



Extraction et caractérisation des substances humiques des sols du périmètre irrigué des Doukkala au Maroc

Extraction and characterization of humic substances in soils of the irrigated perimeter of Doukkala in Morocco

Fatima NAMAN^{1,*}, Brahim SOUDI², EL Hassania EL HERRADI^{1,3}

¹Université Chouaïb Doukkali, Faculté des Sciences, Laboratoire de Biotechnologie Végétale, Ecologie et Valorisation des Ecosystèmes, El Jadida, Maroc

²Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Département des Ressources Naturelles et Environnement, Rabat, Maroc

³Université Mohammed V, Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO), Rabat, Maroc

Received 2 Jan 2015, Revised 1 Sept 2015, Accepted 1 sept 2015

*Corresponding author. E-mail: namanfatima@yahoo.fr;

Résumé

Cette étude consiste à extraire et à caractériser les substances humiques qui constituent la majeure partie de la matière organique des sols. Elle a été conduite sur des sols à caractères contrastés et représentatifs du périmètre irrigué des Doukkala (vertisol - isohumique - fersiallitique - peu évolué). Parmi les trois composés humiques des quatre sols étudiés, l'humine est la composante la plus prépondérante, suivie des acides humiques et des acides fulviques. Le taux de carbone de ces trois fractions humiques est plus élevé dans le vertisol, moyen dans le sol isohumique et le sol peu évolué et faible dans le sol fersiallitique. Ce taux varie avec la profondeur. La teneur en carbone de la fraction acide humique et celle de l'humine décroît avec la profondeur alors que la teneur en carbone de la fraction acide fulvique reste stable le long du profil. D'après l'analyse élémentaire, le faible rapport AH/AF et la spectroscopie infra-rouge, les acides humiques des sols étudiés sont plus polymérisés et présentent des groupements fonctionnels qui confirment le caractère humique des échantillons extraits.

Mots clés: Sol, substances humiques, extraction, caractérisation, Infrarouge, périmètre irrigué des Doukkala.

Abstract

This study consists in extracting and characterizing humic substances that make up the soil organic matter. It was conducted on soils with contrasting and representative characters of the irrigated perimeter of Doukkala (Vertisol - isohumic - fersiallitic - immature). Among the three humic compounds of the four soils studied, humin is the most predominant component, followed by humic and fulvic acids. Carbon rate of these three humic fractions is high in the Vertisol, medium in the isohumic soil and the immature soil and low in the fersiallitic one. This rate varies depending on the depth. The carbon content of the humic acid fraction and the humin decrease with the soil depth while the carbon content of the fulvic acid fraction is stable along the profile. According to elemental analysis, the low ratio AH / AF and infrared spectroscopy, the humic acids of the studied soils are polymerized and have functional groups that confirm the nature of humic extracts samples.

Keywords: Soil, humic substances, extraction, characterization, Infrared, irrigated perimeter of Doukkala.

1. Introduction

L'évolution de la matière organique fraîche qui donne naissance aux substances humiques ne se poursuit pas de la même façon selon qu'on se trouve en présence d'un sol à végétation permanente (forêt, steppe, etc.) ou d'un sol cultivé [16]. L'intensification d'exploitation agricole des sols a pour conséquence une diminution du taux de la matière organique qui est une des menaces affectant la qualité des sols [29-30]. Cette composante du sol joue un rôle non négligeable sur l'érosion et la stabilité structurale dont souffrent les sols des périmètres irrigués du Maroc [33].

Les substances humiques influencent sur la fertilité des sols en améliorant sa structure, en augmentant l'activité biologique, la disponibilité des nutriments et en complexant les métaux toxiques [39]. Malgré de nombreuses études [6-8-14-31], la structure des substances humiques reste mal définie et il est difficile de la représenter par une formule moléculaire. La synthèse des substances humiques aboutit à la formation de molécules de tailles, de composition et de configurations différentes. Au regard de la complexité et de l'hétérogénéité du mélange humique, il est difficile d'extraire une fraction pure et la détermination de sa structure s'avère peu réalisable. Seule, l'analyse des structures humiques a permis de mettre en évidence une série de groupements présents dans les différentes molécules humiques. Plusieurs modèles ont été proposés ne présentant en générale que des séquences de structure humique. Ils tiennent compte de la nature aromatique et phénolique des molécules et de la présence de groupements carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques [2-4-32-38]

Les acides humiques séparés de la phase minérale de la terre constituent un mélange de molécules et de micelles de tailles diverses, mais toujours assez grosse. Leurs caractéristiques ont été établies par des méthodes chimiques (analyse élémentaire, dosage d'acidité, chromatographie sur gel ...etc) et des méthodes physiques en particulier la spectroscopie infra-rouge, la spectroscopie ultra-violet, la résonance magnétique nucléaire [7-19-23-25-26-41].

