

UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR



FACULTE DES SCIENCES DE TUNIS

UNIVERSITE DE LIMOGES



FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Thèse de Doctorat en Co-tutelle

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences Géologiques

Présentée par

Salma BOUSSEN

*Evolution de haldes plombo-zincifères dans le nord de
la Tunisie : l'exemple d'un contexte carbonaté*

Soutenue le 2 Juillet 2010 devant le jury :

Abdallah BEN MAMOU	Professeur, Faculté des Sciences de Tunis	Président
Fernando NORONHA	Professeur, Université de Porto	Rapporteur
Abdessatar HATIRA	M. conférences, Faculté des Sciences de Tunis	Rapporteur
Marguerite MUNOZ	Chargée de Recherches-HDR, Université Paul Sabatier Toulouse	Examinatrice
Saadi ABDELJAOUAD	Professeur, Faculté des Sciences de Tunis	Directeur de thèse
Hubert BRIL	Professeur, Université de Limoges	Directeur de thèse

AVANT PROPOS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la force et la foi d'arriver à terme de ce travail.

Je réserve ces lignes en signe de reconnaissance à toute personne qui a contribué directement ou indirectement à sa réalisation de ce mémoire :

Je remercie vivement Mr Saâdi Abdeljaouad, professeur à la faculté des sciences de Tunis, de m'avoir confié ce sujet et accueilli dans son laboratoire, je le remercie pour ses conseils et ses encouragements. Merci pour votre soutien, votre aide et surtout votre patience durant les durs derniers mois de la thèse. Je vous dois toute ma reconnaissance et ma gratitude.

Je ne saurais jamais comment remercier Mr Hubert Bril, professeur à l'université de Limoges, pour la confiance qu'il a eu en moi, l'intérêt qu'il a porté à cette étude, et à la chance qu'il ma offerte. Merci de m'avoir fait profiter de votre expérience et de m'avoir incessamment aidé et soutenu. Les mots ne pourront jamais exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je remercie messieurs Fernando Noronha, professeur à l'université de Porto et Abdessatar Hatira, maître de conférences à la faculté des sciences de Tunis d'avoir accepté de rapporter mon travail, pour leur disponibilité et leur compréhension.

J'exprime ma gratitude à Mme Marguerite Munoz, Maître de conférences- HDR à l'université Paul Sabatier Toulouse, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je voudrais également remercier Mr Abdallah Ben Mamou, professeur à la faculté des sciences de Tunis d'avoir accepter de présider mon jury de thèse.

C'est un plaisir de remercier Maryline Soubrand pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et à mon égard. Mary merci pour ta disponibilité, ton aide, ton soutien et ton amitié. Je n'oublierai jamais nos séances MEB et nos séances microsonde à la recherche du plomb, c'est un plaisir de travailler avec toi et c'est une vraie amie que j'ai eu pas une chef ;).

Ma gratitude va également à monsieur Kamel Ouerfelli, maître assistant à la faculté des sciences de Tunis, pour son aide précieuse pour la réalisation de ce travail, un grand merci pour nos longues journées de terrain.

Merci à tous les membres du laboratoire GRESE à Limoges de m'avoir accueilli parmi eux, merci d'avoir rendu mes séjours à limoges si agréables. Merci à Manu d'avoir été toujours prêt à m'aider. Merci également à Maxime et Jakub pour leur disponibilité et leur aide. Une pensée particulière à mes amies et voisines : Angy, Nast et Ony pour leur amitié, leur gentillesse et bon courage à toutes pour la suite. Merci également à Catherine, Alexandra, Cécile, Mr Shukry, Jean – François. Et bien sur je n'oublie pas de remercier vivement mon ami tunisien à Limoges Nebil.

Je voudrais également remercier tous mes amis et compagnons de recherche au département de géologie à la Faculté des Sciences de Tunis. Un grand merci à Nejib Jemmali, merci d'avoir toujours répondu présent, merci pour ton aide et ton soutien permanent et bon courage pour toi aussi.

Je tiens à remercier également Mr Hédi Hamrouni, directeur des ressources en sol au ministère de l'Agriculture et des Ressources hydrauliques de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions. Je remercie vivement tout le personnel de la direction des ressources en sol pour leur accueil chaleureux et leurs aides précieuses.

Je tiens à remercier Mr Chokri Loukil, ingénieur à l'ONM, pour son aide et sa disponibilité. Je lui témoigne à travers ces lignes ma haute reconnaissance.

Je remercie également tous mes enseignants au département de géologie pour leur aide durant toutes ces années de recherche particulièrement Mr Abdessatar Hatira, Mme Aicha Béji Sassi, Mr Abdallah Ben Mamou, Mr Ayed Added, Mr Salah Bouhleb.

Mes respectueux remerciements s'adressent à tous les responsables du laboratoire des Ressources Minérales et Environnement, particulièrement à monsieur Naceur Medelgi, monsieur Abdesslam Ouertani et madame Néjiba pour leurs aides précieuses et leur affection. Je n'oublie pas de remercier Mr Neji, mon compagnon de terrain, pour sa patience, sa gentillesse et son aide précieuse. Je tiens à remercier également M^{elle} Mariem Rebhi pour son soutien et ses encouragements.

Une pensée particulière à mes amies : Lamia, Inès, Oula, Souha, Dhouha, Nadia, Sonia, Hanène, Abla, Thouraya et haloula.

Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à ma grande famille, merci d'avoir cru en moi et de m'avoir toujours soutenu. Une pensée particulière à mes parents, merci de m'avoir supporté durant les moments difficiles et de m'avoir toujours soutenu et encourager, merci pour votre patience. Je tiens à remercier également ma sœur et mon frère qui ont toujours satisfait mes caprices, merci pour votre soutien moral, merci pour les bons moments passés. J'espère que vous trouverez à travers ce mémoire le fruit de vos sacrifices.

Mes pensées vont aux personnes qui ont fait partie de ma vie et que le destin a empêché d'être à mes côtés aujourd'hui, je ne vous oublie pas et je vous dédie ce mémoire en témoignage de mon profond amour.

Merci

Salma

Table des matières

INTRODUCTION	1
--------------------	---

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LE SOL	7
1. DEFINITION.....	7
2. COMPOSITION DU SOL.....	8
2.1. La phase liquide.....	9
2.2. La phase gazeuse.....	9
2.3. La phase solide.....	9
II. LES ELEMENTS EN TRACES	13
1. DEFINITIONS.....	13
2. ORIGINES.....	14
2.1. Origine naturelle.....	15
2.2. Origine anthropique.....	16
3. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES ELEMENTS ETUDIES.....	17
3.1. Le plomb.....	17
3.2. Le zinc.....	18
3.3. Le cadmium.....	19
4. LES FORMES DES ELEMENTS TRACES DANS LES SOLS.....	24
5. MECANISMES DE RETENTION DES ELEMENTS TRACES.....	25
5.1. Précipitation/Co-précipitation.....	26
5.2. Adsorption.....	27
5.3. Echange ionique.....	28
5.4. Complexation.....	28
6. PARAMETRES EXTERNES INFLUENÇANT LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS TRACES.....	29
6.1. pH.....	30
6.2. Conditions d'oxydoréduction / Potentiel Rédox.....	30
6.3. La matière organique.....	31
6.4. Effet cationique.....	32

6.5. Température et humidité du sol.....	32
6.6. Facteurs microbiologiques	32
7. TRANSFERT DES ELEMENTS TRACES VERS LES PLANTES	32
III. LA SPECIATION DES EPT DANS LES SOLS	37
IV. L'EXPLOITATION MINIERE.....	41
V. L'EXPLOITATION MINIERE EN TUNISIE	42

CHAPITRE II : PRESENTATION DES SECTEURS D'ETUDE ET METHODOLOGIE

PRESENTATION DU SECTEUR DE JALTA

I. LOCALISATION.....	49
II. CADRE CLIMATIQUE.....	53
1. LA PLUVIOMETRIE	53
2. LA TEMPERATURE	54
3. L'HUMIDITE.....	54
4. LE VENT	54
III. CADRE GEOLOGIQUE	55
1. LITHOSTRATIGRAPHIE	55
1.1. Le Trias	55
1.2. Le Crétacé.....	56
1.3. Le Tertiaire	56
1.4. Le Quaternaire.....	56
2. TECTONIQUE	61
3. MINERALISATION	61
IV. HISTORIQUE DES TRAVAUX D'EXPLOITATION	63

PRESENTATION DU SECTEUR DE KHANGUET KEF TOUT

I. LOCALISATION.....	65
II. CADRE CLIMATIQUE.....	65

1. LA PLUVIOMETRIE	69
2. LA TEMPERATURE	69
3. L'HUMIDITE.....	70
4. LE VENT.....	70
III. CADRE GEOLOGIQUE	70
1. LITHOSTRATIGRAPHIE	71
1.1. Le Trias	71
1.2. Le Crétacé inférieur.....	72
1.3. Le Crétacé supérieur.....	72
1.4. L'Eocène	72
1.5. L'Oligocène - Miocène.....	72
2. TECTONIQUE	73
3. MINERALISATION	73
IV. HISTORIQUE DES TRAVAUX D'EXPLOITATION	74

PRESENTATION DU SECTEUR DE GARN HALFAYA

I. LOCALISATION.....	75
II. CADRE CLIMATIQUE.....	76
1. LA PLUVIOMETRIE.....	76
2. LA TEMPERATURE	76
3. L'HUMIDITE.....	77
4. LES VENTS.....	77
III. CADRE GEOLOGIQUE	78
1. LITHOSTRATIGRAPHIQUE	78
2. TECTONIQUE	79
3. MINERALISATION	79
IV. HISTORIQUE DE L'EXPLOITATION MINIERE.....	80

METHODOLOGIE

I. METHODOLOGIE SUR LE TERRAIN.....	81
1. ECHANTILLONNAGE DES REJETS	81

2.	ECHANTILLONNAGE DES SOLS	81
2.1.	Stratégie d'échantillonnage	81
2.2.	Prélèvement et conservation des échantillons	87
3.	ECHANTILLONNAGE DES SEDIMENTS	87
3.1.	Stratégie d'échantillonnage	87
3.2.	Prélèvement et conservation des échantillons	87
4.	ECHANTILLONNAGE DES PLANTES	87
II.	METHODOLOGIE AU LABORATOIRE	91
1.	PREPARATION DES ECHANTILLONS	91
1.1.	Le séchage	91
1.2.	Le tamisage	91
1.3.	Le broyage	91
1.4.	Le stockage	91
2.	LES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS	91
2.1.	La granulométrie	92
2.2.	Le pH	92
2.3.	Le calcaire total	92
2.4.	Le calcaire actif	92
2.5.	Le carbone organique	92
3.	LES ANALYSES MINERALOGIQUES	93
3.1.	Analyses des minéraux non argileux	93
3.2.	Analyses des minéraux argileux	93
3.3.	Microscopie optique	93
3.4.	Microscope électronique à balayage couplé à l'analyse X (MEB-EDS)	94
3.5.	Microsonde électronique	94
4.	LES ANALYSES GEOCHIMIQUES	94
4.1.	Dosage des éléments traces	94
4.2.	Dosage des éléments majeurs	95
4.3.	Les extractions sélectives	95
4.4.	Séparation densimétrique	96
4.5.	Dosage des EPT dans les végétaux	96

CHAPITRE III : LES HALDES

I. CARACTERISATION DES HALDES	99
1. DESCRIPTION.....	99
2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES.....	100
2.1. La granulométrie.....	103
2.2. Le pH.....	104
2.3. Les carbonates totaux.....	104
2.4. Le calcaire actif.....	104
2.5. La matière organique.....	104
II. MINERALOGIE DES HALDES : SPECIATION SOLIDE	105
1. DIFFRACTION RX.....	105
2. MEB ET MICROSONDE.....	108
III. GEOCHIMIE	111
1. ELEMENTS MAJEURS.....	111
2. ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES.....	112
IV. LES CROUTES D'ALTERATION : CROUTES D'OXYDATION	113
V. DISCUSSION	114

CHAPITRE IV : LES SOLS

I. CARACTERISATION DES SOLS	123
1. DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE DES PROFILS PEDOLOGIQUES.....	123
2. LA GRANULOMETRIE.....	132
3. LE PH.....	134
4. LE TAUX DES CARBONATES TOTAUX.....	134
5. LE CALCAIRE ACTIF.....	135
6. LA MATIERE ORGANIQUE.....	135
7. LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE.....	135
II. MINERALOGIE	136
1. DIFFRACTION RX.....	136

1.1. Les minéraux argileux.....	136
1.2. Les minéraux non argileux.....	137
2. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET MICROSONDE	138
III. GEOCHIMIE DES SOLS	141
1. TENEURS TOTALES	141
1.1. Les éléments majeurs.....	141
1.2. Les éléments potentiellement toxiques	147
2. DISTRIBUTION LATÉRALE.....	148
2.1. Eléments majeurs.....	148
2.2. Eléments potentiellement toxiques	148
2.3. La contribution éolienne dans l'enrichissement des sols en EPT.....	152
3. DISTRIBUTION VERTICALE	153
3.1. Les éléments majeurs	153
3.2. Les éléments potentiellement toxiques.....	153
4. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT : EF	156
4.1. Variation verticale.....	156
4.2. Variation latérale	161
5. FACTEUR ET DEGRE DE CONTAMINATION.....	162
IV. DISCUSSION	164

CHAPITRE V : MOBILITE ET BIODISPONIBILITE

LES EXTRACTIONS SELECTIVES : MOBILITE

I. LES RESULTATS DES EXTRACTIONS SELECTIVES.....	175
1. LES HALDES	175
2. LES SOLS.....	177
2.1. Le plomb	177
2.2. Le zinc.....	178
2.3. Le cadmium.....	179
II. ANALYSE DES RESIDUS SOLIDES D'EXTRACTION.....	180
1. DIFFRACTION DE RX.....	181
2. LA CALCIMETRIE	183
III. DISCUSSION	185

BIODISPONIBILITE ET BIOACCUMULATION DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LE BLE A PROXIMITE DE LA MINE DE JALTA

I.	TENEURS DES EPT DANS LES BLES	194
1.	LES RACINES	195
2.	LES PARTIES AERIENNES	195
3.	LES GRAINS DE BLE	196
4.	SYNTHESE	196
II.	LES FACTEURS DE BIOCONCENTRATION ET DE TRANSLOCATION	197
1.	FACTEUR DE BIOACCUMULATION	199
2.	LE COEFFICIENT DE TRANSLOCATION	201

CHAPITRE VI : LES SEDIMENTS

I.	CARACTERISATION DES SEDIMENTS	208
1.	GRANULOMETRIE	208
2.	LA CALCIMETRIE	208
II.	MINERALOGIE	209
1.	DIFFRACTION DE RX	209
a.	Minéraux argileux	209
b.	Minéraux non argileux	210
2.	MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	211
III.	CHIMIE	213
1.	LES ELEMENTS MAJEURS	213
2.	LES ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES	214
a.	Teneurs totales	214
b.	Facteur d'enrichissement	218
3.	EXTRACTIONS SELECTIVES	220
IV.	DISCUSSION	224
	CONCLUSION GENERALE	229

REFERENCES	209
-------------------------	-----

ANNEXE I

Données microsonde électronique

ANNEXE II

Mobilization of lead-zinc rich particles from mine tailings in Northern Tunisia by Aeolian and run-off processes (sous presse au Bulletin de la Société géologique de France).

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : Propriétés physicochimiques du plomb.	17
TABLEAU 2 : Propriétés physicochimiques du zinc.	19
TABLEAU 3 : Propriétés physicochimiques du cadmium.	19
TABLEAU 4 : Temps de demi-vie biologique de quelques éléments traces (Sirven 2005).	21
TABLEAU 5 : Effets des éléments potentiellement toxiques (EPT) sur la santé et l'environnement.	22
TABLEAU 6 : Valeurs de référence des ET relatives aux sols (les horizons de surface labourés des sols où on envisage d'épandre (mg/kg de matière sèche) (Baize, 1997).	23
TABLEAU 7 : Valeurs limites de concentration des métaux lourds dans les sols en mg/kg de matière sèche (Journal Officiel de la CEE, 1986).	23
TABLEAU 8 : Gammes de concentrations en Cd, Pb et Zn (mg/kg) observées pour divers horizons de sols « ordinaires » de toutes granulométries (Baize, 1997).	24
TABLEAU 9 : Localisation et mobilité des métaux dans les sols (Sirven, 2005).	25
TABLEAU 10 : Compilation associative des cations métalliques aux ligands selon le pH en conditions oxydantes (Alloway, 1990).	29
TABLEAU 11 : Teneurs des éléments traces dans les plantes (Alloway, 1968 et Bowen, 1979).	34
TABLEAU 12 : Comparaison des teneurs en éléments traces dans les plantes et dans les sols (Cottenie, 1983). ...	35
TABLEAU 13 : Propriétés physicochimiques des haldes étudiées.	100
TABLEAU 14 : Teneurs des éléments majeurs des haldes étudiées.	111
TABLEAU 15 : Teneurs totales en Pb, Zn et Cd dans les trois rejets étudiés et dans les différentes fractions traitées et la croûte d'altération des haldes de Jalta.	112
TABLEAU 16 : Essais statiques et les critères de prédiction de la génération de Drainage minier acide dans les rejets miniers de Jalta.	116
TABLEAU 17 : Propriétés physicochimiques des profils des sols de Jalta.	133
TABLEAU 18 : Valeurs de la CEC, carbone organique et le rapport C/N.	136
TABLEAU 19 : Analyses chimiques en éléments majeurs (%) des échantillons de sols de Jalta.	145
TABLEAU 20 : Analyses chimiques en EPT dans les sols (mg/kg).	147
TABLEAU 21 : Degrés de contamination selon les valeurs du facteur d'enrichissement.	157
TABLEAU 22 : Valeurs du facteur de contamination.	162
TABLEAU 23 : Différentes classes en fonction du degré de contamination.	162
TABLEAU 24 : Valeurs des facteurs et des degrés de contamination.	163
TABLEAU 25 : Teneurs en Pb, Zn et Cd associés aux différentes fractions dans les haldes, les pourcentages extraits sont présentés entre parenthèses.	175
TABLEAU 26 : Pourcentages de Pb, Zn et Cd associés aux rejets en fonction des extractions effectuées.	177
TABLEAU 27 : Teneurs du plomb dans les fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée des sols de Jalta. Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages extraits.	178
TABLEAU 28 : Répartition du zinc dans les fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée dans les sols de Jalta. Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages extraits.	179
TABLEAU 29 : Répartition du cadmium dans les fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée des sols et des haldes de Jalta. Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages extraits.	180
TABLEAU 30 : Taux (%) de carbonates dans les résidus des fractions carbonatées des haldes.	183
TABLEAU 31 : Taux des carbonates totaux (%) dans les résidus des extractions carbonatées.	183
TABLEAU 32 : Teneurs des EPT dans les sols et les différentes parties des blés.	194
TABLEAU 33 : Coefficients de bioaccumulations et de translocation.	199
TABLEAU 34 : Propriétés physicochimiques, minéralogie et teneurs en Pb, Zn et Cd des sédiments.	209
TABLEAU 35 : Résultats des extractions sélectives des sédiments les teneurs en Pb, Zn et Cd extraits pour chaque fraction. Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages de chaque fraction par rapport aux teneurs totales.	221

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : Schéma d'acquisition des teneurs totales des ET dans les sols (Baize, 1997).....	15
FIGURE 2 : Différentes formes et localisation des éléments traces dans les sols (Baize, 1997).	24
FIGURE 3 : Principaux mécanismes régissant le comportement des ETM dans les sols (Pagotto, 1999).....	26
FIGURE 4 : Facteurs influençant la spéciation des ETM dans les sols (Dère, 2006).	29
FIGURE 5 : Phytodisponibilité des éléments en traces dans les sols (Morel 1996).....	33
FIGURE 6 : Différentes réponses des plantes à l'accroissement de la concentration des ET dans les sols Baker (1981) in Bourrelrier et Berthelin (1996).....	35
FIGURE 7 : Localisation des secteurs d'étude (Sainfeld, 1952).	50
FIGURE 8 : Carte topographique de la région de Jalta (Mateur)	51
FIGURE 9 : Histogramme des pluviométries moyennes mensuelles.	53
FIGURE 10 : Histogramme des températures moyennes mensuelles.	54
FIGURE 11 : Rose des vents Bizerte (1997-2006): directions du vent en %	55
FIGURE 12 : Log stratigraphique de la série mio-pliocène du gisement de Jalta (Roussev et al.,1976).	57
FIGURE 13 : Carte géologique et structurale de la région de Jalta (Crampon, 1965).....	59
FIGURE 14 : Carte topographique de la région de Khanguet Kef Tout (Nefza).....	67
FIGURE 15 : Histogramme des pluviométries moyennes mensuelles (1997-2006).	69
FIGURE 16 : Histogramme des températures moyennes mensuelles (1997-2006).....	69
FIGURE 17 : Rose des vents Béja (1997-2006): directions du vent en % par tranches de vitesses.	70
FIGURE 18 : Carte topographique de la région de Garn Halfaya (Tadjerouine).	75
FIGURE 19 : Histogramme des pluviométries moyennes mensuelles (1997-2006).	76
FIGURE 20 : Histogramme des températures moyennes mensuelles (1997-2006).....	77
FIGURE 21 : Rose des vents Le Kef (1997-2006): directions du vent en % par tranches de vitesses.	77
FIGURE 22 : Localisation du secteur d'étude et des profils pédologiques réalisés.	83
FIGURE 23 : Localisation des échantillons de sols agricoles situés à proximité des haldes de Jalta sous la direction des vents dominants (W-NW).	85
FIGURE 24 : Localisation des échantillons de sédiments prélevés.....	89
FIGURE 25 : Photos des haldes de Jalta (A), Garn Halfeya (B) et Khanguet Kef Tout (C).	101
FIGURE 26 : Diagramme des textures des haldes de Garn Halfeya (1), de Jalta (2) et de Khanguet Kef Tout (3).	103
FIGURE 27 : Proportions des fractions granulométriques dans les haldes.	104
FIGURE 28 : Diffractogrammes de RX des rejets miniers de Garn Halfeya et de Khanguet Kef Tout.	106
FIGURE 29 : Diffractogrammes de RX des rejets miniers de Jalta.	107
FIGURE 30 : Images en mode électrons rétrodiffusés de grains de galène dans une gangue de calcite (a) (b) (c) et de barytine (e); altération de la galène en césusite (d); les phases porteuses du plomb dans les rejets miniers de Jalta (f) (g) (h).	109
FIGURE 31 : Images en mode électrons rétrodiffusés des sulfures de fer (b) et des oxy-hydroxydes de fer porteurs de zinc (c) (d) et de plomb (a).	110
FIGURE 32 : Images en mode électrons rétrodiffusés des phases porteuses de Pb (a, b, c, f) et Zn (a, b, c, d, e) dans les haldes.	110
FIGURE 33 : Photos des croûtes d'altération sur les haldes de Jalta.	113
FIGURE 34 : Images en mode électrons rétrodiffusés de la croûte d'altération des haldes de Jalta.	114
FIGURE 35 : Diagramme des textures des horizons des profils pédologiques.	134
FIGURE 36 : Variation verticale du cortège phylliteux dans les profils pédologiques étudiés.....	137
FIGURE 37: Images en mode électrons rétrodiffusés des phases porteuses du fer dans les sols (a) (b) les oxy- hydroxydes de fer, (c) un grain d'hématite et son altération en bernalite et (d) carbonate de fer : sidérite.	138
FIGURE 38 : Images en mode électrons rétrodiffusés de la cartographie des phases porteuses du plomb dans les sols : (a) anglésite, (b) jordanite, (c) césusite, (d) galène.....	139
FIGURE 39 : Images en mode électrons rétrodiffusés et cartographie des phases porteuses du zinc dans les sols : sphalérite.	140

FIGURE 40 : Images en mode électrons rétrodiffusés de phases porteuses de Pb, Zn et Fe dans les sols (a) les oxyhydroxydes de fer (b) barytine.	141
FIGURE 41 : Corrélations des éléments majeurs.	143
FIGURE 42 : Variations latérales des éléments chimiques en aval des rejets de Jalta.	149
FIGURE 43 : Localisation des horizons de surface sous la direction des vents dominants (W-NW) et leurs teneurs en Pb, Zn et Cd.	152
FIGURE 44 : Distribution verticale des éléments majeurs dans les profils pédologiques de Jalta.	153
FIGURE 45 : Distribution verticale de Pb et Zn dans les profils pédologiques.	154
FIGURE 46 : Distribution verticale de Cd dans les profils des sols de Jalta.	155
FIGURE 47 : Variations des facteurs d'enrichissement dans les profils de sols en place de Jalta.	158
FIGURE 48 : Variations des facteurs d'enrichissement dans les profils de sols sur alluvions de Jalta.	159
FIGURE 49 : Variation latérale des facteurs d'enrichissement pour les horizons de surface.	161
FIGURE 50 : Répartition de Pb, Zn et Cd dans les différentes fractions.	176
FIGURE 51 : Diffractogrammes de RX sur les résidus d'extraction des échantillons PI-1, PII-1 et JD1.	182
FIGURE 52 : Photos des différents blés échantillonnés, (a) blé témoin, (b) blé en haut de pente et (c) (d) blés à proximité des rejets.	192
FIGURE 53 : Localisation des zones de prélèvements des blés et représentation schématique des méthodes d'échantillonnage.	193
FIGURE 54 : Teneurs en Pb, Zn et Cd dans les grains des différents échantillons.	196
FIGURE 55 : Localisation des sédiments prélevés dans l'oued Ghézini.	208
FIGURE 56 : Diffractogramme de RX sur la fraction argileuse d'un échantillon de sédiment S7.	210
FIGURE 57 : Diffractogramme de RX sur l'échantillon S1 enrichi par une séparation densimétrique au bromoforme.	210
FIGURE 58 : Phases porteuses de plomb dans les sédiments.	211
FIGURE 59 : Phases porteuses du plomb et du zinc dans les sédiments.	212
FIGURE 60 : Phases porteuses du fer dans les sédiments.	213
FIGURE 61 : Corrélations positives entre les éléments majeurs.	214
FIGURE 62 : Variations latérales des EPT dans les sédiments de l'oued Ghézini.	216
FIGURE 63 : Photographies du lit de l'oued Ghézini ((a) et (b)) et des sédiments des haldes transportés et sédimentés à une distance de 3 km des rejets.	218
FIGURE 64 : Facteurs d'enrichissement dans les sédiments de l'oued Ghézini.	219
FIGURE 65 : Proportions de Pb, Zn et Cd liés aux fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée dans les sédiments de l'oued Ghézini.	222

INTRODUCTION

Le nord de la Tunisie constitue une importante province métallogénique, qui a produit environ 55 millions de tonnes (Mt) de fer, 2.3 Mt de plomb, 2.0 Mt de zinc et 0.8 Mt de fluorine (Direction Générale des Mines, 2005). Cette exploitation minière a considérablement contribué au développement économique du pays, mais comme toute activité minière, elle a généré une forte augmentation des teneurs en éléments traces potentiellement toxiques (EPT). Les risques liés à aux rejets miniers sont accentués par le broyage et le stockage à l'air libre d'importantes quantités de produits fins en absence de suivi et de réhabilitations partielles (Razo et al., 2004; Dold, 2008) ce qui les rend plus réactifs. Les EPT constituent ainsi une menace pour les sols aux alentours et pour les plantes et les animaux vivants à proximité (Reeves et Brook, 1983; Cooke et al., 1990). Ces EPT peuvent également affecter la qualité des eaux de surface et les eaux souterraines (Taylor et Hudson-Edwards, 2008), contaminant les rivières et les sédiments par érosion et lessivage des rejets miniers (Sidle et al., 1991; Merrington et Alloway, 1994) en transportant les particules solides telles que les matières en suspension (Grosbois et al., 2007). A cause des caractères non biodégradables et bioaccumulatifs des EPT, leur accumulation et leur transfert constituent un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire.

Aujourd'hui, on assiste en Afrique du nord à une prise de conscience récente concernant les risques associés aux anciennes activités minières (El Adnani et al., 2007 au Maroc, Sebei 2007 ; Mlayah et al., 2009 en Tunisie). Cette prise de conscience est déjà répandu dans le monde et de nombreuses études environnementales s'intéressent à l'évaluation de la contamination liée aux activités minières, à la dynamique des éléments traces à court et à long

terme (mobilité et biodisponibilité) et les risques de relargage des EPT aussi bien dans un contexte acide riche en silicates (Hakkou et al., 2008) que dans un contexte carbonaté (Moral et al., 2005; Navarro et al., 2008 et Rodriguez et al., 2009).

Les risques liés aux anciennes activités minières étaient souvent associés à la génération du drainage minier acide (DMA) résultant de l'oxydation des sulfures essentiellement la pyrite dans un contexte acide. Razo et al., (2004) et Navarro et al., (2008) ont montré que même dans les contextes carbonatés, où il n'y a pas de production de DMA grâce à l'effet tampon des carbonates qui neutralise l'acidité, les anciennes activités minières présentent de sérieuses menaces pour l'environnement et pour l'Homme. En effet, d'autres voies de contamination et de dispersion des EPT issus des haldes sont mises en jeu tels que la contribution éolienne dans la propagation de la pollution (Querol et al., 2000 ; Razo et al., 2004 ; Moreno et al., 2007) et le transport hydrique par les cours d'eau et par les fortes précipitations durant les saisons pluviales (Razo et al., 2004 et Navarro et al., 2008).

Dans cette étude, on se propose d'étudier la mobilité environnementale des métaux contenus dans les haldes plombozincifères au nord de la Tunisie :

- ⇒ de caractériser les différentes phases porteuses d'ETP et les risques potentiels de leurs relargage ;
- ⇒ de suivre la distribution et le devenir de Pb et Zn dans les haldes, dans les profils des sols et dans les sédiments ;
- ⇒ de déterminer les mécanismes intervenant dans la dispersion et la contamination des sols et des sédiments dans un contexte carbonaté.

Si la connaissance des teneurs totales en EPT contenus dans un sol constitue une étape indispensable à l'évaluation de l'importance de la contamination, ce sont davantage les formes chimiques sous lesquelles se trouvent les EPT ainsi que les conditions physico-chimiques du milieu qui permettent d'appréhender le risque de ces polluants pour l'environnement. Pour cela, nous avons procédé à des extractions sélectives dans les rejets miniers, sols et sédiments pour l'estimation des risques de relargage des EPT. Afin d'avoir une idée sur l'ampleur de la contamination et les risques réels de transfert vers la chaîne

alimentaire, notre étude porte sur le dosage des teneurs en Pb, Zn et Cd dans les différents organes (racines, parties aériennes et grains) des blés cultivés dans la région minière.

Par conséquent, cette étude nécessite des observations préalables sur le terrain, une stratégie d'échantillonnage. Les analyses au laboratoire associent trois approches, une pédologique : caractérisation pédologique des profils de sols, une minéralogique : la spéciation solide des phases porteuses des ET dans les rejets, les sols et les sédiments et une géochimique : teneurs totales des éléments traces et majeurs, estimation de leur mobilité potentielle par les extractions sélectives et une estimation de leur biodisponibilité par dosage des EPT dans les blés cultivés à proximité).

Ce mémoire est organisé comme suit :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique précisant les définitions et les notions de base sur le sol et ses composants, la notion d'élément trace métallique et de métal lourd, les cycles biogéochimiques des EPT et leurs interactions avec les différentes composantes du sol et les exploitations minières.
- Le second chapitre est consacré à la présentation des secteurs d'étude : contextes géologique, climatique et historique de l'exploitation minière et à un descriptif détaillé des différentes approches techniques et analytiques utilisées.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation minéralogique et géochimiques des sources de la pollution : les haldes et à l'évaluation des risques liés à leurs instabilité et leurs érosion aussi bien hydrique qu'éolienne.
- Le quatrième chapitre présente l'enrichissement des sols avoisinants en Pb et Zn, ainsi qu'une caractérisation minéralogique des phases porteuses d'EPT dans les sols et le calcul des facteurs d'enrichissement et de concentration des EPT dans les sols agricoles.
- Dans le cinquième chapitre, on se propose d'évaluer la mobilité des EPT dans les rejets, dans les sols des régions étudiées grâce aux extractions sélectives et afin d'estimer leur biodisponibilité on a suivi les teneurs en EPT dans les plantes (racines épis et grains de blés).
- Enfin, le sixième chapitre concerne le suivi des EPT dans les sédiments de l'Oued Ghezini drainant les rejets de Jalta, la caractérisation minéralogique et géochimique de ces sédiments et une estimation des risques de relargage de ces métaux en utilisant les extractions sélectives.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce travail on se propose de suivre le comportement des éléments traces (mobilité et biodisponibilité) dans les sols contaminés par les anciennes activités minières. Pour cela on commence par définir et préciser certaines notions telles que le sol et ses principaux constituants, les éléments potentiellement toxiques (EPT) et les différents facteurs influant leurs comportements et leurs interactions avec les composants réactifs du sol. Enfin, on présentera les propriétés et la toxicité des trois éléments métalliques choisis pour cette étude.

I. LE SOL

1. DEFINITION

Le sol est un milieu vivant en perpétuelle évolution, qui constitue une ressource précieuse et très peu renouvelable. Le sol est le résultat d'une interaction dynamique entre le milieu physique (lithosphère) et le milieu biologique (biosphère). Sous l'action des agents climatiques et de l'activité biologique, le matériel minéral issu de la lithosphère et la matière organique, provenant de la décomposition des débris des animaux et végétaux, interagissent, évoluent et se différencient donnant naissance à un sol ; ce processus est appelé pédogenèse (Camuzard, 2005). Bourrelier et Berthelin (1998) et le Projet de norme internationale ISO/TC 1998 sur la qualité des sols définissent le sol comme étant la couche superficielle de la croûte terrestre composée de matière minérale, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes. Selon Razafindratandra et Seveque (1998) le sol constitue une matrice hétérogène, complexe et multiphasique. Il existe des échanges dynamiques de matière et d'énergie entre les trois principaux compartiments macroscopiques du sol (solide, liquide et gazeux) qui lui donnent ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques.

Grâce à sa position à la confluence de la lithosphère, de l'atmosphère et de la biosphère, le sol occupe une position clé dans le fonctionnement et la régulation des cycles biogéochimiques, du cycle de l'énergie et celui de l'eau (Chatain, 2004). Le sol assure de multiples fonctions indispensables à la survie des écosystèmes terrestres et spécialement l'Homme :

- ⇒ fonction biologique : c'est le support du monde vivant et le support physique de toutes les activités humaines (agriculture, industrie, habitats...). Le sol contient et fournit aux végétaux et aux animaux tous les éléments nutritifs nécessaires à la vie. Enfin, le sol est un producteur de biomasse qui assure la nutrition des hommes et des animaux,
- ⇒ fonction économique : le sol est une source de matériaux bruts tels que les argiles pour l'artisanat et les industries..., du sable et des graviers pour les activités de construction, et un réservoir des richesses minérales et organiques recherchées par l'Homme depuis l'antiquité,
- ⇒ fonction écologique : le sol abrite une grande partie de la biodiversité terrestre et constitue une réserve génétique à différentes échelles assurant un rôle d'habitat et de préservation de la biodiversité,
- ⇒ fonction de régulation et d'échange : le sol joue le rôle de filtre, ce milieu poreux constamment traversé par des flux hydriques et gazeux, transforme, épure ou pollue les eaux qui le traversent. Il régule le régime des cours d'eau et la recharge des nappes souterraines et influence la composition chimique et biologique. Le sol influence la composition de l'atmosphère, il stocke et relâche des gaz à effet de serre et ceci en assurant la séquestration du gaz carbonique atmosphérique sous forme de matière organique. C'est un réceptacle et lieu de transit des flux de matières et du déroulement des cycles biogéochimiques. Enfin il joue le rôle de piège pour les polluants et assure une certaine biodégradation,
- ⇒ fonction humaine : en tant que mémoire de l'histoire et de l'évolution humaine au cours du temps, il conserve les témoins de cette évolution et les conditions climatiques et biologiques du passé.

Au cours de son évolution le sol se différencie en couches superposées appelées horizons ; la succession verticale d'horizons constitue un profil. Les différents horizons présentent des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques spécifiques.

2. COMPOSITION DU SOL

Le sol est un milieu hétérogène triphasique, meuble et d'épaisseur variable. Il est composé de phase solide, liquide et gazeuse dont les proportions sont variables et qui interagissent entre elles.

2.1. La phase liquide :

Elle est principalement constituée par l'eau et représentée par la solution du sol, qui est le vecteur d'éléments dissous, de complexes, de particules et de colloïdes. Cette phase est le carrefour des échanges des éléments chimiques entre les différentes phases et entre le système racinaires des plantes et les microorganismes du sol (Duchaufour, 1970).

2.2 La phase gazeuse :

L'air qui circule dans les pores du sol présente une composition similaire à celle de l'air atmosphérique pour l'oxygène et l'azote mais beaucoup plus riche en CO₂ résultant de la minéralisation, de la matière organique et de la respiration des racines (Duchaufour, 1970).

2.3 La phase solide

Elle est constituée de composés minéraux et de composés organiques.

2.3.1. Les composés minéraux

Selon Duchaufour (1997), la fraction minérale est différenciée selon la période de formation et l'abondance dans les différentes fractions granulométriques du sol ; on distingue :

- Les minéraux primaires : tels que quartz, mica, feldspaths...hérités de la roche mère et abondants surtout dans les fractions grossières et moyennes.
- Les minéraux secondaires : argiles, oxydes libres.... résultant de l'altération des minéraux primaires et représentant la majeure partie de la fraction fine.

Ceci permet de distinguer pour la fraction solide une partie dite inerte constituée essentiellement de minéraux primaires (quartz, feldspaths et micas...) qui proviennent de la roche mère et une partie dite active constituée des argiles et des matières organiques (Duchaufour, 1997). La nature et la proportion des composés du sol influencent pour une grande part la rétention des métaux. En effet, au sein de la fraction minérale, les constituants les plus susceptibles d'interagir et de retenir les éléments traces métalliques sont les argiles, les carbonates et les oxy-hydroxydes de fer (aluminium et de manganèse).

2.3.1.1 Les argiles : ce sont les particules du sol de taille $< 2\mu\text{m}$ provenant de la décomposition lente des minéraux primaires tels les feldspaths, micas, amphiboles, pyroxènes qui constituent l'essentiel du complexe d'altération (Duchaufour, 1970). Ce sont des phyllosilicates d'aluminium plus ou moins hydratés à structure en feuillets constituées de couches d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par des atomes O et OH mis en commun. Cette structure en feuillets, confère à l'argile sa plasticité. Les principales familles d'argiles présentes dans les sols sont : kaolinites, illites, smectites et chlorites.

Les argiles présentent des propriétés caractéristiques telles que leurs capacités d'échange cationique et la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement. Cette capacité de fixation et leurs fortes réactivités physicochimiques sont liées d'une part à une surface spécifique ou surface d'échange importante conféré par leurs fines tailles et leurs structures phylliteuses et à la présence de charges négatives sur les feuillets d'autre part.

