected soil properties with the micronutrients in salt-affected soils. *Land*, 11(6), Article 845. <https://doi.org/10.3390/land11060845>
- **Monger, H. C., Martinez-Rios, J. J., & Kresat, S. A. (2005).** Arid and semiarid soils. In D. Hillel (Ed.), *Encyclopedia of Soils in the Environment* (Vol. 1, pp. 182-187). Academic Press.
- **Montalvo, D., Degryse, F., da Silva, R. C., Baird, R., & McLaughlin, M. J. (2016).** Agronomic effectiveness of zinc sources as micronutrient fertilizer. *Advances in Agronomy*, 139, 215-267. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2016.05.004>
- **Moral, R., Gilkes, R. J., & Jordan, M. M. (2005).** Distribution of heavy metals in calcareous and non-calcareous soils in Spain. *Water, Air, and Soil Pollution*, 162(1-4), 127-142. <https://doi.org/10.1007/s11270-005-5312-7>
- **Mortimore, M., Anderson, S., Cotula, L., Davies, J., Facer, K., Hesse, C., Morton, J., Nyangena, W., Skinner, J., & Wolfangel, C. (2022).** Dryland opportunities. A new paradigm for people, ecosystems and development. <https://www.cbd.int/doc/case-studies/inc/cs-inc-iucn-dryland-en.pdf>

- **Mortvedt, J. J. (1991).** Correcting iron deficiencies in annual and perennial plants: Present technologies and future prospects. *Plant and Soil*, 130, 273-279.
- **Mortvedt, J.J., Murphy, L.S., & Follet, R.H. (1999).** Fertilizer Technology and Application. Meister Publishing, Willoughby, Ohio
- **Mossa, A.-W., Gashu, D., Broadley, M. R., Dunham, S. J., McGrath, S. P., Bailey, E. H., & Young, S. D. (2021).** The effect of soil properties on zinc lability and solubility in soils of Ethiopia – an isotopic dilution study. *Soil*, 7, 255-268. <https://doi.org/10.5194/soil-7-255-2021>
- **Msaky, J. J., & Calvet, R. (1990).** Adsorption behavior of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Science*, 150(2), 513-522.
- **Nachshon, U. (2018).** Cropland soil salinization and associated hydrology: Trends, processes and examples. *Water*, 10(8), 1030. <https://doi.org/10.3390/w10081030>
- **Naorem, A., Jayaraman, S., Dang, Y. P., Dalal, R. C., Sinha, N. K., Rao, C. S., & Patra, A. K. (2023).** Soil constraints in an arid environment—Challenges, prospects, and implications. *Agronomy*, 13(1), 220. <https://doi.org/10.3390/agronomy13010220>
- **Natasha, N., Shahid, M., Bibi, I., Iqbal, J., Khalid, S., Murtaza, B., Bakhat, H. F., Farooq, A. B. U., Amjad, M., Hammad, H. M., Niazi, N. K., & Arshad, M. (2022).** Zinc in soil-plant-human system: A data-analysis review. *Science of the Total Environment*, 808, 152024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152024>
- **Navas, A., & Lindhorfer, H. (2003).** Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the central Ebro Valley (Spain). *Environment International*, 29(1), 61-68. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00144-5](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00144-5)
- **Nirel, P. M. V., & Morel, F. M. M. (1990).** Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, 24(8), 1055-1056. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90129-T](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90129-T)
- **Nolan, A. L., McLaughlin, M. J., & Mason, S. D. (2003).** Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environmental Science & Technology*, 37(1), 90-98. <https://doi.org/10.1021/es025966r>
- **Noman, A., Aqeel, M., Khalid, N., Islam, W., Sanaullah, T., Anwar, M., & Lou, Y. (2019).** Zinc finger protein transcription factors: Integrated line of action for plant antimicrobial activity. *Microbial Pathogenesis*, 132, 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2019.04.030>
- **Noulas, C., Tziouvalekas, M., & Karyotis, T. (2018).** Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 49, 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>
- **Novillo, J., Obrador, A., López-Valdivia, L. M., & Alvarez, J. M. (2002).** Mobility and distribution of zinc forms in columns of an acid, a neutral, and a calcareous soil treated with three organic zinc complexes under laboratory conditions. *Australian Journal of Soil Research*, 40(5), 791-803. <https://doi.org/10.1071/SR01066>
- **Obrador, A., Novillo, J., & Alvarez, J. M. (2003).** Mobility and availability to plants of two zinc sources applied to a calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 67(2), 564-572. <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.5640>
- **Olsen, S. R., & Watanabe, F. S. (1979).** Interaction of added gypsum in alkaline soils with uptake of iron, molybdenum, manganese, and zinc by sorghum. *Soil Science Society of America Journal*, 43(1), 125-130. <https://doi.org/10.2136/sssaj1979.03615995004300010023x>
- **Omran, E. S. E. (2012).** A neural network model for mapping and predicting unconventional soils at a regional level. *Applied Remote Sensing Journal*, 2(2), 35-44.
- **Omuto, C. T., Vargas, R. R., El Mobarak, A. M., Mohamed, N., Viatkin, K., & Yigini, Y. (2020).** Mapping of salt-affected soils: Technical manual. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://doi.org/10.4060/ca9215en>
- **Ondrasek, G., Rengel, Z., Romic, D., & Savic, R. (2012).** Salinity decreases dissolved organic carbon in the rhizosphere and increases trace element phyto-accumulation. *European Journal of Soil Science*, 63(5), 685-693. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01463.x>
- **Otabor, K. (2019).** Chemical speciation and mobility study of some heavy metals in soils around municipal solid waste dumpsites in Benin City metropolis, Nigeria. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 10(2), 123-135. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1700-0>