Le présent travail consiste à caractériser les acides humiques extraits de quatre types de sol représentatifs du périmètre irrigué des Doukkala par analyse élémentaire et par spectroscopie Infra-rouge.

2. Matériels et Méthodes

2.1. Caractéristiques de la zone d'étude

Le périmètre irrigué des Doukkala est l'un des plus grands périmètres irrigués du Maroc. Il correspond à une vaste plaine située au sud de la ville d'El Jadida sur la côte atlantique. Il possède une importance stratégique pour la production nationale, notamment la betterave sucrière (38%).

Il comprend deux sous-ensembles, le périmètre Bas-service d'une superficie irriguée de 61000 ha, aménagée depuis plus de 25 ans, et le périmètre haut-service dont 35000 ha sont actuellement aménagés et mis en eau pour une superficie totale prévu de 64 000 ha.

Vu sa situation géographique, le climat de cette région est de type semi-aride. Ce périmètre ne dispose d'aucune source en eau pérenne de surface, et les eaux souterraines, peu abondantes et très profondes, sont très peu exploitées. Le périmètre est donc desservi en eau d'irrigation à partir de l'oued Oum Er -Rbia.

Les principaux types de sols de la plaine appartiennent aux classes suivantes : les sols isohumiques, les vertisols, les sols peu évolués et les sols à sesquioxides de fer. La méthode d'échantillonnage adoptée pour les sols étudiés est celle de l'échantillon composite, par type de sol et par niveau de profondeur. Les prélèvements ont été effectués sur une profondeur de 80 cm divisée en quatre niveaux de profondeur de 20 cm d'épaisseur. Pour chaque horizon, dix échantillons ont été prélevés et mélangés pour constituer un échantillon prêt à être analysé.

2.2. Extraction des substances humiques

La méthode utilisée au laboratoire est adaptée de celle recommandée par la Société Internationale des Substances Humiques (IHSS) [5-11]. L'extraction des substances humiques est réalisée à l'aide d'une solution alcaline ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) afin de permettre l'extraction de la fraction la plus intimement liée aux argiles. Elle aboutit à la formation d'une phase insoluble (l'humine) et d'une phase soluble. L'acidification de cette phase soluble forme deux fractions, un précipité brun floconneux (acides humiques) et un surnageant soluble (acides fulviques).

Avant d'être analysées, les substances humiques extraites ont été purifiées par dialyse. Cette technique permet de séparer les molécules selon leur poids moléculaire grâce à l'utilisation de membranes semi-perméables dont les pores permettent aux particules de petite taille (ions, solvants) de diffuser à travers cette membrane. Les molécules de taille plus importante sont conservées à l'intérieur de la membrane d'ester cellulose (Spectra/Por CE®) de porosité 1000 Da, alors que les composés de poids moléculaire inférieur au seuil de coupure de la membrane utilisée sont éliminés.

La réalisation de certaines analyses nécessite des échantillons en phase solide. Une étape de lyophilisation permet d'éliminer l'eau des échantillons par congélation et sublimation.

Les extraits obtenus sont ensuite soumis aux méthodes d'analyses : analyse élémentaire et spectroscopie infrarouge. Le carbone organique et l'azote total des sols étudiés et des différentes fractions humiques ont été déterminés respectivement par la méthode de Walkley-Black et la méthode de Kjeldhal [21].

2.3. Caractérisation des acides humiques

Les deux méthodes utilisées pour la caractérisation des acides humiques sont la méthode chimique et la méthode de spectroscopie infra-rouge.

- Analyse élémentaire (C, O, H et N)

L'analyse élémentaire des acides humiques permet de donner des informations sur la teneur des éléments constitutifs essentiels des acides humiques à savoir le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote. Le dosage de ces éléments majeurs par

chromatographie en phase gazeuse des produits gazeux issus de la minéralisation de ces éléments en prenant l'hélium comme gaz vecteur a été effectué sur un appareil Carlo-Erba 1106.

- Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge (IR) constitue une technique adéquate pour analyser la structure polycondensée des acides humiques. Cependant, leur complexité limite l'emploi de cette méthode à la caractérisation d'un petit nombre de groupement fonctionnels et à une estimation approchée de leur importance dans la molécule. Nous avons utilisé la technique des pastilles de KBr de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} en mélangeant quelques mg d'échantillon d'acide humiques lyophilisés à du KBr.