Grâce à ces propriétés, les argiles sont des agents importants dans la rétention des métaux dans le sol (Alloway, 1995). L'adsorption des cations métalliques se fait de deux manières soit par des substitutions internes aux feuillets soit par des échanges entre cations avec les protons et les ions OH^- des sites actifs (Schindler et al., 1987)

2.3.1.2 Les carbonates : lorsqu'ils existent dans les sols, ils sont sous forme de calcite, magnésite, dolomite, carbonate de sodium et sidérite. Ils jouent un rôle primordial dans les sols car leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH. Une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin favorisant ainsi certains modes de fixation des métaux (Duchaufour, 1997). Ainsi leurs surfaces sont des pièges de métaux par adsorption ou par précipitation.

2.3.1.3 Les oxydes et les oxy-hydroxydes : Les plus fréquents dans les sols sont les oxydes et les hydroxydes de fer (goethite), de manganèse (manganite), et d'aluminium. Ils constituent avec les argiles une fraction importante du complexe d'altération (Duchaufour, 1988). La charge des oxy-hydroxydes est uniquement liées aux groupements hydroxydes de surface et est déterminée par les paramètres intrinsèques de la solution du sol (Thomas et al., 1993 ; Manceau et al., 1996, 2000). En effet, leurs propriétés adsorbantes (charges de surface) sont dépendantes du pH de la solution du sol qui va déterminer si certains sites d'échange ou de sorption sont libres ou non. Comme les argiles, ils sont dotés de grandes surfaces

spécifiques variant de 10-100 m²/g (Tardy, 1980). Les oxy-hydroxydes jouent aussi le rôle de ligands vis-à-vis des ions métalliques. Leur fixation se fait sur des ions libres et sur des formes complexées organiques ou inorganiques.

2.3.2. Les composés organiques

Ils proviennent de la décomposition des débris d'êtres vivants végétaux et animaux. La fraction organique est composée principalement de carbone, hydrogène, oxygène et azote et secondairement de soufre, phosphore, potassium, calcium et magnésium.

Dans les sols, la matière organique peut exister sous quatre types :

- la matière organique vivante, animale et végétale, qui englobe la totalité de la biomasse en activité,
- les débris d'origine végétale (résidus végétaux, exsudats) et animale (déjections, cadavres) appelés « matière organique fraîche »,
- des composés organiques intermédiaires, appelés matière organique transitoire (évolution de la matière organique fraîche),
- des composés organiques stabilisés, les matières humiques, provenant de l'évolution des matières précédentes : humus.

La matière organique joue un rôle très important dans la formation des agrégats, le contrôle de l'acidité du sol et le cycle des éléments nutritifs. C'est une source d'énergie et d'éléments majeurs et traces pour les microorganismes, les plantes et les animaux. Elle est impliquée dans les phénomènes d'échange, de complexation, de réduction et d'oxydation grâce à leur réactivité chimique et physicochimique (Fernandez, 2006). La matière organique joue un rôle primordial dans la productivité et la fertilité des sols.

Comme les argiles, la matière organique dans les sols se caractérise par une grande surface spécifique pouvant ainsi interagir avec les éléments traces par ses substances humiques grâce à leurs groupements fonctionnels (carboxyles : -COOH, alcools ; -OH, carbonyles ; -C=O,.....) susceptibles de former des complexes (Yong et al., 1992).

Dans les sols, la matière organique s'associe avec les argiles et les oxydes de fer et d'aluminium pour former des complexes argilo-humiques qui contribuent à la formation des micro-agrégats (Duchaufour, 1997) qui confèrent au sol sa structure. L'ensemble de ces

constituants s'agrègent de façon plus ou moins stable et forment ainsi des structures poreuses dans lesquelles circulent la solution du sol, les phases gazeuses, les éléments dissous et les particules les plus fines (colloïdes, matières en suspension particulières) (Fernandez, 2006).

La partie minérale et la partie organique du sol possèdent une grande capacité à complexer indépendamment ou ensemble en formant le complexe argilo humique du sol les éléments métalliques. Les conditions du milieu telles le climat, les types de végétation, les différentes activités et la nature et l'état d'évolution du sol sont des facteurs déterminants dans la rétention et la complexation des éléments métalliques.

Le sol contient de très nombreux microorganismes et animaux de tailles variables qui interagissent fortement avec les autres constituants du sol (bactéries, champignons, unicellulaires, vers...). Ce milieu, poreux, hautement réactif vis à vis de la phase liquide, intégrant des fractions présentant les propriétés des substances colloïdales, est un lieu d'échange fonctionnant comme un réacteur chimique (Camuzard, 2005).

Le sol peut être confronté à trois types de dégradation : i) une dégradation physique (érosion, compaction) ii) une dégradation chimique (pollution, salinisation, acidification....) iii) une dégradation biologique (diminution de la matière organique, diminution de la biomasse, diminution de la diversité.....).

Par conséquent cette pollution peut porter atteinte à la biodiversité qui se transforme et s'appauvrit, à la qualité des eaux et de l'air; à la fertilité et au rendement des sols et enfin sur la santé de l'homme qui est dépendante directement ou indirectement de la qualité des sols.

Cependant, vu la multiplicité des fonctions, le sol étant un maillon important de tous les cycles biogéochimiques de la Terre. Sa pollution constitue un problème primordial qui peut avoir des conséquences sur les différentes composantes de l'écosystème en l'occurrence l'atmosphère, l'hydrosphère, la biosphère et dans une moindre mesure la lithosphère. Les ressources en sol constituent ainsi un patrimoine qu'il faut conserver et protéger pour le bien être et la pérennité de l'homme, bien que le sol soit un système capable d'évoluer et de se renouveler au cours du temps. Certes, certaines activités anthropiques ont engendré de sérieuses répercussions irréversibles affectant sa capacité auto-épuratrice et entraînant une accumulation des polluants.

II. LES ELEMENTS EN TRACES

Les éléments en traces sont présents naturellement dans les sols ; cependant le développement de l'activité anthropique a entraîné des apports intensifs de ces éléments dans l'environnement présentant ainsi des risques pour la santé humaine à cause de leur toxicité même à des faibles teneurs.

1. DEFINITIONS

Les éléments en traces (ET) sont les 68 éléments minéraux, constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est pour chacun d'entre eux inférieure à 0,1 %. Ils ne représentent que 0,6 % du total, alors que les 12 éléments majeurs (O ; Si ; Al ; Fe ; Ca ; Na ; K ; Mg ; Ti ; H ; P ; Mn) représentent 99,4 %. Certains éléments traces sont des métaux par exemple : Cd, Cr, Zn, Pb, Cu d'autres sont des métalloïdes (As, Se, Sb) (Baize, 1997).

Certains éléments traces sont des oligoéléments indispensables, en très faibles quantités, aux processus biologiques (Zn, Cu, Cr, Mo) mais peuvent devenir toxiques selon la nature, la teneur, la mobilité et la biodisponibilité de l'élément (Blanchard, 2000). D'autres n'ont aucune fonction biologique et sont toxiques même à faibles doses tels que Cd, Pb, Hg, Sn.

Ainsi, le risque potentiellement polluant de ces éléments dépendra de leur concentration dans le milieu considéré (sols, air, eau, sédiments) mais surtout de leur forme chimique (spéciation).

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'une structure cristalline à température ambiante (sauf pour le mercure) d'un aspect brillant, ayant des caractéristiques de ductilité et de malléabilité, bon conducteur de chaleur et d'électricité (Miquel, 2001).

Un métalloïde : est un élément chimique semi-métallique, c'est-à-dire dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal. La différenciation entre métalloïde et métal prend en compte plusieurs critères, mais la plupart des métalloïdes sont des semi-conducteurs plutôt que des conducteurs. Citons à titre d'exemples les métalloïdes suivants : l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le tellure (Te), le sélénium (Se) et le polonium (Po).

Notion de métaux lourds : ils sont définis comme un groupe de 65 éléments métaux ou métalloïdes, de densité supérieure à 5-6 g /cm³, pouvant avoir des effets toxiques sur les microorganismes et les autres formes de vie.

L'expression de « métaux lourds » est souvent employée dans le langage courant avec une connotation volontairement péjorative. En fait, certains éléments traces toxiques ne sont pas des métaux (arsenic, sélénium) et d'autres présentent une masse volumique relativement faible (<6g/cm³ tel le zinc), tandis que certains éléments toxiques. Pour cela, il vaut mieux utiliser le terme général d'éléments en traces métalliques -ETM- lorsqu'il s'agit effectivement de métaux (Baize, 1997).

Notion d'élément en trace : Selon Baize (1997), les éléments traces sont les 68 éléments minéraux, constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est pour chacun d'entre eux inférieure à 0.1%. Ils ne représentent à eux tous que 0.6% du total, alors que les 12 éléments majeurs interviennent pour 99.4%. Alors que Blanchard, (2000) définit les ET non pas seulement par leur teneur qui est un critère statique, mais aussi par certaines propriétés comme sa mobilité géochimique et les composés qu'il peut former. Les éléments en traces du sol à caractère polluant reconnu, susceptibles de retenir en premier lieu l'attention, sont ceux qui, à cause de leur nature, sont toxiques à faibles teneurs dans les organismes animaux ou végétaux et peuvent être disséminés dans l'environnement : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn.....

L'expression « éléments en traces métalliques» (ETM) paraît être un bon compromis pour définir à la fois des éléments métalliques indispensables, des métaux non indispensables et des éléments non métalliques (Bourrelier et Berthelin, 1998). Nous emploierons par souci de simplification le terme « ETM » ou ETP : éléments potentiellement toxiques.

A cause de leurs caractères non biodégradable et bioaccumulatif, les ET peuvent nuire aux organismes vivants du fait de leur toxicité même à faibles concentrations car ils ont tendance à s'accumuler dans la chaîne alimentaire. Les principaux ET sont le plomb, le cadmium, le mercure, l'arsenic et dans une moindre mesure, le chrome et le nickel.

2. ORIGINES

La teneur en éléments traces dans les sols peut être d'origine naturelle ou d'origine anthropique (Figure 1). Selon Chassin et al., (1996) l'accumulation anormale d'ET dans un

milieu, due à une action anthropique, est désignée par deux termes : pollution et contamination :

La contamination désigne l'augmentation des teneurs suite à des apports anthropiques sans préjuger d'une évolution négative de la qualité.

La pollution désigne l'accumulation d'un composé en quantité telle qu'il peut induire un danger pour les organismes vivants ou compromettre l'usage du milieu récepteur.

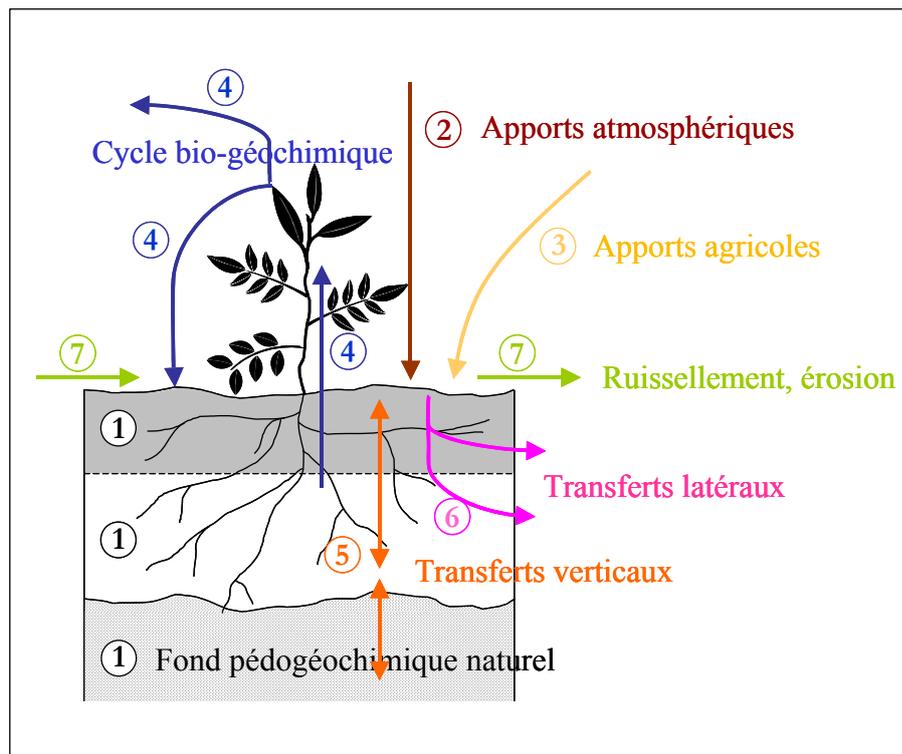


Figure 1 : Schéma d'acquisition des teneurs totales des ET dans les sols (Baize, 1997).

2.1. Origine naturelle

Les ET d'origine naturelle sont :

- Tous les sols contiennent naturellement des éléments en traces ; ainsi leur seule présence n'est pas indicatrice d'une pollution. La concentration des ET dans des sols non contaminés par l'activité humaine dépend essentiellement de la teneur de la roche originelle (roche mère) que des processus, intervenus lors de la pédogenèse, ont pu lessiver ou concentrer l'élément en question.

Hérités du matériel parental et redistribués dans les sols par les processus pédogénétiques, les ET constituent ainsi le fond pédogéochimique naturel défini par Baize (1997) comme étant la concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol, résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique.

Les gisements minéraux au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes et sont répartis sur l'ensemble de la surface du globe. Les ET, comme tout minerai enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels par des processus naturels tels que : l'érosion, les prélèvements d'eau (en puisant dans des nappes de plus en plus profondes, une nappe peut être contaminée par une roche riche en métaux lourds). Cette mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais aujourd'hui l'une des plus fréquentes (Miquel, 2001).

D'autres sources de contamination naturelle des sols par les éléments en traces sont identifiables, mais leur contribution est faible comparée à l'apport d'origine géologique.

- Le cycle biogéochimique qui désigne le retour annuel à la surface du sol d'une partie des éléments prélevés en profondeur par les racines ou absorbés par voie atmosphérique.
- Les retombées atmosphériques liées à des émissions naturelles (météorites, volcans, feux de forêts)
- L'accumulation dans un horizon du sol, des métaux provenant d'un autre horizon (illuviation).
- L'apport par lessivage du sol et érosion en surface.

2.2. Origine anthropique

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes globaux des ET. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé leur répartition, leurs formes chimiques (ou spéciations) et leurs concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égoûts, voitures...) (Miquel, 2001). Les ET en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'activité anthropique

Les ET d'origine exogène proviennent de plusieurs sources :

- Les retombées de poussières atmosphériques liées à des activités industrielles et à la circulation des automobiles. Ces polluants contaminent l'environnement en se déposant sur le sol, dans l'eau et sur les végétaux. Une partie importante se dépose près des points d'émission.
- La fertilisation chimique ou organique.
- L'application des pesticides.
- L'apport des boues d'épuration et l'irrigation par les eaux usées.
- L'exploitation des gisements miniers est une des principales sources anthropiques de pollution des sols par les ET (Wang et al., 2008 ; Jiménez et al., 2009 ; Wang et al., 2009 ; Wei et al., 2009). On assiste à travers les activités d'extraction minière au passage du minerai au contaminant suite aux activités de transformation primaire des minéraux. En effet, à la fin de l'exploitation d'une mine il n'y a pas moins d'éléments toxiques qu'au début même si une grande quantité de minéraux a été prélevée : les matériaux qui contiennent ces ET sont plus réactifs à l'action de l'air et de l'eau que lorsqu'ils étaient dans leur contexte d'origine à quelques mètres ou centaines de mètres sous terre (Bril et Floc'h, 2001).

3. PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES ÉLÉMENTS ÉTUDIÉS

3.1. Le plomb

Le plomb est un métal chalcophile malléable de couleur gris bleuâtre. Dans la nature, il se trouve sous les degrés d'oxydation (+II) et (+IV). À cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins. Le tableau 1 présente ses principales propriétés physicochimiques.

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques du plomb.

Symbole	Masse atomique	Masse volumique	Température de fusion	Température d'ébullition
Pb	207,2	11,35	327°C	1755°C

Dans les gisements de sulfures, le plomb est communément rencontré sous forme de galène (PbS). Il peut être également être sous forme d'anglésite (PbSO₄) et de cérusite (PbCO₃). La concentration moyenne du plomb dans la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg dans les sols, les teneurs naturelles en plomb sont en moyenne de 32 mg.kg⁻¹ (Pais & Benton,

2000) et varient entre 2 et 200 mg.kg⁻¹. En France, les teneurs naturelles de plomb dans le sol hors anomalies géochimiques, varient entre 9 et 50 mg. kg⁻¹ (Baize, 1997). D'après Juste et al., (1995) les sols non contaminés contiendraient des teneurs en plomb de l'ordre de 10 à 30 mg.kg⁻¹ ; ces teneurs sont légèrement supérieures à celle de la roche mère.

Des concentrations supérieures à 110 ppm de plomb traduiraient l'existence d'une source de pollution à proximité (Juste et al., 1995).

Le plomb peut provenir de sources naturelles, comme les volcans. Comme il peut aussi être rejeté dans l'environnement par diverses activités humaines, telles que l'exploitation minière, la production de piles et de batteries et le traitement des eaux usées.

Dans le sol, le plomb peut être lié aux phases solides par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates. Cet élément présente une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et de la matière organique (McKenzie, 1978; McKenzie, 1980; Hettiarachchi and Pierzynski, 2002).

Alloway (1990) reconnaît que le pH et la capacité d'échange cationique (CEC) sont les principaux paramètres de contrôle impliqués dans la rétention du plomb dans les sols. En fait, lorsque le pH d'un système donné est supérieur à 6, le plomb a tendance à s'adsorber à la surface des minéraux argileux ou à former des précipités de carbonates (EPA, 1992). En conditions réductrices (i. e. anaérobies), le plomb forme généralement un complexe avec des groupes fonctionnels « sulfures » pour former les complexes PbS (Galvez Cloutier et Le François, 2005).

Le plomb est le micropolluant le moins mobile dans le sol, il est 100 fois moins mobile que le cadmium (Baize, 1997). Il est également l'un des métaux les moins facilement transférés dans les parties aériennes des plantes (Baize, 1997). En effet, le coefficient de transfert du sol aux plantes est de l'ordre de 0.01 à 0.1 (Kloke et al., 1984) et le temps de résidence est de l'ordre de centaine d'années à des milliers d'années (Benninger *et al.*, 1975 ; Heinrichs and Mayer, 1980). La toxicité du plomb vis-à-vis des plantes dépend de l'espèce considérée et du substrat de culture ; le plomb est 20 fois moins toxique que le cadmium (Adriano, 2001)

3.2. Le zinc

Le zinc est le dernier élément de la première série de transition de la classification périodique des éléments. C'est un métal de couleur bleu-gris- blanc bleuâtre. Le zinc est exclusivement présent sous l'état d'oxydation (+II) dans le milieu naturel. Les principales propriétés physicochimiques du zinc sont représentées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Propriétés physicochimiques du zinc.

Symbole	Masse atomique	Masse volumique	Température de fusion	Température d'ébullition
Zn	65,37	7,11	420°C	907°C

Généralement, le zinc est rencontré en association avec le plomb, le cuivre, l'or et l'argent. Il se présente sous forme de sphalérite (sulfure), smithsonite (carbonate), calamine (silicate), et la famille de la franklinite (spinelle à Zn, Mn, Fe).

La teneur moyenne en zinc dans la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg. Les teneurs en zinc dans les sols varient entre 10 et 300 mg.kg⁻¹ et sont en moyenne de 50 mg.kg⁻¹ (Adriano, 1986 ; Pais & Benton, 2000). En France, les teneurs naturelles de zinc dans les sols, hors anomalies géochimiques, varient entre 10 et 100 mg.kg⁻¹ (Baize, 1997).

Le zinc, relativement mobile est facilement adsorbé par les constituants du sol. Cette mobilité est fonction du pH ; plus il est acide, plus cet élément est biodisponible. Une baisse d'une unité pH multiplie la solubilité du zinc par 100. Le zinc peut donc être mobile et migrer facilement en profondeur (Fernandez, 2006). De plus, il a tendance à s'adsorber à la surface des minéraux argileux et de la matière organique, et à se complexer avec des carbonates et des oxydes hydratés de fer et de manganèse (EPA, 1992) (Alloway, 1990).

La phytotoxicité du zinc est accrue d'une part par la pollution en Cd qui accompagne celle du Zn (elle touche tous les organismes vivants : flore et faune du sol) et par l'acidité du milieu d'autre part (Fernandez, 2006).

3.3. Le cadmium

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Il appartient à la famille des métaux de transition, il se trouve dans la nature sous forme oxydée (+II) et présente des propriétés chimiques similaires à celles du zinc (Tableau 3).

Tableau 3 : Propriétés physicochimiques du cadmium.

Symbole	Masse atomique	Masse volumique	Température de fusion	Température d'ébullition
Cd	112,4	8,7	321°C	767°C

Le cadmium est présent dans l'écorce terrestre aux concentrations moyennes comprises entre 0,1 et 1 mg.kg⁻¹ (Das et al., 1997). Les teneurs naturelles de cet élément varient peu dans la plupart des roches : de 0,05 à 0,3 mg.kg⁻¹ (Bourrelie et Berthelin, 1998). Les teneurs

naturelles du cadmium dans les sols sont comprises entre 0.06 et 1.1 mg.kg⁻¹ (Alloway, 1995; Pais & Benton, 2000). En France, les teneurs naturelles en cet élément, en dehors des anomalies géochimiques, varient entre 0.05 et 0.45 mg.kg⁻¹ (Baize, 1997).

La pollution au cadmium dans les sols et la litière s'accompagne d'une inhibition de la faune et flore du sol et donc d'une diminution de la décomposition de la matière organique. (Fernandez, 2006).

Dans les sols, Le cadmium est plus facilement retenu par les hydroxydes de fer et par la matière organique que par les argiles. Dans les sols calcaires, la calcite représente la phase de rétention majoritaire (Perrono, 1999). Sa mobilité est supérieure à celle du zinc, bien que limitée par l'affinité de cet élément vis-à-vis de la matière organique, et sa dépendance au pH (Adriano, 2001). En effet, la biodisponibilité du cadmium diminue lorsque le pH du sol et/ou que la concentration en calcium augmente. En effet, un sol riche en CaCO₃ peut adsorber efficacement le cadmium présent en faible concentration via le remplacement du calcium (Ca²⁺) par le cadmium (Cd²⁺) et réduire ainsi sa biodisponibilité (Martin Garin et al., 2004).

La biodisponibilité du cadmium vis-à-vis des plantes et de la faune et flore du sol varie en fonction de pH, de la CEC, du potentiel d'oxydoréduction, de la quantité de matières organiques et de la fertilisation du milieu, mais également en fonction des espèces considérées. Le facteur de transfert racinaire du cadmium aux végétaux est compris entre 0,1 et 10 (Alloway, 1990) et est généralement supérieur à celui de la plupart des métaux traces. Les feuilles sont souvent présentées comme un organe cible privilégié (Martin Garin et al., 2004).

Les principaux effets toxiques des éléments traces

Les voies d'introduction des polluants dans l'organisme sont les suivantes :

- l'inhalation des poussières et des aérosols ;
- l'absorption de métaux lourds par ingestion d'eau ou de nourriture ;
- la voie dermique, qui intervient en cas de contact direct avec les substances.

Quel que soit le mode de contamination, les éléments s'accumulent dans l'organisme (sang, foie, cerveau, reins...) et ne sont éliminés que très lentement (Tableau 4).

Tableau 4 : Temps de demi-vie biologique de quelques éléments traces (Sirven 2005).

Elément	Temps de demi-vie biologique
Cd	30 jours dans le sang
	20-30 ans dans le rein
Pb	20-30 jours dans le sang
	40-60 jours dans les reins, la moelle, le foie, le cerveau
	(2-10 ans dans les os)
Zn	2-3 ans

La demi-vie biologique des métaux est la durée au bout de laquelle l'organisme a éliminé la moitié de la quantité absorbée.

A cause de leur caractère bio accumulatif, ces éléments non biodégradables présentent un risque important pour les organismes vivants et pour l'environnement (Tableau 5), certains d'entre eux sont cancérigènes, d'autres ont une action sur la synthèse de l'hémoglobine et sur le rein.

Tableau 5 : Effets des éléments potentiellement toxiques (EPT) sur la santé et l'environnement (Tonneau, 2003).

	Effets	
	Santé	Environnement
Cd	<ul style="list-style-type: none"> - potentiel toxique élevé - dommages rénaux pour des expositions chroniques à faibles doses - oxydes, chlorures, sulfates et sulfures de cadmium sont classés cancérigènes (observés sur des expérimentations animales) 	<ul style="list-style-type: none"> - perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments) <i>Entraîne chez les mammifères :</i> <ul style="list-style-type: none"> - l'anémie - la diminution de la reproduction - la diminution de la croissance avec lésions du foie et des reins <i>Entraîne chez les poissons :</i> <ul style="list-style-type: none"> - des faibles concentrations d'hémoglobine - la perte de calcium
Pb	<ul style="list-style-type: none"> - Entraîne l'anémie à forte doses - perturbe le système nerveux et les reins - effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale) 	<ul style="list-style-type: none"> - effet neurologique (plomb méthylé) sur le comportement (mésos-faune et macrofaune) -inhibition de l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique
Zn	<ul style="list-style-type: none"> - pas d'effet cancérigène pour le zinc par voie orale ou inhalation - chromate de zinc cancérigène 	<ul style="list-style-type: none"> - perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments)

Pour contrôler la pollution des sols par les ET, il a fallu fixer leurs teneurs totales dans les sols. Pour cela, plusieurs normes ont été fixées prenant en considération le fond pédogéochimique. La norme AFNOR NF U 44-041 a pour but de fixer des règles relatives à l'épandage de boues de stations de traitement des eaux usées urbaines sur les sols à vocation agricole ; elle précise les teneurs totales maximales en éléments traces dans les boues de stations et dans les sols susceptibles de les accueillir (Baize, 1997) (Tableau 6). Parmi les

principales normes les plus utilisées également sont celles de la communauté européenne (Tableau 7).

Tableau 6 : valeurs de référence des ET relatives aux sols (les horizons de surface labourés des sols où on envisage d'épandre (mg/kg de matière sèche) (Baize, 1997).

Elément	Valeur de référence
Cd	2
Pb	100
Zn	300

Tableau 7 : Valeurs limites de concentration des métaux lourds dans les sols en mg/kg de matière sèche (Journal Officiel de la CEE, 1986).

Eléments	Valeurs limites
	mg/Kg
Cadmium	1 à 3
Cuivre	50 à 140
Nickel	30 à 75
Plomb	50 à 300
Zinc	150 à 300
Mercure	1 à 1.5

Plusieurs chercheurs ont essayé de déterminer les teneurs moyennes des métaux lourds dans les sols : Verloo et al., 1980, Kabata-Pendias and Pendias, (1984) et Henin, (1983). En 1997, Baize a présenté des gammes de concentrations pour divers horizons de sols (Tableau 8).

Tableau 8 : Gammes de concentrations en Cd, Pb et Zn (mg/kg) observées pour divers horizons de sols « ordinaires » de toutes granulométries (Baize, 1997).

Elément	Valeurs courantes	Anomalies naturelles modérées	Fortes Anomalies naturelles
Cd	0.05-0.45	0.7-2	2-7
Pb	9-50	60-90	100-3000
Zn	10-100	100-250	250-3800

4. LES FORMES DES ET DANS LES SOLS

Les ET peuvent se trouver dans six compartiments associés de façons diverses aux différents constituants des sols (Figure 2) :

- inclus dans le système cristallin des minéraux primaires et des constituants secondaires ;
- adsorbés sur les phases hydroxylées du fer, de l'aluminium et du manganèse ;
- séquestrés dans les résidus végétaux ou animaux ;
- complexés ou inclus dans les macromolécules organiques ;
- sous une forme échangeable associée aux surfaces des minéraux argileux et aux matières organiques ;
- sous formes soluble, colloïdale ou particulière dans la solution du sol ;

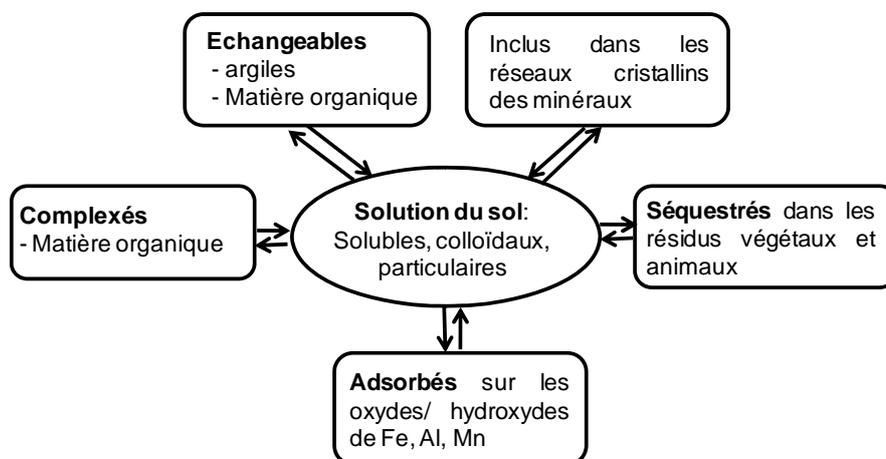


Figure 2 : Différentes formes et localisation des éléments traces dans les sols (Baize, 1997).

Afin d'évaluer les risques potentiels des ET selon leurs formes chimiques dans les sols on a eu recours à trois notions :

- ✓ *la spéciation* est la distribution des éléments selon les différentes formes chimiques qui ensemble constituent la teneur totale de l'élément dans le milieu (Bourg, 1988)
- ✓ *La mobilité* d'un élément est son aptitude à passer dans les compartiments du sol où il est de moins en moins énergiquement retenu. Le compartiment ultime est représenté par la phase liquide ou la phase gazeuse (Juste, 1988).
- ✓ *La biodisponibilité* d'un élément est son aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol vers un organisme qui y vit ; ce peut être soit la racine d'une plante soit les organismes du sol (Juste, 1988).

Le tableau ci-dessous (Tableau 9) présente la mobilité des ET selon leurs formes chimiques et les phases auxquelles elles sont associées

Tableau 9 : Localisation et mobilité des métaux dans les sols (Sirven, 2005).

Localisation	Mobilité		
	Immobile	Peu mobile	Très mobile
Solution			Dissous
Minéraux argileux		Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexe à sphère externe)
Oxydes et hydroxydes de Fe, Al, Mn	ETM à l'intérieur des réseaux cristallins	Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexe à sphère externe)
Carbonates	ETM à l'intérieur des réseaux cristallins	ETM à la surface des réseaux cristallins	
Substances humiques		Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexe à sphère externe)

5. MECANISMES DE RETENTION DES ET

A cause de ses propriétés physicochimiques, le sol constitue une matrice d'échange capable de fixer et de relarguer des éléments chimiques présents dans la solution du sol (Figure 3). En effet les surfaces des solides naturels possèdent deux types de charges (Bourg,

1982) : une charge intrinsèque indépendante du pH et une charge extrinsèque sensible au pH de la solution et qui provient des groupements fonctionnels ionisables : groupements OH des oxydes et des hydroxydes, des minéraux argileux et de la matière organique et les groupements carboxyles (-COOH) et ammonium (-NH₂) de la matière organique.

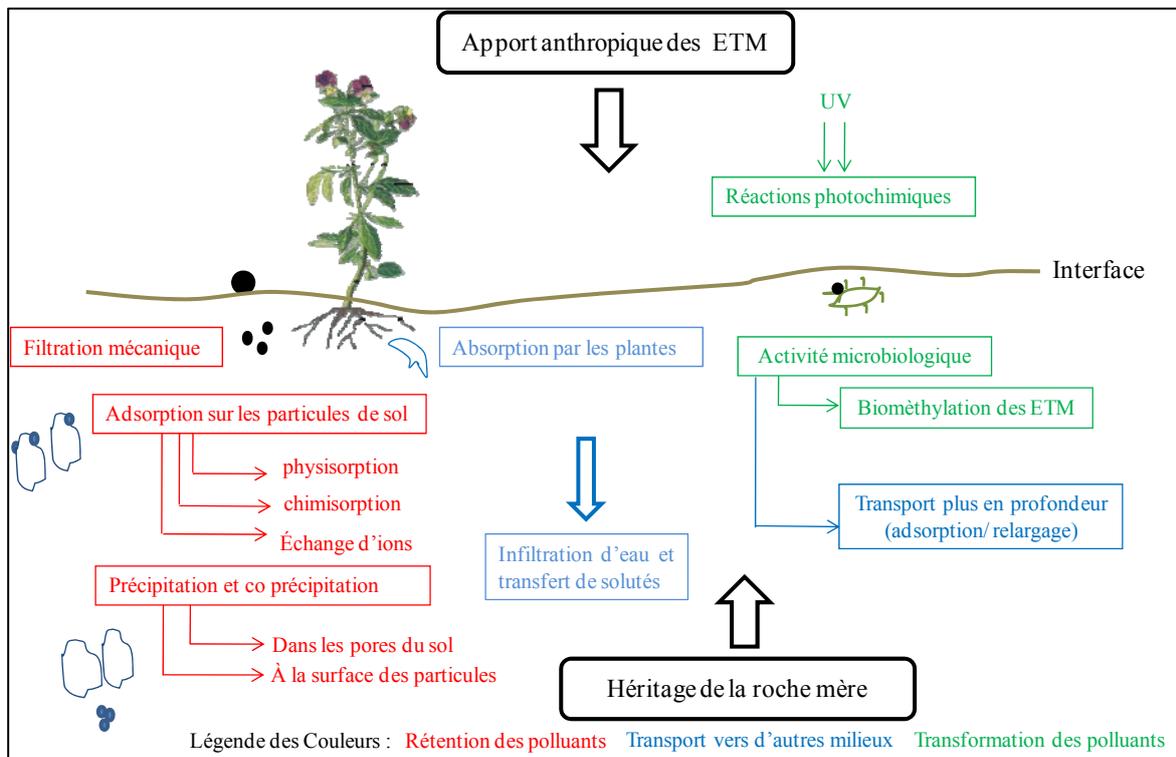


Figure 3 : Principaux mécanismes régissant le comportement des ETM dans les sols (Pagotto, 1999).

Les principaux mécanismes de rétention des ET dans les sols sont les suivants :

5.1. Précipitation/Co-précipitation : Formation de nouvelles phases solides

La précipitation se traduit soit par un accroissement de la surface solide, soit par la formation d'une nouvelle phase solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel (Sposito, 1989). C'est le passage pour une espèce d'un état dissous à un état solide, la réaction inverse étant la dissolution. La précipitation se produit soit dans les pores du sol où se trouve la solution aqueuse soit à la surface des particules solides. Elle est favorisée par une augmentation du pH et par une concentration élevée en solutés, elle est aussi dépendante d'autres paramètres tels la température, les conditions d'oxydoréduction... (Pagotto, 1999).

Ce mécanisme de rétention peut agir efficacement lorsque le système possède un pH basique et une teneur en carbonates élevée (>20 %). Cette forte rétention a d'ailleurs été démontrée dans le cas du zinc (Zn), du cadmium (Cd) et du plomb (Pb) (Dubé, 1997).

La co précipitation est définie comme une précipitation d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments, sans qu'il y ait de véritable contrôle de la réaction (Alloway, 1995).

5.2. Adsorption : Réactions de surface

Selon Alloway (1990), l'adsorption est le processus majeur régissant la mobilité des ET dans les sols. En effet, elle contribue à la diminution de la concentration des ET présents sous forme dissoute.

L'adsorption est la fixation de matière à l'interface solide-liquide, sans formation de structures tridimensionnelles (Sposito, 1989). L'adsorption est donc la rétention à la surface des particules solides du sol de molécules ou d'ions présents dans la phase aqueuse, ce phénomène étant très dépendant des conditions du pH du sol. Les éléments adsorbants du sol sont les argiles, la matière organique, les oxydes et les hydroxydes de Fe, Mn, Al, les carbonates. On distingue deux mécanismes d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

5.2.1. Adsorption physique ou physisorption : Echange cationique

À des concentrations cationiques plus élevées, les sites d'adsorption spécifiques deviennent saturés et les sites d'échanges ioniques entrent ensuite en fonction (EPA, 1992). C'est la fixation des molécules ou d'ions sur la surface adsorbante polarisée mettant en jeu des liaisons faibles (i.e. des phénomènes d'attraction électrostatique) sans modification de la structure moléculaire. L'adsorption physique est un processus d'échange cationique réversible impliquant les surfaces des minéraux argileux (e. g. chlorite, illite, smectite) et de la matière organique (Galvez-Cloutier et al., 2005).

5.2.2. Adsorption chimique : La rétention spécifique

C'est l'établissement d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface et les solutés accepteurs d'électrons. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que l'adsorption physique et le processus est moins réversible et parfois irréversible (Pitter, 1999). La rétention des ET se fait de manière spécifique lorsque la concentration des ET est faible dans le milieu (EPA, 1992). Les oxydes et les hydroxydes d'Al, Fe, Mn, représentent les

principales surfaces actives (Alloway, 1990). L'adsorption chimique est un processus sensible au pH qui implique la formation de liens ioniques et covalents entre le cation et le site d'adsorption (Dubé, 1997). Alloway (1990) propose une séquence croissante d'adsorption spécifique : **Cd<Ni<Zn<<Cu<Pb**

5.3. Echange ionique

C'est la substitution d'une espèce ionique d'un composé solide par une autre espèce ionique issue d'une solution aqueuse en contact avec le solide. Les deux espèces chimiques doivent être de même charge (Sigg et al., 1992). La matière organique et les argiles sont les principaux échangeurs d'ions dans les sols.

5.4. Complexation : Création d'un nouveau composé chimique

Les réactions de complexation peuvent être décrites selon la théorie acide base de Lewis : l'acide (cation métallique) est l'accepteur d'une paire d'électrons donnée par la base. Les bases sont couramment appelées **ligands** et peuvent former des liaisons de coordination avec les « acides » métalliques. Il existe deux types de ligands : organiques (les acides humiques et acides fulviques) et inorganiques (carbonates, phosphates et sulfates). Ainsi les complexes formés par des ligands organiques sont des complexes solubles alors que ceux formés à partir des ligands inorganiques sont peu solubles.

Les réactions de complexation aboutissent à la formation de deux types de complexes (Cauwet et Faguet., 1982) :

- les complexes simples où un ligand organique ou inorganique est lié à l'ion métallique par une seule liaison de covalence.
- Les complexes chélatés, dans lesquels le ligand est relié à l'ion métallique central par plusieurs liaisons de coordination. Ces complexes sont très stables.

