Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science



Fractionnement et mobilité des métaux lourds dans un sol en amont des eaux usées de tanneries Fractionation and mobility of heavy metals in soil receiving tannery waste waters

A. Yatrabi and A. Nejmeddine

Volume 13, Number 3, 2000

URI: https://id.erudit.org/iderudit/705391ar DOI: https://doi.org/10.7202/705391ar

See table of contents

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print) 1718-8598 (digital)

Explore this journal

Cite this article

Yatrabi, A. & Nejmeddine, A. (2000). Fractionnement et mobilité des métaux lourds dans un sol en amont des eaux usées de tanneries. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 13(3), 203–212. https://doi.org/10.7202/705391ar

Article abstract

In Morocco, the town of Marrakesh, as in other areas of the country, is subject to multiple daily aggressions generated by industrial pollution, in particular from tanneries. The tannery waste water is discharged directly into the aquatic and terrestrial ecosystems without any preliminary processing. In order to evaluate the danger that can be generated by tannery effluents in the receiving ecosystems, and to study the ecotoxicological and environmental impact resulting from that chemical treatment of these effluents, we determined, before and after treatment, the inhibitory effect of the two most polluted effluents originating from manufactured leather: liming-deliming and chromium tanning.

The purpose of our investigation was thus to evaluate the acute toxicity of the chromium tanning and epilage-coat waste waters before and after chemical treatment. The invertebrate Daphnia pulex was used for the toxicity test and the toxicity due to these industrial waste waters was evaluated by regression analysis. The processing carried out on the chromium tanning waste water consisted of precipitation with sodium carbonate at different pH values. The treatment of liming-deliming wastewaters consisted of an elimination and recovery of the sulphide compounds without carrying out their degradation.

The chromium level was determined by atomic absorption spectrophotometry with graphite furnace atomization. The results of the toxicity test showed that the investigated chromium tanning and liming-deliming effluents presented were toxic, with respective ICS0-24h values of 0.15 and 3.36 (expressed as dilution ratios). This toxicity could be explained by high levels of chromium, sulphides and organic matter in these waste waters. It is however difficult to correlate the ICS0 values obtained with those of the physical-chemical parameters. The tested effluents are very complex matrices. On the other hand, we noticed a notable difference between these two effluents. The mineral tanning effluent is contaminated with chromium and organic matter, whereas the second is especially rich in organic matter and sulphide.

The total chromium concentration corresponding to the IC50-24h value of the raw chromium tanning effluent is lower than that which would be expected on the basis on the known toxicity of K_2 Cr $_2$ O $_7$, showing the toxicity of raw chromium waste waters is due not only to chromium, but also to other chemicals used during the manufacturing process of leather.

After processing by chemical precipitation, the IC50-24h values increased from 0.15 to 26.6 and from 3.36 to 11.1 respectively, for the chromium tanning and the epilage-coat effluents. Consequently, these treated sewages can be classified as low toxicity wastes. The comparison of the results is very difficult considering that the test conditions and the physicochemical and heavy metal characteristics of the effluents vary enormously over time, without forgetting the physicochemical composition of the experimental solution used by standard OECD (fresh water) and the standard ISO (synthetic water). From where necessity to vary tests for determining well the degree of an effluent toxicity which the effects appear differently at various levels trophic.

The diminution observed in the toxicity of the effluents is linked to a reduction of suspended matter (95 %), CDD (55 %), Cr (90 %) and sulphides (50 %). Hence, this treatment presents at least two advantages. The first is environmental as just mentioned. The second is economic since chromium can be recycled for reuse in leather tanning. The results suggest that the recovered chromium is similar to commercial tanning chromium. These results also show that the fixing of chromium does not depend on the nature of the treated skin. In fact, a technical and economic analysis showed that proposed treatment can be economically beneficial (3112,5 \$ per 1000 tons of skins).

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 2000

This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online.

https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/



This article is disseminated and preserved by Érudit.