Le traitement statistique des résultats a été réalisé avec le logiciel STATITCF. Au cas où les différences entre les moyennes sont significatives, nous avons utilisé le test de NEWMAN et KEULS pour la comparaison des moyennes. Tout en se fixant un seuil de probabilité de 5% pour l'acceptation ou le rejet de l'hypothèse d'égalité des moyennes.

3. Résultats et discussions

3.1. Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés

Quelques caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés sont présentées dans le tableau 1. Ils présentent des taux d'argile, de limon et de sable qui varient de 125 à 436 g/kg de sol, de 89 à 206 g/kg de sol et de 357 à 785 g/kg de sol respectivement ; leurs teneurs en carbone organique varient de 5 g/kg (sol Fersiallitique) à 8,65g/kg de sol (Vertisol) et leurs rapports C/N de 7,8 (sol Fersiallitique) à 10 (Vertisol). Les autres sols occupent des positions intermédiaires.

LepH de ces sols est légèrement alcalin. L'intensification agricole de ces sols combinée à une faible restitution des résidus de récolte contribuent de façon significative à la baisse du stock de la matière organique du sol [29]. Cette baisse s'avère plus importante dans les sols sableux.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés

Type de sol	Matière organique (g/kg sol)			Granulométrie (g/kg sol)			pH eau
	C	N	C/N	Sable	Limon	Argile	
Vertisol	8,65	0,86	10,0	357	206	436	7,9
Isohumique	8,24	0,94	8,7	648	169	162	7,2
Fersiallitique	5,00	0,50	10,0	785	89	125	7,8
Peu évolué	7,82	1,00	7,8	672	164	163	7,7

Le facteur type de sol semble être un facteur très important de la distribution de la matière organique du sol. La faible teneur en matière organique des sols fersiallitiques peut être expliquée par la faible fraction d'argile susceptible de garantir une protection relative de la matière organique par des associations entre les colloïdes minéraux argileux et les colloïdes humiques.

Ainsi, Ladd et al. et Hassink et al. [18-24] ont montré que la minéralisation de la matière organique et la décomposition des résidus de culture sont très rapide dans un sol sableux comparé à ceux d'un sol argileux. Ceci est dû en partie à une forte protection physique ou physico-chimique de la matière organique dans le sol argileux qui est due soit à une adsorption de la matière organique à la surface des argiles ou le recouvrement de la matière organique par les particules d'argile, soit à un emprisonnement de la matière organique dans les petits pores en agrégats inaccessibles aux micro-organismes [13].

La teneur en azote total est fonction de la richesse du sol en matière organique. Elle est plus élevée dans le vertisol ; sol relativement riche en matière organique, moyenne dans le sol peu évolué et isohumique et faible dans le sol fersiallitique; sol pauvre en matière organique.

3.2. Teneur en carbone des différentes fractions humiques du sol

Les teneurs en carbone organique des trois fractions de l'humus : acides fulviques (AF), acides humiques (AH) et humines par niveau de profondeur dans les 4 types de sols étudiés sont présentées dans la figure 1.

L'examen de la répartition du carbone dans les différentes fractions de l'humus montre que la matière organique légère dans les différents types de sols est presque inexistante. La comparaison de la moyenne AF + AH + humine par rapport au carbone organique total ne donne pas de différence significative entre les deux

méthodes de dosage utilisées. Ceci pourrait être dû à l'humification totale de la matière organique fraîche et à la faible restitution des résidus de récolte.