- **Owojori, O. J., Reinecke, A. J., & Rozanov, A. B. (2008).** Effects of salinity on partitioning, uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(9), 2385-2393. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.05.019>
- **Pannaperuma, F. N. (1994).** Evaluation and improvement of lands for wetland rice production. International Rice Research Institute.
- **Pardo, M. T., & Guadalix, M. E. (1996).** Zinc sorption-desorption by two Andepts: Effect of pH and support medium. *European Journal of Soil Science*, 47(2), 257-263. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1996.tb01394.x>
- **Pérez-Esteban, J., Escolastico, C., Moliner, A., & Masaguer, A. (2013).** Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated soils with citric acid. *Chemosphere*, 90(2), 276-283. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.009>
- **Phogat, V., Dahiya, D. J., & Singh, J. P. (1994).** Effect of organic matter and soil water content on the transformation of native soil zinc. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 42(2), 239-243.
- **Pickering, W. F. (1980).** Zinc interaction with soil and sediment components. In J. O. Nriagu (Ed.), *Zinc in the environment* (pp. 71-112). John Wiley and Son.
- **Potgieter-Vermaak, S. S., Potgieter, J. H., Monama, P., & Van Grieken, R. (2006).** Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 19(5), 454-462. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.009>
- **Pouget, M. (1971).** Etude agropédologique du Bassin du Zahrez Gharbi à 1/100.000 (Feuille Rocher de Sel) (Rapport technique). Direction de l'Exploitation et de la Mise en Valeur des Ressources Hydrauliques, Algérie.
- **Prasad, M. B. K., Ramanathan, A. L., Shrivastav, S. K., Anshumali, & Saxena, R. (2006).** Metal fractionation studies in surficial and core sediments in the Achankovil River basin in India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 121(1-3), 77-102. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-9108-2>
- **Praveen-Kumar, Tarafdar, J. C., Soni, M. L., & Mahesh Kumar. (2009).** Variability in arid soil characteristics. In *Trends in arid zone research in India* (pp. 78-112). Central Arid Zone Research Institute.
- **Pulford, I. D. (1986).** Mechanisms controlling zinc solubility in soils. *Journal of Soil Science*, 37(3), 427-438. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1986.tb00372.x>
- **Puppo, M. C., & Felker, P. (2022).** Arid zones, soil carbon, nitrogen-fixing trees, ecosystem instability, economic volatility, and political turbulence. In *Prosopis as a heat tolerant nitrogen fixing desert food legume* (Chapter 2, pp. 15-25). Book.
- **Qadir, M., Noble, A. D., Schubert, S., Thomas, R. J., & Arslan, A. (2006).** Sodicty-induced land degradation and its sustainable management: Problems and prospects. *Land Degradation & Development*, 17(6), 661-676. <https://doi.org/10.1002/ldr.751>
- **Qadir, M., Quillérrou, E., Nangia, V., Murtaza, G., Singh, M., Thomas, R. J., Drechsel, P., & Noble, A. D. (2014).** Economics of salt-induced land degradation and restoration. *Natural Resources Forum*, 38(4), 282-295. <https://doi.org/10.1111/1477-8947.12054>
- **Rahman, N., Hangs, R., Peak, D., & Schoenau, J. (2021).** Chemical and molecular scale speciation of copper, zinc, and boron in agricultural soils of the Canadian prairies. *Canadian Journal of Soil Science*, 101(4), 1-13. <https://doi.org/10.1139/cjss-2020-0162>
- **Randhawa, N. S., & Broadbent, F. E. (1965).** Soil organic matter-metal complexes: 6. Stability constants of zinc-humic acid complexes at different pH values. *Soil Science*, 99(6), 362-366.
- **Ranjbar, F., & Jalali, M. (2015).** The effect of chemical and organic amendments on sodium exchange equilibria in a calcareous sodic soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(11), Article 717. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4894-7>
- **Reboreda, R., & Caçador, I. (2007).** Copper, zinc and lead speciation in salt marsh sediments colonised by *Halimione portulacoides* and *Spartina maritima*. *Chemosphere*, 69(10), 1655-1661. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.034>
- **Reda, M. (1995).** Sinkholes formation in some gypsic soils of Egypt. *Journal of Agricultural Science Mansoura University*, 20(2), 915-922.