Érudit is a non-profit inter-university consortium of the Université de Montréal, Université Laval, and the Université du Québec à Montréal. Its mission is to promote and disseminate research.

https://www.erudit.org/en/

Fractionnement et mobilité des métaux lourds dans un sol recevant des eaux usées de tanneries

Heavy metals fractionnation and mobility in soil downstream of tannery wastewaters

A. YATRIBI, A. NEJMEDDINE *

Reçu le 21 octobre 1998, accepté le 3 mars 2000**.

SUMMARY

The study of migation and speciation of Cr and Pb was realised in tannery waste waters irrigated soil of column. It will permit to understand the behavior of elements traces better in the different horizons of soil on the one hand and the other hand to value the risk of underground water contamination.

Soil samples were taken from the bed of Issil river receiving since several years tannery wastewaters implanted in the old medina of Marrakesh city. The different horizon soil is globally the gritty type. This soil is characterized by a considerable pollution level in Cr, Cu and Pb, in particular the one of surface horizons.

The tannery wastewaters used are characterized by a strong organic and metallic pollution, in particular by the chromium.

The speciation of the metals was investigated by a selective extraction method (Legret and al., 1988) making it possible to divide the samples into five fractions: exchangeable, oxidizable, acido-soluble, reductible and residual. Since metals are generally associated with the fine fraction, the investigation was carried out on the 125 µm fractions samples.

The concentration of metals mesasured schow a large increase in the metal contents of the surface horizon. For the three metals studied, Cr is the one that can migrate in the soil, down to the 80-100 cm layer. In order to determine the polluted samples with respect to the basic contents of the soil, the metal contents are given as function of the Al contents, since Al is representative of the fine and inert phase of the soil.

Laboratoire d'écotoxicologie, Département de biologie, Faculté des sciences Semlalia, Université Cadi-Ayyad, BP 2390, Marrakech, Maroc.

[«] Ce travail a été soutenu par l'Agence francophone de l'enseignement supérieur et la recherche (AUPELF.UREF) dans le cadre d'une allocation de recherche du fonds francophone de la recherche ».

Correspondance. E-mail : nejmeddine@ucam.ac.ma

^{**} Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 octobre 2001.

Investigation of the distribution of the metals in the various component phases of the soil using the method of selective extractions may help in understanding the phenomena of migration that have been observed. The metals associated with the exchangeable and oxidizable phases are, in fact, easily mobilized bu ion exchange reactions and by the decomposition and transformation of organic matter.

Most of the Cr is in a residual form in the soil. Cu is associated with the residual and reductible phases. Pb is associated primarily with the acid-soluble and reducible phases. Tannery waste waters spreading with out any previous treatment may constitute a contamination source of soils and ground waters, especially with Cr.

Key-words: heavy metals, soil, speciation, migration, tannery, wastewater.

RÉSUMÉ

La migration et la spéciation de Cr, de Cu et de Pb sont étudiées sur le sol d'une colonne alimentée par les eaux usées de tanneries. La localisation des métaux est évaluée à l'aide du schéma d'extractions sélectives préconisé par LEGRET et al. (1988). Les résultats ont montré que l'horizon superficiel renferme des teneurs en métaux très élevées. Parmi les métaux étudiés, le Cr s'avère retenu essentiellement dans la phase résiduelle mais il se présente aussi sous des formes plus mobiles. Le Cu est principalement associé avec la phase résiduelle et organique. Le Pb est lié aux phases acido-soluble et réductible. De ce fait, l'épandage des eaux usées de tanneries, sans aucun traitement préalable, peut être une source de contamination des sols et des eaux souterraines, notamment par le Cr.

Mots clés : métaux lourds, sol, spéciation, migration, tannerie, eaux usées.

1 - INTRODUCTION

L'épandage des eaux usées brutes d'origine urbaine et/ou industrielle, chargées en métaux lourds et en matière organique, définit un ensemble de techniques d'épuration d'effluents par filtration à travers les couches du sol. La quantité d'eau usée épandue est limitée par les capacités épuratoires du sol (Xanthoulis, 1993). Les micropolluants contenus dans ces eaux usées, une fois incorporés dans les sols, peuvent alors être absorbés par les plantes (Greffard et al., 1985) et s'incorporer dans la chaîne alimentaire ou migrer vers les eaux souterraines (Greffard et al., 1985; Legret et al., 1988; Mazlani et al., 1994).