Le tableau ci-dessous présente une compilation, réalisée par Sposito (1989) et adaptée par Alloway (1990). Elle permet de prédire sommairement la forme des espèces complexées, selon le pH du système sous des conditions oxydantes.

Tableau 10 : Compilation associative des cations métalliques aux ligands selon le pH en conditions oxydantes (Alloway, 1990).

ET	Sol acide	Sol basique
<i>Cadmium</i>	Cd^{2+} , $CdSO_4$, $CdCl^+$	Cd^{2+} , $CdCl^+$, $CdSO_4$, $CdHCO_3^+$
<i>Fer</i>	Fe^{2+} , $FeSO_4$, $FeH_2PO_4^+$, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2$	$FeCO_3$, Fe^{2+} , $FeHCO_3$, $FeSO_4^{2+}$, $Fe(OH)_3$, COG*
<i>Plomb</i>	Pb^{2+} , COG*, $PbSO_4$, $PbHCO_3^+$	$PbCO_3$, $PbHCO_3^+$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$, $PbOH^+$
<i>Zinc</i>	Zn^{2+} , $ZnSO_4$	$ZnHCO_3^+$, $ZnCO_3$, Zn^{2+}

6. PARAMETRES EXTERNES INFLUENÇANT LA DISTRIBUTION DES ET

Les divers mécanismes de rétention des ET vus précédemment sont dépendants des conditions physicochimiques des sols (pH, potentiel redox.....) (Figure 4). Pour cela on s'intéresse dans cette partie aux principaux paramètres qui influent sur leur rétention et leur mobilité.

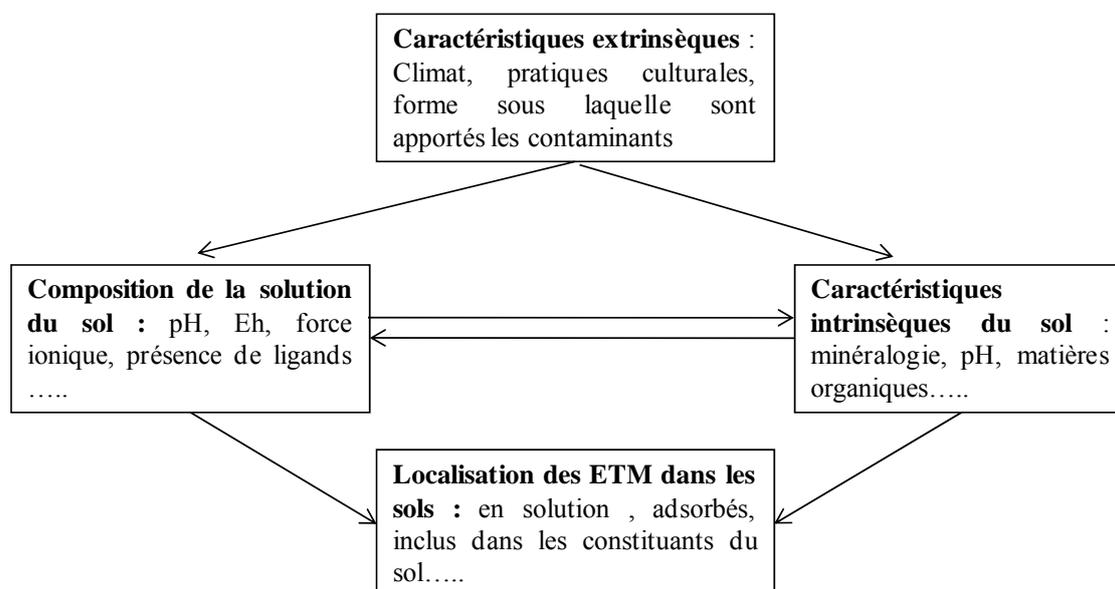


Figure 4 : Facteurs influençant la spéciation des ETM dans les sols (Dère, 2006).

6.1. pH

Le pH est un paramètre important qui contrôle les équilibres entre l'immobilisation et la solubilisation des ET. Il peut avoir des effets directs et des effets indirects sur leur spéciation dans les sols :

⇒ *Effet direct* : en agissant directement sur la spéciation et la mobilité des ET, une baisse du pH favorise la mobilité et la phyto-disponibilité des ET des phases les plus stables aux phases échangeables, notamment par mise en solution de sels métalliques ou destruction de la phase de rétention. Inversement, l'augmentation du pH provoque l'immobilisation par formation de composés insolubles ou accroissement de la capacité d'échange cationique.

⇒ *Effet indirect* :

- ❖ à un pH acide les sites échangeables de la matière organique et des argiles sont occupés par des protons H^+ suite à la libération des espèces adsorbées : c'est le phénomène de compétition entre les protons et les cations métalliques (Chatain, 2004),
- ❖ le pH acide entraîne la dissolution de certaines formes de précipités tels que les carbonates, les hydroxydes et phosphates; l'oxydation des sulfures et le relargage des ET complexés par les matières organiques libérant ainsi les éléments qui leur sont associés,
- ❖ le pH agit sur la charge de surface des particules solides des sols (Evans, 1989). Lorsque le pH est acide, la surface des particules présente une charge positive due à l'association des protons alors que pour un pH basique la surface présente une charge négative résultant de la dissociation des protons.

6.2. Conditions d'oxydoréduction / Potentiel Redox

Selon Bourrelier et Berthelin (1998), les conditions d'oxydo réduction peuvent influencer la mobilité des ET de 3 manières :

- Le changement de degré d'oxydation de l'élément lui-même agissant ainsi sur sa solubilité et sa mobilité. Tel est le cas du chrome et du cuivre ;
- Généralement, les conditions oxydantes favorisent la rétention des ET dans les sols par des mécanismes de précipitation, tandis qu'un état réducteur accélère leur migration, à la suite de la dissolution de complexes (EPA, 1992) ;

- Le changement de l'état d'oxydation d'éléments pour former des complexes solubles : oxydation des sulfures en sulfates entraînant la solubilisation des éléments associés et inversement la réduction des sulfates en sulfures entraîne la précipitation des ET en un produit dont la solubilité est très faible (Alloway, 1995).

Le potentiel Redox peut aussi influencer la solubilité des ETM de façon indirecte en agissant sur le pH du sol : les conditions réductrices ont tendance à augmenter le pH alors que les conditions oxydantes diminuent le pH (Alloway, 1995).

6.3. La matière organique

La matière organique provient essentiellement de la décomposition de la matière végétale par des processus chimiques et biochimiques donnant naissance à des composés humiques. Selon Hatira (1987), la réactivité de la matière organique vis-à-vis des éléments minéraux est due à l'existence dans leur configuration macromoléculaire de groupements fonctionnels très actifs (groupement carboxyliques, phénoliques, etc.) responsables de l'acidité des composés organiques et de leurs interactions avec les cations métalliques en solution.

En fonction de la solubilité des substances humiques dans les solutions basiques, on distingue les acides humiques qui sont solubles dans les bases et insolubles dans les acides et les acides fulviques caractérisés par leur solubilité aussi bien dans les bases que dans les acides.

Les acides fulviques et les acides humiques réagissent différemment vis-à-vis des éléments traces. En effet, les acides fulviques forment des chélates avec les ions métalliques augmentant ainsi la mobilité et la solubilité de ceux-ci dans une large gamme de pH allant de 0.5 à 11. Quant aux acides humiques, ils forment des complexes insolubles avec les ions métalliques diminuant ainsi leur mobilité (Verloo, 1983).

La stabilité des complexes humiques est de 10 à 100 fois plus élevée que celle des complexes fulviques. Ceci fait que les acides humiques peuvent être des réservoirs organiques pour les métaux lourds bien qu'ils soient temporaires à cause du phénomène de minéralisation de la matière organique pouvant ainsi les libérer (Verloo, 1983). L'ordre de libération des métaux lourds, suite à une destruction de la matière organique, se présente comme suit dans l'ordre décroissant : Ni >> Cu >> Cr >> Cd >> Zn (Legret et al., 1987).

6.4. Effet cationique

C'est la compétition qui existe entre les différentes espèces cationiques présentes dans un système. Cette compétition survient généralement lorsque les sites d'adsorption spécifiques deviennent saturés, à la suite de l'accroissement de la salinité du milieu, de l'acidification du milieu ou de l'apport ponctuel de contaminants ou de fertilisants inorganiques. Elle se produit également lorsque les mécanismes d'échanges cationiques (CEC) entrent en action (Galvez-Cloutier et al., 2005).

6.5. Température et humidité du sol

Elles jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol et en engendrant la production de substances acides ou complexantes issues de la biodégradation de matières organiques. L'élévation de température agit directement sur la dissolution de composés fixant les ET, facilitant ainsi son absorption par la flore. L'humidité agit également directement dans les processus de précipitation et de solubilisation (Perrono, 1999).

6.6. Facteurs microbiologiques

Les microorganismes présents dans les sols peuvent avoir une action directe ou indirecte sur la solubilité et la mobilité des ET :

- ⇒ Action directe : selon Berthelin et al., 1994 et Bayard et al., 2002 les microorganismes, par diverses voies métaboliques, agissent sur la spéciation des ET et conduisent soit à leur solubilisation dans la phase liquide soit à leur précipitation.
- ⇒ Action indirecte : les microorganismes sont capables d'induire des modifications des conditions physicochimiques du milieu engendrant la libération de métabolites organiques ou inorganiques pouvant modifier ainsi la solubilité des polluants (Berthelin et al., 1994 et Bayard et al., 2002).

7. TRANSFERT DES ELEMENTS TRACES VERS LES PLANTES

Les végétaux sont des composants essentiels des écosystèmes et le premier compartiment de la chaîne alimentaire terrestre. Ainsi le transfert sol-plante des éléments en traces constitue l'un des dangers les plus préoccupants associés aux pollutions des sols (Bourrelier, et Berthelin, 1998). La pollution des sols par les éléments traces a donc une double conséquence vis-à-vis des plantes : la phytotoxicité et la contamination de la chaîne alimentaire. La

contamination des végétaux par les ET peut se faire soit par les voies racinaires et dans ce cas seule la fraction mobile (phytodisponible) peut être assimilée par la plante soit par la voie passive de contamination : c'est la voie aérienne.

Quand les éléments en traces sont présents à forte concentration dans les sols (sites métallifères, pollutions massives), les plantes sensibles disparaissent tandis que les plantes résistantes sont favorisées (métallophytes) et certaines d'entre elles peuvent accumuler des quantités considérables d'éléments en traces dans leurs tissus (plantes hyper accumulatrices) (Bourrelier et Berthelin, 1998).

La phytodisponibilité est définie comme la quantité d'un élément qui peut être transféré dans la plante durant son développement. Elle est la résultante d'un ensemble de processus successifs qui contribuent au transfert de l'élément de la phase solide du sol aux tissus de la plante (Figure 5). Cette biodisponibilité des éléments traces pour les plantes dépend de nombreux facteurs liés au milieu (pH, température, humidité, matière organique, l'activité microbienne...), à la plante (espèce, morphologie racinaire, influence des exsudats racinaires...) et aux éléments traces (comportement chimique de l'élément, interactions entre eux...).

Pour les oligo-éléments tels le zinc et le cuivre, leur concentration dans la plante est limitée par deux niveaux critiques dont le plus bas est indicateur de carence et le plus haut est indicateur de toxicité. Par contre, les éléments non essentiels à l'activité biologique des plantes tels que le cadmium, le plomb... sont toxiques même à faibles doses (Verloo et al., 1985).

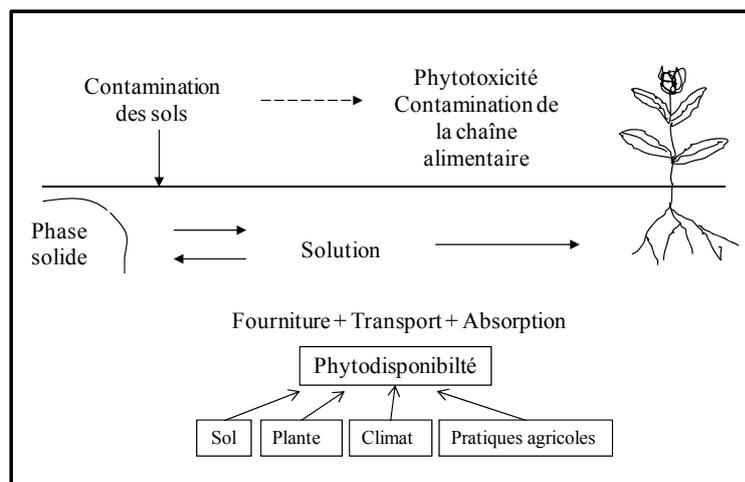


Figure 5 : Phytodisponibilité des éléments en traces dans les sols (Morel 1996).

La phytotoxicité est observée chez certaines plantes telles laitue, navets, trèfle, luzerne... par contre d'autres sont très tolérantes comme les graminées, les céréales, le maïs (Tonneau, 2003). Plusieurs études ont été effectuées afin de déterminer les teneurs normales de certains éléments traces dans la plante (Tableau 11).

Tableau 11 : Teneurs des éléments traces dans les plantes (Alloway, 1968 et Bowen, 1979).

Eléments	Teneurs moyennes dans les tissus végétaux (mg/kg)
Cr	0.03 - 15
Mn	15 - 1000
Co	0.05 - 0.5
Ni	0.02 - 5
Cu	4 - 15
Zn	8 - 400
Cd	0.2 - 0.8
Hg	0.005 - 0.5
Pb	0.1 - 10

Le facteur de transfert sol - plante d'un élément c'est le rapport des concentrations de cet élément dans la plante et dans le sol : $FT = C_{\text{plante}}/C_{\text{sol}}$ (**kg de végétal par kg de sol**)

Ce rapport est très variable en fonction du type de sol, de l'espèce végétale et de l'élément considéré ; il nous permet de classer les plantes en quatre groupes (Figure 6) :

- ✓ Les indicatrices
- ✓ Les excluantes
- ✓ Les accumulatrices
- ✓ Les hyperaccumulatrices (teneurs en ET > 1%)

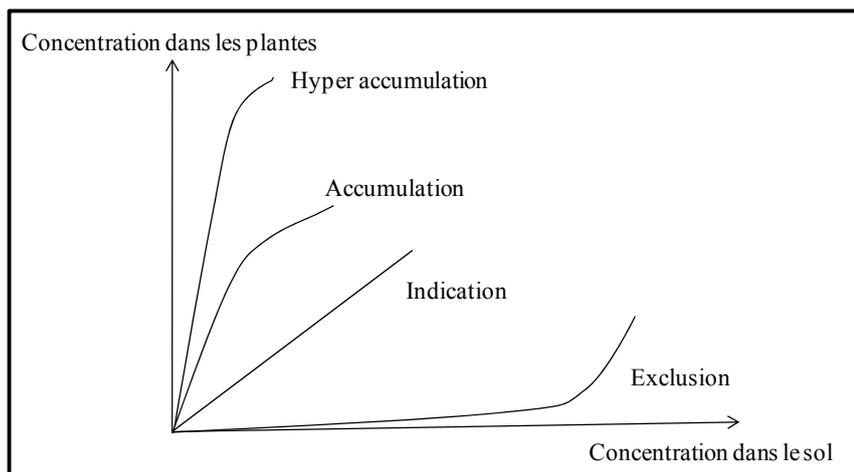


Figure 6 : Différentes réponses des plantes à l'accroissement de la concentration des ET dans les sols Baker (1981) in Bourrelier et Berthelin (1996).

Cottenie (1983) a pu établir une relation entre les teneurs en éléments traces dans le sol et dans la plante (Tableau 12).

Tableau 12 : Comparaison des teneurs en éléments traces dans les plantes et dans les sols (Cottenie, 1983).

Eléments	mg/kg sol	mg/kg de MS (plante)	Rapport sol/plante
Fe	50000	200	250
Mn	300	100	3
Zn	100	100	1
Al	50000	100	500
Pb	20	5	4
Ni	50	1	50
Mo	1	0.5	2
Cd	1	0.01	100

MS : matière sèche

La réponse des plantes à la pollution métallique

Les plantes herbacées peuvent avoir divers types de réponses vis-à-vis des concentrations élevées des ET dans les sols ; on peut distinguer :

- ⇒ les espèces sensibles qui disparaissent suite à des concentrations élevées en EPT ;
- ⇒ les espèces tolérantes qui ont la capacité de survivre et de se reproduire sur des sites métallifères et ceci se fait soit par (Bourrelier et Berthelin, 1998) :
 - exclusion : c'est la restriction de prélèvement racinaire ou la limitation du transport vers les parties aériennes,
 - détoxification : c'est une tolérance interne qui protège la plante contre l'altération des cellules ; elle se produit dans le cytoplasme des cellules,
 - tolérance biochimique : c'est la synthèse d'enzymes métal-tolérantes,
 - volatilisation : se fait principalement dans les racines et peut se faire aussi au niveau des feuilles,
 - excrétion racinaire et foliaire (la plante excrète les sels des métaux par les feuilles (Balsberg, 1989),
 - lessivage des feuilles et la perte de feuilles contaminées ;
- ⇒ les espèces hypoaccumulatrices : qui ont la capacité à accumuler les métaux à des concentrations inhabituelles dans les tissus des végétaux. Ces espèces sont utilisées actuellement pour extraire les EPT des sols et les accumuler dans leurs parties aériennes et ceci dans le cadre de la gestion des sites contaminés : c'est la phytoextraction.

Le devenir des ET dans les plantes

Le prélèvement des EPT par la plante est contrôlé par leur besoin (en oligoéléments) et leur capacité à les absorber ou à les exclure de leurs tissus. Ainsi, différentes espèces cultivées sur un même milieu présentent des concentrations très différentes en éléments traces. Tel est le cas des graminées qui prélèvent moins d'éléments en traces que les plantes dont la vitesse de croissance est plus élevée tels les légumes (Bourrelier et Berthelin, 1998).

La concentration des éléments en traces dans la plante varie d'un organe à l'autre. Pour la plupart des espèces végétales, les racines retiennent la majeure partie des éléments en traces absorbés. Cependant quelques espèces transfèrent de fortes quantités de ces éléments vers

leurs parties aériennes. Dans les parties aériennes les éléments traces sont surtout présents dans les organes végétatifs (tige et feuilles) et relativement moins dans les organes reproducteurs.

III. LA SPECIATION DES ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES DANS LES SOLS

Dans le cadre de l'étude de l'impact des rejets miniers sur l'environnement il est insuffisant de se contenter de teneurs totales des éléments métalliques : mais il est nécessaire de connaître les formes chimiques sous lesquelles ils se trouvent dans les sols et de déterminer les différentes phases porteuses : c'est la spéciation; il existe pour cela différents moyens analytiques aussi bien physiques que chimiques.

La spéciation est la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments du sol ou de l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces différents compartiments (ionique, complexé, lié par covalence (Lebourg et al., 1996).

Pour la méthode physique, la spéciation est abordée par des moyens analytiques non destructifs de la structure qu'on appelle méthode directe. Par contre, pour la méthode chimique, l'élément est sorti de son contexte structural par attaque chimique ; l'analyse de l'élément est donc faite dans la solution, c'est une méthode indirecte.

Pour les méthodes physiques il existe des méthodes de tri physique et des méthodes physiques d'analyses (RX, MEB, MET, la microsonde électronique, EXAFS, XANES). Pour les méthodes chimiques, ce sont les extractions sélectives ou séquentielles qui présentent le plus d'intérêt. L'extraction séquentielle consiste à attaquer un échantillon de sol avec des réactifs de force croissante afin d'extraire les éléments métalliques retenus dans les différentes fractions organiques et minérales porteuses de l'élément dans le sol.

Plusieurs protocoles d'extraction séquentielle ont été mis en place par Tessier et al.,(1979), Shuman.,(1985), Kersten et Förstner (1986), Meguellati (1982) et le BCR : Community Bureau of Reference (Davidson et al., 1994, Ure et al., 1995, Davidson et al., 1998, Quevauviller et al., 1994, Quevauvillier, 1998 et 2000, Rauret, 1997, Rauret et al., 2000).

Limites et inconvénients de l'extraction séquentielle

Malgré les nombreux travaux concernant la spéciation des éléments traces métalliques, il est difficile de pouvoir comparer les résultats obtenus à partir des différents protocoles. En effet, les protocoles sont très nombreux, l'ordre d'extraction des différentes phases varie largement, comme le temps de mise en œuvre des extractions, les concentrations des réactifs, les rapports solide/solution, la multitude des réactifs pour une phase donnée.

De plus, les réactifs utilisés pour une fraction donnée ne sont pas spécifiques ; il y a souvent dissolution incomplète de celle-ci (Chao et Zhou, 1983 ; Meguellati et al., 1983 ; Papp et al., 1991) et dissolution plus ou moins poussée d'autres phases (Chao et Zhou, 1983 ; Papp et al., 1991 ; Han et Banin, 1995). Au cours des extractions les éléments mis en solution peuvent être réadsorbés, c'est pourquoi certains auteurs ont essayé d'introduire un complexant afin de prévenir la réadsorption des métaux et améliorer ainsi le rendement de l'extraction.

La complexité des protocoles et la non spécificité des différents extractants utilisés a poussé les scientifiques à chercher des protocoles moins lourds et plus directs que les extractions séquentielles tels que les extractions sélectives. Pour cette étude nous avons jugé judicieux d'appliquer les extractions sélectives suivies d'une analyse des résidus solides des différentes fractions.

La méthode d'extraction sélective est basée sur le fait que les ET retenus dans le sol (par exemple: les oxydes, hydroxydes, carbonates, liés par des matières organiques) peuvent être extraits de façon sélective en utilisant des réactifs appropriés. L'extraction sélective consiste à soumettre un échantillon de sol à un seul réactif (eau, solution saline, acide...).

Les avantages de cette extraction par rapport aux extractions séquentielles sont :

- ⇒ Chaque extraction concerne l'échantillon total permettant de s'affranchir de possibles changements de la spéciation d'un élément au cours des étapes successives d'extraction et de rinçage et des risques de contamination de l'échantillon par l'utilisation successive de réactifs ;
- ⇒ Le protocole de manipulation est moins contraignant ; en effet, lorsqu'un problème apparaît au cours d'une extraction, tous les résultats d'un même échantillon de sol ne sont pas perdus comme dans le cas des extractions séquentielles.

⇒ La fraction mobile et biodisponible

Les fractions à extraire sont la fraction hydrosoluble, la fraction échangeable et la fraction carbonatée. Le choix des réactifs a été fait en fonction de la nature et de la composition des échantillons étudiés.

⇒ **La fraction hydrosoluble** : l'échantillon est mis en agitation avec de l'eau ultra pure avec un rapport 1/10 pendant une heure ; la quantité d'éléments métalliques extraite représente la fraction la plus mobile.

⇒ **La fraction échangeable** : c'est la fraction des éléments qui interagissent rapidement avec la solution du sol représentée par les éléments adsorbés sur les surfaces minérales par des liaisons non spécifiques comme les attractions électrostatiques (Yong et al., 1993). La fraction échangeable est couramment extraite par des solutions salines à pH du sol ou à pH 7 ; il s'agit de provoquer l'échange des éléments retenus à la surface des solides étudiés par un ion introduit de façon largement excédentaire dans la solution. Les solutions les plus classiquement employées sont les suivantes: des nitrates de Ca, Na, Mg, NH₄ (Gupta et Aten, 1993; Yong et al, 1993; Gooddy et al, 1995; Han et Banin, 1995; Tam et Wong, 1996), des chlorures de Ca, Na, Ba, Mg (Gasser et al, 1996; Salim et al, 1996), des carbonates (Yong et al, 1993) et des sulfates (Yong et al, 1993). Selon Lebourg et al., 1996, les réactifs les plus fréquemment utilisés sont : CaCl₂, NaNO₃ et NH₄NO₃.

Nous avons retenu pour cela les quatre réactifs suivants :

- **L'acétate d'ammonium** : à pH 7 il permet d'extraire la fraction échangeable des éléments métalliques à un pH proche du pH des sols étudiés. Ce réactif peut provoquer aussi la dissolution de la calcite et d'autres carbonates pour les sols riches en carbonates (Jackson., 1969).
- **Le chlorure de Calcium** : CaCl₂ est également utilisé pour évaluer la quantité d'éléments métalliques échangeables dans les sols sauf que l'ion Ca²⁺ a un pouvoir d'échange plus important que les cations monovalents ce qui a pour effet de surestimer la fraction échangeable d'autant que les chlorures ont un pouvoir complexant important et modifient le pH (Ferrel et Price 1978).
- **Le nitrate d'ammonium** : NH₄NO₃ a été proposé à la normalisation en Allemagne mais selon Gupta et Aten., 1993 cet extractant n'est pas toujours approprié car il a tendance à modifier le pH du sol et aussi à cause du pouvoir complexant de l'ammoniac.

- *Le nitrate de sodium* : NaNO_3 , qui a été normalisé en Suisse (VSB, 1986, Rauret, 1998 et Cornu et Clozel, 2000), semble être le réactif le plus adapté pour évaluer la fraction échangeable des éléments métalliques dans les sols (Gupta et Aten 1993, Ferreli et Price 1978 et Cornu et Clozel 2000). Le nitrate de sodium a l'avantage de ne pas modifier le pH du sol et de présenter un faible pouvoir complexant. Il est utilisé à une concentration de 0.1mol/l, ce qui se rapproche des concentrations couramment rencontrées dans les solutions de sol (Gupta et Aten, 1993). En effet, l'influence de paramètres tels le pH et la capacité d'échange cationique sur les équilibres entre les phases solide et liquide du sol, tout comme les compétitions entre ions (Cd et Pb) pour les mêmes sites, sont correctement simulées par l'extraction au NaNO_3 0,1 M. (Gupta et Stadelmann, 1984 ; Gupta, 1987).

D'après les travaux antérieurs, les sels de nitrates semblent les mieux adaptés dans la mesure où ce sont des sels neutres qui ne modifient pas le pH du sol et n'ont pas de pouvoir complexant important (contrairement aux chlorures, carbonates, sulfates et à l'ammonium). Les ions divalents, de type Ca ou Mg, ont par ailleurs un pouvoir d'échange plus important que les ions monovalents de type Na (Cornu et al., 2000) justifient le fait que nous avons choisi le nitrate de sodium (NaNO_3) pour l'extraction de la fraction échangeable.

Les deux fractions hydrosoluble et échangeable sont souvent faibles et inférieures aux limites de détection analytiques mais elles présentent un intérêt environnemental important.

- ⇒ *La fraction carbonatée* : elle concerne les éléments métalliques précipités avec les carbonates. Plusieurs réactifs sont utilisés dans la littérature afin d'attaquer cette fraction. C'est d'abord l'acide acétique avec l'acétate de sodium qui est utilisé comme tampon. Cette extraction se fait à pH 5 ou 5,5. Le pH le moins agressif vis-à-vis de la matière organique selon Han et Banin (1995) est le pH 5,5. L'efficacité de cette extraction a été étudiée par Tessier et al. (1979) et Han et Banin. (1995) qui ont montré qu'une seule extraction est souvent incomplète pour les sols très riches en carbonates et proposent une deuxième extraction.

Un contrôle de l'efficacité de cette extraction est nécessaire à cause de la non sélectivité des extractants d'une part qui ne sont pas spécifiques d'une fraction définie mais peuvent solubiliser d'autres fractions entraînant ainsi une surestimation de la quantité de l'élément

extrait et de l'efficacité relative des solutions extractantes vis à vis des fractions à attaquer d'autre part. De plus, au cours d'une extraction l'élément mis en solution peut être réadsorbé sur d'autres fractions.

Pour cela, on a choisi de vérifier le degré d'efficacité de l'extraction des carbonates par l'analyse des résidus d'extraction par calcimétrie, diffraction RX, l'observation au MEB et par le dosage de l'élément Ca^{2+} résiduel.

IV. L'EXPLOITATION MINIÈRE

L'activité minière a toujours contribué au développement économique des pays mais elle entraîne un changement des paramètres environnementaux. Cette activité minière porte atteinte au paysage, à l'eau, au sol, à la végétation et à l'homme et engendre une transformation et une dégradation des paysages suite au dépôt des quantités importantes de stériles non réaménagés. Les rejets miniers sont sujets d'un transport atmosphérique sous l'action du vent présentant ainsi une source de poussières et un risque d'inhalation pour les habitants. Les haldes peuvent aussi être le siège d'une érosion hydrique qui entraîne un transport de particules riches en ET sous forme particulaire ou sous forme dissoute provoquant une dégradation de la qualité des eaux, des sédiments et des sols qui constitue par conséquent un danger pour la faune et la flore.

Partout dans le monde, l'exploitation minière a revêtu longtemps un caractère prédateur, dévastateur pour l'environnement sans retenue des ressources naturelles. Les résidus de traitement des minerais constituent les principales menaces sur l'environnement (Deshaies, 2006). Ces dernières années, il y a eu partout dans le monde une prise de conscience des risques environnementaux de ces anciennes activités minières et de l'intérêt et la préservation du patrimoine minier. Pour cela il y a eu des actions de réhabilitation des anciens sites et la conservation de l'héritage minier par réaménagement et mise en valeur des anciennes mines.

On définit pour cela certaines notions de base se référant aux activités d'exploitation minière :

Une mine est définie comme tous les aménagements, ouvrages et équipements d'extraction, installations de traitement de minerai, haldes de stockage, prévisionnels et permanents, de matériaux et/ou de résidus nécessaires pour l'exploitation et la valorisation d'un gisement. Il existe deux types d'exploitation minière :

L'exploitation à ciel ouvert se fait généralement pour les gisements peu profonds (<300 m).

L'exploitation souterraine se fait dans le cas où l'accès au minerai se fait par des galeries souterraines.

Le minerai est une roche présentant une concentration suffisamment élevée en minéraux utiles pour qu'il soit envisageable de l'extraire dans des conditions économiques acceptables et en quantité suffisante.

Le résidu minier est tout produit ou dépôt qui résulte de la recherche et de l'exploitation minière ou du traitement du minerai. L'exploitation minière est génératrice de 4 types de déchets miniers :

- les stériles francs de découverte et/ou de traçage de galerie ;
- les résidus d'exploitation (stériles francs et/ou minerais pauvres) ;
- les résidus de traitement (tailings) ;
- les autres résidus (scories de grillage ou de fusion du minerai).

V. L'EXPLOITATION MINIÈRE EN TUNISIE

En Tunisie, l'activité minière remonte à l'époque romaine et carthaginoise (Sainfeld, 1952). C'est à partir du 19^{ème} siècle et surtout durant la période coloniale qu'elle a atteint son apogée avec une exploitation intensive des substances minérales (plomb, zinc, fer, phosphate, cuivre, argent, mercure, manganèse, barytine, fluor...) et énergétique (lignite, pétrole...). En Tunisie, Il existe environ 600 gîtes et indices concentrés dans la moitié nord du pays dont une cinquantaine de gisements ont été exploités. Ces gisements se trouvent dans des formations sédimentaires d'âge crétacé supérieur et tertiaire, et sont principalement des gîtes de substitution, filoniens et d'imprégnation fissurale. La paragenèse minérale est formée de plomb- zinc- fer. D'autres éléments mineurs accompagnent accessoirement ces éléments majeurs tels le cadmium ou le mercure.... La gangue est généralement calcitique et limonitique, souvent barytique dans les zones d'oxydation. La fluorine et la célestine sont localisés dans certains gisements peu nombreux (Sainfeld, 1952, Bouhlel, 1993).

Durant les travaux d'exploitation, les principales techniques de traitements utilisées sont la flottation et la gravimétrie. La flottation est la principale technique de séparation utilisée ; elle

consiste en une séparation des particules en se basant sur leurs propriétés physicochimiques de surface en leur conférant artificiellement un caractère hydrophobe. Cette technique nécessite une granulométrie fine de l'ordre de 250 μm maximum et les rejets issus de tels traitements, au départ liquide, sont donc des produits fins (boues) renfermant des minéraux résiduels (BRGM, 1997).

Le bilan de production à fin 2005 de minerai marchand en Tunisie se résume comme suit: 55 MT de minerai de fer; 2,3 MT de minerai de plomb; 2 MT de minerai de zinc (Direction générale des mines, 2005).

Après deux siècles d'exploitation minière, le nord tunisien a été profondément et définitivement perturbé. En effet, cette exploitation porte atteinte à l'impact paysager avec des cicatrices sur les flancs des montagnes, des espaces dégradés, des vieilles usines, des villages miniers abandonnés, de véritables montagnes artificielles, aux formes variées et aux volumes impressionnants. Ces paysages représentent aujourd'hui les seules traces visibles et palpables de l'ancienne exploitation minière.

En dehors de l'impact esthétique négatif, ces sites laissés à l'abandon sont fortement soumis à l'érosion. Sachant que les moyens d'extraction utilisés ne permettaient pas de récupérer la totalité du métal, ces haldes, riches en ET, sont susceptibles de polluer une large zone alentour entraînant ainsi la dégradation de la qualité de l'eau, de l'air et des sols avoisinants et présentant un risque sanitaire pour les populations.

Après les répercussions notables des activités minières sur l'environnement, il est obligatoire d'envisager une bonne gestion de réhabilitation pour atténuer et même résoudre les problèmes qui en résultent. La réhabilitation étant le processus de réparation des effets de l'exploitation sur l'environnement. Elle peut ne consister qu'en une stabilisation et une mise en sûreté de la zone, ou bien en un simple reverdissement, mais elle peut aller jusqu'à la restauration écologique. Il faut pour cela aménager le terrain de façon à limiter l'érosion et la compaction du sol, tirer profit des potentialités biologiques du sol de couverture (Le Roux, 2002).

CHAPITRE II

PRESENTATION DES SECTEURS D'ETUDE ET METHODOLOGIE

De nombreuses études ont été réalisées afin d'évaluer l'impact de l'ancienne activité minière essentiellement plombozincifères au nord de la Tunisie. Les travaux de Ben Arfa (2003) pour la région de Ghézela (Jalta), de Messedi (2002) pour la mine de Lakhouat, de Chakroun (2004) concernant la mine de Bouaouane, de Ghorbel (2007), pour la mine de Jebel Ressas, de Sebai (2007) concernant les mines de Bougrine, Fedj Lehdoum, Boujaber et Slata. Ces différents travaux révèlent d'importantes teneurs en plomb, zinc et cadmium dans ces rejets instables et non réaménagés posant un risque de contamination métallique pour les sols, les sédiments avoisinants.

Notre étude porte sur trois mines plombozincifères les mines de Jalta, Khanguet Kef Tout et Garn Halfaya situées au nord de la Tunisie. Mais on sera axée essentiellement sur le site de Jalta pour les analyses minéralogiques ponctuelles au MEB et à la microsonde électronique, dont le but est la détermination des différentes phases porteuses de plomb et de zinc dans les rejets et les risques potentiels de leur relargage. Ce choix a été fondé sur plusieurs arguments :

- ⇒ l'instabilité de ces haldes : vu la finesse des particules, l'abondance de la fraction fine ($< 50 \mu\text{m}$), et son faible couvert végétal, tous ces paramètres favorisent son érosion et le transport de ses sédiments vers les environnements avoisinants.
- ⇒ les sols entourant l'ancienne mine de Jalta ont une occupation essentiellement agricole présentant ainsi un réel risque de transfert vers la chaîne alimentaire.
- ⇒ la topographie plate de la région favorise le piégeage et la rétention des matériaux provenant de l'érosion des haldes.
- ⇒ le climat de la région subhumide à hiver doux, ce climat de type méditerranéen influencé par les vents dominants assez forts du Nord-Ouest, porteurs de pluie qui en font l'une des zones du littoral nord de la Tunisie les plus arrosées.
- ⇒ l'oued Ghezini, qui draine les haldes de Jalta, débouche dans le lac et les marais de l'Ichkeul qui sont depuis longtemps reconnus (avec Donana en Espagne, la Camargue en France et la région d'El Kala en Algérie) comme une des quatre principales zones humides du bassin occidental de la Méditerranée (ANPE, 2006).

La diversité et l'originalité des biotopes font que le Parc National de l'Ichkeul présente une richesse exceptionnelle en faune et en flore sauvages (229 espèces animales et plus de 500 espèces végétales). En effet c'est l'un des rares sites au monde inscrit dans trois conventions internationales :

- en 1977 comme Réserve de la Biosphère de l'UNESCO
- en 1979 comme Site du Patrimoine Mondial Culturel et Naturel de l'UNESCO comme dernier grand lac d'eau douce d'Afrique du Nord
- en 1980 comme zone humide d'importance internationale en tant que lieu d'hivernage pour des milliers d'oiseaux d'eau migrateurs, parmi lesquels certaines espèces sont menacées (Convention de RAMSAR).

PRESENTATION DU SECTEUR D'ETUDE JALTA

I. LOCALISATION

La mine de Jalta est située au NE de la Tunisie, au niveau de la zone des diapirs, à une distance de 75 km de Tunis et à 17 km à l'ouest de la ville de Mateur (Figure 7).

Ce secteur est bordé au nord par un vaste plateau triasique appelé plateau des Hédils et au sud ouest par la plaine d'effondrement de Mateur.

Le réseau hydrographique du bassin de Mateur est formé par plusieurs oueds qui découpent le paysage : oued El Jeladi, oued El Gouss, oued El Melah et oued Ghzenni qui draine les haldes de la mine de Jalta et se déverse dans le lac Ichkeul (Figure 8). Ces cours d'eau qui se dirigent vers le NE permettent l'irrigation de cultures essentiellement céréalières (Roussev et al., 1976).

Le gisement de Jalta se localise sur un axe général de direction NE-SW qui s'étend sur près de 4 km et est formé du SW au NE par les quatre gîtes suivants :

- Bir El Afou
- Boudina
- Jalta Kabyles
- Safsaf

Au SW de ce gisement, d'autres gîtes et indices miniers existent dans le jebel El Gréfa (Gréfa Fe, Gréfa Pb) et plus au SW dans les secteurs de Bazina et Semène (Mouguina, 1999).