- **Reghais, A. (2024).** Etude du fonctionnement hydrodynamique et hydrochimique de la nappe du Complexe Terminal de la région de Biskra (Sud-est Algérien) (Thèse de doctorat), Université Mohammed Seddik Benyahia, Jijel, Algérie.
- **Rehm, G. W., Wiese, R. A., & Hergert, G. W. (1980).** Response of corn to zinc source and rate of zinc band applied with either orthophosphate or polyphosphate. *Soil Science*, 129(1), 36-41.
- **Rengel, Z. (2015).** Availability of Mn, Zn and Fe in the rhizosphere. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 15(2), 397-409. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162015005000037>
- **Reyhaniabar, A., Ardalan, M. M., Gilkes, R. J., & Savaghebi, G. R. (2010).** Zinc sorption characteristics of some selected calcareous soils of Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 12, 99-110.
- **Richards, L. A. (Ed.). (1954).** Diagnosis and improvement of saline and alkali soils (Agriculture Handbook No. 60). U.S. Department of Agriculture.
- **Ross, S. M. (1994).** Toxic metals in soil-plant systems. John Wiley & Sons.
- **Rossi, F. (2020).** Beneficial biofilms for land rehabilitation and fertilization. *FEMS Microbiology Letters*, 367(23), Article fnaa184. <https://doi.org/10.1093/femsle/fnaa184>
- **Roulier, S., Robinson, B., Kuster, E., & Schulin, R. (2008).** Analysing the preferential transport of lead in a vegetated roadside soil using lysimeter experiments and a dual-porosity model. *European Journal of Soil Science*, 59(1), 61-70. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00964.x>
- **Rutkowska, B., Szulc, W., & Labetoxic, J. (2014).** Zinc speciation in soil solution of selected Poland's agricultural soils. *Zemdirbyste-Agriculture*, 101(2), 147-152. <https://doi.org/10.13080/z-a.2014.101.019>
- **Saboor, A., Ali, M. A., Hussain, S., El Enshasy, H. A., Hussain, S., Ahmed, N & Datta, R. (2021).** Zinc nutrition and arbuscular mycorrhizal symbiosis effects on maize (*Zea mays* L.) growth and productivity. *Saudi Journal of Biological Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.06.096>
- **Sadeghzadeh, B. (2013).** A review of zinc nutrition and plant breeding. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 13(4), 905-927. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-95162013005000072>
- **Sadiq, M. (1991).** Solubility and speciation of zinc in calcareous soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 57-58, 411-421. <https://doi.org/10.1007/BF00282906>
- **Saeed, M., & Fox, R. L. (1977).** Relation between suspension pH and Zn solubility in acid and calcareous soils. *Soil Science*, 124(4), 199-204. <https://doi.org/10.1097/00010694-197710000-00002>
- **Sahrawat, K. L. (2012).** Soil fertility in flooded and non-flooded irrigated rice systems. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 56(4), 423-436. <https://doi.org/10.1080/03650340903195558>
- **Sajwan, K. S., & Lindsay, W. L. (1986).** Effects of redox on zinc deficiency in paddy rice. *Soil Science Society of America Journal*, 50(5), 1264-1269. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000050028x>
- **Samreen, T., Humaira, Shah, H. U., Ullah, S., & Javid, M. (2017).** Zinc effect on growth rate, chlorophyll, protein and mineral contents of hydroponically grown mungbeans plant (*Vigna radiata*). *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1802–S1807. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.005>
- **Sandstead, H. H. (2015).** Zinc. In G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, & L. T. Friberg (Eds.), *Handbook on the toxicology of metals* (4th ed., pp. 1369-1385). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00061-5>
- **Santos, G. C. G. Dos. (2005).** Comportamento de B, Zn, Mn, e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico [Doctoral dissertation]. Universidade de São Paulo.
- **Saur, E. (1990).** Mise au point bibliographique, au sujet de la nutrition des oligo-minérale des plantes supérieures, carences et toxicités chez les conifères. Elsevier/INRA.
- **Sauvé, S., Manna, S., Turmel, M. C., Roy, A. G., & Courchesne, F. (2003).** Solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the organic horizons of a forest soil. *Environmental Science & Technology*, 37(22), 5191-5196. <https://doi.org/10.1021/es030174+>
- **Saygin, S. D., Ozturk, H. S., Akca, M. O., Coptu, N. K., Erpul, G., Demirel, B., Saysel, A. K., & Babaei, M. (2023).** Solute transport through undisturbed carbonatic clay soils in dry regions under differing water quality and irrigation patterns. *Geoderma*, 434, Article 116489. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2023.116489>