Dans la ville de Marrakech, les industries les plus répandues sont l'agroalimentaire et les tanneries. Ces dernières, très consommatrices d'eau, génèrent une eau usée trop chargée en matière organique et en métaux lourds en particulier le chrome, le cuivre et le plomb. Ces eaux usées sont rejetées dans les milieux récepteurs sans aucun traitement préalable. Ce qui constitue un risque de contamination de la nappe phréatique de la région de Marrakech (Maroc). En effet, YATRIBI (1997) a montré que le dosage du chrome dans des puits à proximité de ces rejets a révélé des teneurs de l'ordre de 140 µg/L. Cette concentration est supérieure à 50 µg/L, teneur recommandée par l'Organisation mondiale de la santé (1994) comme limite de qualité de l'eau potable.

Dans ce travail, nous avons étudié la répartition et la migration des métaux lourds (Cr, Cu et Pb), dans les différents horizons du sol du lit de la rivière « Issil » recevant depuis plusieurs années les rejets de tanneries de la ville de Marrakech à l'aide d'une colonne de 100 cm de longueur montée au laboratoire et alimentée par les eaux usées de tanneries. Ceci permettrait d'une part de mieux comprendre le comportement des éléments traces dans les différents horizons du sol et d'autre part, d'évaluer le risque de contamination des eaux souterraines. Pour réaliser cette étude, nous nous sommes inspirés du schéma de spéciation par extractions sélectives proposé par LEGRET et al. (1988).

2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

Trois profils du sol ont été effectués de la surface à l'horizon 80-100 cm à l'aide d'une tarière dans le lit de l'oued Issil recevant depuis plusieurs années les eaux usées de tanneries implantées dans l'ancienne médina de la ville de Marrakech. Chaque horizon du sol est mélangé avec ses deux homologues pour constituer un échantillon moyen. En suite, le sol des cinq horizons (0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 cm) est séché et tamisé à une fraction inférieure à 2 mm (SELIM et al., 1989). Ces différents horizons du sol sont placés par la suite dans une colonne en PVC (polyvinyle carbonée).

Tableau 1 Analyse granulométrique du sol utilisé.

Profondeur (cm)							
Diamètre des particules	0-20	20-40	40-60 poids par class	60-80 se)	80-100		
< 50 μm	2,25	1,00	0,90	0,55	0,41		
50-200 μm	51,23	17,80	19,00	13,01	8,76		
200 μm-2 mm	46,51	81,20	80,10	86,43	90,82		

Tableau 2 Concentrations métalliques (mg/kg) dans les différents horizons du sol.
 Table 2 Heavy metal conncentrations (mg/kg) in different soil horizons.

Horizons (cm)	Cr	Cu	Pb
0-20	52,5	28	24,5
20-40	48	26,2	19,3
40-60	17,3	24,1	10,1
60-80	21,4	23,3	7,4
80-100	43,7	22,2	2,8

Le sol des différents horizons est globalement du type graveleux à structure très grossière (77 % de sables grossiers) (tableau 1).

Il s'agit d'un sol caractérisé par un niveau de pollution notable en Cr, en Cu et en Pb, en particulier celui des horizons de surface (tableau 2).

L'eau usée brute de la tannerie utilisée est caractérisée par une forte charge organique et métallique en particulier par le chrome (tableau 3).

Tableau 3 Caractérisation physicochimique et métallique de l'eau usée de tannerie.
 Table 3 Chemical composition of tannery wastewater.

рH	3,03 - 11,88		
CE (mS/cm)	1,31 - 2,35		
DCO (mg/L)	3 200 - 20 000		
DBO ₅ (mg/L)	2 400 - 13 000		
Cl ⁻ (mg/L)	1 010		
Cr (µg/L)	15 300		
Cu (µg/L)	406		
Pb (μg/L)	260		
1			

Avant l'application de l'eau résiduaire, nous avons saturé notre dispositif expérimental par de l'eau distillée. Le point de saturation a été déterminé en alimentant la colonne par de faibles quantités d'eau distillée jusqu'à la percolation de la première goutte d'eau.