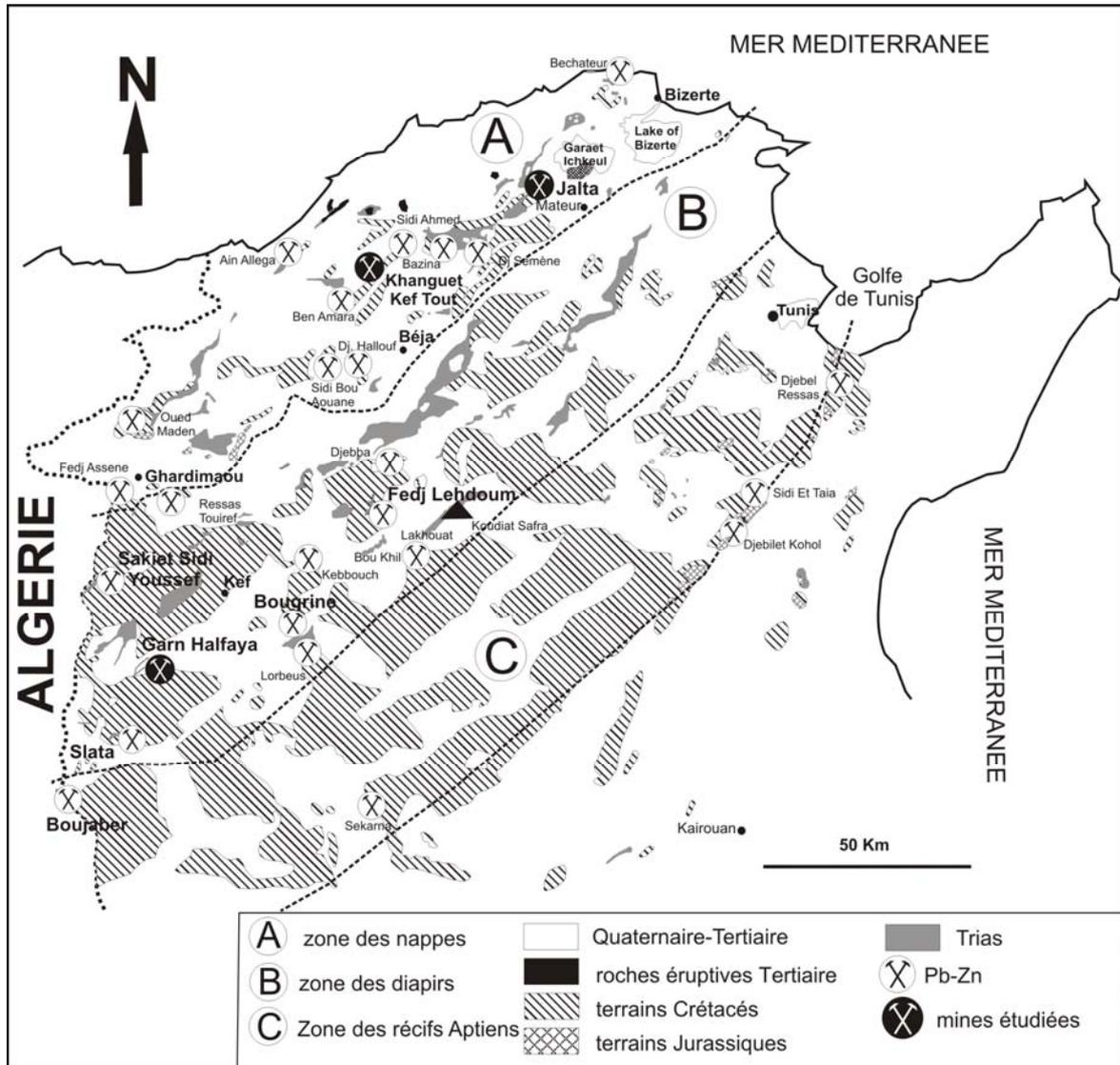


Figure 7 : Localisation des secteurs d'étude (Sainfeld, 1952).

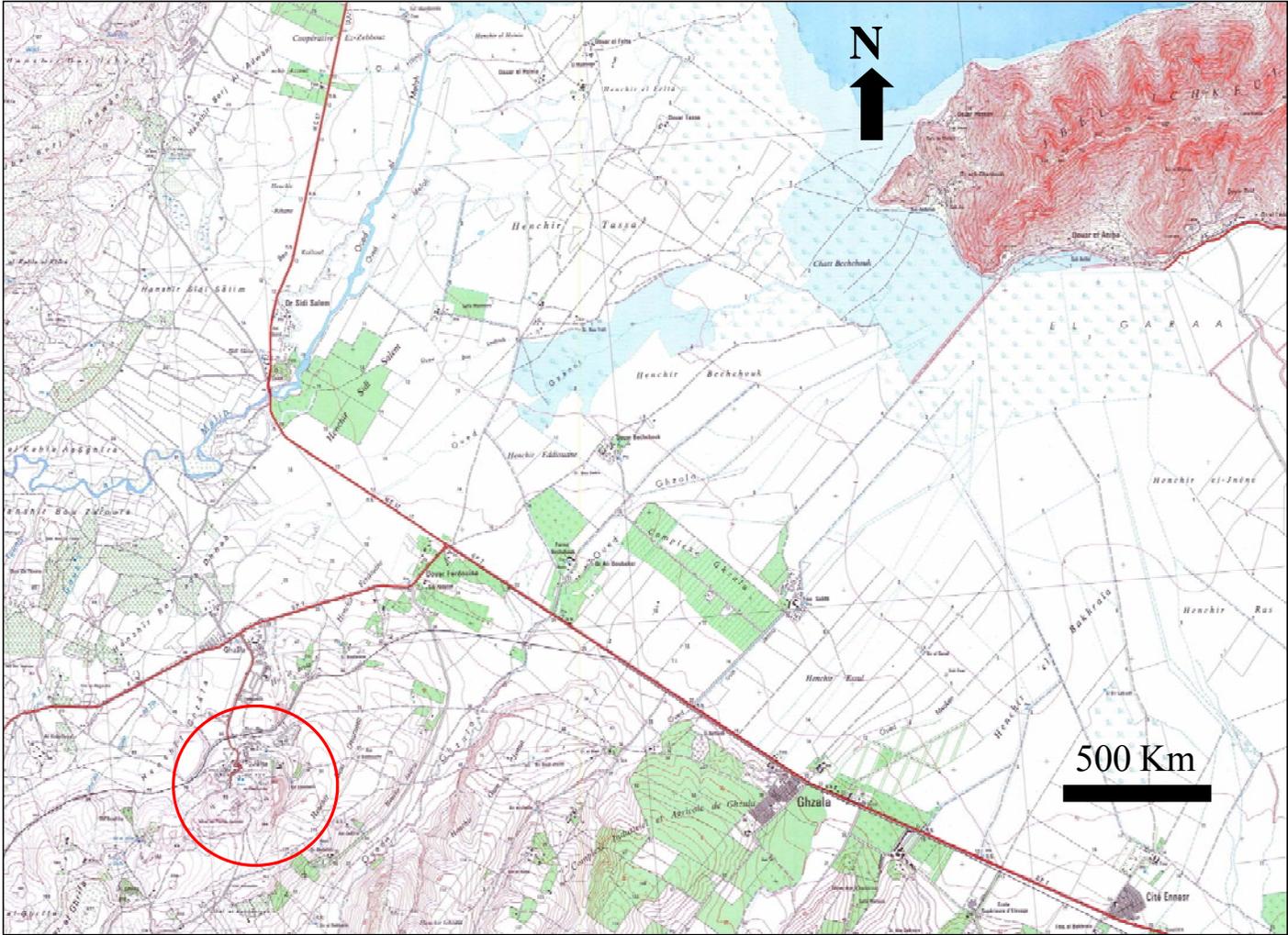


Figure 8 : Carte topographique de la région de Jalta (Mateur)

II. CADRE CLIMATIQUE

Le climat dans le secteur d'étude est de type subhumide supérieur. Les données météorologiques présentées ont été recueillies auprès de l'Institut National de Météorologie de Tunis et sont le résultat d'une étude sur une période de 10 ans entre 1997 et 2006. La région de Mateur qui se situe à une altitude d'environ 16 m est sous l'influence de l'étage climatique subhumide. La station météorologique la plus proche est celle de Bizerte.

Les principaux paramètres climatiques étudiés sont la température, la pluviométrie, l'humidité et le vent.

1. LA PLUVIOMETRIE

La pluviométrie annuelle moyenne entre 1997 et 2006 varie entre 441.3 et 891.5 mm/an. Le mois de novembre est le mois le plus pluvieux avec une moyenne de précipitation de l'ordre de 113.1 mm. Juillet est le mois le plus sec de l'année avec une moyenne de 0.8 mm (Figure 9).

La région de Jalta présente une saison hivernale humide et pluvieuse avec des crues au niveau des oueds qui s'étend du mois d'octobre au mois d'avril et une saison estivale sèche et chaude avec une forte évaporation du mois de mai jusqu'au mois de septembre.

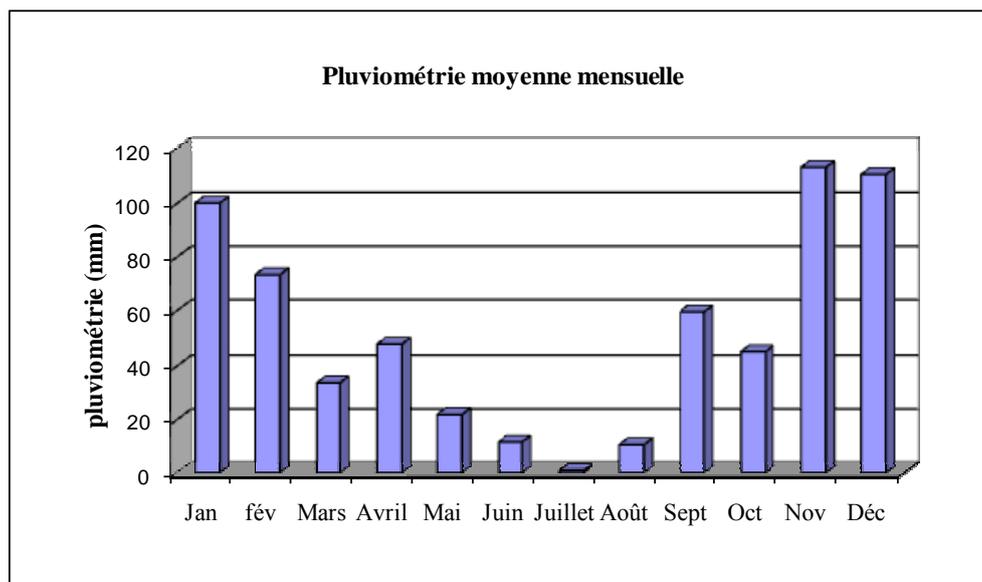


Figure 9 : Histogramme des pluviométries moyennes mensuelles.

2. LA TEMPERATURE

Les températures moyennes annuelles sont comprises entre 18.1 et 19°C. Le mois le plus chaud est le mois de juillet avec une moyenne de 35°C. Janvier est le mois le plus froid avec une température minimale moyenne de 6°C (Figure 10).

Les moyennes annuelles d'évaporation sont considérables avec un taux de 1585 mm /an. Les valeurs extrêmes varient de 1322 à 2040 mm/an. En été, on assiste à une forte évaporation suite à l'élévation des températures de l'air et à sa faible humidité (juin - juillet - août).

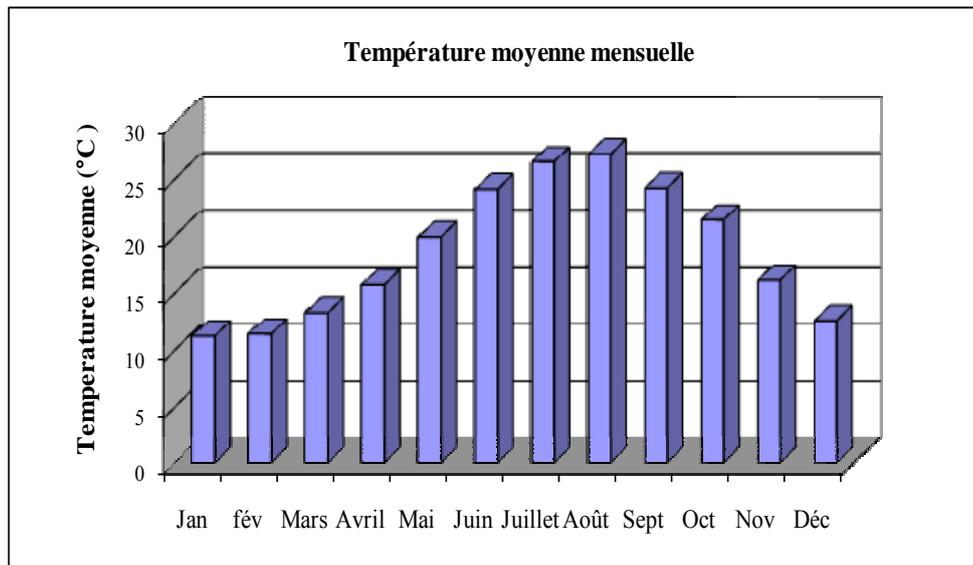


Figure 10 : Histogramme des températures moyennes mensuelles.

3. L'HUMIDITE

L'humidité moyenne mensuelle calculée pour une période de 10 années (1997 - 2006) varie entre un maximum de 80.6% pour le mois de décembre et un minimum de 66.5 % au mois de juillet.

4. LE VENT

D'après les données de la station météorologique de Bizerte le vent dominant est de direction W-NW (Figure 11). La vitesse moyenne annuelle du vent est de l'ordre de 4 m/s pour la période 1997 - 2006 et la vitesse maximale pouvant atteindre 39 m/s. En période hivernale, le vent dominant est fort et de direction NW. En période estivale, le vent dominant est chaud, sec et fort entraînant une forte évaporation.

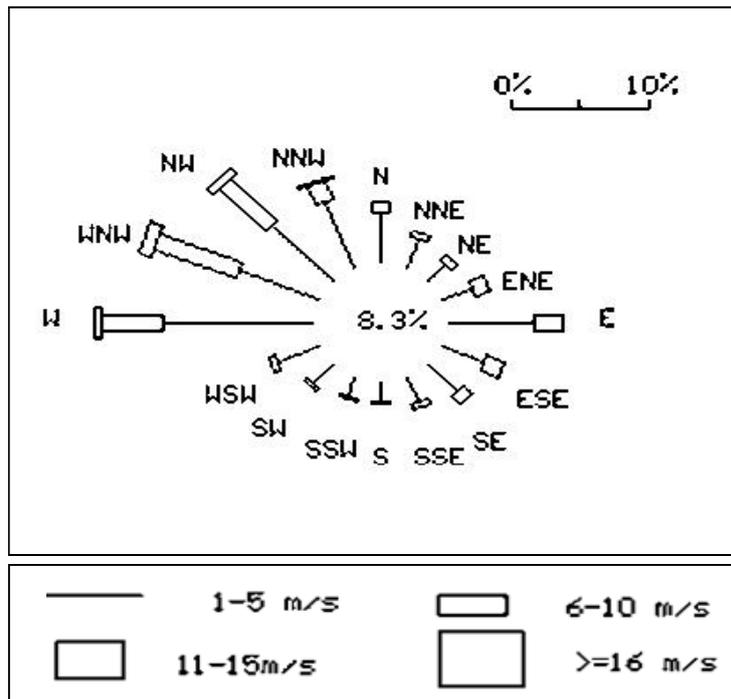


Figure 11 : Rose des vents Bizerte (1997-2006): directions du vent en % par tranches de vitesses.

III. CADRE GEOLOGIQUE

1. LITHOSTRATIGRAPHIE

1.1. Le Trias

Il a un aspect chaotique et désordonné, avec l'absence de succession stratigraphique. Les affleurements triasiques sont constitués principalement par un ensemble bréchiqye argilo-carbonaté à aspect caverneux à blocs de calcaires dolomitiques et d'ophites avec des cristaux de quartz et de pyrite de taille millimétrique.

Dans le gisement de Jalta, le contact des terrains triasiques avec le reste des séries géologiques sus-jacentes est marqué par endroits par un faciès particulier constitué par des éléments anguleux de couleur grisâtre : c'est une brèche conglomératique. Les zones de contact sont visibles dans la grande carrière de Jalta où les terrains triasiques sont adossés par la série mio-pliocène avec un contact anormal (Crampon, 1965).

1.2. Le Crétacé

Il est représenté par :

- Le Santonien supérieur – Campanien inférieur : marneux.
- Le Campanien inférieur : calcaire et marnocalcaire.
- Le Campanien moyen : marnocalcaire et marneux.
- Le Campanien supérieur est formé de gros bancs calcaires blancs crayeux avec cavités et fractures transversales minéralisées en Fe et Pb - Zn.
- Le Maastrichtien- Paléocène inférieur : composé d'alternance de calcaires et de marnes suessoniennes (Paléocène).

1.3. Le Tertiaire

-Le Paléocène : marnes noires.

-L'Eocène inférieur et moyen représenté par les calcaires de l'Yprésien – Lutétien.

-Le Mio-Pliocène formé par des dépôts fluvio – lacustres.

Les terrains du Mio-Pliocène sont très étendus et constituent avec le Trias la totalité des affleurements du gisement de Jalta. Cette série du Mio-Pliocène a été divisée en deux parties (Figure 12) (Moisseef, 1959) :

- ⇒ Membre inférieur constitué essentiellement par des décharges détritiques (conglomérats, gravellites, argiles...) intercalées par des niveaux de marnes, à rares lentilles de calcaires rubanées.
- ⇒ Membre supérieur formé par des marnes grisâtres parfois très gypseuses à intercalations de niveaux conglomératiques.

Les terrains plio-quaternaires regroupent une formation marneuse de couleur gris beige à galets épars, sableuse, à petits quartz bipyramidés plus ou moins usés, et une formation plutôt argileuse de couleur rouge parfois très ferrugineuse à grenailles limonitiques. Ces terrains affleurent largement dans la région autour des carrières (Figure 13).

1.4. Le Quaternaire

Dans le gisement de Jalta, les terrains aux alentours des carrières sont constitués par les alluvions quaternaires de sols à encroûtements calcaires (Moisseef, 1959).

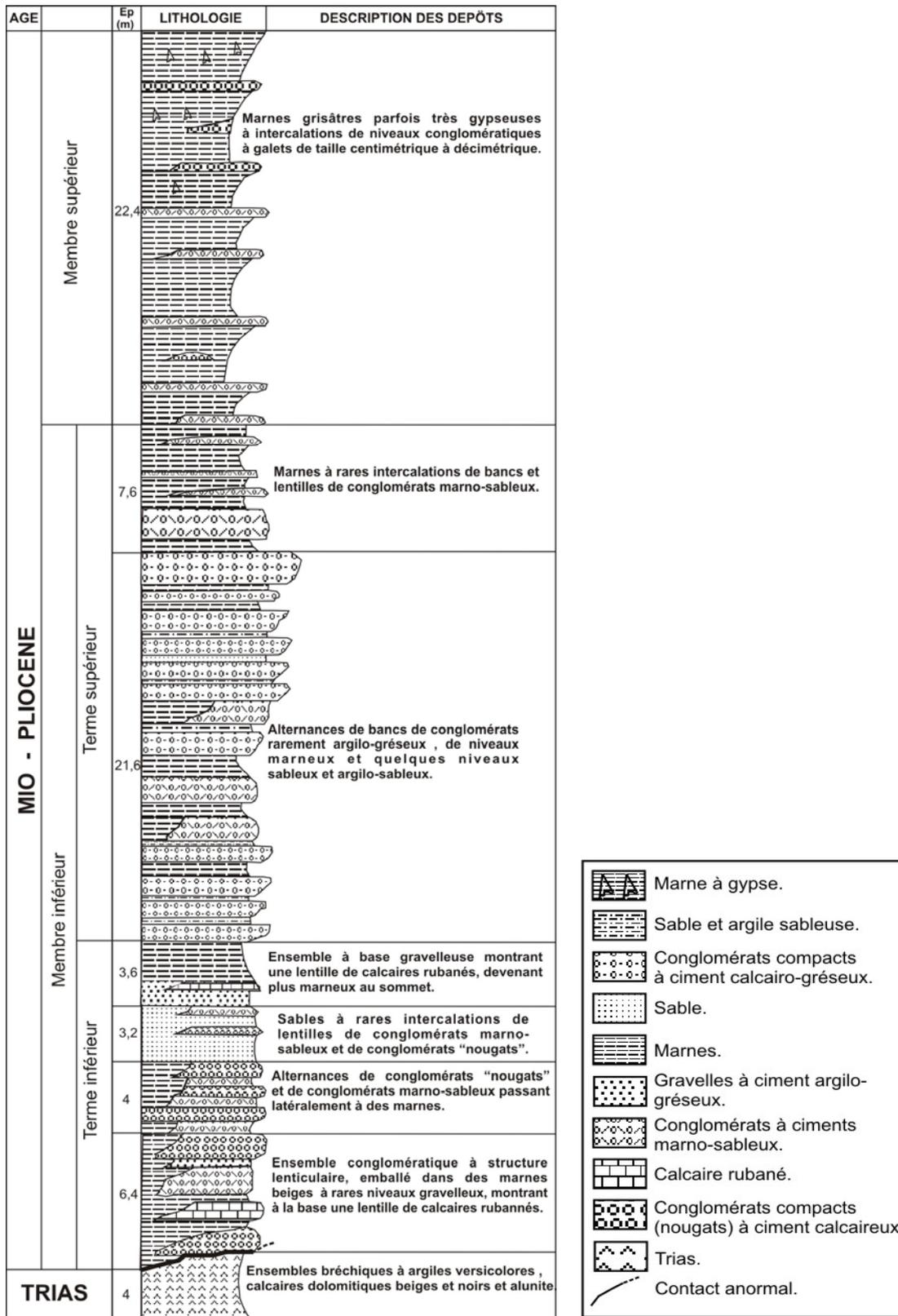
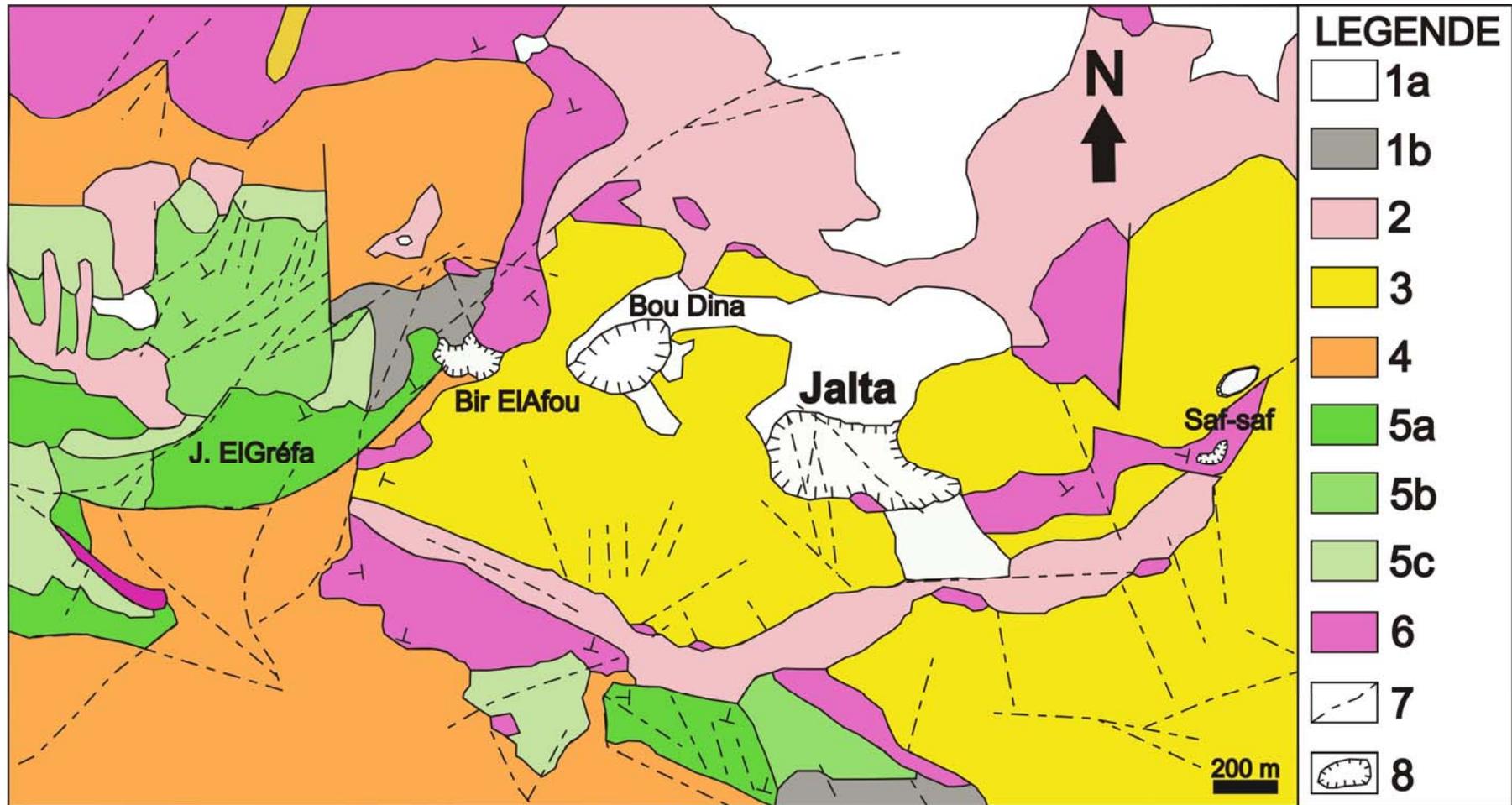


Figure 12 : Log stratigraphique de la série mio-pliocène du gisement de Jalta (Roussev et al.,1976).



Quaternaire : 1a) Alluvions 1b) Eboulis; 2. Plio-Quaternaire: argiles rouges à grenailles ferrugineuses et anciennes formations de démantèlement; 3. Mio-Pliocène: marnes parfois très gypseuses et conglomérats à éléments essentiellement calcaires, 4. Eocène: marnes de transition maestrichto-paleocènes; 5. Crétacé supérieur: calcaire, marno-calcaire et marnes; 6. Trias: cargneules, brèches à éléments dolomitiques; 7. Failles; 8. Ancienne carrières d'exploitation

Figure 13 : Carte géologique et structurale de la région de Jalta (Crampon, 1965).

2. TECTONIQUE

Le gisement de Jalta est situé sur la bordure de la plaine de Mateur. Il correspond au gisement le plus septentrional de la zone des écailles (Sainfeld, 1952). Le secteur constitue un exemple où se manifestent la tectonique de chevauchement, les percements du Trias et une minéralisation associée à la fracturation (Jaafari, 1991). On distingue (Figure 13) :

- Deux principaux accidents décrochants senestres de direction NE-SW.
- Des failles NW-SE à jeu dextre avec une composante distensive qui sépare le Trias du Mio-pliocène au centre du bassin de Jalta.
- Des failles subméridiennes dans la partie sommitale de la série mio-pliocène de Jalta.

La relation entre la minéralisation et les systèmes d'accidents (NE-SW et NW-SE) montre que la tectonique a au moins partiellement guidé la minéralisation. Les systèmes d'accidents N-S et E-W sont en général non minéralisés et provoquent seulement une structure en horsts et grabens disloquant les niveaux minéralisés.

3. MINÉRALISATION

La minéralisation de la mine de Jalta est encaissée dans deux niveaux stratigraphiques : la brèche de contact triasique et le Mio-Pliocène. La minéralisation se substitue au ciment carbonaté des brèches carbonatées des formations triasiques et des dépôts conglomératiques (Jaafari, 1991).

La paragenèse dans ce gîte est composée de pyrite, marcassite, galène, sphalérite avec prédominance de la galène. En surface, les produits d'altération sont constitués par la cérusite, l'anglésite, la pyromorphite et la plombojarosite.

La gangue est généralement de la calcite ; elle semble être une calcite de remaniement (à partir des calcaires campaniens et éocènes).

En fonction de la distribution de la minéralisation, plusieurs types peuvent être distingués:

- ⇒ Type stratiforme : dans les calcaires rubanés de la série mio-pliocène.
- ⇒ La minéralisation liée à la fracturation dans les terrains triasiques proches du contact Trias-Mio Pliocène.
- ⇒ Type disséminé : dans les interstices des brèches triasiques.
- ⇒ Type géodique : dans la zone mylonitique.

⇒ Type karstique : dans les terrains triasiques et près du contact Trias-marnes suessoniennes.

L'analyse métallographique met en évidence les minéraux sulfurés suivants :

- **La galène (PbS)**

Elle se présente soit en petits cristaux fins de 1 à 10 μm disséminés dans le ciment calcique des conglomérats mio-pliocènes et elle est toujours très altérée en cérusite, soit sous forme de cristaux automorphes dans le calcaire lacustre mio-pliocène et elle est beaucoup moins oxydée, soit en tapissage de fractures subverticales : la galène très altérée en cérusite, est en faciès zoné avec la calcite et la barytine, ces fissures sont rares, soit plus rarement en filet de 10 à 20 μm (Sainfeld, 1952).

- **La sphalérite (ZnS)**

Plus rare, elle est parfois visible à l'œil nu. Dans le calcaire lacustre et le ciment des brèches triasiques, elle se trouve sous deux faciès : automorphe ou schalenblende (Mouguina, 1999).

- **La pyrite (FeS)**

Elle existe essentiellement en cristaux automorphes de 50 à 400 μm (Sainfeld, 1952) dispersés dans le calcaire lacustre du Mio-pliocène ; elle peut s'agglomérer en masse de pyritosphères.

- **La marcassite**

Elle est plus abondante dans la zone de contact Trias–Mio-Pliocène. Elle provient probablement de la déstabilisation de la pyrite dont les reliques persistent encore au sein de la marcassite (Mouguina, 1999).

Ces sulfures sont associés avec d'autres minéraux :

- Les carbonates : la calcite, la dolomite et la cérusite (secondaire suite à l'oxydation profonde de la galène (90%), formée in situ et contient toujours des résidus de galène, sauf lorsqu'elle est déposée avec de la calcite de remaniement dans de minces fissures).
- Les sulfates : la barytine, la célestine, le gypse et l'anhydrite.
- La silice : le quartz.

IV. HISTORIQUE DES TRAVAUX D'EXPLOITATION DE LA MINE DE JALTA

Le gîte de Jalta a été repéré dès 1898 ; l'exploitation de 1902 à 1910 se faisait à ciel ouvert par 3 carrières avec l'installation d'une petite laverie gravimétrique en 1904.

Malgré le tonnage important, les résultats furent décevants en raison de la teneur et de la nature du minerai ainsi que du mauvais rendement de la laverie. En 1911, l'exploitation se fit en travaux souterrains. Ce quartier minier fut abandonné en 1921.

Le gîte de Jalta fut alors repris à partir de 1922 au moyen de la zone souterraine des zones riches jusqu'à 1926. Les premiers essais de flottation ont été réalisés en 1924 et l'installation d'un petit atelier d'appoint à la laverie a été réalisée en 1926.

On installa ensuite en 1929-1930 l'usine de flottation avec une centrale d'appoint et on passa au traitement des schlamms et des stériles ; mais la crise amena l'arrêt des travaux.

Dans la mine de Jalta, les traitements ont été effectués par voie humide par flottation différentielle. Les rejets miniers se trouvent à environ 500 m à l'ouest de l'ancienne laverie, ils mesurent 625 m de long et 430 m de large soit une superficie de 167.750 m² et une hauteur de 16 m.

En 1937, il y a eu reprise de l'exploitation à ciel ouvert.

En 1975, l'exploitation se faisait uniquement par des travaux souterrains.

En 1986, arrêt total de toute exploitation dans le secteur de Jalta.

Durant toute la période d'exploitation, ce district minier a produit 254469 tonnes de concentré de Pb (direction générale des mines, 2006)

PRESENTATION DU SECTEUR D'ETUDE

KHANGUET KEF TOUT

I. LOCALISATION

Le gîte minier de Khanguet Kef Et Tout est situé à 15 km de la ville de Nefza, et à 160 km de l'ouest de Tunis (Figure 7). Il fait partie du district minier des Amdouns entre Djebel Abiod et Béja sur les confins de la Kroumirie (Sainfeld, 1952). Cette région est traversée par la route N°14 de Béja à Tabarka.

La région de Nefza présente un caractère topographique très contrasté ; elle montre une succession de montagnes séparées des vastes dépressions par des falaises abruptes. L'accès est difficile à cause des falaises et de la végétation dense et épineuse.

Le réseau hydrographique de la région de Nefza est dense et très ramifié ; il est traversé par plusieurs cours d'eau dont les principaux sont : oued Maaden, Maleh, Bouzenna, Damous et Belif. L'ensemble de ces oueds se déverse dans la retenue du barrage de Sidi Barrak. L'oued Maaden, long de 37 km, comme l'indique son nom, draine les rejets miniers de Khanguet Kef Tout et fait l'objet de notre étude. Celui-ci prend naissance dans la région des Amdouns et il débouche directement dans le bassin inondé par la retenue du côté sud du barrage Sidi Barrak (Figure 14).

II. CADRE CLIMATIQUE

La ville de Nefza est située à une altitude de 600 m sous un climat de type humide. Les données présentées sont celles de la station météorologique de Béja, la plus proche, sur une période de dix ans de 1997 à 2006.

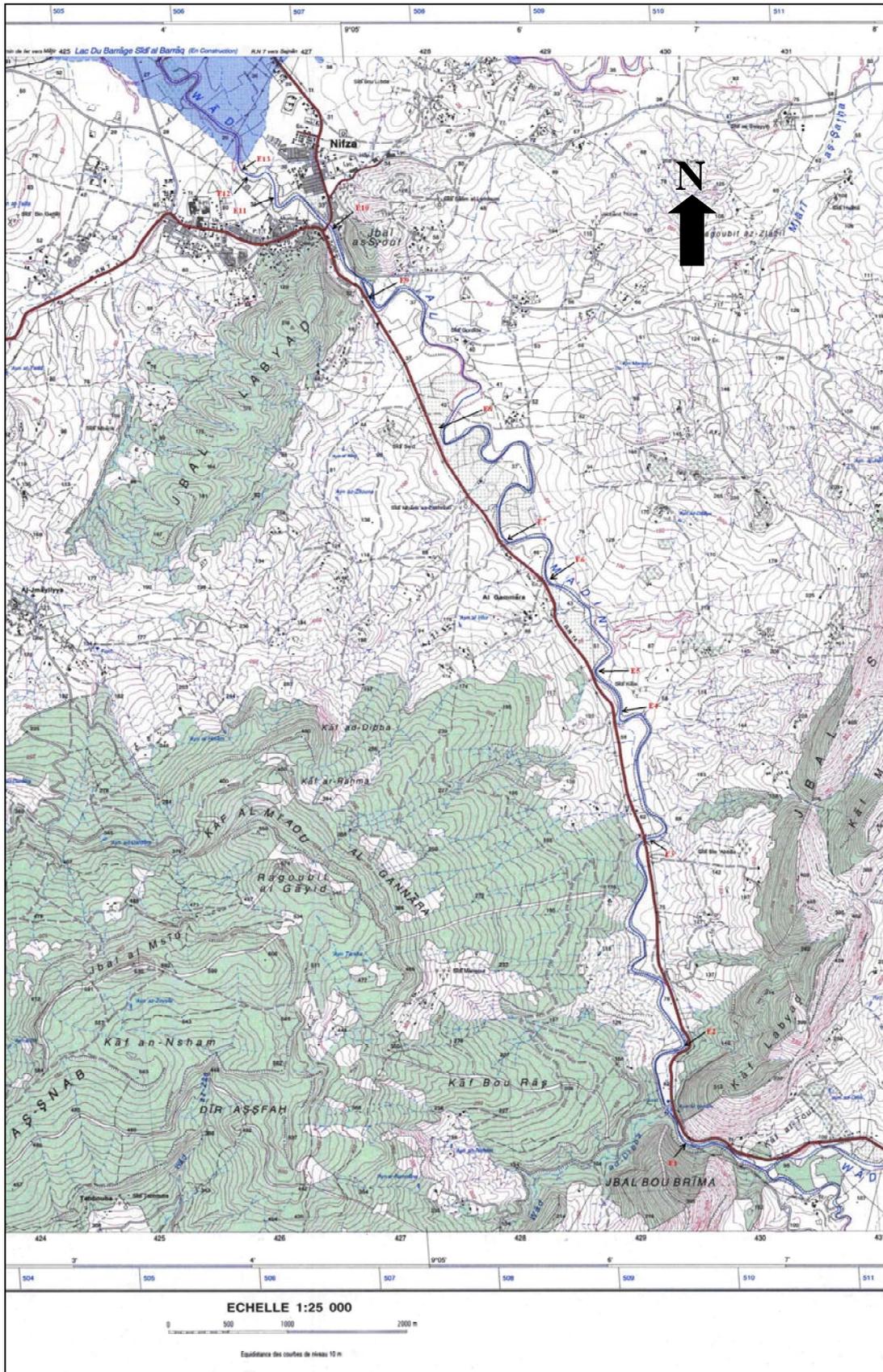


Figure 14 : Carte topographique de la région de Khanguet Kef Tout (Nefza)

1. LA PLUVIOMETRIE

La région est caractérisée par une forte pluviométrie annuelle, qui depuis 1997 à 2006 varie entre 403 et 1352 mm/an. La saison hivernale humide s'étend du mois de novembre au mois d'avril avec un maximum de précipitation au mois de janvier (103.8mm) et la saison estivale sèche commence à partir du mois de mai jusqu'au mois d'octobre avec un minimum de précipitation au mois de juillet (4.4 mm) (Figure 15).

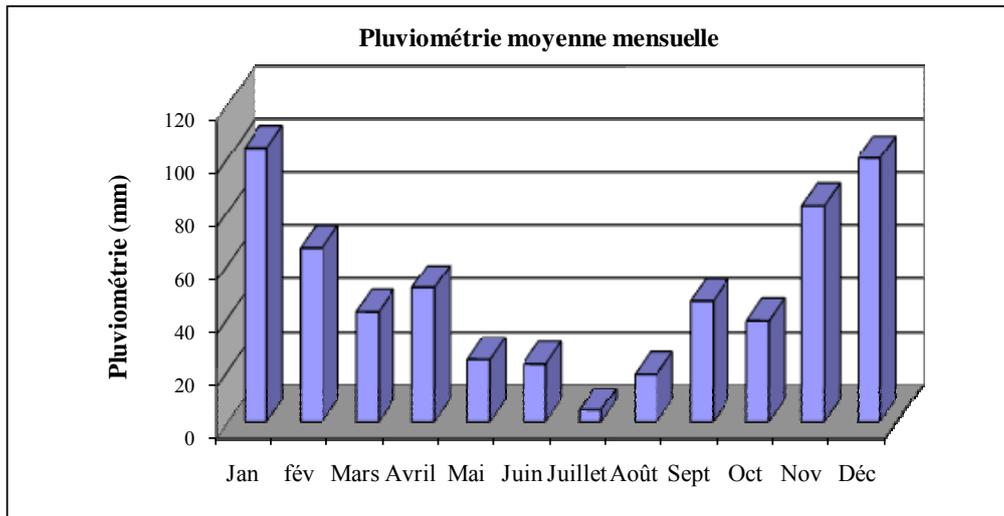


Figure 15 : Histogramme des pluviométries moyennes mensuelles (1997-2006).

2. LA TEMPERATURE

La température moyenne annuelle est comprise entre 17.6 et 19.6°C, avec une température minimale moyenne de 4.7°C au mois de février et une température maximale moyenne de 36.7°C pour le mois d'août (Figure 16).