- **Scharpenseel, H. W., Eichwald, E., Hauptenthal, C. H., & Neue, H. V. (1983).** Zinc deficiency in a soil topequence in the grown to rice at Tianog, Quezon Province, Philippines. *Latena*, 10, 115-132.
- **Seilsepour, M., & Rashidi, M. (2008).** Modeling of soil sodium adsorption ratio based on soil electrical conductivity. *ARPN Journal of Agricultural and Biological Science*, 3(5-6), 1-5. <https://hdl.handle.net/20.500.12494/6354>
- **Shuman, L. M. (1975).** The effects of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Science Society of America Journal*, 39(3), 454-460. <https://doi.org/10.2136/sssaj1975.03615995003900030009x>
- **Shuman, L. M. (1985).** Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, 140(1), 11-22.
- **Shuman, L. M. (1986).** Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50(6), 1438-1443. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000060015x>
- **Shuman, L. M. (1991).** Chemical forms of micronutrients in soils. In J. J. Mortvedt, F. R. Cox, L. M. Shuman, & R. M. Welch (Eds.), *Micronutrients in agriculture* (2nd ed., pp. 113-144). *Soil Science Society of America*.
- **Shuman, L. M. (1999).** Effect of organic waste amendments on zinc adsorption by two soils. *Soil Science*, 164(3), 197-205.
- **Silveira, M. L., Alleoni, L. R. F., O'Connor, G. A., & Chang, A. C. (2006).** Heavy metal sequential extraction methods—A modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64(11), 1929-1938. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.018>
- **Sims, J. T. (1986).** Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. *Soil Science Society of America Journal*, 50(2), 367-373. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000020024x>
- **Sipos, P., Németh, T., Kovács Kis, V., & Mohai, I. (2008).** Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere*, 73(4), 461-469. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.044>
- **Sobanska, S. (1999).** Étude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé Approche par méthodes spectroscopiques (Thèse de doctorat), Université des Sciences et Technologies de Lille. <https://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/27765241-5c89-4664-9b10-ebc9c030d8e1>
- **Soil Survey Staff. (2022).** Keys to soil taxonomy (13th ed.). U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service.
- **Sparks, D. L. (1995).** Sorption phenomena on soils. In D. L. Sparks (Ed.), *Environmental soil chemistry* (pp. 99-139). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-656445-7.50009-7>
- **Spear, P. A. (1981).** Le zinc dans l'environnement aquatique : Chimie, répartition et toxicologie. Conseil national de recherches Canada, Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement. <http://books.google.ca/books?id=tz9bNAEACAAJ>
- **Sposito, G. (1989).** *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- **Sposito, G., & Page, A. L. (1984).** *Circulation of metal ions in the environment: Metal ions in biological systems*. Marcel Dekker.
- **Stavi, I., Thevs, N., & Priori, S. (2021).** Soil Salinity and Sodicity in Drylands: A Review of Causes, Effects, Monitoring, and Restoration Measures. *Frontiers in Environmental Science*, 9, 712831. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.712831>
- **Stephan, C. H., Courchesne, F., Hendershot, W. H., McGrath, S. P., Chaudri, A. M., Sappin-Didier, V., & Sauvé, S. (2008).** Speciation of zinc in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 155(2), 208-216. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.006>
- **Sterckeman, T., Duquène, L., Perrigüey, J., & Morel, J.-L. (2005).** Quantifying the effect of rhizosphere processes on the availability of soil cadmium and zinc. *Plant and Soil*, 276, 335-345.
- **Suganya, A., & Saravanan, A. (2015).** DTPA – Zn in pH varied soils under simulated moisture conditions as influenced by graded levels of Zn in combination with zinc solubilizing bacteria. *Trends in Bioscience*, 8, 812-815.
- **Suganya, A., Saravanan, A., & Manivannan, N. (2020).** Role of Zinc Nutrition for Increasing Zinc Availability, Uptake, Yield, and Quality of Maize (*Zea Mays* L.) Grains: An Overview. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. <https://doi.org/10.1080/00103624.2020.1820030>