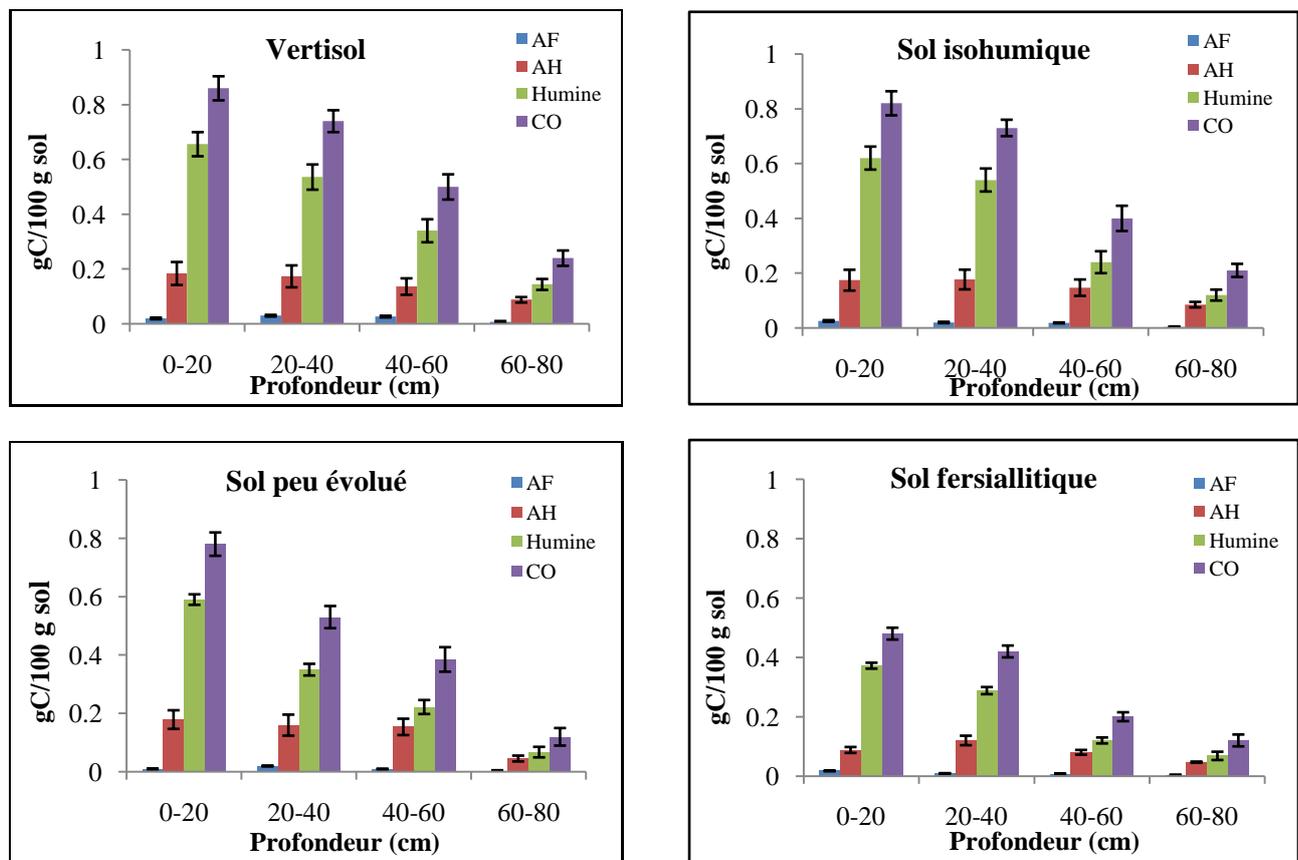


Figure 1 : Teneurs en carbone organique des acides humiques, des acides fulviques et de l'humine dans les sols étudiés

Pour tout type de sol confondu, la teneur en carbone des acides humiques et celle de l'humine varie avec la profondeur. La teneur en carbone est plus élevée en surface et diminue dans les couches profondes. Cet état est probablement lié à la présence des éléments métalliques en profondeur. Pour les acides fulviques, leur teneur en carbone reste presque stable avec la profondeur.

La teneur en carbone des trois fractions humiques est plus élevée dans le vertisol que dans les autres types de sol. Ceci est dû à la richesse du vertisol en particules fines [15].

Pour tous les types de sol, les analyses statistiques montrent des différences significatives entre les teneurs en carbone des acides fulviques et des acides humiques des sols d'une part et entre le carbone des acides humiques et celui de l'humine d'autre part.

Le rapport AH/AF dans les 4 types de sol et à différents niveaux de profondeur est supérieur à 5 (tableau 2). La valeur élevée de ce rapport pourrait être expliquée par la dessiccation, la sécheresse et l'élévation du pH du sol. La dessiccation du sol pendant l'été réduit l'activité biologique et favorise la polymérisation et la condensation des substances humiques [10-17].

3.3. Caractérisation des acides humiques des sols étudiés

3.3.1. Analyse élémentaire des acides humiques des sols

La teneur en éléments légers (C, H, N, O) des acides exprimés en pourcentage pondéral ainsi que leurs rapports atomiques (H/C, N/C et O/C) des sols étudiés sont présentés dans le tableau 3.

L'examen de ce tableau montre que les acides humiques des sols sont riches en carbone et en oxygène et pauvres en azote et en hydrogène. Ces mêmes résultats ont été obtenus par Rivero et al. [34].

Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation.