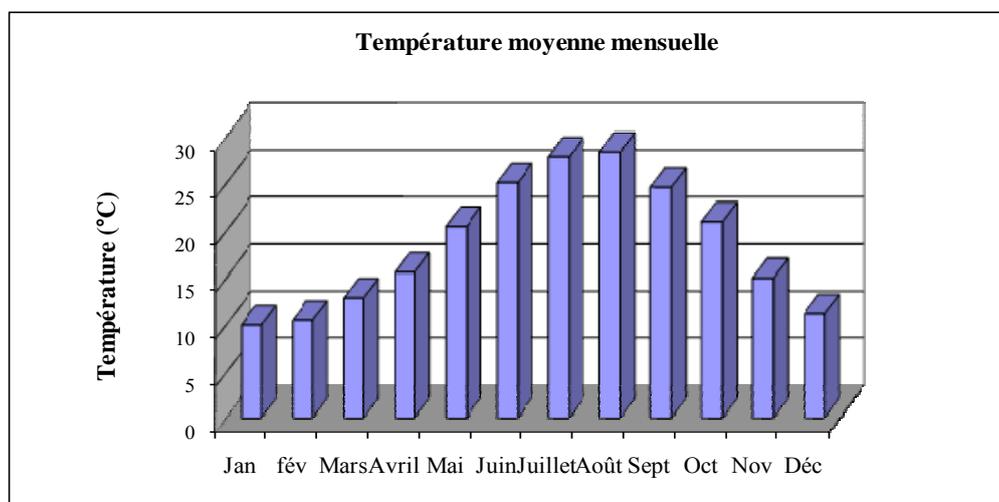


Figure 16 : Histogramme des températures moyennes mensuelles (1997-2006).

3. L'HUMIDITE

L'humidité moyenne annuelle calculée entre 1999 et 2006 varie entre 62 et 68 %. Un maximum d'humidité est relevé au mois de décembre (78.2%) et un minimum au mois d'août (48.7%).

4. LE VENT

La résultante dynamique des vents montre deux directions privilégiées la direction ouest à nord ouest et la direction sud à sud est (Figure 17). La vitesse moyenne annuelle du vent (1999-2006) est de 2.7 m/s et la vitesse maximale varie d'une saison à une autre et elle varie entre 13 et 31 m/s.

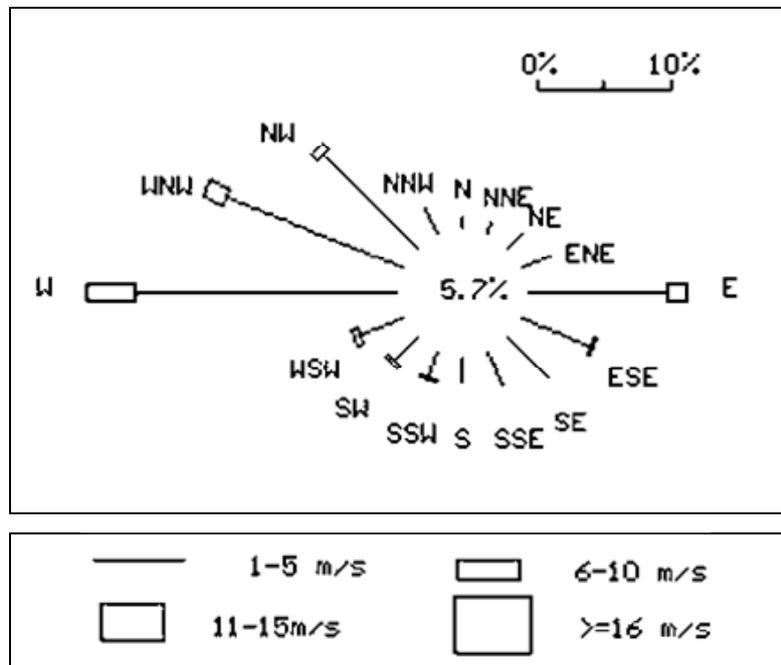


Figure 17 : Rose des vents Béja (1997-2006): directions du vent en % par tranches de vitesses.

III. CADRE GEOLOGIQUE

La région de Nefza fait partie du domaine des flyschs formé par les unités allochtones de Kroumirie de Nefza et des Mogods. On y distingue trois unités superposées d'âge variant du Crétacé supérieur jusqu'au Miocène inférieur :

L'unité Ed Diss (Crétacé inférieur - Oligocène inférieur) : elle surmonte l'unité Kasseb et constitue le substratum de l'unité numidienne. Elle est formée par 3 séries :

- une série argileuse de transition entre le Crétacé supérieur et le Paléogène.
- la puissante barre calcaire argileuse de l'Eocène inférieur surmontant la formation argileuse de transition.
- la série argileuse de l'Eocène moyen et supérieur formée d'argilites grises à boules jaunes avec de rares intercalations de niveaux calcaires argileux gris foncé. Cette série repose sur la barre carbonatée de l'Eocène inférieur.

L'unité Kasseb est une formation qui présente deux ensembles d'argilites à concrétions dolomitiques dans le Paléocène, l'Eocène moyen et supérieur.

L'unité Numidienne : des dépôts argilo gréseux d'âge oligo-miocène inférieur composée de 3 membres lithologiques :

- membre de base d'âge oligocène supérieur (Rouvier, 1977) : c'est une épaisse série d'argilites à intercalations de barres gréseuses et localement d'assises de poudingues à éléments de calcaires à globigérines.
- membre médian : il s'agit des grès de Kroumirie à intercalations d'argilites d'âge oligocène supérieur (Rouvier, 1977). Ce membre est formé par un premier terme composé par des barres gréseuses alternant des séries rythmiques d'argilites grises à petites barres de grès avec présence des argiles glauconieuses. Au dessus, le deuxième terme est constitué d'alternance d'argilites claires et de barres de grès blanc, mal consolidé et bien individualisé.
- membre sommital d'âge Miocène inférieur : il est formé par une série argileuse grise à patine blanche à jaune dans laquelle s'intercalent deux assises siliceuses formant le relief.

1. LITHOSTRATIGRAPHIE

Une absence quasi totale du Jurassique et du Crétacé inférieur.

1.1. Trias

Il n'apparaît qu'au milieu des formations oligocènes formées essentiellement de grès phylliteux, avec des blocs et des gros bancs de cargneules sur les contreforts.

1.2. Crétacé inférieur

Il est surtout formé de marnes noires feuilletées riches en nodules calcaréo-ferrugineux de dimensions variables. Les affleurements du Crétacé inférieur, qui affleurent seulement à Jbel Ed Diss à l'Est de Nefza, sont très limités dans l'espace.

1.3. Crétacé supérieur

- Le Cénomaniens-Campanien inférieur : faciès marno-calcaires de la formation Aleg (Buroillet, 1956).
- Le Campanien supérieur-Maastrichtien est représenté par deux barres de calcaires crayeux, séparées par des alternances marnocalcaires. C'est la formation Abiod (Buroillet, 1956).
- La transition Crétacé-Paléogène est caractérisée par une série marneuse qui peut contenir dans certaines localités des boules jaunes dolomitiques, ou quelques intercalations de niveaux de calcaires argileux (Talbi, 1998).

1.4. Eocène

Eocène inférieur : représenté par une formation calcaire montrant de la base au sommet une alternance de calcaires noirs et de marnes devenant de plus en plus calcaires au sommet puis des calcaires argileux et des marnes en plaquettes. Au sommet on trouve des bancs calcaires noirs surmontés par des marno-calcaires et par quelques bancs de calcaires argileux gris à noirs (Rouvier, 1977 ; Talbi, 1998).

Eocène supérieur : transgressif formé de marnes à *Bolivina* et *Uvigerina*, qui apparaissent à la base de l'Oligocène et au cœur de quelques synclinaux. L'Eocène est représenté par une formation essentiellement argileuse avec des concrétions dolomitiques à patine jaune (Rouvier, 1977 ; Talbi, 1998).

1.5. Oligocène - Miocène

Il correspond à la nappe numidienne qui est subdivisée en 3 termes (Buroillet, 1956, Gottis, 1953, Jauzein, 1962) :

- **un terme basal** : présentant un faciès argileux avec quelques niveaux gréseux au sommet,
- **un terme médian** : formé de barres de grès intercalées par quelques niveaux d'argilites glauconieuses,

- **un terme sommital** : formé essentiellement d'argiles grises avec quelques intercalations gréseuses.

2. TECTONIQUE

Les plis ont généralement la direction habituelle NE-SW. Pour le district des Amdouns nous avons du NW au SE les unités tectoniques suivantes (Sainfeld, 1952) :

- Brachyanticlinal sénonien de Djebel Abiod
- Noyau diapir de jebel Zouza
- Synclinal oligocène d'oued Zouza
- Anticlinal Sénonien allongé de Khanguet Kef Tout
- Synclinal éocène de l'oued Maden
- Anticlinal Sénonien allongé de Djebel Sabbah
- Synclinal éocène de Zaouiet Madien

Les fractures de glissement N-S et E-W sont nombreuses dans les zones périanticlinales qui paraissent plus favorables à la minéralisation surtout dans l'anticlinal de Khanguet Kef Tout (Sainfeld, 1952).

3. MINERALISATION

Les Amdouns, présentent essentiellement une série de gîtes filoniens, avec remplissage de vides aux épontes, les uns en filons-couches au toit calcaire, les autres en minéralisations de fracture (Sainfeld, 1952).

A Khanguet Kef Tout, la minéralisation est plombo-calaminaire dans les amas et les grosses fractures, plombifères en stockwerks dans les calcaires, et galéno-blendeuse dans les gîtes d'imprégnation au contact des calcaires et des marnes et marno-calcaires du toit, ainsi que dans ces derniers.

Dans les Amdouns l'anticlinal du Khanguet est une zone très riche avec prédominance du zinc sur le plomb. Les minerais sont essentiellement sphalérite et galène dans la zone sulfurée, smithsonite, cérusite et galène dans la zone oxydée (Sainfeld, 1952).

- ⇒ La sphalérite présente un faciès d'imprégnation dans les marnes et les marnocalcaires.
- ⇒ La galène présente une structure flabelliforme très fine en imprégnation de marnes.
- ⇒ La marcassite et la pyrite sont rares.

- ⇒ La smithsonite est très variée massive ou rubanée et assez riche en Zn moyenne 35 à 40%.
- ⇒ La cérusite est de couleur noire généralement à cristallisation fine.
- ⇒ La baryte, à grosse maille est assez rare.
- ⇒ La calcite est très répandue en stockwerk dans les calcaires.
- ⇒ La gangue est soit argilo ferrugineuse soit bréchique. La baryte est assez rare et la calcite est très courante.

IV. HISTORIQUE DES TRAVAUX D'EXPLOITATION

Il existe à Khanguet Kef Et Tout deux gîtes : Djebel Damous (1883) et Ain Roumi (1885) l'exploitation des minerais se faisait à ciel ouvert. Les installations comportaient 6 fours à calciner et une laverie gravimétrique installée en 1904.

L'anticlinal de Khanguet Kef Et Tout a produit de 1888 à 1951 : 38000 tonnes de zinc et 34000 tonnes de plomb. Il restait une centaine de milliers de tonnes de haldes plombocalaminaires à 2 % Pb et 7 % Zn, représentant ainsi l'un des plus forts tonnages en Tunisie (Sainfeld, 1952).

En 1978, il a eu l'arrêt de l'exploitation minière à Khanguet Kef Tout ; la totalité de la production de l'anticlinal de Khanguet Kef Tout est de 91.238 tonnes de concentré de zinc et 61.644 tonnes de concentré de plomb (Direction des mines, 2005).

Etant donné le relief accentué de la région de Nefza, les fortes pentes et la forte pluviométrie il en résulte un écoulement torrentiel des eaux de ruissellement entraînant ainsi une forte érosion des rejets miniers. Par conséquent, les matériaux des haldes sont transportés par le l'important cours d'eau de la région : Oued Maaden pour les déposer en aval. En effet, actuellement une grande partie des rejets a été transporter et probablement déposer dans la retenue du barrage Sidi Barrak.

PRESENTATION DU SECTEUR D'ETUDE

GARN HALFAYA

I. LOCALISATION

Le massif de Garn Halfaya correspond à la zone des dômes. Il est situé dans la partie nord-ouest de la Tunisie, à environ 200 km au sud-ouest de Tunis et 43 km au sud-est de la ville du Kef (Figure 7 et 18).

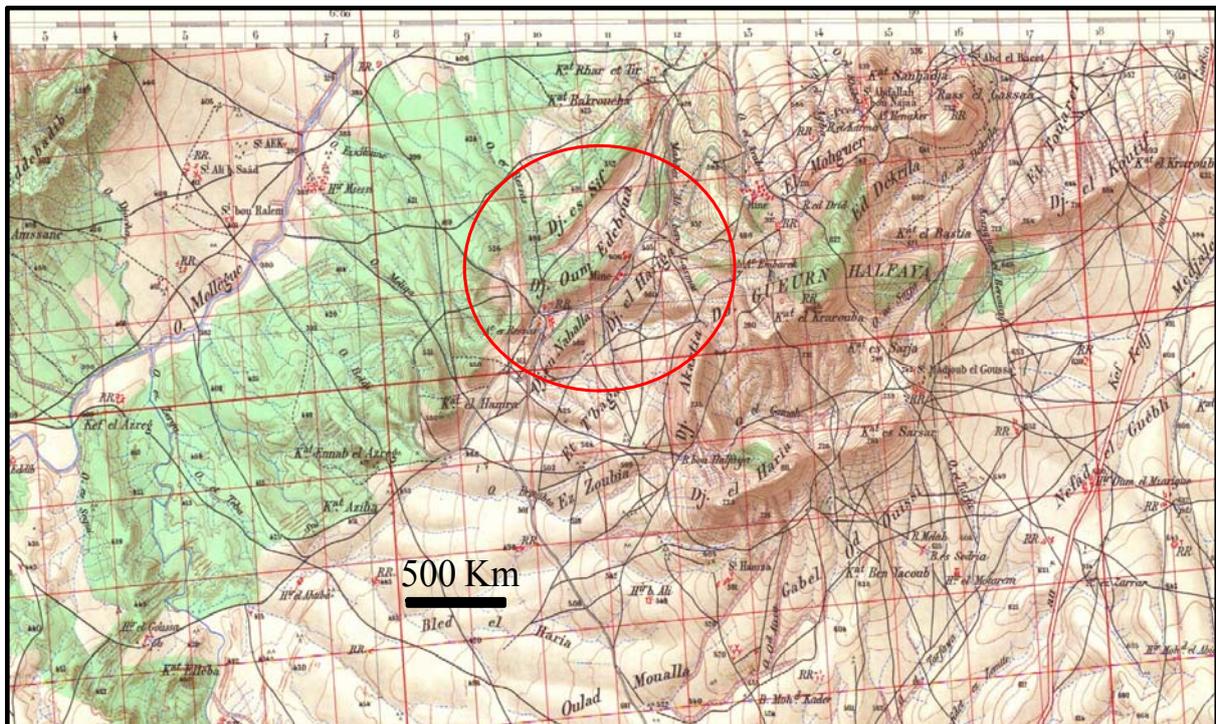


Figure 18 : Carte topographique de la région de Garn Halfaya (Tadjerouine).

II. CADRE CLIMATIQUE

La station météorologique la plus proche de la mine de Garn Halfeya est la station du Kef. Les données météorologiques représentées concernent la période de dix ans allant de 1997 à 2006. Le secteur d'étude se trouve à une altitude d'environ 511m et est sous l'influence d'un climat semi aride à hiver frais.

1. LA PLUVIOMETRIE

Entre 1997 et 2006, la pluviométrie annuelle moyenne varie entre 396 et 919 mm/an. La précipitation moyenne mensuelle la plus élevée est celle du mois de janvier et elle est de l'ordre de 82 mm. Le mois le plus sec de l'année est le mois de juillet avec une moyenne de 8.6 mm (Figure 19).

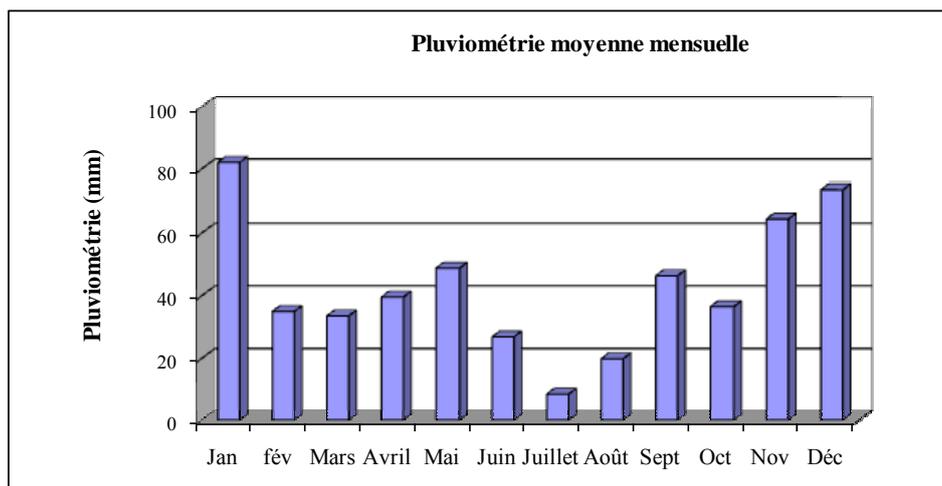


Figure 19 : Histogramme des pluviométries moyennes mensuelles (1997-2006).

2. LA TEMPERATURE

La température moyenne annuelle varie entre 16.3 et 18.9°C. La température minimale moyenne est relevée au mois de janvier 3.5°C, alors que le mois de juillet montre les températures maximales moyennes les plus élevées atteignant 37.3°C (Figure 20).

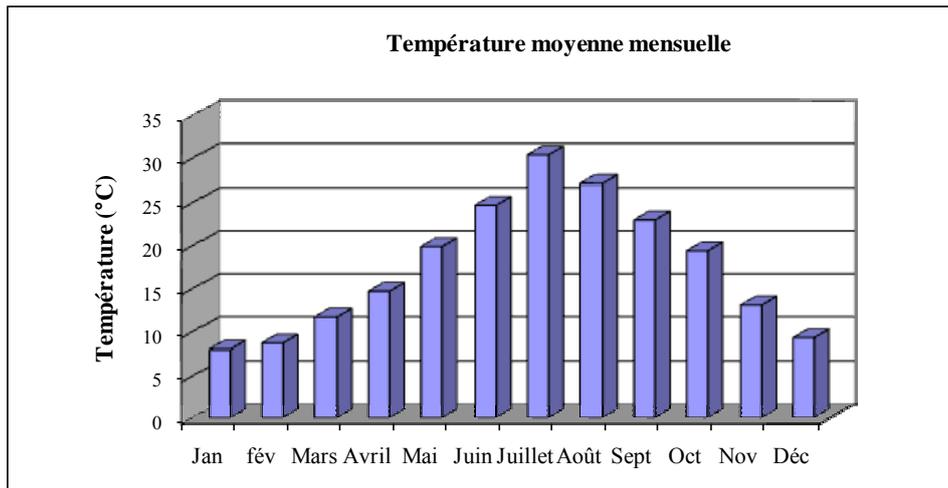


Figure 20 : Histogramme des températures moyennes mensuelles (1997-2006).

3. L'HUMIDITE

L'humidité moyenne annuelle calculée entre 1997 - 2006 varie entre 59% et 67%. Décembre est le mois le plus humide avec un pourcentage d'humidité moyenne de 75 %. Un minimum d'humidité est noté au mois de juillet (45 %).

4. LES VENTS

Les vents dominants sont de direction W, E et WSW (Figure 21). La vitesse moyenne annuelle du vent entre 1999 et 2006 est de l'ordre de 2.7 m/s.

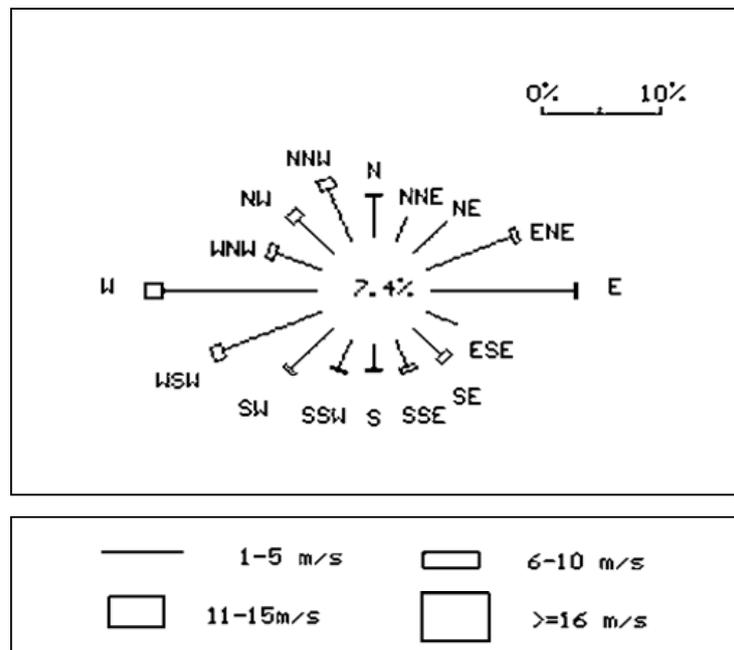


Figure 21 : Rose des vents Le Kef (1997-2006): directions du vent en % par tranches de vitesses.

III. CADRE GEOLOGIQUE

Le djebel de Garn Halfaya est un synclinal éocène perché

1. LITHOSTRATIGRAPHIQUE

D'après les études de Sainfeld (1952), Kasaa (1998) et Villa et al (1998), les terrains présents dans le secteur minier de Garn Halfaya sont:

Le Trias qui affleure dans la partie centrale du secteur, principalement à la périphérie des collines de Koudiat Aziba, de Koudiat el Hamra et du Jebel Oum Edeboua. Il est formé d'une brèche argilo-dolomitique, à lentilles irrégulières de gypse, à blocs de grès psammitiques rougeâtres ou rosâtres, de calcaires dolomitiques noirs (noires micritiques ou finement laminées) et de cargneules jaunâtres.

L'Albien est représenté par des marno-schistes noires à bancs de calcaires siliceux.

Le Cénomani est formé d'alternances de marnes et marno-calcaires, surmontées par des calcaires jaunâtres.

Le Turonien constitue le soubassement du massif de Garn Halfaya ; il est formé par les alternances épaisses de la plaine de Tebaga surmonté par des marno-calcaires blancs à Incérâmes.

Le Sénonien est formé par les marnes bleuâtres emschériennes, les marno-calcaires du Campanien inférieur, les marnes du Campanien moyen, les calcaires blancs massifs du Campanien supérieur et les alternances du Maestrichtien inférieur.

Le Suessonien est formé par les marnes bleutées et gypseuses représentant le sommet du Crétacé et la base de l'Eocène.

L'Eocène est représenté par le Londino-Lutétien formé par des alternances marno-calcaires blancs légèrement phosphatés et glauconieux avec lits et nodules de silex et par des calcaires massifs à nummulites.

Le Miocène est représenté par le Burdigalien transgressif formé par des conglomérats, des marnes, des grès et lumachelles, surmontés par la série marneuse à *Ostréa crassissima*.

2. TECTONIQUE

D'après Sainfeld (1952), cette région comporte une structure simple : le synclinal perché de Garn Halfaya à l'Est, et une zone très brouillée sur le flanc nord-occidental. Il y a deux lames triasiques longitudinales, avec de petites apophyses biscornues, cernant la zone Koudiat el Hamra-Jebel Oum Edeboua; cette région comporte d'autres failles parallèles, envahies ou non, par des giclées triasiques.

Les fractures de glissement, d'allure générale E-W et N-S, sont particulièrement nettes dans toutes les zones minéralisées.

3. MINERALISATION

Le district minier de Garn Halfaya comprend 6 gîtes s'alignant sur une distance de 7km ; du Nord-Est au Sud-Ouest on retrouve :

- ❖ Le vieux Garn : gîte calaminaire en colonne
- ❖ Djebel Oum Edeboua
- ❖ Koudiat el Morra c'est des filets et des lentilles de galène dans un lambeau calcaire paraissant noyé dans le Trias
- ❖ Koudiat el Hamra
- ❖ Koudiat Aziba
- ❖ Kouadiat Elleba

D'après les études de Sainfeld (1952) et Kasaa (1998), la paragenèse minérale est composée de galène, sphalérite, cérusite, smithsonite, chalcopryrite et pyrite.

La galène est assez grosse et peu oxydée. Elle est présente soit en veinules et en cubes aplatis dans les diaclases soit en imprégnations et en mouches dans les brèches. Elle est plus ou moins argentifère.

La sphalérite est rare ; elle est soit jaunâtre très fine et rubanée à Oum Edeboua soit brune à large facette à Koudiat el Hamra.

La cérusite est assez rare noire et très fine, à résidu de galène.

La smithsonite est polymorphe ; elle est présente soit en masses compactes ou rubanées jaunâtres ou grises très riches 45% Zn, soit terreuse à faibles teneurs.

La chalcopirite est très oxydée, existe en mouches à Koudiat Aziba.

La pyrite est assez rare.

La barytine est en gros cristaux et rare.

La gangue est principalement de la calcite avec parfois de la limonite et de la sidérite.

IV. HISTORIQUE DE L'EXPLOITATION MINIERE

D'après Sainfeld (1952), les travaux d'exploitation antiques ont été retrouvés au Djebel Oum Edeboua avec des haldes et des remblais contenant 5-10% de Pb (25.000 tonnes). Les différents gîtes du district ont été repérés entre 1896 et 1903.

Depuis 1903, les travaux d'exploitation ont commencé au vieux Garn, avec l'installation d'une laverie gravimétrique en 1908. Ce gîte fut complètement abandonné en 1913 avec une production de 14.000 tonnes de calamine calcinée et 3.500 tonnes de galène.

De 1905 à 1909, les recherches minières se sont développées au Djebel Oum Edeboua et l'exploitation se faisait à ciel ouvert. Il y a eu une installation de la laverie gravimétrique en 1912 et par la suite l'installation d'un atelier de flottation en 1950. Le tonnage extrait de ce gîte est de 55.000 tonnes de galène.

Les exploitations commencées au gîte de Koudiat el Hamra ouest de 1912 à 1920 se faisait en ciel ouvert. Pour les gites de Koudiat el Hamra Est et de Koudiat el Morra il y a eu une exploitation depuis 1937 jusqu'à 1942 à ciel ouvert.

En 1962, il y a eu arrêt total de toute activité minière dans le district de Garn Halfaya avec une production totale de 59.829 tonnes de concentré de Pb et 14.115 tonnes de concentré de Zn.

MATERIELS ET METHODES

I. METHODOLOGIE SUR LE TERRAIN

Cinq campagnes d'échantillonnage ont été effectuées en octobre 2003, octobre 2005, mars 2007, juillet 2007, avril 2008 et juin 2009 qui ont concerné les trois secteurs étudiés (Jalta, Khanguet Kef Tout et Garn Halfeya) et au cours desquelles nous avons procédé à des prélèvements d'échantillons de rejets et des sols avoisinants.

Vu l'importance des zones situées en aval de la mine de Jalta, nous avons échantillonné les sédiments de l'oued Ghézini qui draine les rejets et qui arrive jusqu'à Gaâret Ichkeul. Dans ce même secteur, étant donné que les sols avoisinants sont destinés essentiellement à l'agriculture nous avons prélevés les blés cultivés à proximité des haldes afin d'estimer les transferts vers la chaîne alimentaire.

1. ECHANTILLONNAGE DES REJETS

Pour chaque secteur, des échantillons ont été prélevés de chaque halde afin d'avoir une idée de la teneur moyenne des éléments potentiellement toxiques (EPT) dans les rejets. L'échantillonnage des haldes a été effectué en prélevant des échantillons de surface sur le pourtour des haldes tous les 50 m puis au centre on a échantillonné selon une maille de 100 m. On a aussi procédé à un prélèvement de trois échantillons selon la verticale : un échantillon de surface, un échantillon à mi hauteur et un échantillon à la base des haldes.

2. ECHANTILLONNAGE DES SOLS

2.1. Stratégie d'échantillonnage

Deux stratégies ont été adoptées pour l'échantillonnage des sols :

- La démarche toposéquentielle suivant les lignes de faibles pentes (sens de l'écoulement) soulignant l'influence de l'action hydrique dans la contamination des sols par les rejets miniers.
- La démarche de maillage selon les directions des vents dominants de la région de Jalta.

➤ La démarche toposéquentielle

Après une prospection du site d'étude nous avons choisi sept profils de sols situés en aval des rejets miniers de Jalta. Le choix de ces profils a été basé d'une part sur l'éloignement des profils par rapport aux haldes et d'autre part en fonction des différents types de sols rencontrés (Figure 22).

Un profil de sol témoin a été échantillonné afin de connaître le fond géochimique de la région.

➤ La démarche de maillage

Cette stratégie d'échantillonnage a été envisagée afin de pouvoir couvrir les sols situés dans la direction des vents dominants et loin de toute contamination par le réseau hydrographique, afin de mettre en évidence l'action éolienne dans la dispersion des rejets miniers et ainsi la contamination des sols avoisinants (Figure 23).

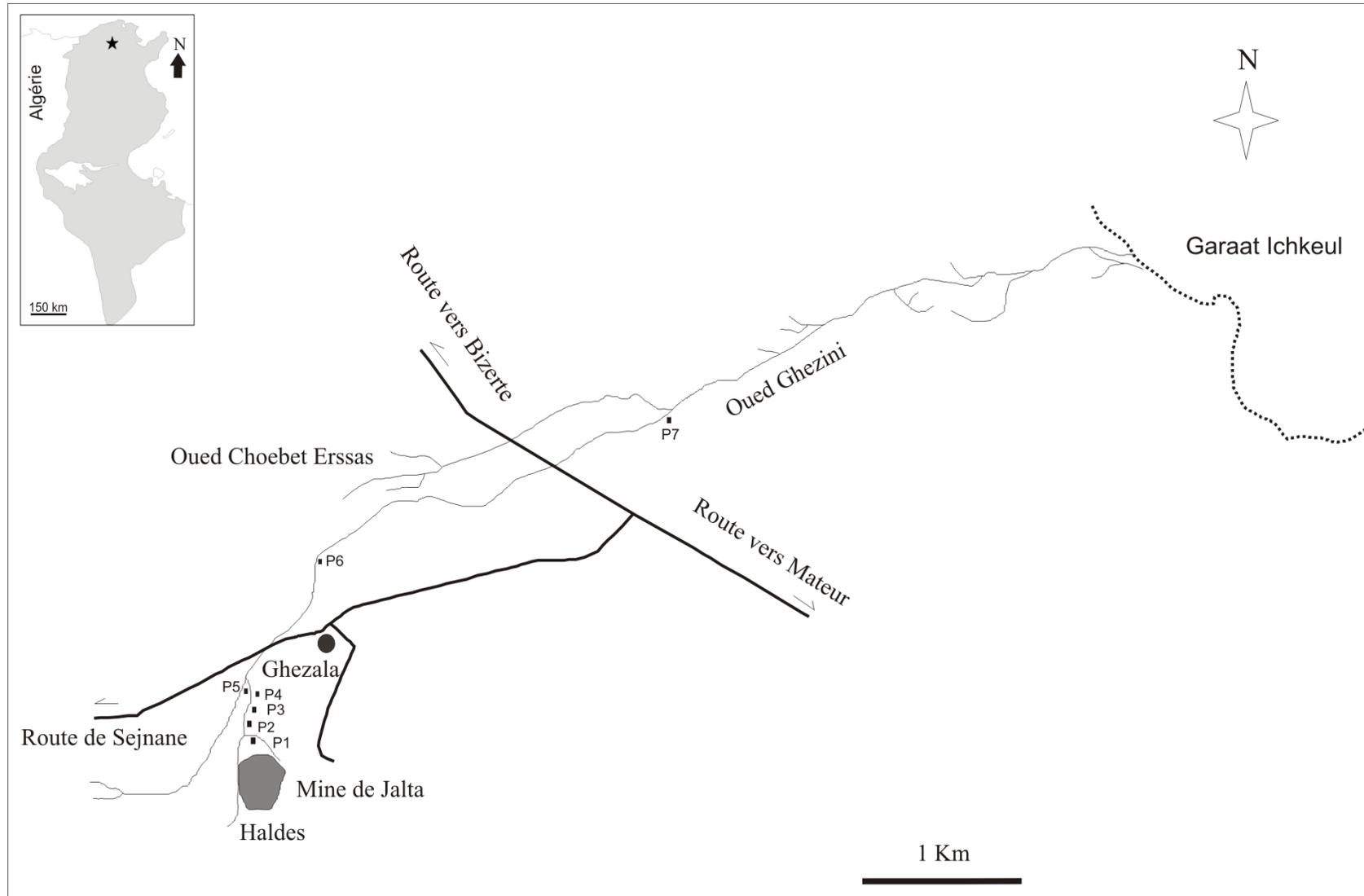


Figure 22 : Localisation du secteur d'étude et des profils pédologiques réalisés.

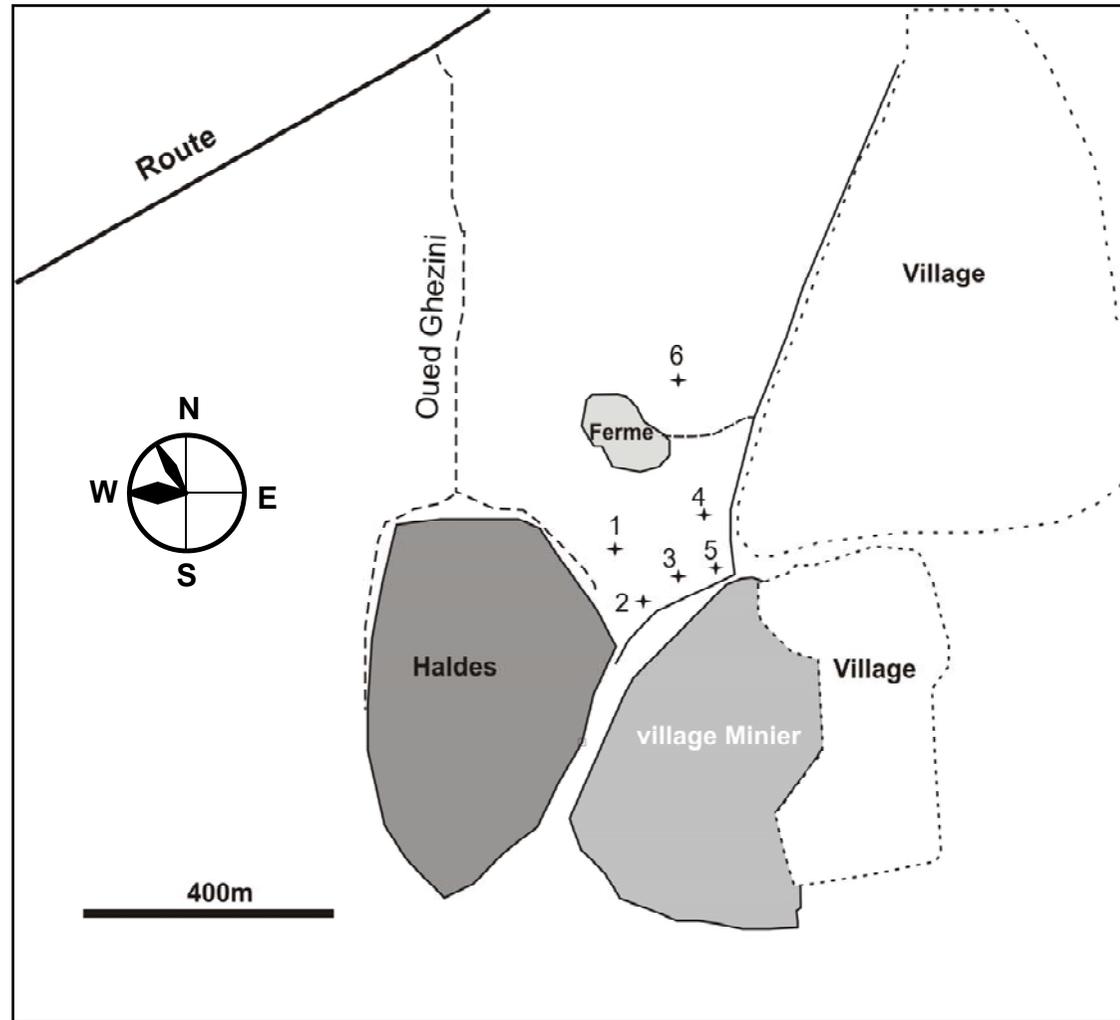


Figure 23 : Localisation des échantillons de sols agricoles situés à proximité des haldes de Jalta sous la direction des vents dominants (W-NW).

2.2. Prélèvement et conservation des échantillons

Pour chaque profil, une fosse pédologique a été creusée et une étude pédologique a été réalisée in situ. Par la suite on a procédé au prélèvement des échantillons par horizon. Les échantillons ont été prélevés et stockés dans des sachets en plastique référencés par horizon.

3. ECHANTILLONNAGE DES SEDIMENTS

3.1. Stratégie d'échantillonnage

Une campagne d'échantillonnage a été menée le long de oued Ghézini qui draine les haldes de Jalta et qui se déverse dans les zones marécageuses d'Ichkeul : un prélèvement de sédiment a été effectué tous les 500 m depuis le piémont des haldes jusqu'à l'embouchure de l'oued dans la dépression de Gâaret Ichkeul. Pour cette étude, on va s'intéresser aux sept échantillons de sédiments représentés dans la figure 24.

3.2. Prélèvement et conservation des échantillons

Les échantillons prélevés sont stockés dans des sachets au frais ; au laboratoire ces sédiments sont tamisés à 63 µm par voie humide, ensuite séchés à l'étuve à 40°C et enfin broyés par un mortier en agate et conditionnés ainsi pour les différentes analyses chimiques.

4. ECHANTILLONNAGE DES PLANTES

Afin d'évaluer le risque de transfert des EPT à la chaîne alimentaire une campagne d'échantillonnage a été programmée pour le prélèvement des épis de blés ; pour cela nous avons procédé à trois sortes d'échantillonnage : échantillonnage des épis à proximité des haldes, des épis en haut de pente présentant des risques minimales de contamination et des épis témoins loin de toute influence des rejets de la mine de Jalta. Nous avons ainsi échantillonné les épis ainsi que les sols correspondants, et ceci sur trois parcelles de 1m² de surface pour chaque type d'épis prélevées. Lors de la saison de la récolte, les grains de blé de chaque parcelle ont été récupérés.