Après colmatage de la colonne (29 jours), nous l'avons découpée en cinq horizons de 20 cm chacun. Pour le dosage des métaux lourds étudiés (Cr, Cu et Pb), un échantillon (0,5 g) du sol séché à l'air libre et tamisé (fraction < 125 µm) a été calciné à 550 °C dans un four à moufle. Il a été additionné de 10 ml de HF (50 %) et porté à sec. Le résidu a été dissous par 5 ml de HNO $_3$ (60 %) pendant 2 h à chaud jusqu'à disparition des vapeurs rousses. La solution obtenue a été ajustée à 10 ml par l'eau bi-distillée. Il faut signaler que nous n'avons pas utilisé l'acide chlorhydrique et perchlorique, couramment utilisés dans la minéralisation, pour éviter la formation de CrO_2Cl_2 , produit très volatile à 116 °C. Pour l'aluminium, les échantillons du sol sont calcinés à 550 °C pendant 2 h et mis en solution par un mélange (1 + 1) d'acides chlorhydrique et fluorhydrique puis fusion du résidu au carbonate de sodium. Le dosage des différents éléments étudiés a été effectué par spectrophotomètre d'absorption atomique au four à graphite (Varian AA20).

La séparation des phases a été réalisée par extractions sélectives selon la procédure décrite par LEGRET et al. (1988). On fait agir successivement sur un même gramme d'échantillon de sol les réactifs suivants :

- $-1^{\rm re}$ étape (phase échangeable) : CaCl $_2$ 1M, 16 ml, 2 h d'agitation ;
- $-\,2^{\rm e}$ étape (phase oxydable, matière organique et sulfures) : $\rm H_2O_2$ 30 % et $\rm HNO_3$ 0,02 M (5 + 3), 16 ml, 5 h d'agitation et 1 h à 98 °C puis extraction par $\rm CH_3COONH_4$ 3,5 M, 10 ml, 1 h d'agitation ;
- $-3^{\rm e}$ étape (phase acido-soluble, carbonates) : CH $_3$ COOH 1 M et CH $_3$ COONH $_4$ 0,6 M (1 + 1), 35 ml, 5 h d'agitation ;

- $-4^{\rm e}$ étape (phase réductible, oxyde et hydroxyde de Fe et Mn) : NH₂OH, HCl 0,1 M et CH₃COOH 25 % (v/v) (1 + 1), 35 ml, 4 h d'agitation et 1 h à 98 °C puis extraction par CH₃COONH₄ 3,5 M, 10 ml, 1 h d'agitation ;
- $-5^{\rm e}$ étape (phase résiduelle) : calcination à 550 °C, 2 h puis HCl-HF concentré (1 + 1), 20 ml, évaporation à sec et reprise par HNO₃ 0,2 % (v/v).

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Teneur en métaux lourds dans l'eau percolée

Le dosage des métaux lourds dans l'eau percolée révèle des teneurs de l'ordre de 5355 ; 121,8 et 182 μ g/L respectivement pour le Cr, Cu et Pb, ce qui correspond aux rendements épuratoires respectifs de 70 ; 65 et 30 %. Il s'agit, donc, d'un rendement important pour le Cu et le Cr, alors qu'il est faible pour le Pb. Ces quantités de métaux lourds retenues seront à l'origine d'une pollution importante des différents horizons du sol du dispositif expérimental étudié.

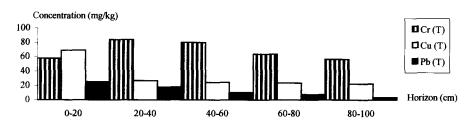


Figure 1 Évolution des teneurs métalliques totales (mg/kg) en fonction de la profondeur (cm).

Metallic levels (mg/kg) evolution in terms of depth (cm).