- **Sullivan, L. J. (1972).** Les problèmes de l'augmentation des engrais «oligo-éléments». *Revue Phosphore et Agriculture*, 60, 1-15.
- **Sylvie, D.-M., Sylvie, R.-D., Mustin, C., Henner, P., Colette, M.-L., Colle, C., Berthelin, J., Jacqueline, G.-L., & Leyval, C. (2003).** Mobilité Et Transfert Racinaire Des Éléments En Traces : Influence Des Micro-Organismes Du Sol. Tec et Doc.
- **Taalab, A. S., Ageeb, G. W., Siam, H. S., & Mahmoud, S. A. (2019).** Some characteristics of calcareous soils. A review. *Middle East Journal of Agriculture Research*, 8(1), 96-105.
- **Tabatabai, M. A., Sparks, D. L., Sauvé, S., & Parker, D. R. (2005).** Chemical Speciation of Trace Elements in Soil Solution. In *Chemical Processes in Soils*. <https://doi.org/10.2136/sssabookser8.c14>
- **Tabet, F. (2017).** Contribution d'un Ligand Organique à l'Élimination des Métaux Lourds des Solutions Aqueuses par Complexation/Adsorption (Mémoire Magister), Université de Tlemcen, Algérie.
- **Tagirov, B. R., Suleimenov, O. M., & Seward, T. M. (2007).** Zinc complexation in aqueous sulfide solutions: Determination of the stoichiometry and stability of complexes via ZnS(cr) solubility measurements at 100°C and 150 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20), 4942–4953. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.08.012>
- **Taimh, A. Y. (1992).** Formation of gypsic horizons in some arid regions soil of Jordan. *Soil Science*, 153, 486–498.
- **Takkar, P. N., & Walker, C. D. (1993).** The distribution and correction of zinc deficiency. In A. D. Robson (Ed.), *Zinc in Soils and Plants* (pp. 151-166). Kluwer Academic.
- **Tan, K. H., Leonard, R. A., Bertrand, A. R., & Wilkinson, S. R. (1971).** The metal complexing capacity and the nature of the chelating ligands of water extract of poultry litter 1. *Soil Science Society of America Journal*, 35(2), 265-269.
- **Tessier, A., Campbell, P.G.C., & Bisson, M. (1979).** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51(7), 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- **Thi, L. P. D., Hang, N. N. T., Nguyen, H. T., & Nguyen, L. T. (2021).** Rice Growth, Grain Zn, and Soil Properties under Saline Irrigation Conditions. *Journal of Ecological Engineering*, 22(9), 58–69. <https://doi.org/10.12911/22998993/141475>
- **Thiyagarajan, C., Phillips, I. R., Dell, B., & Bell, R. W. (2009).** Micronutrient fractionation and plant availability in bauxite-processing residue sand. *Soil Research*, 47(5), 518. <https://doi.org/10.1071/sr08201>
- **Tiller, K. G. (1967).** Silicic acid and the reaction of zinc with clays. *Nature*, 214, 852.
- **Tir, C. (2007).** Genèse des sols à accumulation gypso-calcaire et saline dans la région de Ain-Ben Noui-Biskra, (Mémoire de magister), Institut National Agronomique, El Harrach, Alger.
- **Tiwari, K. N., & Pathak, A. N. (1982).** Studies on Fe-Zn interrelationships in rice under flooded and unflooded conditions. *Journal of Plant Nutrition*, 5(4-7), 741-742.
- **Tolay, I. (2021).** The impact of different Zinc (Zn) levels on growth and nutrient uptake of Basil (*Ocimum basilicum* L.) grown under salinity stress. *PLoS ONE*, 16(2), e0246493. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0246493>
- **Treeby, M., Marschner, H., & Romheld, V. (1989).** Mobilization of iron and other micronutrient cations from calcareous soil by plant-borne, microbial and synthetic metal chelators. *Plant and Soil*, 114, 217-226.
- **Trierweiler, J. F., & Lindsay, W. L. (1969).** EDTA ammonium carbonate soil test of zinc. *Soil Science Society of America Proceedings*, 33, 49.
- **Udo, E. J., Bhon, L. H., & Tukker, T. C. (1970).** Zinc adsorption by calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 34(3), 405–407. <https://doi.org/10.2136/sssaj1970.03615995003400030018x>
- **UNCCD. (2001).** India National Action Programme to Combat Desertification in the Context of the United Nations Convention to Combat Desertification (Ministry of Environment & Forests), Volume-I: Status of Desertification. New Delhi, India.
- **Van De Mortel, J. E., Almar Villanueva, L., Schat, H., Kwekkeboom, J., Coughlan, S., Moerland, P. D., & Ernst, W. H. O. (2006).** Large Expression differences in genes for iron and zinc homeostasis, stress response, and lignin biosynthesis distinguish roots of *Arabidopsis thaliana* and the related metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant Physiology*, 142(3), 1127–1147. <https://doi.org/10.1104/pp.106.082073>