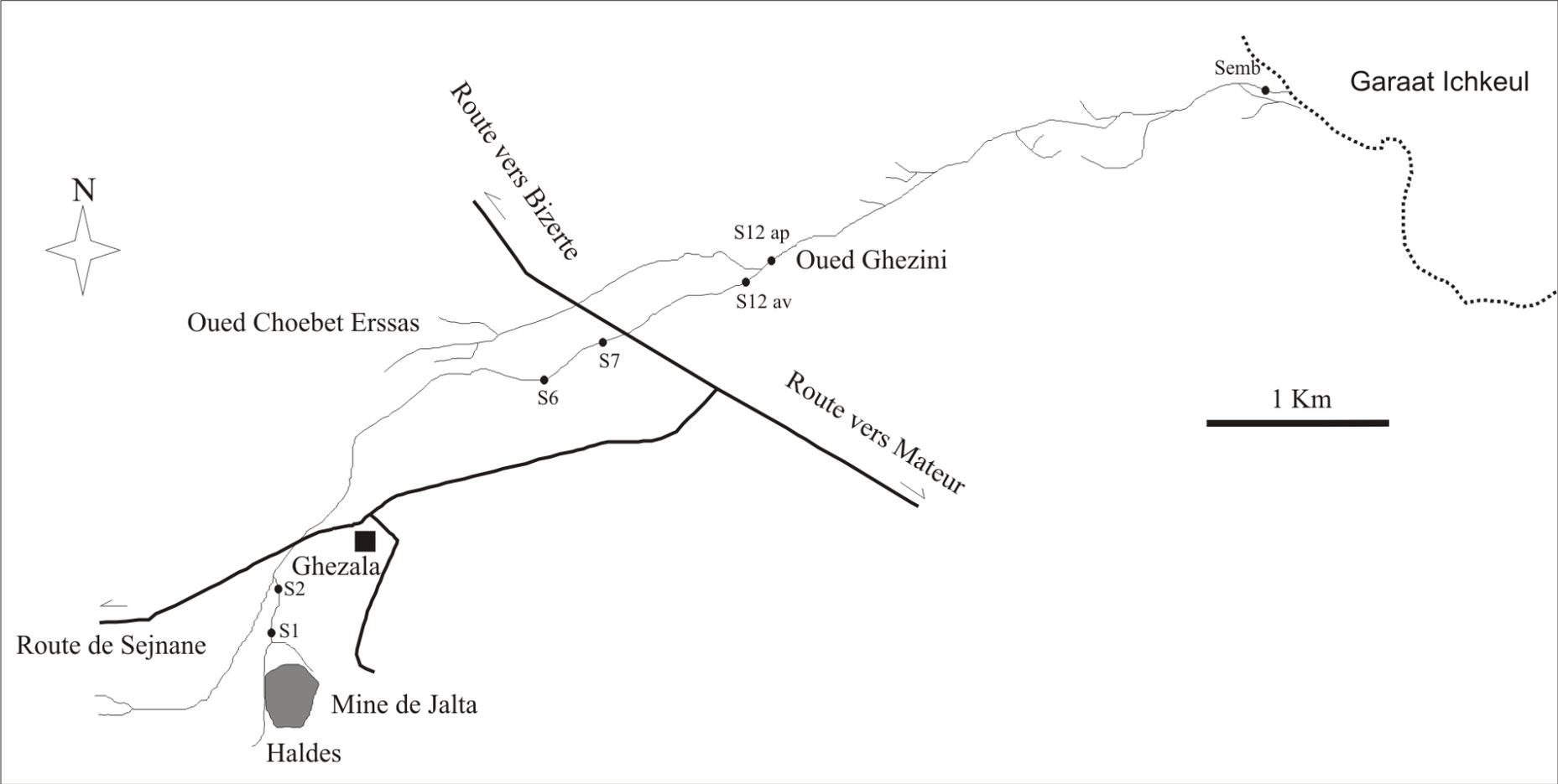


Figure 24 : Localisation des échantillons de sédiments prélevés.

II. METHODOLOGIE AU LABORATOIRE

Au laboratoire, nous avons analysé les différents paramètres physico-chimiques des sols et nous avons réalisé des analyses minéralogiques et géochimiques.

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation des échantillons au laboratoire comprend quatre étapes :

1.1. Le séchage

Le séchage des échantillons se fait à l'air libre car il doit être modéré et progressif.

1.2. Le tamisage

L'échantillon de sol brut est tamisé à 2 mm ; la fraction inférieure à 2 mm est ensuite tamisée à 50 μm .

On obtient ainsi trois fractions :

- ⇒ Une fraction de sol brut
- ⇒ Une fraction inférieure à 2 mm
- ⇒ Une fraction inférieure à 50 μm

1.3. Le broyage

Une partie de la fraction inférieure à 2 mm et une partie de la fraction inférieure à 50 μm sont broyées finement à l'aide d'un mortier en agate afin d'effectuer les analyses chimiques appropriées

1.4. Le stockage

Le stockage avant les analyses se fait dans des piluliers en polyéthylène référencés par horizon et par fraction.

2. LES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS

Les paramètres analysés sont la granulométrie par la pipette de Robinson, le pH, le calcaire total à l'aide du calcimètre Bernard, le calcaire actif par la méthode de Drouineau, le carbone organique par les méthodes de Walkley and Black et Anne.

2.1. La granulométrie

L'analyse granulométrique a été effectuée sur des échantillons de sols secs tamisés à 2 mm selon la méthode normalisée (NF X31.107).

La méthode Robinson est basée sur la différence de vitesse de sédimentation entre les particules légères et les plus grosses. Un échantillon est pipeté à différentes périodes et à différentes profondeurs de la suspension du prélèvement et ceci est fonction de la nature de chaque fraction.

Après suppression des carbonates et de la matière organique par l'HCl à 10% et H₂O₂ l'échantillon est dispersé dans de l'eau distillée en présence d'hexamétaphosphate et d'ammoniaque. La suspension pipetée est séchée puis pesée afin de déterminer le pourcentage de la fraction pipetée : les fractions > 50 µm sont séchées et séparées par tamisage et les fractions < 50 µm (limons et argile) sont récupérées après séchage et pesées des fractions fines directement pipetées.

2.2. Le pH

Le pH eau est mesuré sur la fraction du sol < 2mm non broyée avec un rapport sol/solution 1/2,5 dans de l'eau distillée selon les protocoles NF X 31-117.

2.3. Le calcaire total

Le dosage des carbonates est effectué sur la fraction du sol < 2mm finement broyée selon le protocole NF X31-105.

Le taux de calcaire total est déterminé par acidimétrie volumétrique : on ajoute à l'échantillon l'acide chlorhydrique (10%) ; le volume de gaz carbonique dégagé est mesuré à l'aide d'un calcimètre Bernard et comparé au volume produit par du carbonate de calcium pur.

2.4. Le calcaire actif

La méthode utilisée est celle de Drouineau normalisée AFNOR NF X 31-106.

L'échantillon de sol tamisé à 2mm et broyé est mis en agitation avec une solution d'oxalate d'ammonium. Le calcium extrait est ensuite dosé par titrimétrie par une solution de permanganate de potassium.

2.5. Le carbone organique

Le carbone organique est dosé par la méthode Walkley and Black et la méthode d'Anne sur la fraction < 0.2mm. Le principe est d'oxyder l'échantillon par l'acide sulfurique concentré en

présence du bichromate de potassium. La quantité de bichromate réduite est dosée par colorimétrie. Pour la méthode d'Anne l'oxydation se fait à chaud alors qu'elle se fait à froid pour la méthode Walkley and Black.

Le pourcentage de la matière organique est obtenu en multipliant le pourcentage en carbone organique par 1,724.

3. LES ANALYSES MINÉRALOGIQUES

3.1. Analyses des minéraux non argileux

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a été effectuée sur des échantillons broyés de sols, des haldes et de roches afin de déterminer leurs compositions minéralogiques. Avec un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO, une radiation monochromatique Co-K α (40 kV et 40 mA) et équipé d'un détecteur X'celerator. Les diffractogrammes ont été acquis entre 2 et 60 ° (2 θ), avec un temps de comptage de 0.04° 2 θ /s (Unité d'Analyses de Diffraction de RX, Tunis).

3.2. Analyses des minéraux argileux

L'étude minéralogique de la fraction argileuse par diffraction de RX a nécessité la préparation de lames orientées de chaque échantillon :

Après décarbonatation totale de l'échantillon par l'acide chlorhydrique à 10 % on procède au lavage de l'échantillon à l'eau distillée en centrifugeant à 3000t/min pendant 15 minutes.

Ceci se poursuit pour obtenir la fraction argileuse en suspension, la déposer sur 3 lames de verre et la laisser sécher à l'air libre. Après séchage deux lames subissent des traitements :

- traitement à l'éthylène glycol
- un chauffage au four pendant deux heures à 550°C.

La troisième lame ne subit aucun traitement.

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir déterminer qualitativement les différents constituants et d'estimer leurs proportions relatives.

3.3. Microscopie optique

Des sections polies des échantillons de rejets, de sols et de sédiments ont été réalisées et observées au microscope optique. Les observations microscopiques ont été effectuées en lumière polarisée et réfléchie à l'aide d'un microscope NIKON Eclipse LV 100 POL équipé de six objectifs (1x, 4x, 10x, 20x, 50x, 100x). Le microscope est couplé à une caméra

numérique. L'observation en microscopie optique a permis la détermination des sulfures et des différentes phases existantes.

3.4. Microscope électronique à balayage couplé à l'analyse X (MEB-EDS)

Les analyses faites au MEB-EDS ont été effectuées au Laboratoire Commun de Microscopie Electronique (SERMIEL) de l'Université de Limoges. Le microscope électronique utilisé est un Philips XL-30 équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS). La tension appliquée est de 20 kV. Les échantillons analysés étaient sous forme de lames minces préalablement métallisées au carbone.

La localisation des éléments lourds a été faite en détection d'électrons rétrodiffusés. Des analyses ponctuelles semi-quantitatives ont été réalisées afin de déterminer les teneurs élémentaires des objets étudiés. Des cartes de répartition élémentaire en analyse X ont été obtenues pour certains objets.

3.5. Microsonde électronique

Les compositions chimiques en éléments majeurs et en éléments traces ont été mesurées au laboratoire Camparis en collaboration avec Michel Fialin (Paris VII). La microsonde électronique utilisée est de modèle CAMECA SX50 équipée de spectromètres en dispersion de longueur d'onde (WDS). Cette technique de microanalyse élémentaire repose sur la détection de rayons X réémis lorsqu'un faisceau d'électrons primaires est focalisé sur l'échantillon. Le système de détection WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) permet d'obtenir une quantification absolue à l'aide de calibrations sur des standards minéraux.

Deux programmes ont été utilisés :

Le programme silicates – tension d'accélération : 15 kV, intensité du courant: 10 nA, surface du spot: $1\mu\text{m}^2$, temps de comptage 10 sec pour tous les éléments analysés.

Le programme sulfures – tension d'accélération : 15 kV, intensité du courant: 10 nA, surface du spot: $1\mu\text{m}^2$, temps de comptage 10 sec pour tous les éléments analysés.

4. LES ANALYSES GEOCHIMIQUES

4.1. Dosage des éléments traces

La mise en solution des métaux lourds est effectuée sur la fraction du sol inférieure à 50 μm par l'attaque triacide. Les réactifs utilisés sont l'acide perchlorique HClO_4 concentré, l'acide

fluorhydrique HF concentré, l'acide nitrique HNO₃ concentré et l'eau oxygénée H₂O₂ norme AFNOR X 31-147.

Après la mise en solution les teneurs des métaux lourds sont dosées par la suite à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (PYEUNICAM SOLAAR S4)

Pour les sols (F < 2 mm), les sédiments et des échantillons des rejets, le dosage des EPT a été fait au laboratoire ACME Analytical Laboratories à Vancouver, Canada, par une attaque à l'eau régale et un dosage par l'ICP-MS.

4.2. Dosage des éléments majeurs

La composition chimique des éléments majeurs est déterminée par fusion alcaline au carbonate de lithium et au trioxyde de bore, les éléments CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO ont été dosés par spectromètre d'absorption atomique et les éléments SiO₂, P₂O₅, TiO₂ par colorimétrie (laboratoire ressources minérales et environnement Tunis). Certaines analyses ont été réalisées au laboratoire ACME Analytical Laboratories à Vancouver, Canada, par fusion (LiBO₂ et Li₂B₄O₇) et un dosage par l'ICP-ES.

4.3. Les extractions sélectives

Les extractions sélectives ont été réalisées sur les échantillons de sols séchés à l'air libre et tamisés à 2 mm. Le matériel utilisé est lavé dans un bain acide HNO₃ à 10% pendant une nuit et rincé par la suite plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'eau milliQ. Les extractions sont faites dans des flacons en polypropylène (PP) ou polyéthylène (PE). Les éléments traces : Pb, Zn et Cd sont dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique four (SAA - Four).

Extraction à l'eau

Pour extraire la fraction soluble, 2g d'échantillon de sol sont agités mécaniquement avec 20 ml d'eau ultrapure pendant une heure puis le surnageant est centrifugé à 4500tr/min pendant 15 minutes. Le surnageant est par la suite filtré à 0,45 µm la solution ainsi obtenue est acidifiée avec 2 gouttes d'acide nitrique (70%) et conservée au réfrigérateur pour le dosage.

Extraction au nitrate de sodium

Afin de doser la fraction échangeable, 10g de sols sont mis en contact avec 25 ml d'une solution de NaNO₃ à 0.1M en agitation mécanique pendant 2 heures. Après une centrifugation à 4500 tr/min pendant 15 minutes et la filtration à 0.45 µm, le filtrat est acidifié avec l'acide nitrique concentré et conservé au réfrigérateur pour dosage.

Extraction à l'acide acétique et l'acétate de sodium

Pour estimer la quantité des métaux étudiés liés à la fraction carbonatée du sol une extraction à l'acétate de sodium et l'acide acétique à pH 5.5 pendant 6 heures sous une agitation continue. Après, l'échantillon est centrifugé à 4500tr/min pendant 15 minutes puis filtré à 0.45µm et acidifié jusqu'à dosage.

Une deuxième extraction est effectuée à l'acétate de sodium et l'acide acétique à pH 5.5 pour les sols riches en calcaire.

4.4. Séparation densimétrique

Le but de la séparation densimétrique est de séparer les minéraux sulfurés (pyrite, galène) de la gangue (quartz, calcite) en fonction de leur densité. L'échantillon à séparer est plongé dans du bromoforme de densité 2.84 à 20°C dans une ampoule de décantation. Avec la différence de densité entre les minéraux et le bromoforme, les minéraux lourds de densité supérieure à celle du bromoforme vont sédimenter et les minéraux légers vont flôter à la surface.

Les fractions séparées ont été observées à la loupe binoculaire et une partie a servi à l'analyse minéralogique DRX et à la préparation de lames minces pour l'observation en microscopie optique et électronique.

4.5. Dosage des EPT dans les végétaux

Après rinçage et séchage des végétaux à l'air libre, on a séparé les racines des parties aériennes. Le dosage des teneurs en EPT dans les plantes a été réalisé au laboratoire ACME Analytical Laboratories à Vancouver (Canada) par digestion à l'eau régale et dosage par ICP-MS.

CHAPITRE III

LES HALDES

LES HALDES

Le nord de la Tunisie compte environ 600 gîtes et indices miniers dont une cinquantaine ont été exploités. Notre étude porte sur trois mines plombo-zincifères Jalta, Garn Halfeya et Khanguet Kef Tout. Ces mines présentent une durée d'exploitation qui varie entre 70 et 90 ans. Leur exploitation se faisait principalement à ciel ouvert sauf à Jalta où elle se faisait à ciel ouvert et en exploitation souterraine. Les minéralisations plombo-zincifères du nord de la Tunisie présentent le même contexte géologique carbonaté (Sainfeld, 1952; Rouvier *et al.*, 1985; Bechtel *et al.*, 1996). Leur paragenèse minérale est principalement composée de pyrite, galène et sphalérite avec présence aussi de cérusite, marcassite, smithsonite et chalcopyrite. Les mines de Jalta et de Garn Halfeya sont à prédominance de Pb par rapport au zinc contrairement à la mine de Khanguet de Kef Tout. La gangue est le plus souvent carbonatée et/ou barytique et peut être parfois argilo ferrugineuse (sidérite et limonite). Les principales différences entre ces trois districts sont la topographie de la région, la nature du métal extrait, les techniques d'extraction utilisées et les microclimats qui varient de l'humide à Khanguet Kef Tout, à subhumide supérieur à Jalta et au semi aride à hiver frais à Garn Halfeya.

Ces activités ont engendré la production de millions de tonnes de rejets stockées sous forme de haldes à proximité des sites de traitement. Ces rejets fins, non consolidés, sont exposés sans aucun aménagement à l'air libre où ils sont le siège d'une érosion hydrique et/ou éolienne importante qui engendre la contamination des sols et des sédiments aux alentours. Comme les espaces environnants sont destinés soit à l'agriculture soit au pâturage, ces rejets miniers présentent ainsi un risque sérieux de contamination potentielle.

I. CARACTERISATION DES HALDES

1. DESCRIPTION

Les rejets des mines plombo-zincifères du nord tunisien ont été stockés en haldes qui présentent souvent une forme trapézoïdale (Jalta, Garn Halfeya...). Les volumes sont parfois impressionnants des millions de tonnes de rejets. Les haldes présentent une couleur gris clair

(2.5 Y 6/2) mais leur texture dépend essentiellement du type de traitement du minerai. Les rejets de la mine de Jalta sont sablo limoneux et la taille des grains varie entre 50 - 120 μm alors que ceux de Garn Halfeya et Khanguet Kef Tout sont des sables grossiers à graviers de taille centimétrique (0.1 - 1cm). Les haldes de Khanguet Kef Tout sont couvertes par une végétation très dense d'arbres, arbustes et plantes herbacées (Figure 25 C), tandis que ceux de Jalta montrent seulement quelques arbustes et une végétation herbacée éparpillés (Figure 25 A). Dans le cas de la mine de Garn Halfeya il n'y a aucune végétation (Figure 25 B).

Ces rejets miniers peu consolidés sont instables et peuvent être facilement érodés. Soumises à l'érosion hydrique durant les saisons pluviales, ces haldes montrent souvent des traces de ravinement (Figure 25 A).

1. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les principales propriétés physico-chimiques des haldes étudiées sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 13)

Tableau 13 : Propriétés physicochimiques des haldes étudiées.

Mines	Tonnage (MT)	Granulométrie(%)			pH(H ₂ O)	%CaCO ₃	% CaCO ₃ actif	% M.O.
		Sable	Limon	Argile				
<i>Garn Halfeya</i>	0.4	83	16	1	8	66	15	1.14
<i>Jalta</i>	6.5	79	8	13	7.0	64	2.1	0.66
<i>Khanguet Kef Tout</i>	0.1	71	26	3	8.4	43	17	1.5



Figure 25 : Photos des haldes de Jalta (A), Garn Halfeya (B) et Khanguet Kef Tout (C).

2.1. La granulométrie

D'après le diagramme des textures, les haldes présentent un faciès essentiellement sablo-limoneux avec des pourcentages du sable variant entre 71 et 83 % (Figure 26). La distribution de la fraction argileuse est différente d'un secteur à un autre : les rejets de Jalta sont les plus riches en argile (13%) alors que les deux autres secteurs montrent de faibles pourcentages de 3% pour Khanguet Kef Tout et 1% pour Garn Halfeya.

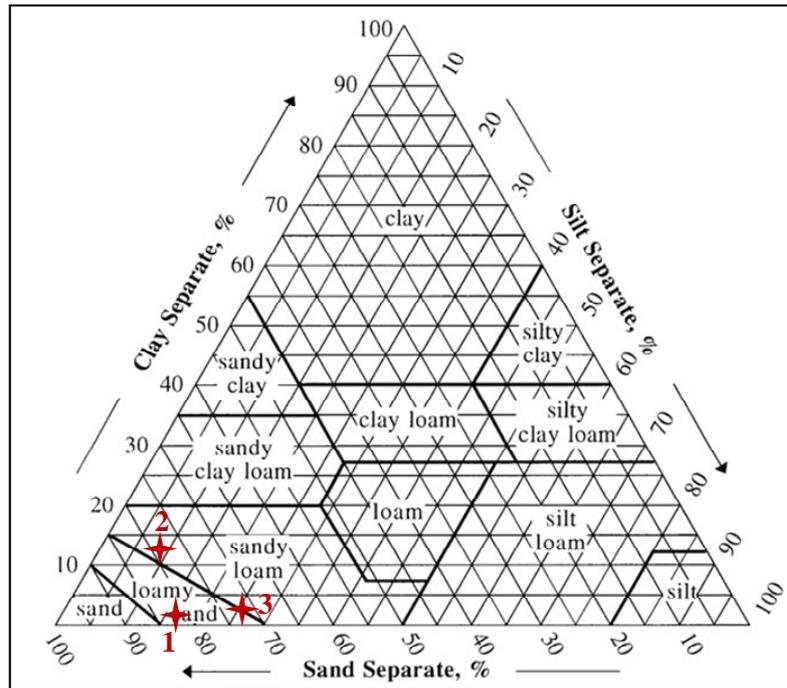


Figure 26 : Diagramme des textures des haldes de Garn Halfeya (1), de Jalta (2) et de Khanguet Kef Tout (3).

Malgré la dominance de la fraction grossière, la fraction fine ($< 50 \mu\text{m}$: limons + argiles) varie entre 21 et 29 % pour les rejets de Jalta et Khanguet Kef Tout et elle est de l'ordre de 17 % pour ceux de Garn Halfeya (Figure 27). Cette fraction est la plus facilement mobilisable soit par transport éolien soit par érosion hydrique et c'est elle qui présente un réel risque de contamination.

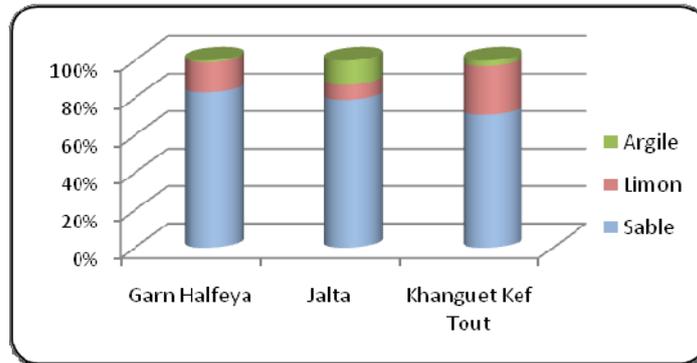


Figure 27 : Proportions des fractions granulométriques dans les haldes.

2.2. Le pH

Le pH des rejets miniers est neutre à légèrement basique; il est de 7 pour les haldes de Jalta, 8 pour ceux de Garn Halfeya et 8.4 pour les rejets miniers de Khanguet Kef Tout. Ces valeurs de pH résultent de leur richesse en carbonates.

2.3. Les carbonates totaux

Les haldes montrent des pourcentages très élevés en carbonates totaux : 43 % pour Khanguet Kef Tout, 64 % pour Jalta et 66 % pour Garn Halfeya. Ceci est dû à la forte présence des carbonates encaissant la minéralisation.

2.4. Le calcaire actif

Les rejets de Garn Halfeya et de Khanguet Kef Tout présentent les pourcentages les plus élevés de calcaire actif, respectivement de l'ordre de 15 et 17 % alors que les rejets de la mine de Jalta montrent un faible pourcentage de calcaire actif (2%).

2.5. La matière organique

Les rejets miniers ne sont pas très riches en matière organique. Le pourcentage le plus élevé est celui de Khanguet Kef Tout (1.5 %), les haldes de Garn Halfeya présentent un pourcentage de 1.14% et le taux le plus faible est celui de Jalta 0.66%.

II. MINÉRALOGIE DES HALDES : SPECIATION SOLIDE

1. DIFFRACTION RX

D'après la diffraction des RX sur les poudres totales, la composition minéralogique des haldes est globalement similaire ; on note toujours la présence de calcite, de quartz et de gypse. La barytine a été détectée dans les rejets de Jalta et ceux de Khanguet Kef Tout, alors que la dolomite n'a été repérée qu'à Jalta. Selon Sainfeld (1959), la minéralisation dans le district de Khanguet Kef Tout montre une prédominance du zinc par rapport au plomb, en effet c'est le seul secteur dans le quel on a trouvé de la sphalérite, de la willémitte et de la smithsonite dans les rejets, alors que l'hémimorphite est présente aussi bien à Khanguet Kef Tout qu'à Garn Halfeya. La galène a été détectée dans les haldes de Jalta et ceux de Garn Halfeya et la jordanite n'a pu être retrouvée que dans les rejets de Jalta. Pour les minéraux d'altération de la galène, on a détecté la cérusite dans les haldes de Garn Halfeya et l'anglésite à Khanguet Kef Tout (Figures 28 et 29).

La diffraction de RX sur les lames orientées et l'estimation semi-quantitative des différents minéraux argileux, montre que les rejets de Jalta sont essentiellement composés de smectite (50%), chlorite (18%), kaolinite (18%) et illite (12%). Pour les rejets de Garn Halfeya, les minéraux argileux sont la kaolinite et l'illite à proportion égale, alors que pour les rejets de Khanguet Kef Tout il y a une dominance de la kaolinite (78%) par rapport à l'illite (22%).

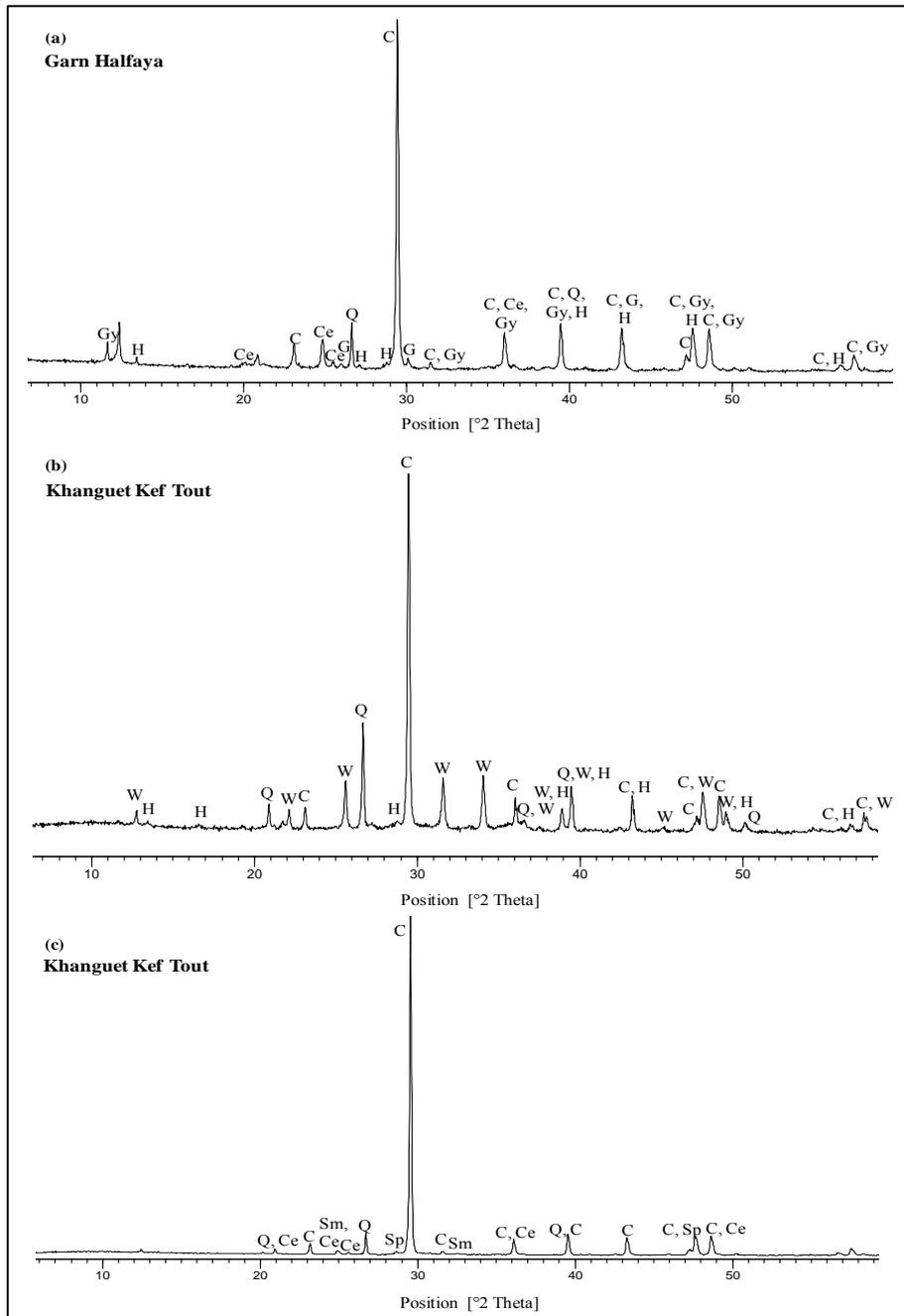


Figure 28 : Diffractogrammes de RX des rejets miniers de Garn Halfeya et de Khanguet Kef Tout.

Légende : C: calcite ; Q: quartz ; G: galène ; Ce: cérussite ; Gy: gypse ; H: hélimorphite ; W: willémite ; Sp: sphalérite ; Sm: smithsonite .

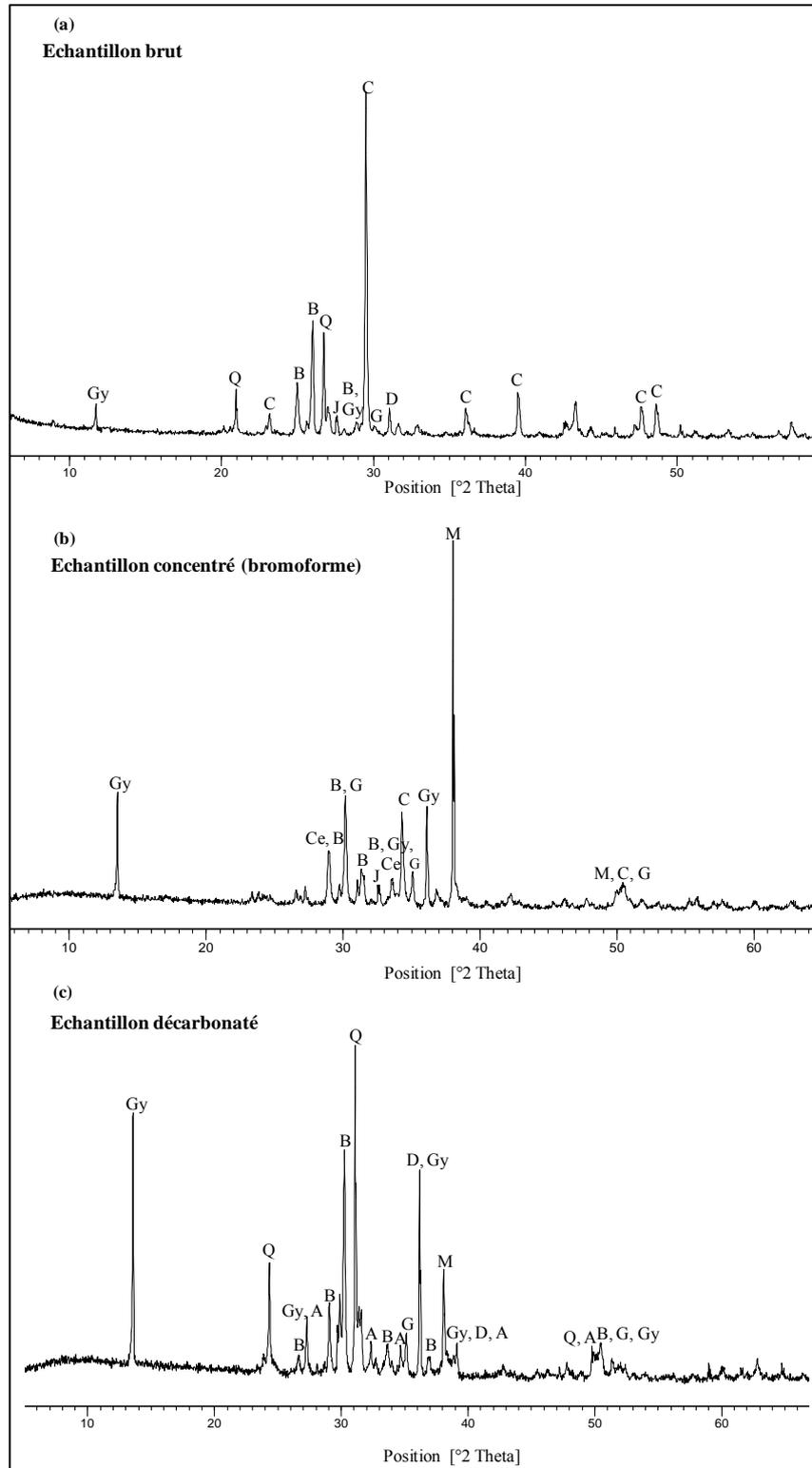


Figure 29 : Diffractogrammes de RX des rejets miniers de Jalta.

Légende : C: calcite ; Q: quartz ; D: dolomite ; G: galène ; B: barityne ; Ce: cérussite ; A: anglésite ; M: magnésite ; Gy: gypse ; J : Jordanite.

En DRX, l'abondance de la calcite et du quartz, masque des minéraux mineurs tels que les sulfures et les minéraux résultant de leur altération. Pour cela on a mis en oeuvre deux types de traitement afin de pouvoir déterminer les différents minéraux mineurs qui se trouvent dans les rejets miniers de Jalta. Le premier consiste à une séparation densimétrique avec du bromoforme afin de récupérer la fraction contenant les minéraux lourds (les sulfures). Le deuxième traitement est une attaque à l'acide chlorhydrique à 10% dans le but d'éliminer les carbonates totaux. La superposition des trois diffractogrammes : l'échantillon des rejets miniers brut, l'échantillon concentré suite à la séparation densimétrique et l'échantillon décarbonaté est représentée dans la figure 29.

La diffraction RX sur la fraction concentrée et sur la fraction décarbonatée des rejets a permis de déterminer d'autres minéraux qui étaient masqués dans l'échantillon brut tels que des sulfures (galène, la jordanite), carbonates (cérusite, magnésite), des sulfates (barytine, anglésite, gypse, anhydrite).

2. MEB ET MICROSONDE

L'observation des lames minces des haldes de Jalta au microscope électronique à balayage couplée à la microsonde électronique pour les analyses chimiques ont révélé la présence de minéraux non métallifères et des minéraux métallifères. Les minéraux non métallifères sont des carbonates (calcite), silicates (quartz) et des sulfates (barytine et célestine). On a noté une dominance de la calcite et du quartz par rapport aux autres minéraux. L'analyse chimique à la microsonde a montré que des minéraux tels la calcite, la barytine et la célestine contiennent des traces de plomb et de zinc. Pour les minéraux porteurs de métaux (Pb, Zn et Fe) on distingue des minéraux primaires : les sulfures (pyrite, galène et sphalérite) et des minéraux secondaires résultant de l'oxydation et de l'altération des minéraux primaires tels que les sulfates, les carbonates et les oxy-hydroxydes de fer. Dans les rejets miniers, ces phases porteuses d'ions métalliques sont de petites tailles.

Les phases porteuses du plomb dans les haldes sont essentiellement les sulfures : la galène, les carbonates : la cérusite et les sulfates : l'anglésite. La galène se trouve le plus souvent sous forme de grain de taille de 10 μm disséminé dans une matrice calcique et/ou barytique (Figure 30 (a), (b), (c), (e)). Certains grains de galène montrent une couronne d'altération, en effet l'oxydation de la galène en cérusite commence par la périphérie et évolue vers le centre

(Figure 30 d). La cérusite, assez abondante dans les rejets, est secondaire résultant de l'oxydation de la galène, et se présente sous forme de grains isolés ou associés avec d'autres minéraux (Figure 30 (g), (h)). Par contre, dans ce contexte carbonaté, l'anglésite est moins abondante (Figure 30 (f)).

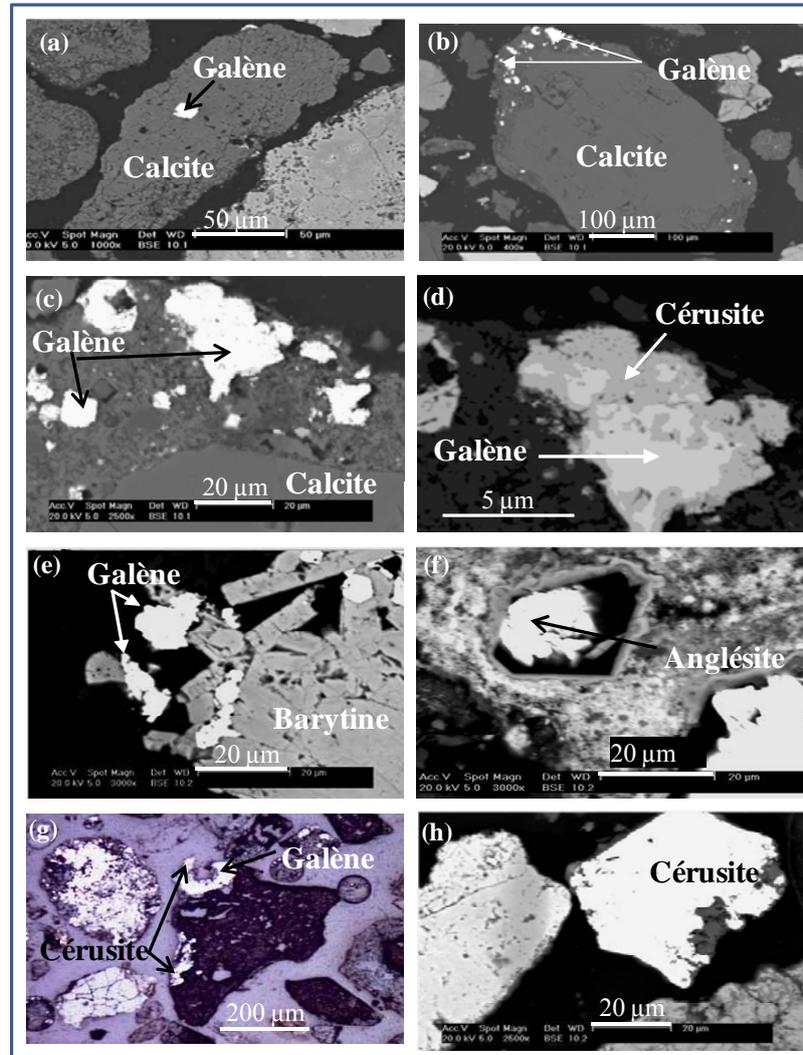


Figure 30 : Images en mode électrons rétrodiffusés de grains de galène dans une gangue de calcite (a) (b) (c) et de barytine (e); altération de la galène en cérusite (d); les phases porteuses du plomb dans les rejets miniers de Jalta (f) (g) (h).

La pyrite est présente dans les rejets sous forme de grains isolés de taille 50 - 400 µm plus grossière que les grains de galène (Figure 31 (b)) et elle est souvent oxydée en oxy-hydroxydes de fer qui montrent souvent des phases porteuses de plomb (Figure 31 (a)) et de zinc (Figure 31 (c), (d)). Les oxy-hydroxydes de fer contiennent jusqu'à 11% en Pb, 9% en Zn et 0.2 à 5% en arsenic.