3.2 Évolution de la charge métallique totale en fonction de la profondeur

La figure 1 montre que le chrome se trouve dans tous les horizons du sol à des concentrations supérieures à celle recommandée par l'OMS qui est de l'ordre de 10 mg/kg (GODIN, 1982). En revanche, les concentrations en Cu et en Pb, évoluent d'une manière décroissante vers les couches inférieures en atteignant des concentrations inférieures à celles recommandées par l'OMS qui sont respectivement de l'ordre de 40 et 10 mg/kg (GODIN, 1982). Alors que le Cr échappe à cette fixation et migre vers les couches profondes.

3.3 Localisation des métaux lourds

3.3.1 Chrome

Les résultats des extractions sélectives (figure 2) montrent que le Cr total est peu échangeable et localisé surtout dans la phase résiduelle. Les teneurs

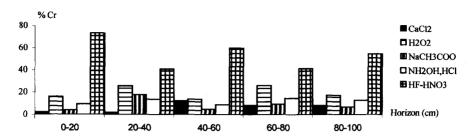


Figure 2 Spéciation de Cr (%) dans les différents horizons du sol. Speciation of Cr (%) in different soil horizons.

de la fraction échangeable varient de 2 à 12,3 % pour les différents horizons du sol étudiés. Ce sont des pourcentages relativement élevés et qui peuvent être à l'origine de la migration de cet élément à travers les différentes couches de la carotte étudiée. Nous avons constaté aussi que c'est un élément qui réagit faiblement lors d'une diminution de pH (NaCH₃COO). La fraction liée à la matière réductible est moyenne et vient en troisième place. Cette fraction peut s'enrichir avec une augmentation de la concentration de NH₂OH, HCl.

Schématiquement et à partir de ces résultats obtenus, l'échelle de prédominance de Cr en fonction des phases chimiques peut être comme suit :

Résiduelle > Matière organique > Matière réductible > Baisse de pH >> Échangeable.

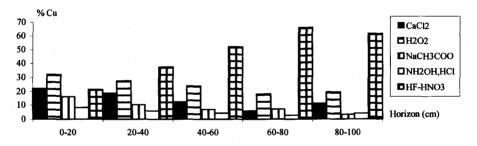


Figure 3 Spéciation de Cu (%) dans les différents horizons du sol. Speciation of Cu (%) in different soil horizons.

3.3.2 Cuivre

La figure 3 montre que le Cu est essentiellement lié à la phase résiduelle. Ces résultats indiquent aussi qu'une part importante de Cu est fixée par la matière organique et qu'une autre partie semble mieux se solubiliser sous l'action d'une baisse de pH réalisée par la solution de NaCH₃COO (0,6 M) que sous l'action de NH₂OH, HCl (0,1 M). Le classement des différentes fractions de Cu par ordre de prédominance peut être comme suit :

Résiduelle > Matière organique > Échangeable > Baisse de pH > Matière réductible.

3.3.3 Plomb

L'analyse des résultats de la figure 4 montre d'une part, que le plomb est préférentiellement lié aux matières réductibles et d'autre part, il ne s'adsorbe pas (très faible fraction échangeable). En revanche, c'est un élément très sensible à la diminution de pH. En effet, le classement des phases par ordre d'importance peut être présenté comme suit :

Baisse de pH > Résiduelle > Matière réductible > Matière organique > Échangeable.

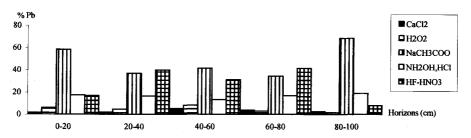


Figure 4 Spéciation de Pb (%) dans les différents horizons du sol. Speciation of Pb (%) in different soil horizons.