Tableau 2 : Rapport AH/AF des 4 types de sol en fonction de la profondeur

Type de sol	Profondeur (cm)	AH/AF
Vertisol	0-20	9,20
	20-40	5,79
	40-60	5,08
	60-80	11,71
Isohumique	0-20	6,84
	20-40	8,84
	40-60	7,94
	60-80	21,75
Peu évolué	0-20	17,90
	20-40	8,10
	40-60	16,00
	60-80	11,40
Fersiallitique	0-20	5,05
	20-40	13,33
	40-60	10,57
	60-80	13,33

Tableau 3: Pourcentage pondéral et rapport atomique des acides humiques extraits des sols

Type de sol	Analyse élémentaire (%)				Rapport atomique		
	C	H	N	O	H/C	N/C	O/C
Vertisol	41,84	4,23	2,24	51,69	0,10	0,054	1,23
Isohumique	43,59	5,10	3,13	51,82	0,12	0,072	1,18
Peu évolué	34,81	6,09	2,68	56,42	0,17	0,072	1,62
Fersiallitique	71,54	8,50	5,14	14,82	0,12	0,072	0,21

Le positionnement de la valeur des rapports atomiques des acides humiques des 4 types de sol dans le diagramme de Van Krevlen [40] a confirmé que les sols sont d'origine terrestre et proviennent des plantes supérieures (figure 2).

Puisque le rapport H/C des acides humiques des différents sols est faible et inférieur à 0,2, la structure des acides humiques des sols étudiés est à dominance aromatique et par conséquent sont peu hydrolysables [22] et le degré d'humification est élevé [3].

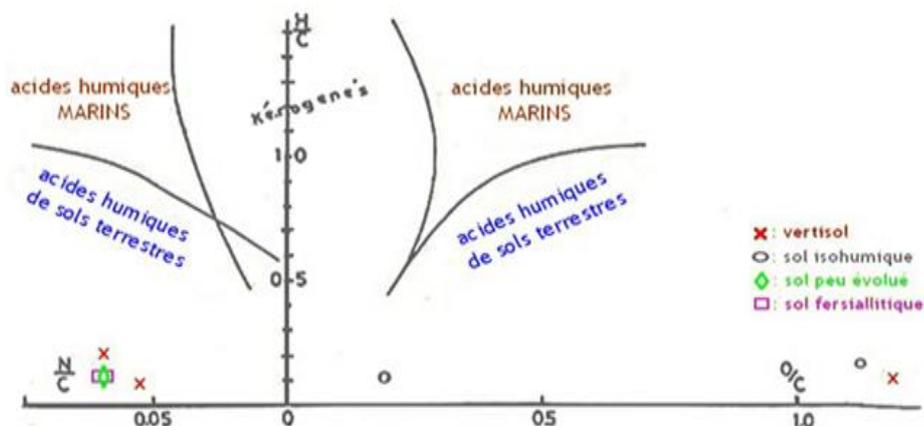


Figure 2: Positionnement des rapports H/C, O/C et N/C des acides humiques des sols dans le diagramme de Van Krevlen (1961)

3.3.2. Spectres infra-rouges des acides humiques des sols étudiés

L'analyse des spectres infra-rouge des acides humiques des 4 types de sols étudiés sont présentés sur les figures 3, 4, 5 et 6. Sur les 4 spectres, on note la présence de quatre bandes principales aux pics 3400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1387 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} . Les spectres obtenus présentent de grandes similitudes en ce qui concerne l'allure générale et les positions des pics principaux.