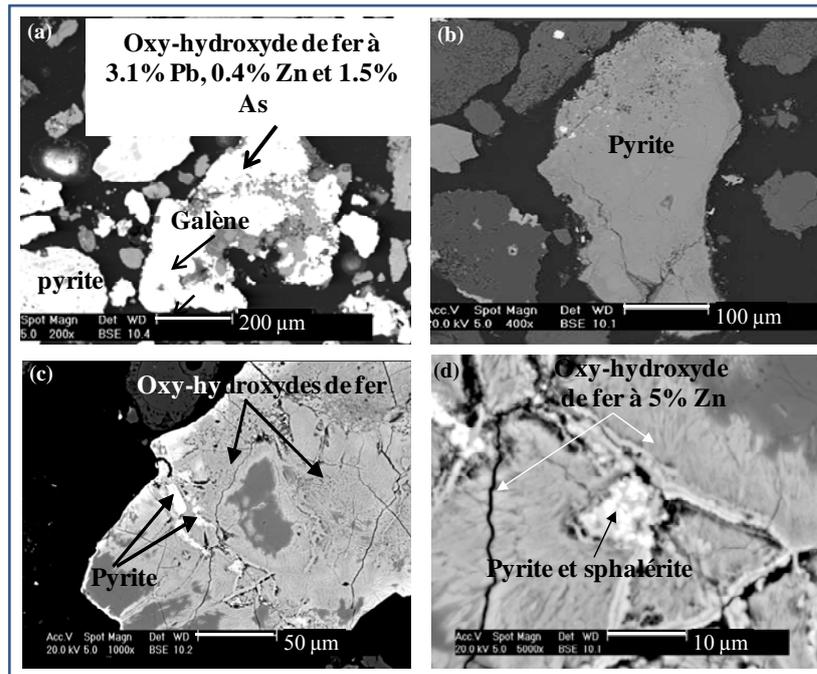


Figure 31 : Images en mode électrons rétrodiffusés des sulfures de fer (b) et des oxyhydroxydes de fer porteurs de zinc (c) (d) et de plomb (a).

Dans les rejets, le zinc, moins abondant que le plomb, se trouve sous forme de sphalérite en grains isolés de taille 100 μm – 200 μm (Figure 32 d, e, f) ou associé à d'autres phases tels les sulfures, les oxyhydroxydes de fer (Figure 31 c d) et à la galène (Figure 32 a, b, c).

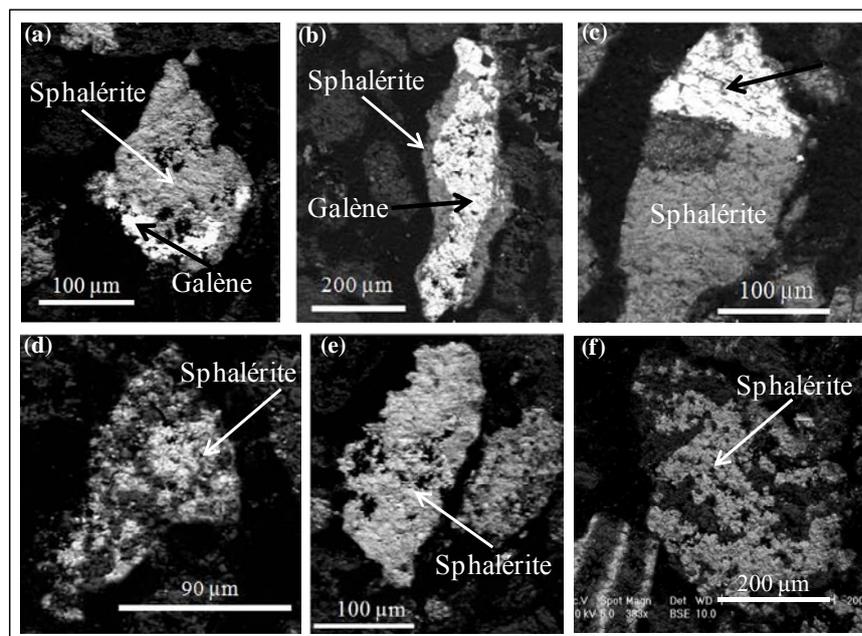


Figure 32 : Images en mode électrons rétrodiffusés des phases porteuses de Pb (a, b, c, f) et Zn (a, b, c, d, e) dans les haldes.

III. GEOCHIMIE

1. ELEMENTS MAJEURS

Les éléments analysés sont Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , TiO_2 , K_2O et P_2O_5 . Les valeurs sont exprimées en pourcents (Tableau 14).

Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3

SiO_2 est l'élément majoritaire dans les rejets miniers étudiés. Les teneurs en SiO_2 varient de 24 % à 45 %, cette abondance est justifiée par la présence du quartz dans les rejets. Les teneurs en Fe_2O_3 s'échelonnent de 3.4 à 6.6 % avec un maximum pour les haldes de Jalta sur lesquelles on a retrouvé des croûtes d'altération de couleur ôcre orange. Ceci serait lié à la présence des oxy-hydroxydes de fer résultant de l'oxydation de la pyrite. Les teneurs en Al_2O_3 sont comprises entre 2.2 et 6.3 %, la teneur la plus élevée est celle des rejets de Garn Halfeya.

CaO , MgO

Le CaO est le deuxième élément le plus abondant après SiO_2 . Les teneurs en CaO oscillent entre 25 et 30 %. Ces fortes concentrations résultent d'une gangue essentiellement carbonatée pour les différentes minéralisations étudiées. Les teneurs en MgO varient entre 0.1 et 2.3 %. La valeur la plus élevée est enregistré dans les haldes de Jalta, ceci peut être dû à la présence de carbonates magnésiens (dolomite) dans ces rejets.

Na_2O , TiO_2 , K_2O , P_2O_5

Les éléments Na_2O , TiO_2 , K_2O , P_2O_5 montrent des teneurs faibles dans les trois haldes. Les teneurs en Na_2O varient entre 0.02 et 0.1 %, celles de K_2O sont comprises entre 0.1 et 0.8 %, les teneurs en TiO_2 s'échelonnent entre 0.27 et 0.56 % et les teneurs en P_2O_5 varient de 0.18 à 0.25 %.

Tableau 14 : Teneurs des éléments majeurs des haldes étudiées.

ECH	P.F	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Total
JD1	24,04	36,95	2,21	6,63	2,38	27,09	0,02	0,38	0,27	0,28	100,25
KDT1	19,95	45,41	3,30	3,61	0,10	25,75	0,03	0,10	0,52	0,25	99,02
GHF	32,24	24,47	6,32	3,42	0,78	30,92	0,10	0,82	0,56	0,18	99,82

2. ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES

Seuls les éléments qui présentent des teneurs dépassant les teneurs maximales tolérées sont présentés. Les teneurs en éléments potentiellement toxiques : Pb, Zn, Cd dans les haldes de Jalta, Garn Halfeya et Khanguet Kef Tout sont très élevées (Tableau 15). Les différentes fractions traitées des rejets de Jalta (échantillon décarbonaté et échantillon concentré par densimétrie) présentent de fortes concentrations en Pb, Zn et Cd qui dépassent celles des rejets bruts représentant des fractions enrichies.

Tableau 15 : Teneurs totales en Pb, Zn et Cd dans les trois rejets étudiés et dans les différentes fractions traitées et la croûte d'altération des haldes de Jalta.

	Pb %	Zn %	Cd mg kg⁻¹
Garn Halfeya	2.9	2.2	89
Khanguet Kef Tout	2.1	4.9	1353
Jalta	4.6	0.6	55
Jalta : Croûte d'altération	3,6	0.9	39
Jalta : échantillon décarbonaté	5,0	0.9	54
Jalta : échantillon concentré par densimétrie	7,5	1.8	121

Les teneurs totales en Pb sont de l'ordre de 2.1% pour Khanguet Kef Tout, 2.9 % pour Garn Halfeya et 4.6% pour Jalta. Les concentrations totales en Zn varient de 0.5% à Jalta, 2.2 % à Garn Halfeya avec la concentration la plus élevée enregistrée dans les rejets de la mine de Khanguet Kef Tout (4.9%). Les teneurs en Cd sont moins importantes que celles en plomb et le zinc mais elles restent assez élevées pour cet élément : 55 mg/kg dans les rejets de Jalta, 89 mg/kg pour Garn Halfeya et un maximum de 1353 mg/kg dans les haldes de Khanguet Kef Tout. La teneur en arsenic dans les rejets de Jalta atteint 462 mg.kg⁻¹.

Cette différence de concentration d'une mine à une autre est fonction de la composition minéralogique de chaque district, de l'abondance d'un élément par rapport à un autre, du métal à valoriser durant la période d'exploitation et des différentes techniques de traitement utilisées.

Pour l'échantillon décarbonaté, les teneurs en Pb, Zn et Cd sont respectivement 5%, 9475 mg kg⁻¹ et 54 mg kg⁻¹. Dans la fraction 'lourde' séparée par densimétrie, les teneurs en Pb, Zn et

Cd sont très supérieures et sont respectivement de l'ordre de 7.5 %, 1.8 % et 121 mg kg^{-1} . Les teneurs en Pb, Zn et Cd dans la croûte d'altération sont élevées respectivement de l'ordre de 3.6 %, 0.6 % et 39 mg/kg .

IV. LES CROUTES D'ALTERATION : CROUTES D'OXYDATION

Sur le pourtour des haldes de la mine de Jalta nous avons observé des croûtes discontinues endurcies de couleur ôcre orange, présentant une épaisseur qui varie de 1 à 10 cm et dont la surface est fortement cimentée (Figure 33). Nous avons procédé à divers analyses sur ces croûtes : diffraction RX, analyses géochimiques (teneurs totales des ET) et nous avons réalisé des lames minces pour les observations au microscopique.

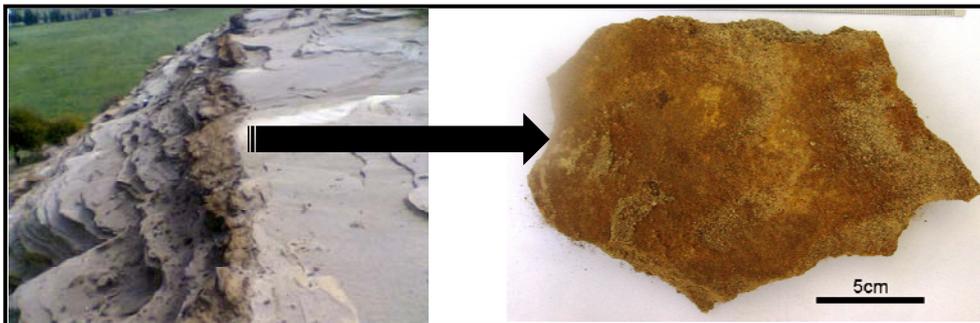


Figure 33 : Photos des croûtes d'altération sur les haldes de Jalta.

La diffraction des RX sur les échantillons de croûte finement broyés a révélé la présence des minéraux suivants : calcite, quartz, gypse, sphalérite, marcassite, magnétite et plumbojarosite.

L'analyse chimique des croûtes d'altération développées sur les haldes de Jalta montre des teneurs élevées en Pb, Zn et Cd (Tableau 15). La teneur en zinc dans ces croûtes, fortement enrichies en fer, est de 0.9 % ce qui est supérieur à la teneur moyenne dans les haldes. Comme le zinc est généralement associé aux oxy-hydroxydes de fer, il est concentré dans les croûtes. Pour le cadmium, bien qu'il ait la même origine que le zinc, sa teneur dans les croûtes est de 39 mg kg^{-1} ne dépassant ainsi pas sa concentration dans les haldes. Ces croûtes montrent une teneur en Pb de l'ordre de 3.6 %. Une telle accumulation du plomb dans les croûtes a été déjà signalée par Graupner et al., (2007). Ceci nous permet de conclure que ces croûtes piègent des concentrations élevées en ET suite à la mobilisation du fer puis précipitation.

L'observation au microscope électronique à balayage des croûtes d'altération a révélé qu'elles présentent une matrice hétérogène ferrugineuse composée essentiellement de fer, de silice et de soufre et montre un léger enrichissement en Pb et Zn. Dans cette matrice, des grains de galène de tailles variables sont disséminés (Figure 34) ainsi que la barytine qui est moins fréquente.

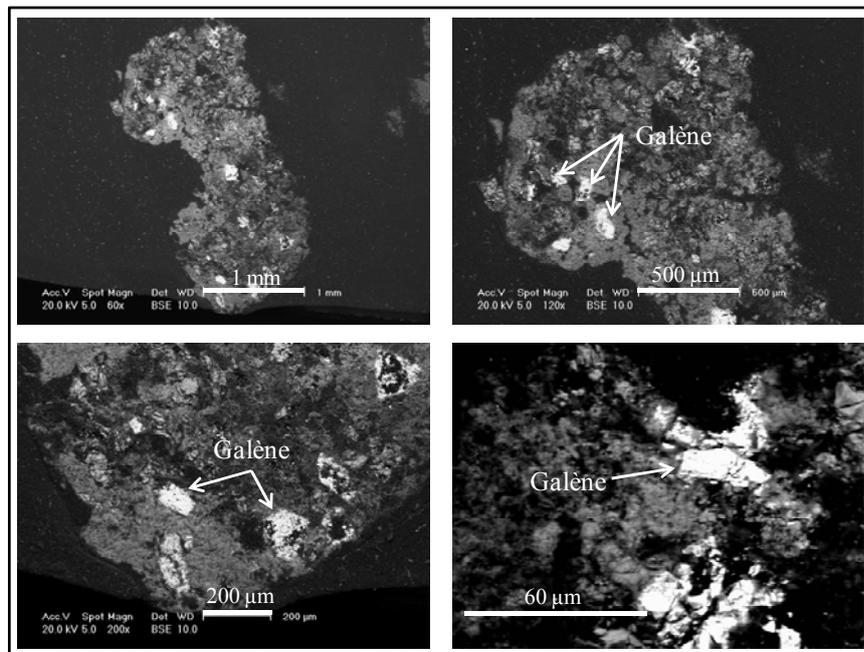


Figure 34 : Images en mode électrons rétrodiffusés de la croûte d'altération des haldes de Jalta.

V. DISCUSSION

Teneurs des haldes en EPT et les phases porteuses des métaux

Les teneurs élevées en EPT enregistrées dans les différents secteurs étudiés n'ont pas de valeur économique et résultent de l'efficacité insuffisante des méthodes d'extraction et de traitement. Des concentrations aussi importantes sont déjà notées dans d'autres rejets miniers en Tunisie; dans les rejets de Sidi Bouaouane ; Chakroun (2004) a rapporté des teneurs de l'ordre de 3.69 % pour Pb et 4.6 % pour Zn. Les rejets de Jebel Ressas selon Ghorbel (2007) montrent des teneurs en Pb et Zn variant respectivement de 0.38 – 3.89 % et 1.83 – 10.42 %. Les rejets miniers d'autres districts tels que Boujaber, Slata, Fedj Lehdoum et Bougrine montrent des teneurs en Pb et Zn variant de 0.5 – 3.2 % pour le plomb, 0.5 – 3.6 % pour le

zinc (Sebei, 2007). Les rejets miniers tunisiens présentent donc des concentrations très élevées en Pb et Zn et d'autres éléments traces potentiellement toxiques sont présents dans les rejets tels que le Cd (1353mg/kg), As (462 mg/kg), Cu (59 mg/kg), Cr (78 mg/kg).

La comparaison des teneurs des ET dans les haldes en Tunisie avec d'autres travaux tels ceux de Zhou et al., (2007) qui pour des rejets miniers en Chine ont retrouvé de teneurs en Pb et en Zn de l'ordre de 427 mg/kg et 2516 mg/kg. En Corée, Song et al., (1999) ont rapporté des teneurs atteignant 3000 mg/kg pour Pb et 1200 mg/kg pour Zn. Ces teneurs sont largement inférieures à celles retrouvés dans notre étude. Par contre en Espagne, Rodriguez *et al.*, (2009) ont retrouvé des teneurs en Pb et Zn dans les rejets de la mine de San Quintín (Pb – Zn), en exploitation depuis le 19^{ème} siècle et fermée en 1988, atteignant respectivement 9.3 % et 2.09 %. Navarro *et al.*, (2008) ont rapporté des concentrations de métaux dans les haldes de Cabezo Rajao, exploitée depuis l'antiquité et plus intensivement au 19^{ème} siècle jusqu'en 1991, de 1.9 % pour Pb et 5.3 % pour Zn. En Italie, Benvenuti *et al.*, (1997) ont signalé des teneurs en Pb et Zn dans les rejets miniers du district de Boccheggiano en Toscane (Centre Ouest Italie), en activité depuis le 16^{ème} siècle et jusqu'à présent, pouvant atteindre 2.9% en Pb et 1.6 % en Zn. Les teneurs rapportées par ces auteurs aussi bien en Espagne qu'en Italie sont du même ordre de grandeur et dépassant parfois les teneurs enregistrées dans les haldes de Jalta, Khanguet Kef Tout et Garn Halfeya.

Le risque réel lié aux haldes riches en EPT ne dépend pas uniquement de leurs teneurs totales mais aussi de leur spéciation dans les rejets et par conséquent des risques de leur relargage selon les conditions du milieu. Des essais statiques sont utilisés pour la prédiction du potentiel de génération d'acide dans les rejets miniers. Ces essais sont des bilans entre des espèces neutralisantes et des espèces génératrices d'acide. En effet les deux paramètres utilisés sont le potentiel de génération acide **PA** et le potentiel de neutralisation **PN** (Akabzaa et al, 2007; Jambor et al., 2007; Hakkou et al., 2008). Le PA est déterminé par calcul à partir du pourcentage pondéral du soufre déterminé chimiquement dans les rejets, le potentiel de neutralisation est déterminé en fonction du pourcentage de CaCO₃ et exprimé en kg CaCO₃/t. Les deux critères d'interprétation utilisés sont le potentiel net de neutralisation **PNN** = PN – PA et le rapport du potentiel de neutralisation **NPR** = PN/PA. Pour des valeurs de PNN inférieures à 20 kg CaCO₃ /t les rejets sont considérés générateurs d'acide et pour des valeurs > 20 kg CaCO₃/t les rejets sont consommateurs d'acidité (Miller et al., 1991). Pour le rapport

du potentiel de neutralisation: pour $PN/PA > 2.5$ il n'y a pas de génération d'acidité, $1 < PN/PA < 2.5$ la production d'acidité est incertaine et pour $PN/PA < 1$ il y a génération de DMA (Adam et al. 1997).

Ces différents essais statiques et critères ont été calculés pour les rejets miniers de Jalta (Tableau 16) montrant que ces haldes sont considérées comme non productrices de drainage minier acide et présentent un pouvoir neutralisant important grâce aux importantes quantités de carbonates consommateurs d'acidité. En effet, dans un contexte carbonaté similaire Razo *et al.*, 2004 ont rapporté qu'il n'y a pas de production de drainage minier acide. L'abondance des carbonates (la calcite) tamponnent le pH acide résultant de l'oxydation des sulfures, réduisant ainsi la mobilité des EPT et engendrant un pH alcalin dans le milieu (Sherlock et al., 1995 ; Moncur et al., 2005).

Tableau 16 : Essais statiques et les critères de prédiction de la génération de Drainage minier acide dans les rejets miniers de Jalta.

haldes	PN	PA	PNN	NPR
Echantillon 1	330	34,3	295,6	9,6
Echantillon 2	370	25,6	344,3	14,4
Echantillon 3	370	41,8	328,1	8,8
Echantillon 4	370	67,2	302,8	5,5

La composition des rejets miniers de Jalta est similaire à celle des rejets étudiés par Ramos Arroyo et Siebe, (2007) avec une abondance du quartz par rapport aux autres minéraux, la présence de calcite, de gypse, de feldspaths et de minéraux argileux. Ramos Arroyo et Siebe, (2007) ont rapporté que le plomb libéré suite à l'oxydation de la galène précipite sous forme d'anglésite ou de cérusite et sous les conditions alcalines qui prédominent dans les haldes ; le plomb précipite ainsi sous forme de cérusite. En effet, les phases porteuses du plomb dans les haldes de Jalta sont principalement la galène et la cérusite (carbonate de plomb).

Les Hardpans

Les croûtes d'altération durcies, se développant sur les rejets miniers sulfurés, ont été observées et étudiées par plusieurs auteurs : McGregor et Blowes, 2002; Courtin-Nomade et al., 2003; Moncur et al., 2005 ; Gunsinger et al., 2006 et Graupner et al., 2007. Ces croûtes sont appelées «Hardpan» ; elles ont une épaisseur variable de quelques centimètres à quelques

mètres et leurs couleurs peuvent varier du bleu gris, brun rougeâtre au jaune pâle. Leur formation résulte d'une combinaison de divers processus tels que la dissolution des phases primaires, leur transport et la précipitation des phases secondaires (Graupner et al., 2007). Ces croûtes grâce à leur durcissement présentent une porosité et une perméabilité moins importantes que les rejets miniers non consolidés (Graupner et al., 2007). Cette faible porosité est due à la précipitation des minéraux secondaires [des minéraux Fe^{2+} , des minéraux Fe^{3+} (tels la jarosite, la goethite, la ferrihydrite) et le gypse] qui remplissent les pores (Moncur et al., 2005).

Les travaux antérieurs (McGregor et Blowes 2002; Moncur et al., 2005 et Graupner et al., 2007) sur les croûtes durcies montrent qu'elles présentent généralement un enrichissement en éléments traces comparé aux rejets non consolidés. Un tel enrichissement a été rencontré dans les « hardpans » des haldes de Jalta. Selon McGregor et Blowes (2002), ces croûtes sont des pièges pour les métaux et les métalloïdes et leur présence suppose une certaine mobilité des éléments. Les croûtes limitent la mobilité des éléments dissous dans les rejets et agissent en tant qu'une zone d'accumulation (Graupner et al., 2007). Les phases de cimentation de ces croûtes ont un potentiel de rétention des éléments traces en solution : la rétention du plomb se fait principalement par la jarosite probablement par substitution du K par Pb (Dutrizac et Jambor, 2000) et le zinc est essentiellement retenu dans les oxy-hydroxydes de fer grâce à leur importante affinité de fixation des cations et préférentiellement Zn (Graupner et al., 2007). La formation de ces croûtes a ainsi une influence considérable sur le devenir des phases porteuses des EPT dans les rejets miniers (McGregor et al., 2002)

Le ciment de ces croûtes peut être soit la goethite, la jarosite soit le gypse. Selon McGregor et Blowes (2002), le gypse est le ciment primaire le plus commun, qui avec le temps, peut être dissout et sera remplacé par d'autres phases liantes. Le gypse se forme à partir du calcium issu de la dissolution des carbonates (calcite et dolomite) suite à leur effet tampon face aux pH acides et le SO_4 résulte de l'oxydation des minéraux sulfurés.

Graupner et al., 2007, suggèrent que ces croûtes peuvent jouer un rôle crucial dans l'atténuation naturelle de la contamination par les éléments métalliques, étant des couches imperméables, elles réduisent l'infiltration des eaux et entraînent la baisse du taux d'oxydation des sulfures. Enfin, à la surface des haldes ces croûtes durcies jouent un rôle important dans la stabilisation des rejets en réduisant leur érosion.

Instabilité des haldes

Les quantités importantes de rejets miniers fins et non consolidés, la longue durée des saisons sèches et le faible couvert végétal favorisent l'érosion des haldes et le transport de ses sédiments par le vent et par l'eau vers les régions en aval. En effet, les haldes de Jalta montrent des traces de ravinement. En étudiant la géomorphologie de la région de Jalta, Mathlouthi (1985) a rapporté que les vents dominants dans la région de direction W-NW sont fréquents et forts pouvant mobiliser les particules de taille inférieures à 200 μm . Cette mobilisation joue ainsi un rôle important dans la dispersion de ces particules solides et l'impact environnemental des rejets miniers dans la région. Au Mexique et sous un climat semi-aride, Meza-Figueroa et al., 2009 ont rapporté une importante dispersion par voie éolienne des particules fines riches en EPT issus des rejets miniers ; ces particules sont essentiellement les fines efflorescences salines qui se forment à la surface des haldes suite à l'évaporation. Les poussières mises en suspension dans l'air sont appelées les matières particulaires «Particulate Matter PM», si fines ($< 10 \mu\text{m}$) qu'elles peuvent facilement être inhalées et pénétrer dans l'appareil respiratoire jusque dans les petites ramifications pulmonaires. Le risque est d'entraîner des pathologies associées à cette pollution atmosphérique tels la toux, la bronchite, l'asthme, des problèmes cardio-vasculaires et voire même des cancers du poumon. Pour cela l'agence de protection environnementale (1984) a fixé des normes pour la qualité de l'air concernant l'émission des PM dans l'atmosphère. Ces PM sont encore plus dangereuses pour l'environnement et pour la santé humaine, lorsqu'ils sont riches en éléments potentiellement toxiques tels Pb, Cd, As, Zn. En effet, les enfants sont les plus vulnérables à de telles intoxications sachant que d'une part leurs temps d'exposition à de telles poussières est plus important et que le taux d'absorption des EPT par le système digestif est plus élevé ainsi que la sensibilité de l'hémoglobine vis-à-vis des métaux est plus élevée chez les enfants que chez les adultes (Nriagu, 1988). En raison de leur caractère bioaccumulatif et au fait qu'ils ne sont éliminés que lentement de l'organisme, l'organisation mondiale de la santé (1987) a également réglementé les teneurs de ces éléments (Pb, Hg, Cd...) dans l'atmosphère.

En absence de toute mesure de remédiation dans les anciens districts miniers et en présence d'un climat à longue périodes de sécheresse ainsi que des vents forts, les rejets miniers de granulométrie fine sont très sensibles à l'érosion éolienne et présentent ainsi un risque

d'inhalation à long terme ainsi qu'une source continue de contamination pour les populations de la région (Moreno et al., 2007). Cet aspect de contamination a été étudié par de nombreux auteurs : Querol *et al.*, (2000) et Moreno *et al.*, (2005, 2007). Ces auteurs se sont intéressés à la composition des particules fines mises en suspension dans l'air mettant en évidence l'enrichissement de cette fraction inhalable en EPT.

Dans les rejets de Jalta, les analyses minéralogiques ont révélées que la quasi-totalité des phases porteuses d'EPT présentent une taille inférieure ou égale à 200µm pouvant être mobilisées par le vent dont la vitesse maximale dans la région peut atteindre 39 m/s. Ces particules sont ainsi dispersées et transportées sur de longues distances (des centaines de kilomètres) et déposées aux alentours.

Selon Moreno et al., (2005), le problème majeur dans le district minier à mercure de Almadèn en Espagne, est l'empoisonnement progressif des travailleurs dans la région qui sont en contact direct avec les vapeurs de mercure. Un tel risque n'est pas exclu à proximité de la mine de Jalta sachant que les terres aux alentours sont des terres agricoles, et les activités agricoles tel le labour qui se fait principalement durant les périodes sèches (automne) favorisant la mise en suspension des particules fines et accentuant le risque d'inhalation.

Des années après la fermeture des mines, les haldes continuent à être une menace pour l'environnement. En effet les matériaux des haldes riches en EPT sont sujets de dispersion sous forme aussi bien hydrique qu'éolienne dans les zones environnantes. Le transport de ces matériaux se fait principalement par un transport physique sous forme particulaire. Des aménagements et des précautions doivent être envisagées afin d'éviter la mobilisation et la mise en suspension dans l'air des particules fines des rejets miniers non consolidés et riches en EPT. Le moyen le plus pratique et le moins coûteux est la plantation d'un couvert végétal qui fixe les rejets miniers afin de réduire leur transport. Ces espèces végétales doivent tolérer les fortes concentrations en EPT dans les rejets et doivent s'adapter aux conditions climatiques de la région (Mendez *et al.*, 2008). Une autre méthode de stabilisation des haldes, plus coûteuse, peut être envisagée ; il s'agit de l'utilisation d'une géomembrane pour couvrir ces rejets et empêcher leur érosion. Ce moyen préventif est déjà utilisé en Tunisie pour les haldes de la mine de Bougrine.

CHAPITRE IV

LES SOLS

LES SOLS

Les rejets miniers de Jalta présentent un risque de pollution métallique aux sols environnants du fait de leurs teneurs élevées en éléments traces (Pb, Zn, Cd...) ainsi que l'instabilité et l'érosion aussi bien hydrique qu'éolienne. Les sols voisins sont principalement des sols agricoles qui constituent un réceptacle aux matériaux érodés des haldes. Afin d'estimer ce risque, nous consacrerons ce chapitre à l'étude de sept profils pédologiques échantillonnés depuis les rejets jusqu'aux parties avales et au suivi de la distribution latérale et verticale des EPT dans les sols.

On s'intéressera à la caractérisation des différents sols étudiés, à leur composition chimique, à leur minéralogie et aux phases porteuses des EPT dans les sols.

I. CARACTERISATION DES SOLS

Suite aux descriptions macromorphologiques des profils pédologiques, nous avons procédé à des analyses des différents paramètres physicochimiques des sols : la granulométrie, le pH, le calcaire total, le calcaire actif, la matière organique et la capacité d'échange cationique.

1. DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE DES PROFILS PEDOLOGIQUES

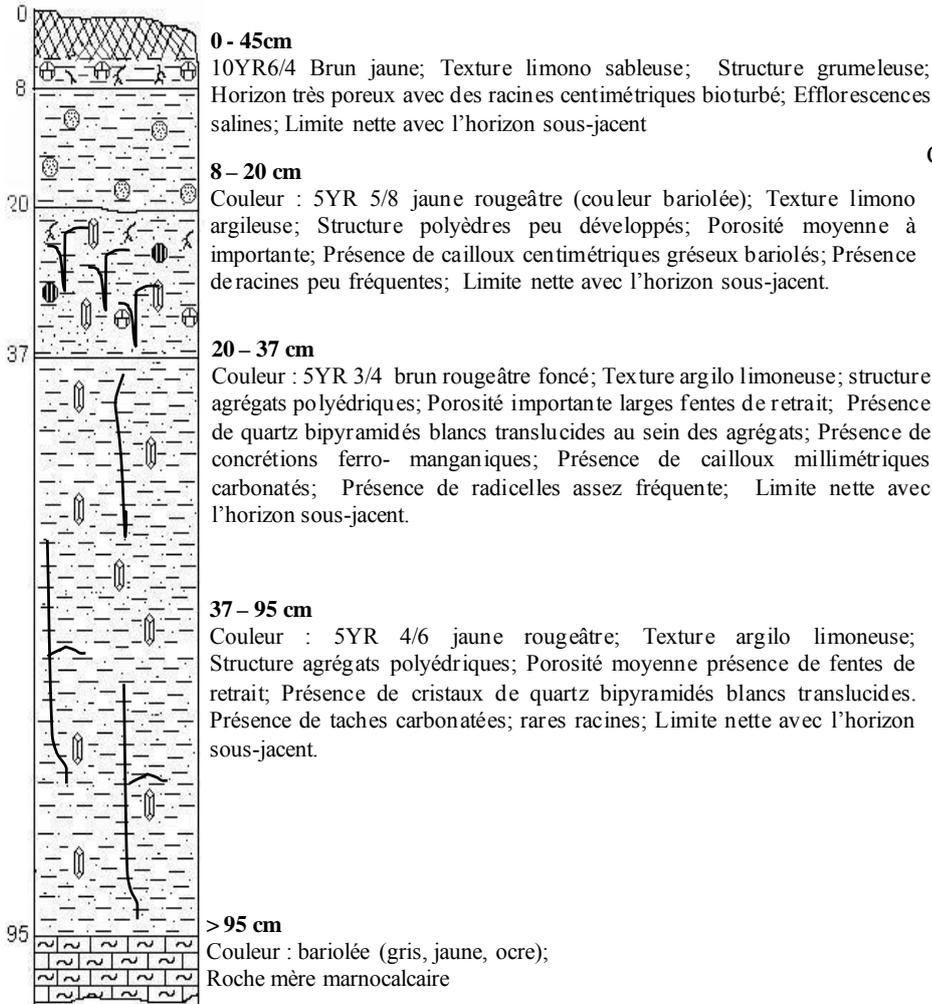
Sept profils pédologiques ont été échantillonnés ainsi qu'un profil témoin. Parmi ces profils, on distingue des profils de sols en place (PI, PIV, PT) et des profils de sols développés sur des rejets miniers ou résultant d'un remaniement et d'un apport d'alluvions (PII, PIII, PV, PVI, PVII). Pour chaque sol étudié, une étude morphologique des différents horizons est présentée avec les positions topographiques des profils, l'occupation des sols et une description des profils.

Profil PI : sol fersiallitique

Localisation : au piémont des haldes
Coordonnées : N 37°04'40"
 E 009°31'50"
Altitude : 46 m
Occupation du sol : grandes cultures : céréales
Matériau parental : Roche mère gréseuse
Date du prélèvement : 12 octobre 2003
Profondeur du profil : > 95 cm



Coupe pédologique du profil PI



Résultats analytiques

Prof. (cm)	Granulométrie (%)			%C org		%CaCO ₃		pH
	A	L	S	Méthode d'Anne	Walkey and Black	Calcaire total	Calcaire actif	
0 - 8	56	21	23	2.7	1.2	40	3.6	8.0
8 - 20	58	24	18	2.2	0.6	30	3.2	8.2
20 - 37	37	18	45	2.4	1	18	0.2	8.1
37 - 95	67	19	14	1.8	0.6	0	0	8.0
95 - 150	39	36	25	2.4	0.25	36	0.25	8.4

A : argile, L : limon, S : sable

Profil PII : Calcisol vertique, smectitique, cultivé

Localisation : à 100 m de la digue

Coordonnées : N 37°04'44''

E 009°31'64.9''

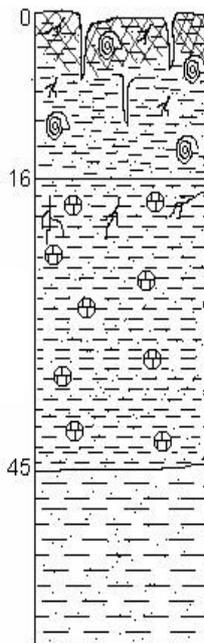
Altitude : 62m

Occupation du sol : grandes cultures céréales

Matériau parental :

Date du prélèvement : 12 octobre 2003

Profondeur du profil : > 45 cm



0 – 16 cm

Couleur : 10YR 6/4 brun jaunâtre clair; Texture sablo limoneuse; Structure grumeleuse; Porosité importante; Présence importante de radicules et des racines décomposées; Présence de coquilles; Limite nette avec l'horizon sous-jacent.

16 – 45 cm

Couleur : 10YR 4/3 brun; Texture argilo sableuse; Structure polyèdres développés; Porosité moyenne; Présence d'amas calcaires; Présence faible de radicules; Limite nette avec l'horizon sous-jacent.

> 45 cm

Couleur : bariolée jaune, ocre, rouille 2.5YR6/4 brun jaunâtre clair; Texture sablo argileuse; Structure grumeleuse à particulière; Porosité importante Présence de racines.

Résultats analytiques

Prof. (cm)	Granulométrie (%)			%C org		%CaCO ₃		pH
	A	L	S	Méthode d'Anne	Walkey and Black	Calcaire total	Calcaire actif	
0 – 16	38	33	29	2,6	1	53	7	8,1
16 – 45	55	24	21	2,5	1.4	19	4	8,2
>45	40	25	35	2,6	0.5	58	3.7	8,2

A : argile, L : limon, S : sable

Profil PIII : Calcisol vertique, smectitique, cultivé

Localisation : situé à 100 m de JaII

Coordonnées : N 37°04'49.6"
E 009°31'63.5"

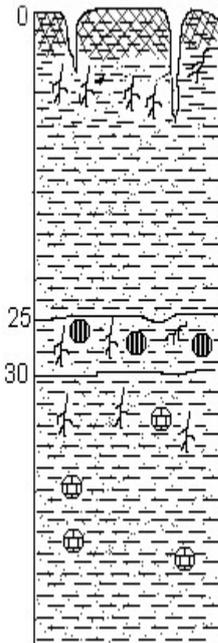
Altitude : 51 m

Occupation du sol : grandes cultures céréales

Matériau parental :

Date du prélèvement : 12 octobre 2003

Profondeur du profil : > 30 cm



0 – 25 cm

Couleur 10YR 6/3 brun pâle; Texture argilo limoneuse; Structure grumeleuse; Porosité importante; Présence avec une faible fréquence de racines fines; Limite nette avec l’horizon sous-jacent.

25 – 30 cm

Couleur 10YR 7/3 brun très pâle; Texture limono argileuse; Structure agrégats polyédriques peu développés; Porosité importante; Présence de concrétions ferrugineuses; Présence de racines; Limite nette avec l’horizon sous-jacent.

> 30 cm

Couleur 10YR 6/3 brun pâle; Texture limono argileuse; Structure agrégats polyédriques; Porosité importante; Présence de tâches carbonatées; Présence de racines.

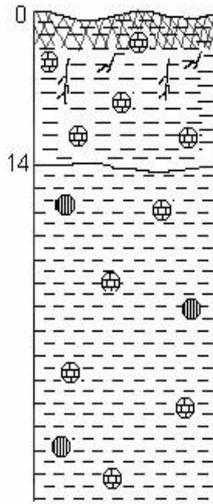
Résultats analytiques

Prof. (cm)	Granulométrie (%)			%C org		%CaCO ₃		pH
	A	L	S	Méthode d’Anne	Walkey and Black	Calcaire total	Calcaire actif	
0 – 25	37	26	37	2,2	0,3	62	13,6	8
25 – 30	50	32	18	3,0	0,8	51	12,4	7,8
>30	50	28	22	3,4	0,8	43	9,5	7,8

A : argile, L: limon, S : sable

Profil PIV : Sol fersiallitique à réserve calcique**Localisation** : situé à 200 m de Ja III**Coordonnées** : N 37°04'60.5"

E 009°31'65.5"

Altitude : 46 m**Occupation du sol** : grandes cultures céréales**Matériau parental** : grès à ciment ferrugineux**Date du prélèvement** : 12 octobre 2003**Profondeur du profil** : 45 cm**0 – 14 cm**

Couleur 7.5YR 5/4; Texture limono argileuse; Structure polyédrique; Porosité moyenne; Présence de cailloux carbonatés centimétriques; Présence de cailloux millimétriques dispersés dans la matrice; Présence de tâches carbonatées; Les racines sont peu fréquentes.

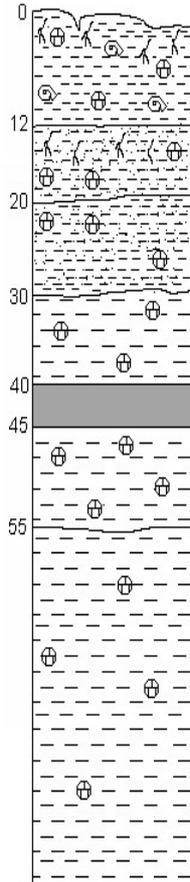
14 – 45 cm

Couleur 7.5YR 4/4; Texture argilo limoneuse; Structure des polyèdres peu développés; Porosité moyenne à importante présence de fentes de retrait; Présence de cailloux de taille millimétrique; Présence de tâches d'oxydoréduction.