- **Van Der Weijden, C. H. (1975).** Sorption experiments relevant to the geochemistry of manganese nodules. (Ph.D. thesis). University of Utrecht.
- **Van Wambeke, A. (1991).** Soils of the Tropics: Properties and Appraisals. McGraw-Hill Professional.
- **Veni, V., Giriya, R., Rattan, R. K., & Datta, S. P. (2013).** Adsorption study: A systematic approach to determine zinc availability in soils of divergent characteristics. *International Journal of Agricultural Sciences*, 4(2), 102–105.
- **Verheye, W. (2009).** Soils of arid and semi-arid areas. In Land Use Land Cover and Soil Sciences (Vol. II). Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).
- **Vieillefon, J. (1979).** Contribution à l'amélioration de l'étude analytique des sols gypseux. Cahiers ORSTOM. *Série Pédologie*, 17(3), 195–223.
- **Vijver, M., Jager, T., Posthuma, L., & Peijnenburg, W. (2003).** Metal uptake from soils and soil–sediment mixtures by larvae of *Tenebrio molitor* (L.) (Coleoptera). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54(3), 277–289.
- **Visconti, F., De Paz, J. M., & Rubio, J. L. (2010).** Calcite and gypsum solubility products in water-saturated salt affected soil samples at 25 °C and at least up to 14 dS m⁻¹. *European Journal of Soil Science*, 61, 255. doi:10.1111/j.1365-2389.2009.01214.x
- **Wahba, M. M., Labib, F., & Zaghloul, A. (2019).** Management of Calcareous Soils in Arid Region. *International Journal of Environmental Pollution and Environmental Modelling*, 2(5), 248–258.
- **Wang, C., Luo, Y., Huo, Z., Liu, Z., Liu, G., Wang, S & Wu, P. (2022).** Salt Accumulation during Cropping Season in an Arid Irrigation Area with Shallow Water Table Depth: A 10-Year Regional Monitoring. *Water*, 14, 1664. <https://doi.org/10.3390/w14101664>
- **Wang, H., & Jin, J. (2007).** Effects of Zinc Deficiency and Drought on Plant Growth and Metabolism of Reactive Oxygen Species in Maize (*Zea mays* L.). *Agricultural Sciences in China*, 6(8), 988–995.
- **Weil, R. R., & Brady, N. C. (2017).** The Nature and Properties of Soils (15th ed.). Pearson, New York.
- **Wenming, D., Zhijun, G., Jinzhou, D., Liying, Z., & Zuyi, T. (2001).** Sorption characteristics of zinc (II) by calcareous soil: radiotracer study. *Applied Radiation and Isotopes*, 54, 371–375.
- **Yoo, M. S., & James, B. R. (2003).** Zinc exchangeability as a function of pH in citric acid-amended soils. *Soil Science*, 168(5), 356–367. doi:10.1097/01.ss.0000070910
- **Yost, J. L., & Hartemink, A. E. (2019).** Effects of Carbon on Moisture Storage in Soils of the Wisconsin Central Sands, USA. *European Journal of Soil Science*, 70, 565–577.
- **Youcef, F., Baelhadj Hamdi-Aïssa, M. Bouhadja, & K. Lamini. (2014).** Sur l'origine des croûtes gypseuses du Sahara septentrional algérien : cas de la région de Ouargla. *Algerian Journal of Arid Environment*, 42(vol. 4, n° 2), 41–49.
- **Zachara, J. M., Cowan, C. E., & Resch, C. T. (1991).** Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(20), 4801–4815.
- **Zaib, M., Zubair, M., Mumtaz, S., Shaheen, C., Hamza, H., Muqaddas, A & Sajid, S. (2023).** Trace Elements Behavior in Salt-Affected Soils: A Review. *International Journal of Scientific Research and Engineering Development*, 6(5), 73, 73–81.
- **Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Huang, B., Dong, H., Huang, J & Zhang, Q. (2016).** Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption abilities for Pb and Cd. *Chemical Engineering Journal*, 284, 247–259.
- **Zhang, F., Romhled, V., & Marschner, H. (1989).** Effect of zinc deficiency in wheat on release of zinc and iron mobilizing root exudates. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 152, 205–210.
- **Zhang, F., Romhled, V., & Marschner, H. (1991a).** Release of zinc mobilizing root exudates in different plant species as affected by zinc nutritional status. *Journal of Plant Nutrition*, 19, 675–686.
- **Zhang, F., Romhled, V., & Marschner, H. (1991b).** Diurnal rhythm of release of phyto siderophores and uptake rate of zinc in iron-deficient wheat. *Soil Science and Plant Nutrition*, 37, 671–678.
- **Zhang, M. K., & Xia, Y. P. (2005).** Release behavior of copper and zinc from sandy soils. *Journal of Environmental Sciences*, 17, 566–571.
- **Zhang, M. K., He, Z. L., Calvert, D. V., & Stoffella, P. J. (2006).** Extractibilité et mobilité du cuivre et du zinc accumulés dans les sols sablonneux. *Pédosphère*, 16(1), 43–49.