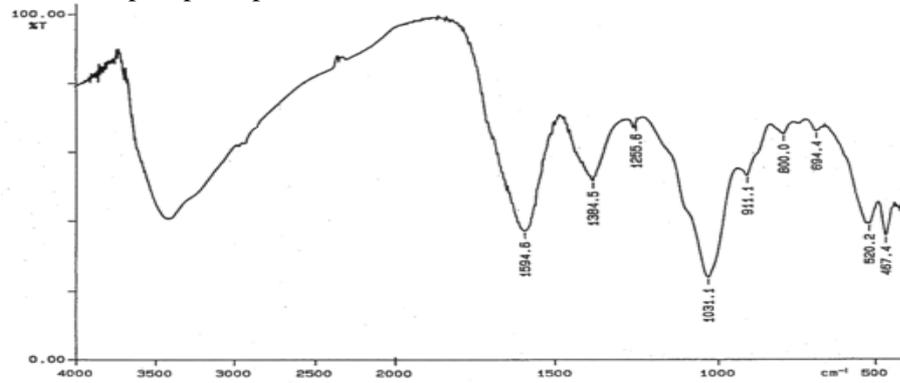


Figure 3 : Spectres infra-rouges des acides humiques du vertisol

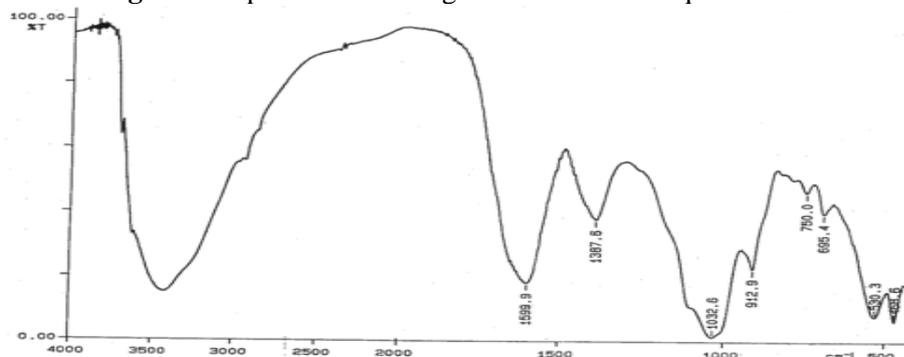


Figure 4 : Spectres infra-rouges des acides humiques du sol isohumique

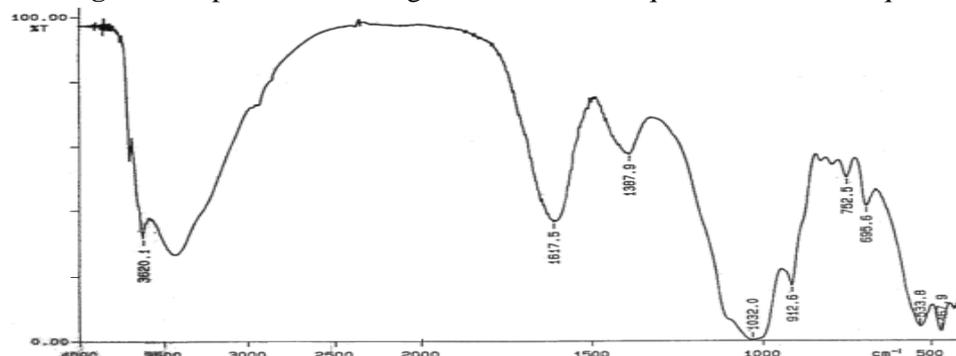


Figure 5 : Spectres infra-rouges des acides humiques du sol peu évolué

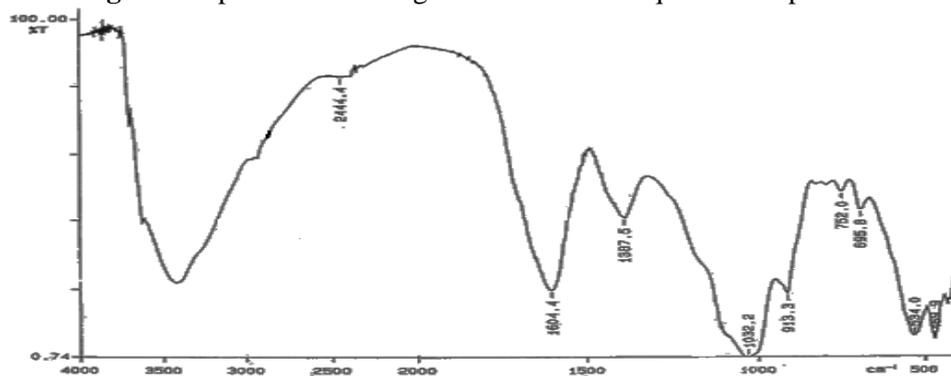


Figure 6 : Spectres infra-rouges des acides humiques du sol fersiallitique

Les pics entre 3500–2800 cm^{-1} relativement larges, intenses et couvrant un domaine d'environ 500 à 600 cm^{-1} sont caractéristiques des substances humiques. Ils sont attribués principalement à l'absorbance des groupements O-H des différentes fonctions et des groupements N-H [23-28]. Ceci est en parfait accord avec les modèles macromoléculaires proposés pour les matières humiques notamment par Schulten et al. [35-36] qui ont supposé qu'une abondance de groupements hydroxyles et les possibilités d'enroulement favorisant l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires seraient à l'origine de la largeur du pic et de son intensité.

La bande d'absorption à 3400 cm^{-1} correspond à des groupements OH appartenant à des fonctions telles, l'alcool, phénol, eau. Ces groupements OH sont impliqués dans des ponts hydrogènes intramoléculaires [27-34] et pouvant provenir en grande partie d'eau liée [26]. Comme ce pic ne s'achève pas vers 3000 cm^{-1} , mais s'atténue très progressivement pour ne disparaître que vers 2500 cm^{-1} , ceci indique la présence de plusieurs groupements OH consécutifs. En outre la présence sur les 4 enregistrements, d'un accident vers 2950 cm^{-1} indique la présence de groupement C-H aliphatiques constituants des $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ [12-26].