3.4 Mise en évidence de la pollution par étude des corrélations Métal/Aluminium

D'après LEGRET et al. (1988) et ROBBE (1984), l'aluminium est un élément représentatif de la phase fine et inerte du sol. Il montre généralement une bonne corrélation avec les concentrations de base des autres éléments notamment avec celles des métaux lourds des échantillons non pollués. En revanche, les concentrations métalliques des échantillons contaminés s'écartent notablement de cette corrélation. La figure 5 présente les droites de corrélation entre les teneurs en métaux étudiés (Cr. Cu et Pb) et celles en aluminium avant et après l'expérience. Initialement, les coefficients de corrélation indiquent une faible corrélation à l'exception du chrome pour lequel nous avons noté une corrélation significative à 2 %. Les faibles corrélations enregistrées révèlent l'état de contamination du sol pris initialement. Nous avons aussi remarqué que ces faibles corrélations sont surtout accentuées pour les horizons superficiels. À la fin de l'expérience, nous avons observé une diminution remarquable de ces coefficients de corrélation expérimentaux, en particulier pour le chrome. Cette diminution témoigne de la pollution métallique notable occasionnée par l'apport de ces éléments dans les eaux usées de tanneries. Cependant, les plus faibles coefficients de corrélation sont notés pour le chrome par rapport au cuivre et au plomb. En effet, le chrome est apporté en plus grande quantité dans les eaux usées utilisées. Cette pollution peut être expliquée en grande partie par le processus d'adsorption des éléments métalliques étudiés sur les différents constituants actifs du sol dans les échanges d'ions et la chimisorption à savoir : argile, oxydes, hydroxydes, matériaux amorphes et les substances organiques. Ce processus d'adsorption est particulièrement important pour tous les métaux. Il conditionne les échanges intervenant entre les eaux et les sédiments et les phénomènes de

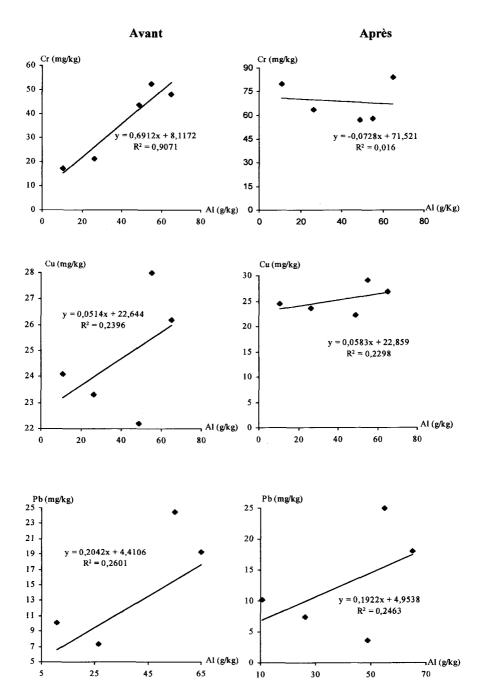


Figure 5 Corrélation Métal/Aluminium avant et après expérience.

Metal/ Aluminium correlation before and after experience.

migration au niveau des sols (GARDNER et RAVENSCROFT, 1991; JENNE, 1995a, b; SCHULTHESS et HUANG, 1990).

4 - CONCLUSION

Cette étude montre qu'un certain nombre d'éléments métalliques apportés par les eaux usées de tanneries sont partiellement retenus par le sol de l'oued Issil ce qui a entraîné une augmentation importante des teneurs en ces micropolluants des horizons de surface du sol. Ce qui contribue dans la dégradation du sol des milieux récepteurs de ces eaux usées industrielles, chose qui a été confirmée par les corrélation entre les métaux (Cr, Cu et Pb) et l'aluminium. La méthode d'extractions sélectives a permis de montrer que les métaux étudiés ne sont pas fixés de façon irréversible. En effet, nous avons constaté que le Pb est très sensible à une diminution de pH. Une minéralisation biologique de la matière organique serait à l'origine du relargage d'une quantité importante du Cu et du Cr. Ces résultats concernant la localisation de ces métaux peuvent donner une idée sur la facilité de relargage de ces métaux étudiés. En effet, en considérant l'action de chaque solution d'attaque et la localisation des métaux lourds, on peut établir une échelle de relargage. Dans ce sens, nous avons classé les trois métaux étudiés en fonction de l'importance du relargage qu'occasionnerait une modification d'un facteur physicochimique :

- si l'eau usée de tannerie produit une augmentation de la force ionique, le relargage des métaux s'effectuerait dans l'ordre suivant : Cu > Pb > Cr;
- si une destruction des matières organiques se produisait, l'ordre du relargage des métaux prévu serait : Cu > Cr > Pb;
- si une baisse de pH ou du potentiel redox (Eh) a lieu, le relargage des métaux lourds se ferait comme suit : Pb > Cr > Cu.