- **Zhao, F. J., Hamon, R. E., & McLaughlin, M. J. (2001).** Root exudates of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* do not enhance metal mobilization. *New Phytologist*, 151, 613–620.
- **Zhu, Z., Wei, G., Li, J., Qian, Q., & Yu, J. (2004).** Silicon alleviates salt stress and increases antioxidant enzymes activity in leaves of salt-stressed cucumber (*Cucumis sativus* L.). *Plant Science*, 167(3), 527–533.
- **Zmirou, D., Beausoleil de Coninck, P., Déportes, I., Dor, F., Empereur Bissonet, P., Hours, M., & Rouisse, L. (2003).** Déchets et sols pollués. In *Environnement et Santé Publique - Fondements et Pratiques* (pp. 397–440).

Annexe 1

Tableau 1 : Pourcentage des différentes espèces de zinc calculé par Minteq

Horizons	Pourcentage du total							Is gypse	Is anhydrite
	Zn ²⁺	Zn(OH) ₂	Zn(SO ₄)	Zn(OH) ⁺	Zn(SO ₄) ₂ ²⁻	ZnCl ⁺	ZnCl ₂		
P1H1	69,316	0,637	23,896	1,454	2,998	1,676	0,023	0,152	-0,094
P1H2	69,994	0,898	21,843	1,703	3,176	2,338	0,046	0,41	0,166
P2H1	70,998	1,882	23,106	1,882	2,806	0,129		0,392	0,147
P2H2	50,04	1,718	30,116	1,991	10,55	5,212	0,317	0,789	0,55
P2H3	59,242	0,999	31,429	1,686	5,972	0,668		0,458	0,212
P2H4	49,704	0,157	32,805	0,598	11,347	5,04	0,301	0,41	0,168
P3H1	46,089	0,286	40,05	0,797	12,152	0,622		0,282	0,036
P3H2	46,178	0,493	37,112	1,026	13,86	1,307	0,022	0,682	0,438
P4H1	49,701	0,246	37,769	0,762	37,769	0,641		0,507	0,261
P4H2	85,438	0,481	11,213	1,471	0,33	1,061		-0,32	-0,568
P5H1			3,384		96,612			1,357	1,211
P5H2	0,109	0,014	8,496	0,013	91,354	0,015		1,056	0,859
P5H3	43,347	11,132	30,47	4,749	30,47	1,207	0,019	0,487	0,242
P6H1	29,775	0,752	40,99	1,015	27,041	0,423		0,586	0,343
P6H2	28,53	0,386	42,926	0,718	27,234	0,205		0,475	0,23
P6H3	45,822	0,343	41,125	0,878	11,716	0,116		0,29	0,043
P7H1	33,29	16,313	30,893	5,01	13,237	1,205	0,025	0,641	0,397
P7H2	49,097	19,951	21,026	2,667	2,667	0,253		0,298	0,051
P7H3	61,165	3,781	27,889	3,426	3,403	0,333		0,258	0,01
P8H1	62,468	0,841	30,976	1,647	3,783	0,284		0,136	-0,112
P8H2	72,977	0,504	22,685	1,335	2,394	0,105		0,411	0,165
P8H3	60,708	0,453	32,846	1,183	4,71	0,1		0,308	0,06
P9H1	62,146	0,275	29,984	0,9	5,683	1,002		0,546	0,3
P9H2	55,589	0,331	35,748	0,952	7,24	0,139		0,209	-0,037
P9H3	51,229	0,333	39,332	0,932	8,004	0,17		0,252	0,004
P10H1	44,842	0,192	39,808	0,639	13,6	0,909	0,01	0,588	0,343
P10H2	47,209	0,919	39,554	1,456	10,744	0,118		0,53	0,283
P10H3	43,851	0,516	41,677	1,052	12,773	0,132		0,449	0,202