Dans le sol fersiallitique, on note la présence d'une bande large et peu intense vers 2444,4 cm^{-1} . Celle-ci semble être caractéristique d'hydrogène acides, c'est-à-dire proches de C-O. Dans le sol peu évolué, la présence du pic vers 3620,1 cm^{-1} correspond à des groupements OH libres.

La bande d'absorption à 1600 cm^{-1} est considérée comme caractéristique de la molécule d'humus. On peut attribuer cette bande à des doubles liaisons C=N, C=O acide ou cétonique ou C=C [27]. Selon certains auteurs, l'absorption des radiations IR dans cette région est principalement due aux vibrations de doubles liaisons C=C dans les systèmes aromatiques conjugués avec les groupements carboxyliques ou carbonyles [1-9-23].

La bande d'absorption à 1387 cm^{-1} est attribuée au groupement carboxylique COO [12]. La présence sur le tracé du vertisol d'un léger accident à 1255,6 cm^{-1} est attribuée probablement au groupement époxyde.

La bande d'absorption à 1030 cm^{-1} pourrait être attribuée aux groupements C-C ou C-O-C de cellulose par exemple [12]. L'existence d'accidents secondaires vers 800 et 700 cm^{-1} correspondent à des cycles aromatiques substitués [37].

Les résultats obtenus sont comparables avec ceux de la littérature. Ainsi, pour caractériser la structure de la matière organique sur un horizon de surface (10-20 cm), Hurrass et Schaumann [20], ont obtenus des bandes situées entre 2800 et 3030 cm^{-1} attribuées aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons aliphatiques CH des groupements méthyles. Egalement des bandes correspondantes aux fonctions C=O des groupements carboxyliques (1600-1640 cm^{-1}) et des groupements carboxyles (1710 et 1740 cm^{-1}).

Conclusion

L'étude de la matière organique des différentes fractions humiques des 4 types de sol situés sous intensification agricole montre que parmi les trois composés humiques des sols (AF, AH et Humine), l'humine est la composante la plus prépondérante, suivie des acides humiques et des acides fulviques. Le taux du carbone de ces trois fractions humiques est plus élevé dans le vertisol, moyen dans les sols isohumiques et peu évolué et faible dans le sol fersiallitique.

Pour tout type de sol confondu, la teneur en carbone des acides humiques et celle de l'humine varie avec la profondeur. Pour les acides fulviques, leur teneur en carbone reste presque stable avec la profondeur.

D'après l'analyse élémentaire, les acides humiques des sols étudiés sont d'origine terrestre et plus polymérisés. Ceci est confirmé par le faible rapport AH/AF et par le diagramme de Van Krevelen.

L'analyse des acides humiques des 4 types de sol étudiés par spectroscopie infrarouge montre que les groupements constitutionnels des acides humiques de ces sols sont identiques. D'autres techniques telles : spectroscopie ultra-violet, spectroscopie fluorescence, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse, s'avèrent indispensables pour une caractérisation chimique plus complète de ces acides humiques. Si cette étude apporte quelques résultats sur la qualité et la quantité des composés humiques des 4 types de sol de la région des Doukkala, de nombreux points relatifs à la dynamique de l'humification restent à étudier tels le temps de renouvellement, l'effet d'activation. Il est indispensable pour expliciter et quantifier les mécanismes de l'humification d'expérimenter avec des traceurs marqués au ^{14}C .

Références

1. Amir S., Hafidi M., Lemee L., Merlina G., Guiresse M., Pinelli, E., Revel J.C., Bailly J.R., Ambles A., *Process Biochem.*, 41 (2006) 410-422.
2. Andreux F., Munier-Lamy C. Genèse et propriétés des molécules humiques. In : Bonneau M. & Souchier B., *Pédologie 2 : Constituants et propriétés du sol*, éditions Masson, (1994) 109-134.