La différentiation des formes de métaux lourds dans les différents horizons du sol est d'un apport important pour la compréhension, la détermination et la prévision de la pollution métallique. En effet, l'utilisation de ce schéma de spéciation chimique a permis la destruction sélective de chaque phase composant le sol des différents horizons étudiés. Cette destruction est régie par des conditions physicochimiques bien précises du milieu. Il sera, donc, possible en fonction des modifications physicochimiques qui peuvent survenir sur le site d'étude, de prévoir quelle phase risque d'être détruite et ainsi, connaître la quantité de métaux associée à cette phase et de définir la quantité de métal susceptible de repasser en solution dans ce cas précis.

De plus, cette étude a permis de déterminer les fractions métalliques d'origine anthropogénique (complexes organo-métalliques, fraction échangeable), anthropogénique et/ou naturelle (carbonates, oxydes et hydroxydes, sulfures) ou naturelle (silicates). En fin, l'étude de la localisation des éléments métalliques a permis, aussi, de suivre l'évolution de ces éléments en fonction de la profondeur. Ce qui pourrait renseigner sur les risques éventuels liés à la contamination du sol, des eaux souterraines et des chaînes alimentaires.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- GARDNER M.J., RAVENSCROFT J.E., 1991. The range of copper complexing ligands in the Tweed estuary. *Chemical speciation and Bioavailability*, 3(1), 22-34.
- GODIN P., 1982. Sources de contamination et enjeux. Séminaire « Éléments traces et pollution des sols », Paris, 4-5 mai 1982.
- GREFFARD J., SARCIA C., BOURG A., 1985. Étude de la contamination des sols sous les champs d'épandage d'Achères. Hydrogéologie n° 1, 55-64.
- JENNE E.A., 1995a. Metal adsorption onto and desorption from sediments. II- Artifact effects. *Mar. Fresh. Water. Res.*, 46, 1-18.
- JENNE E.A., 1995b. Metal adsorption onto and desorption from sediments. I- Rates in metal speciation and contamination of aquatic sediments. Allen H.E. (Ed), 81-112, Ann Arbor Press, Ann Arbor, Michigan.
- LEGRET M., DIVET L., JUSTE C., 1988. Movement and speciation of heavy metals in a soil amended with sewage sludge containing large amount of Cd and Ni. Wat. Res. 22(8), 953-959.
- MAZLANI S., MAÂROUF A., RADA A., EL MERAY M., PIHAN J.C., 1994. Étude de la contamination par les métaux lourds du champs d'épandage des eaux usées

- de la ville de Marrakech (Maroc). Rev. Sci. Eau, 7, 55-68.
- OMS, 1994. Guidelines for drinking-water quality. Second edition, Volume 2, *Health criteria and other supporting information*.
- ROBBE D., 1984. Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments. Ministère de l'Urbanisme et du Logement. Rapport des laboratoires, Série Environnement et Génie Urbain n° EG. 1.
- SCHULTHESS C.P., HUANG C.P., 1990. Adsorption of heavy metals by silican and aluminium oxide surfaces on clay minerals. Soil. Sci. Soc. Am. J., 54, 679-688.
- SELIM H.M., AMACHER M.C., ISKANDAR I.K., 1989. Modelling the transport of chromium (VI) in soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 996-1004.
- XANTHOULIS D., 1993. Valorisation agronomique des eaux usées des industries agroalimentaires. *Tribune de l'eau n° 563/3*, Mai-Juin.
- YATRIBI A., 1997. Étude écotoxicologique des rejets industriels de tanneries de la ville de Marrakech: impact, spéciation chimique, traitement et évaluation de la toxicité. Thèse de troisième cycle. Univesité Cadi-Ayyad, Faculté des sciences Semlalia, Marrakech (Maroc), 150 p.