Is : indice de saturation

Tableau 2 : Valeurs du log d'activité des espèces de zinc

Horizons	log(activité)						
	Zn ²⁺	Zn(OH) ₂	ZnOH ⁺	ZnSO ₄	Zn(SO ₄) ₂ ²⁻	ZnCl ⁺	ZnCl ₂
P1H1	-7,14	-8,697	-8,469	-7,122	-8,504	-8,407	-10,143
P1H2	-7,484	-8,841	-8,712	-7,455	-8,827	-8,575	-10,136
P2H1	-6,834	-8,057	-8,057	-6,835	-8,237	-9,219	-12,075
P2H2	-7,06	-7,942	-8,051	-6,698	-7,736	-7,633	-8,676
P2H3	-6,728	-8,024	-7,926	-6,527	-7,725	-8,329	-10,399
P2H4	-6,953	-8,893	-8,473	-6,574	-7,594	-7,547	-8,612
P3H1	-7,611	-9,347	-9,029	-7,2	-8,19	-9,137	-11,132
P3H2	-7,062	-8,499	-8,33	-6,623	-7,584	-8,225	-9,859
P4H1	-6,895	-8,711	-8,353	-6,525	-6,525	-8,428	-10,432
P4H2	-6,554	-8,428	-8,041	-7,061	-8,967	-8,183	-10,282
P5H1	-10,348	-10,862	-11,155	-7,109	-5,27	-10,616	-11,355
P5H2	-9,176	-9,808	-10,042	-7,013	-6,251	-9,956	-11,207
P5H3	-6,975	-7,052	-7,564	-6,615	-6,615	-8,159	-9,812
P6H1	-7,559	-8,616	-8,637	-6,88	-7,6	-9,017	-10,946
P6H2	-7,077	-8,433	-8,305	-6,387	-7,097	-8,849	-11,091
P6H3	-6,992	-8,668	-8,38	-6,588	-7,585	-9,261	-11,999
P7H1	-6,763	-6,541	-7,202	-6,264	-7,164	-7,821	-9,348
P7H2	-7,073	-7,029	-7,601	-7,006	-8,338	-9,041	-11,479
P7H3	-6,393	-7,188	-7,341	-6,32	-7,648	-8,353	-10,783
P8H1	-6,454	-7,929	-7,741	-6,363	-7,672	-8,505	-11,027
P8H2	-6,502	-8,198	-7,9	-6,544	-7,986	-9,004	-11,976
P8H3	-6,533	-8,248	-7,94	-6,388	-7,643	-9,014	-11,966
P9H1	-6,549	-8,406	-8,028	-6,369	-7,588	-7,981	-9,882
P9H2	-6,606	-8,381	-8,043	-6,348	-7,491	-8,879	-11,621
P9H3	-6,731	-8,506	-8,169	-6,434	-7,537	-8,909	-11,556
P10H1	-6,942	-8,819	-8,431	-6,502	-7,461	-8,277	-10,082
P10H2	-6,74	-7,996	-7,918	-6,362	-7,383	-9,01	-11,749
P10H3	-6,771	-8,247	-8,059	-6,339	-7,307	-8,96	-11,618

Tableau 3 : Résultats du test Kruskal-Wallis pour le facteur profil

Forme de zinc	ddl	H	p-value
Zn-E	9	17,476	0,04176
Zn-CO ₃	9	17,222	0,04535
Zn-MO	9	9,179	0,42088
Zn-O	9	19,793	0,01923
Zn-R	9	19,986	0,01799

Tableau 4 : Résultats du test Kruskal-Wallis pour le facteur horizon

Forme de zinc	ddl	H	p-value
Zn-E	3	1,602	0,659
Zn-CO ₃	3	3,527	0,317
Zn-MO	3	5,760	0,124
Zn-O	3	1,791	0,617
Zn-R	3	1,764	0,623

Annexe 2

Les photos ci-dessous illustrent certains critères pris en considération pour le choix des sites d'échantillonnage. Elles ont été prises en juin 2021 en collaboration avec M. Belghemmaz S.



Les dépôts éoliens



Les efflorescences salines



Les formations calcaires



Les croûtes gypso calcaires



L'occupation des sols