3. Barancikova G., Senesi N. and Brunetti G., *Geoderma*, 78 (1997) 251-266.
4. Buffle J., Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, (1988) 692p.
5. Calderoni G., Schnitzer, M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (10) (1984) 2045-2051.
6. Canellas LP, Zandonadi DB, Busato JG, Baldotto MA, Simões ML, Martin-Neto L, Façanha AR, Spaccini R, Piccolo A., *Soil Sci.*, 173 (9) (2008) 624-637.
7. Chukov S.N., 10th international meeting of the IHSS, 24-28 July 2000, Toulouse, France.
8. Chung T.L., Chen J.S., Chiu C.Y. & Tian G., *J. For. Res.*, 17 (2011) 1-10.
9. De Nobili M., Bragato G., Alcaniz J.M., Puigbo A., Comellas L., *Soil Sci.*, 150 (5) (1990) 763-770.
10. Dommergues Y., Manganot F., *Ecologie microbienne* Ed. Masson et Cie (1970).
11. EL Herradi E., Naman F., Soudi B., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (5) (2014) 1382-1389.
12. Ellerbrock R.H., Höhn A., Rogasik J., *Europ. J. Soil. Sci.*, 50 (1999) 65-71.
13. Elliott E.T., Coleman D.C., *Ecol. Bull.* 39 (1988) 23-32.
14. Eyheraguibel B., Thèse de Doctorat, INPT, France, (2004) 230p.
15. Galantini J., Rosell R.A., Brunetti G., Senesi N., 10th international meeting of the IHSS, 24-28 July 2000, Toulouse, France.
16. Ghanem H., *Cah. Rech. Agron.*, 37(1981), INRA, Rabat, Maroc.
17. Godefroy J., Jacquin F., *Cah. ORSTOM, Série Pédol.*, 13(3-4) (1975) 279-298.
18. Hassink J., Bouwman L.A., Zart K. B., Bloem J., Brussard L., *Geoderma*, 57 (1993) 105-128.
19. He X.S., Xi B.D., Gao R.T., Ma Y., Cui D.Y., Tan W.B., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22 (2015) 8499-8506.
20. Hurrass J., Schaumann G.E., *Environ. Sci. Technol.*, 39 (24) (2005) 9534-9540.
21. Jackson M.L., *Soil Chemical Analysis* Prentice-hall, Englewood Cliffs, N.J., Library of Congress, Catalog Card Number 58-6932, (1958) 498p.
22. Jocteur-Monrozier L., Duchaufour Ph., *Sci. du sol.* 25(4)(1986) 377-388.
23. Koriko M., Tchegueni S., Koledzi K.E., Bafai D., Zonvidey E., Tchangbedji G., Kili A.K., Hafidi M., *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 7 (3) (2013) 1405-1415.
24. Ladd J.N., Amato M., Jocteur-Monrozier L., Van Gestel M., *Trans. 14th Int. Congr. Soil Science*, Kyoto, Japon, Vol III (1990) 82-87.
25. La Ghezza V., Lee G.S.H., Brunetti G., Senesi N., Wilson M.A., *Proc. 10th international meeting of the IHSS*, 24-28 July 2000, Toulouse, France.
26. Lavaud A., Thèse de Doctorat, ENSI, Poitiers, France, (2010) 228p.
27. MacCarthy P., Rice J.A., In Aiken G.R., Mcknight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P., Wiley (1985) 527-559, New York.
28. Miano TM, Piccolo A, Celano G, Senesi N., *Sci. Total Environ.*, 123 (1992) 83-92.
29. Naman F., Soudi B., Chiang. C., *Etud. Gest. Sols*, 8, 4(2001) 269-277.
30. Naman F., Soudi, B., Chiang, N.C., Zaoui D., *Etud. Gest. Sols*, 9, 2(2002) 127-136.
31. Nasir S., Sarfaraz T.B., Verheyen T.V., Chaffee A.L., *Fuel Process. Technol.*, 92 (2011) 983-991.
32. Oades J.M. An introduction to organic matter in mineral soils. In : Dixon J.B. & Weed S.B., *Minerals in soil environments*, 2nd Eds *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, WI, (1989) 89-159.
33. Rahoui M., Soudi B., Badraoui M., Marcoen J.M., Benzakour M., Séminaire "Intensification agricole et qualité des sols et des eaux", Maroc, Rabat, 2-3 Novembre 2000.
34. Rivero C., Sensi N., Paolini J., D'Orazio V., *Geoderma*, 81 (1998) 227-239.
35. Schulten H.R., Schnitzer M., *Soil Sci.*, 153, 3, (1992) 205-224.
36. Schulten H.R., Schnitzer M., *Naturwissenschaften*, 80 (1993) 29-30.
37. Silverstein R.M., Clayton Bassler G., Morel T.C., Wiley, New York, (1964) 99-102.
38. Stevenson, F.J., *Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reactions*, Wiley, New York (1982).
39. Stevenson F.J., in Aiken D.M. M. K., Wershaw R.L., Mac Carthy P., Wiley, New York, (1985) 13-52.
40. Van Krevelen, D.W., *Coal: Typology, chemistry, physics, constitution*, Elsevier, Amsterdam, (1961) 514p.
41. Xia K., Prakash O., Jeong C., Gong Y.X., 10th international meeting of the IHSS, 24-28 July 2000, Toulouse, France.