Résultats analytiques

Prof. (cm)	Granulométrie (%)			%C org		%CaCO ₃		% Fe _t	pH
	A	L	S	Méthode d'Anne	Walkey and Black	Calcaire total	Calcaire actif		
0 – 14	53	25	22	3,4	1.6	11	3.7	5.7	8.0
14 – 45	54	24	22	2,2	1.5	3	-	10.5	8.1

A : argile, L : limon, S : sable

Profil PV : Sol polycyclique d'apport alluvial à caractère hydromorphe**Localisation** : situé à 10 m de la route à l'aval de la toposéquence**Coordonnées** : N 37°04'74"
E 009°31'64.1"**Altitude** : 37m**Occupation du sol** : grandes cultures céréales**Matériau parental** : colluvions**Date du prélèvement** : 12 octobre 2003**Profondeur du profil** : > 55 cm**0 – 12 cm**

Couleur 0YR 6/3 brun pâle; Texture argilo limoneuse; Structure grumeleuse; Porosité importante; Présence de coquilles de gastéropodes; Présence de tâches blanchâtres carbonatées; Présence de racines; Limite nette avec l'horizon sous-jacent.

12 – 20 cm

Couleur 10YR 7/3 brun très pâle; Texture argilo sableuse; Structure pelliculaire discontinue; Les structures pelliculaires sont compactes surmontant des agrégats friables; Présence de cailloux millimétriques carbonatés; Présence de racines; Limite nette avec l'horizon sous-jacent.

20 – 30 cm

Couleur 10YR 6/3 brun pâle; Texture argilo limoneuse; Structure polyèdres peu développés; Porosité moyenne; Présence de cailloux carbonatés de petites tailles; Limite nette avec l'horizon sous-jacent.

30 – 40 cm

Couleur 10YR 7/3 brun très pâle; Texture limono argileuse; Structure polyèdres fragiles; Présence de cailloux carbonatés; Limite nette avec l'horizon sous-jacent.

40 – 45 cm

Couleur bariolée : jaune, vert pâle, gris; C'est un horizon alluvial; C'est un niveau d'apport de matériaux des haldes.

45 – 55 cm

Couleur 10YR 7/3 brun très pâle; Texture limono argileuse; Structure faiblement agrégés; Porosité moyenne; Très riche en carbonates; Limite nette avec l'horizon sous-jacent.

> 55 cm

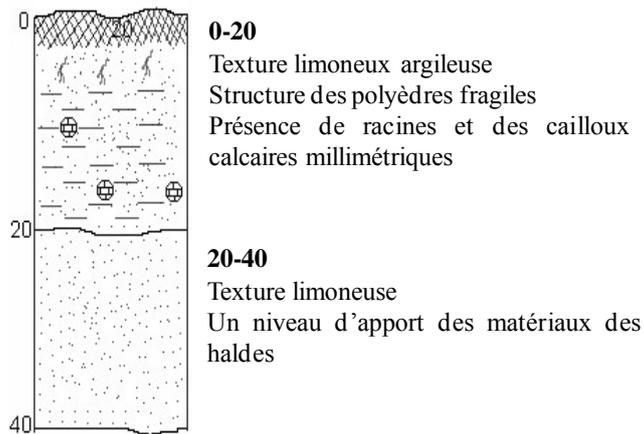
Couleur 10YR 5/4 brun jaunâtre; Texture argilo limoneuse; Structure des polyèdres moyens typiques du milieu argileux; Porosité moyenne; Présence de cailloux carbonatés millimétriques; Présence de tâches carbonatées.



Coupe pédologique du profil PV

Résultats analytiques

Prof. (cm)	Granulométrie (%)			%C org		%CaCO ₃		pH
	A	L	S	Methode d'Anne	Walkey and black	Calcaire total	Calcaire actif	
0 – 12	48	32	20	2,7	1,2	46	7,2	8.0
12 – 20	42	30	28	3,22	0,6	52	8,35	8.2
20 – 30	46	21	33	2,8	0,9	26	18	8.2
30 – 40	59	26	15	2,8	0,8	41	9,8	8.1
40 – 45	58	40	2,	2,3	1,2	44	27.5	8.2
45 – 55	51	40	9	2,8	0,7	47	23,6	8.2
> 55	60	23	17	2,4	0,8	14	1,6	8.2

Profil PVI : Sol alluvial**Localisation** : à 500 m de JaV**Occupation du sol** : -**Matériau parental** : colluvions**Date du prélèvement** : 23 octobre 2005**Profondeur du profil** : 40 cm**Résultats analytiques**

Prof. (cm)	Granulométrie (%)			%C org		%CaCO ₃		pH
	A	L	S	Méthode d'Anne	Walkey and Black	Calcaire total	Calcaire actif	
0-20	33	26	41	-	2.8	46	22	7.2
20 - 40	30	20	50	-	0.25	57	5.5	7.9

A : argile, L : limon, S : sable

Profil PVII : Sol alluvial

Localisation : en aval à proximité de Garât Ichkeul

Coordonnées : N 37°05'58.2"
E 009°32'72.4"

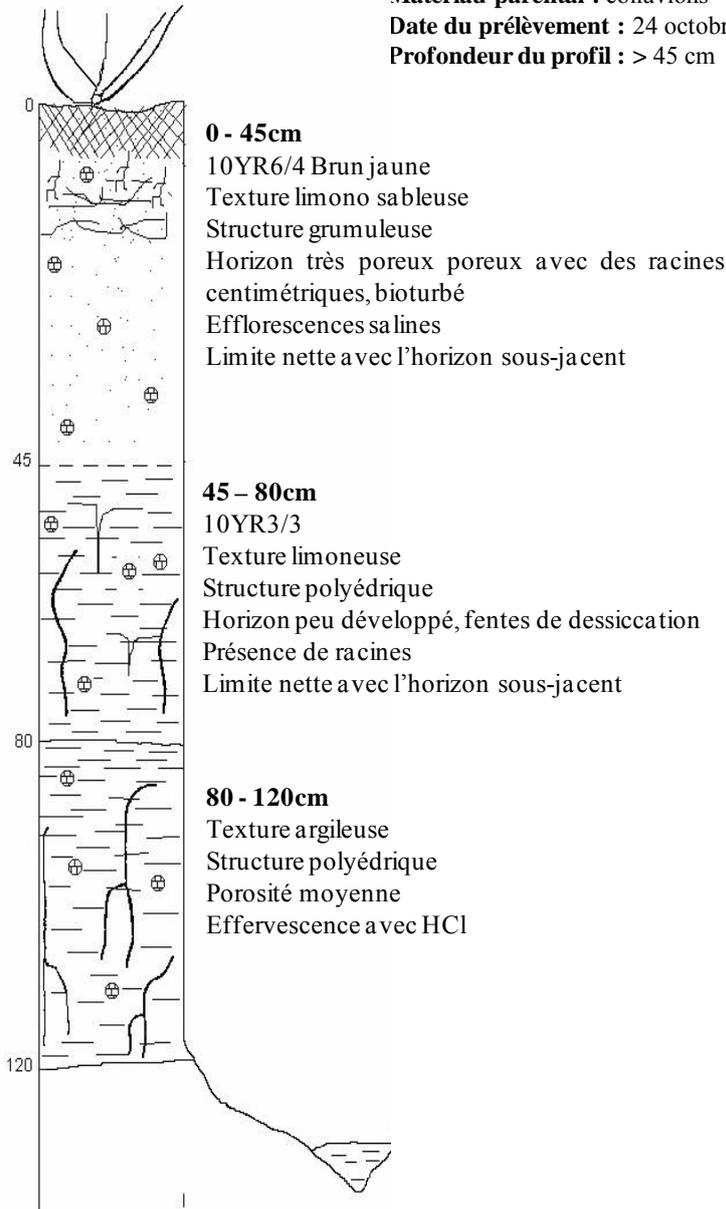
Altitude : 16m

Occupation du sol : plantes herbacées

Matériau parental : colluvions

Date du prélèvement : 24 octobre 2005

Profondeur du profil : > 45 cm



Coupe pédologique du profil PVII

Résultats analytiques

Prof. (cm)	Granulométrie (%)			%C org		%CaCO ₃		pH
	A	L	S	Méthode d'ANNE	Walkey and Black	Calcaire total	Calcaire actif	
0 - 45	33	42	25	-	2,6	10	5.7	7.54
45 - 80	46	25	29	-	1.4	125	5.3	7.37
80 - 120	44	21	35	-	1.8	11	7	7.72

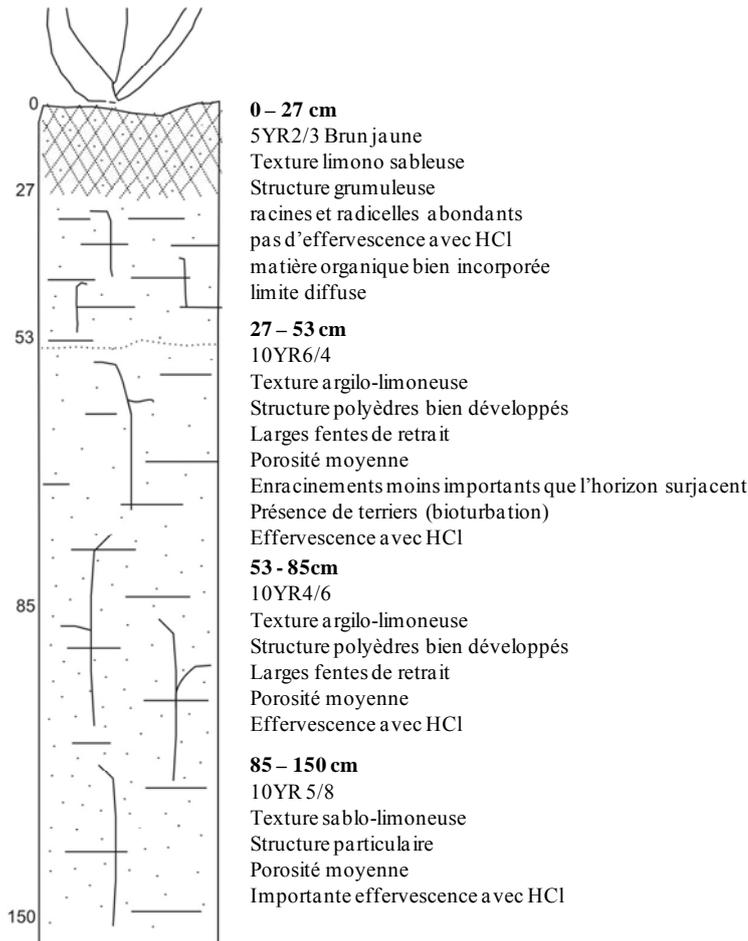
A : argile, L: limon, S : sable

Profil Témoin PT : Calcosol décarbonaté en surface

Occupation du sol : champs d'oliviers
 Date du prélèvement : 23 octobre 2005
 Profondeur du profil : 150 cm



Coupe pédologique du profil PT



Résultats analytiques

Prof. (cm)	Granulométrie (%)			%C org		%CaCO ₃		pH
	A	L	S	Méthode d'ANNE	Walkey and Black	Calcaire total	Calcaire actif	
0-27	37	29	34	-	1,2	0	0	7.4
27-53	45	25	30	-	0.5	23.5	5.7	8.1
53-85	44	18	38	-	0.25	25	9	8.1
85-150	38	13	49	-	0.25	25	6.4	8.0

A : argile, L : limon, S: sable

Légende	
	Texture sableuse
	Texture limoneuse
	Texture argileuse
	Cailloux calcaires
	Concrétions ferro-manganiques
	Racines
	Fentes de dessiccation
	Tests de gastéropodes
	Tâches d'oxydoréduction

2. LA GRANULOMETRIE

La granulométrie est la répartition quantitative des éléments solides suivant leur taille. La distribution granulométrique confère au sol des propriétés particulières notamment en ce qui concerne la fixation des polluants car selon les classes granulométriques la nature minéralogique des éléments varie. Nous avons estimé la texture globale des horizons des sols à partir des pourcentages de trois fractions : sableuse, limoneuse et argileuse. Les résultats sont présentés dans le tableau 17. Les proportions de la fraction argileuse varient entre 30 et 67 %, ceux de la fraction limoneuse entre 18 et 42 % et les pourcentages de la fraction sableuse sont compris entre 2 et 50 %.

Tableau 17 : Propriétés physicochimiques des profils des sols de Jalta.

	Profondeur (cm)	pH	Granulométrie			Calcaire actif (%)	Calcaire total (%)	M.O (%)
			% A	% L	%S			
PI	0 - 8	8.0	56	22	23	3.6	40	2.1
	8 - 20	8.2	58	24	18	3.2	30	1.1
	20 - 37	8,1	37	18	45	0.2	18	1.7
	37 - 95	8.0	67	19	14	0	0	1.1
	95 - 150	8.4	39	37	24	0.3	36	0.4
PII	0 - 16	8.1	38	33	29	7	53	1.7
	16 - 45	8.2	54	24	22	4	19	2.4
	> 45	8.2	40	25	35	3.7	58	0.9
PIII	0 - 25	8	37	26	37	13.6	62	0.6
	25 - 30	7.8	50	32	18	12.4	51	1.4
	> 30	7.8	50	28	22	9.5	43	1.4
PIV	0 - 14	8	53	25	22	3.7	11	2.7
	14 - 45	8.1	54	24	22	0	3	2.5
PV	0 - 12	8	48	32	20	7.2	46	2.1
	12 - 20	8.2	42	30	28	8.4	52	1.1
	20 - 30	8.2	46	21	33	18	26	1.5
	30 - 40	8.1	59	26	15	9.8	41	1.4
	40 - 45	8.2	58	40	2	27.5	44	2.1
	45 - 55	8.2	51	40	9	23.6	47	1.2
	> 55	8.2	60	23	17	1.6	14	1.4
PVI	0 - 20	7.2	33	26	41	22	46	3.7
	20 - 40	7.9	30	20	50	5.5	57	0.4
PVII	0 - 40	7.5	33	42	25	5.7	10	4.4
	40 - 80	7.4	46	25	29	5.3	12.5	2.4
	80 - 120	7.7	44	21	35	7	11	3.1
P T	0 - 25	7.4	37	29	34	0	0	2.1
	25 - 60	8.1	45	25	30	5.7	23.5	0.8
	60 - 90	8.1	44	18	38	9	25	0.4
	90 - 130	8	35	13	49	6.4	25	0.4

Les résultats obtenus ont été reportés sur le diagramme triangulaire de la classification de la texture des sols (Figure 35). D'après ce diagramme, les horizons des différents profils pédologiques présentent une texture argileuse à limono-argileuse. L'abondance de la fraction argileuse est réputée favoriser les phénomènes d'adsorption et de rétention des éléments traces du fait de la surface spécifique importante de ces minéraux (Alloway, 1995).

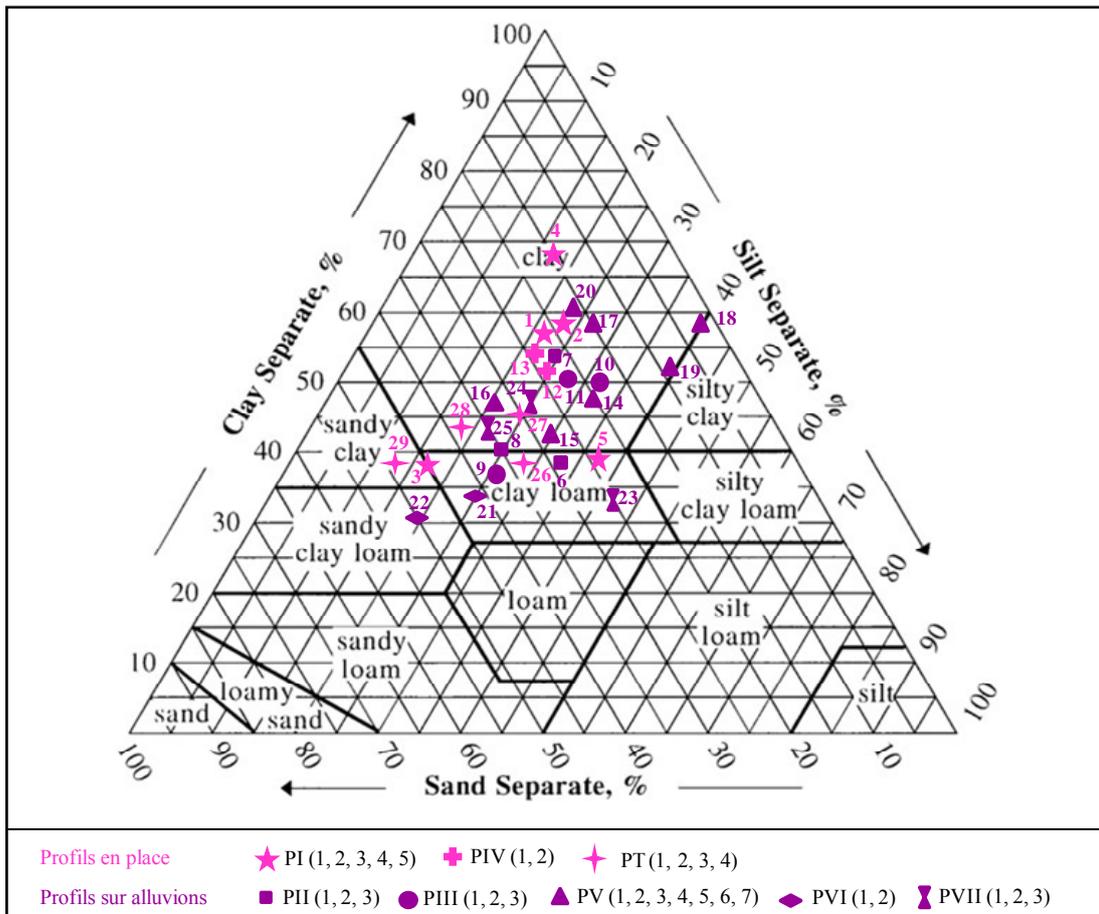


Figure 35 : Diagramme des textures des horizons des profils pédologiques.

3. LE pH

Le dosage des pH_{eau} des différents horizons montre des valeurs neutre à légèrement alcalin qui varient entre 7.2 et 8.37 (Tableau 17). La variation verticale du pH dans les profils pédologiques montre une augmentation de l'alcalinité en fonction de la profondeur. Ces valeurs peuvent être dues au contexte général carbonaté.

4. LE TAUX DES CARBONATES TOTAUX

Certains horizons montrent des pourcentages très élevés en carbonates atteignant 62 % (Tableau 17). Les deux horizons décarbonatés sont respectivement PI-1 l'horizon Bt du profil fersialitique et PT-1 l'horizon de surface du profil témoin qui est un calcosol décarbonaté en surface. A l'exception de ces horizons décarbonatés, la majorité des horizons sont calcaires à très fortement calcaires (guide pratique, 2004).

5. LE CALCAIRE ACTIF

Le calcaire actif est la fraction du calcaire susceptible de réagir avec les EPT dans le sol. Les pourcentages en calcaire actif dans les sols varient pour les différents horizons entre 0 et 27.5 % (Tableau 17).

6. LA MATIERE ORGANIQUE

Les pourcentages de matière organique dans les sols varient de 0.4 à 4.4 % (Tableau 17). La variation verticale de la matière organique montre que les teneurs les plus élevées sont généralement rencontrées au niveau des horizons de surface et qu'elles diminuent en profondeur sauf pour quelques profils. Cette variation peut être due à l'homogénéisation des horizons suite au labour ou aux apports alluviaux dans le cas des sols d'apport. Des pourcentages élevés ont été observés atteignant 4.4% en matière organique résultant essentiellement d'un apport des rejets de la ville avoisinante et à une végétation dense.

7. LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE

La capacité d'échange cationique de certains horizons a été mesurée au laboratoire d'analyses des sols d'Arras selon la méthode de la CEC à la cobaltihexamine (NF X 31-130).

Les valeurs de la capacité d'échange cationique sont comprises entre 9.87 et 28.6 cmol(+)/kg (Tableau 18). Selon la classification de Martin et Nolin (1991), pour l'horizon PII-1, la capacité d'échange cationique est faible correspondant à des sols à dominante limoneuse caractérisés par un échange assez facile. Pour les horizons PI-1, PI-2, PI-3 et PI -4, la CEC est modérée reflétant des sols à dominante limono-argileuse dans lesquels l'échange est peu facile. Les horizons PII-2 et PT-1 présentent par contre une CEC élevée représentant des sols à dominante argileuse ou humifère à échange difficile.

Le rapport C/N varie dans ces horizons entre 7.53 et 16.9 (Tableau 18). Il est ainsi faible pour PI-4 correspondant à un sol à décomposition rapide de la matière organique, moyen pour les horizons PI-2 et PI-3 témoignant d'un sol à bonne décomposition de la matière organique, alors qu'il est élevé à très élevé pour les horizons PI-1, PII-1 et PII-2 dont l'activité biologique est réduite ramenant à une décomposition lente de la matière organique (guide pratique, 2004)

Le calcul des rapports $[\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{k} = \text{Taux de saturation (T)}/\text{CEC}]$ et $[\text{Ca}/\text{CEC}]$ présentent des teneurs respectivement supérieures à 100 % et supérieures à 90 % permettant de conclure que les sols étudiés sont des sols alcalins avec un excès de calcium.

Tableau 18 : Valeurs de la CEC, carbone organique et le rapport C/N.

	Corg g/kg	N g/kg	C/N	CEC cmol(+)/kg
PI-1	12.6	0.995	12.7	13.4
PI-2	7.99	0.762	10.5	15.2
PI-3	9.39	1.04	9.07	22.6
PI-4	5.53	0.734	7.53	20.6
PII-1	14.8	0.872	16.9	9.87
PII-2	14.3	1.17	12.2	28.6
PT-1	-	-	-	27.8

II. MINÉRALOGIE

Afin de connaître la composition minéralogique des sols étudiés nous avons procédé à des analyses de diffraction des rayons X ainsi qu'à des analyses minéralogiques ponctuelles au microscope électronique à balayage couplé à la microsonde électronique.

1. DIFFRACTION RX

1.1. Les minéraux argileux

La diffraction des RX sur des lames orientées et l'estimation semi-quantitative des différents minéraux argileux ont révélé que les minéraux argileux des sols sont composés essentiellement de smectite, illite et kaolinite. Dans les sols, les pourcentages en smectite varient entre 14 et 97 %, les pourcentages en illite varient entre 2 et 27 % et enfin les proportions en kaolinite sont comprises entre 1 et 21 %.

Pour les sols alluviaux, la distribution verticale du cortège phylliteux montre une prédominance de la fraction smectitique par rapport à la kaolinite et à l'illite (Figure 36). Cette abondance résulte de l'alluvionnement des matériaux en amont et l'enrichissement en éléments (K, Na, Ca, ...) des sols en aval par processus d'aggradation voire même une

néoformation des smectites. Cette fraction smectitique, ayant une surface spécifique importante justifie les fortes teneurs en EPT dans ces sols (Hall, 1998).

Pour les sols en place, le profil PI sol fersiallitique (Figure 36), il y a une dominance de l'illite et de la kaolinite par rapport à la smectite. La distribution verticale du cortège phylliteux de ce profil montre une variation avec un niveau d'accumulation de kaolinite et surtout de l'illite qui correspond à l'horizon d'accumulation Bt.

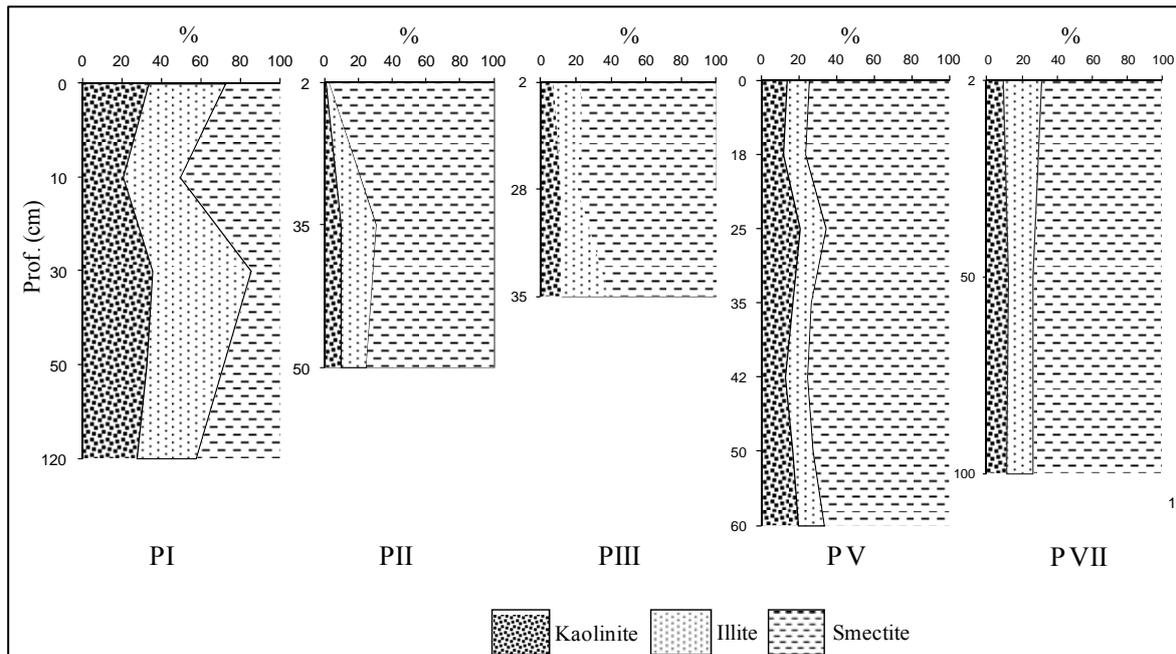


Figure 36 : Variation verticale du cortège phylliteux dans les profils pédologiques étudiés.

1.2. Les minéraux non argileux

Selon les résultats de la diffraction des RX, le cortège minéralogique des différents horizons de sol est globalement similaire et essentiellement composé de quartz, calcite, dolomite, feldspaths, barytine et phyllosilicates.

Le quartz et la calcite représentent la fraction minéralogique abondante et dominante dans tous les horizons sauf l'horizon 3 (Bt) du profil PI qui est un sol fersiallitique. L'abondance de ces deux minéraux est liée à la nature de la roche mère des sols et au contexte géologique carbonaté de la région. La dolomite et les feldspaths sont présents dans la plupart des horizons ; ils peuvent être hérités de la roche mère. La barytine a été aussi détectée par la diffraction de RX dans plusieurs horizons aussi bien en surface qu'en profondeur, elle provient des rejets miniers où elle est assez abondante.

2. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET MICROSONDE

L'observation des lames minces des horizons de surface des sols les plus proches des haldes au microscope électronique à balayage couplé à la microsonde électronique pour les analyses chimiques a révélé la présence de phases porteuses des EPT tels que le plomb et le zinc et d'autres minéraux tels le quartz, la calcite, la barytine.

Les phases porteuses du fer sont principalement des oxy-hydroxydes de fer et des carbonates de fer (Figure 37). Les oxy-hydroxydes de fer sont des particules fines, de petite taille (40 μm) qui se trouvent sous forme de grains isolés ou dans une matrice calcique ou argileuse (Figure 37 (a) (b)). Un grain d'oxyhydroxyde de fer de forme concentrique montre une couronne d'altération montrant une oxydation à sa périphérie (Figure 37 (c)). On a noté la présence dans les sols des carbonates de fer : la sidérite (FeCO_3) se présente sous forme de grains de 20 μm de taille dans une matrice de calcite (Figure 37 (d)). Dans les sols, les sulfures de fer n'ont pas été détectés alors qu'ils sont abondants dans les haldes.

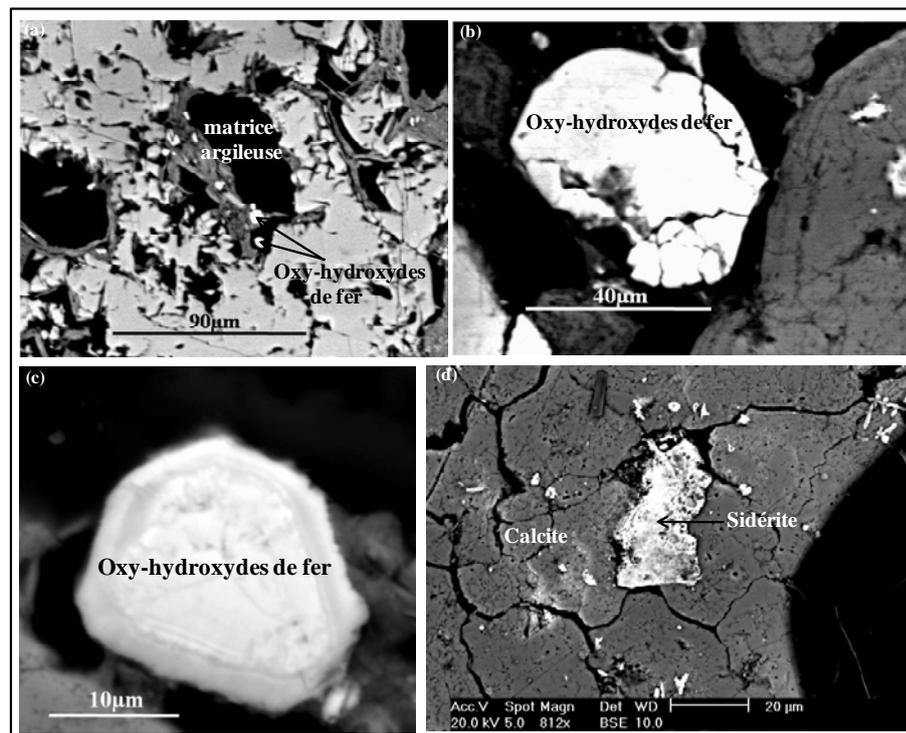


Figure 37: Images en mode électrons rétrodiffusés des phases porteuses du fer dans les sols (a) (b) les oxy-hydroxydes de fer, (c) un grain d'hématite et son altération en bernalite et (d) carbonate de fer : sidérite.

Le plomb est présent dans les sols sous forme de sulfures (galène, jordanite), carbonates (cérusite) et sulfates (anglésite). La galène (PbS) très rare dans les sols alors qu'elle était assez présente dans les haldes, se présente sous forme de grains de 30 μm de taille associée à la calcite (Figure 38 (d)). La cérusite (PbCO₃) a été repérée en grains isolés de 90 μm , montrant des traces d'altération : un grain de forme allongée dont la bordure a un aspect indenté et irrégulier (Figure 38 (c)). L'anglésite (PbSO₄) a été retrouvée en grains fins (40 μm) isolés et associés aux sulfures de zinc (sphalérite). La cartographie d'une particule porteuse de Pb et Zn (Figure 38 (a)) montre qu'elle est formée de sulfate de plomb (anglésite) entourée de sphalérite. La jordanite n'a pas été détectée dans les rejets miniers, alors que dans le sol elle a été retrouvée sous forme de grains isolés dont la taille est de 40 μm (Figure 38 (b)). La présence de la jordanite (Pb₁₄(As,Sb)₆S₂₃) explique les teneurs en arsenic dans les rejets et dans les sols.

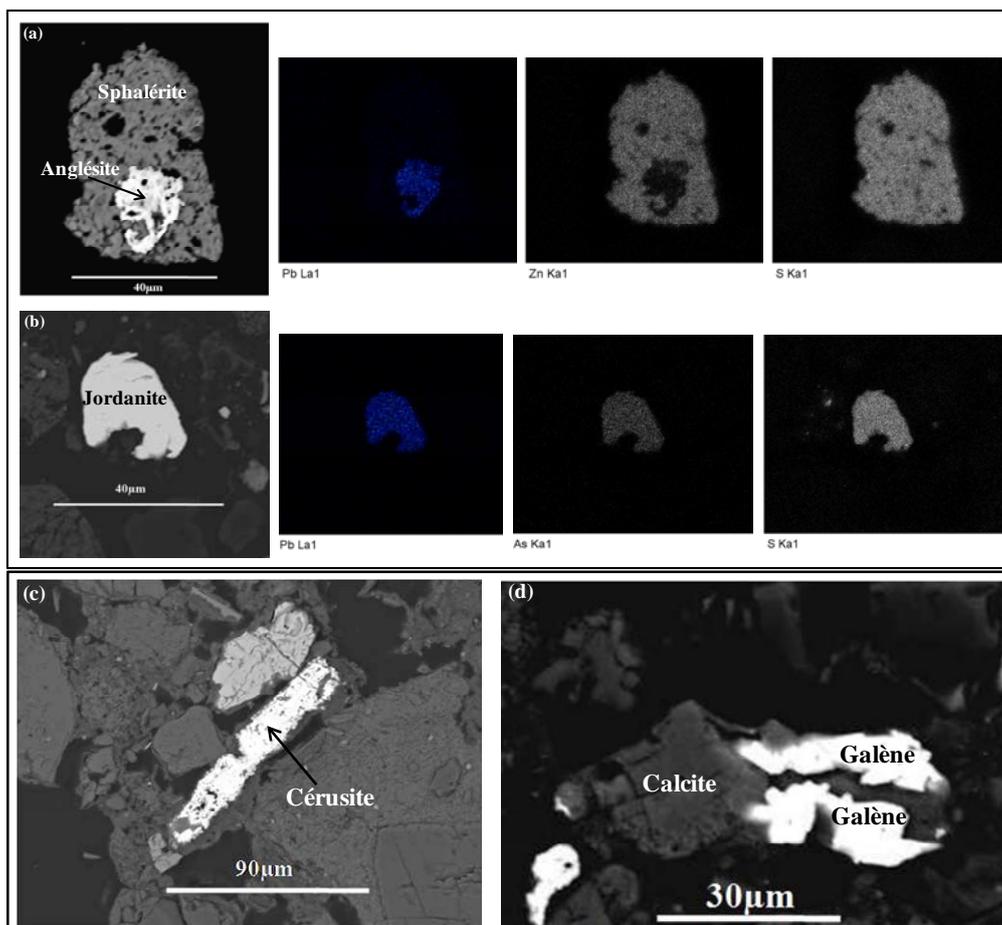


Figure 38 : Images en mode électrons rétrodiffusés de la cartographie des phases porteuses du plomb dans les sols : (a) anglésite, (b) jordanite, (c) cérusite, (d) galène.

Le zinc a été plus détecté dans les sols que dans les haldes. En effet, il se trouve soit sous forme de sphalérite (ZnS) en grains isolés (Figure 39) ou associés à d'autres sulfures tels les sulfures de plomb (Figure 39 (a)) soit associés aux oxy-hydroxydes de fer (Figure 40 (a)). La sphalérite est sous forme de grains de $20\ \mu m$ de taille (Figure 39 (b)) montrant un faciès denticulé d'altération. Dans ce contexte carbonaté, on a observé l'altération de la sphalérite dans les sols, la cartographie de ce minéral (Figure 39 (a)) montre une association de calcium, soufre et zinc.

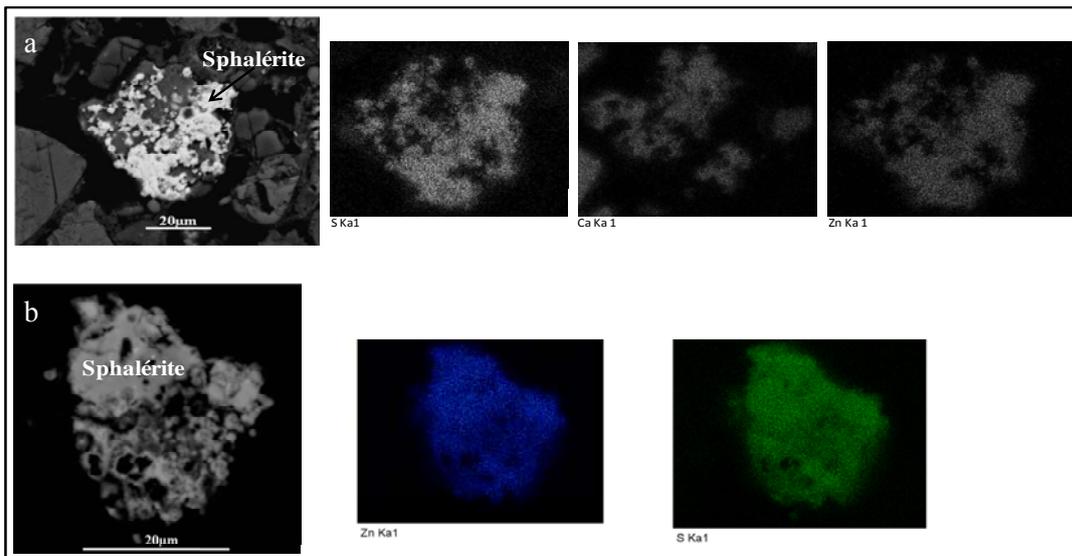


Figure 39 : Images en mode électrons rétrodiffusés et cartographie des phases porteuses du zinc dans les sols : sphalérite.

D'autres phases ont été détectées dans les horizons de surface des sols, ce sont des minéraux contenant Pb et Zn tels les oxy-hydroxydes de fer avec des teneurs en Pb et en Zn respectivement de 3.52% et 4.75 % (Figure 40 (a)). On a détecté de la barytine avec une teneur en plomb de 14 % (Figure 40 (b)).

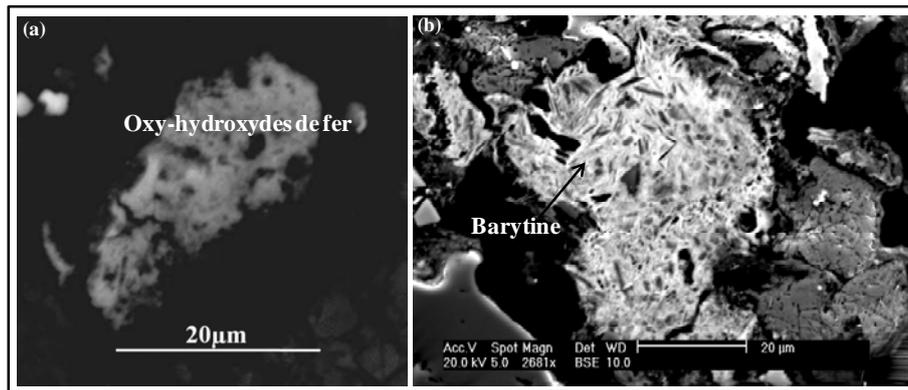


Figure 40 : Images en mode électrons rétrodiffusés de phases porteuses de Pb, Zn et Fe dans les sols (a) les oxy-hydroxydes de fer (b) barytine.

La quasi-totalité des phases porteuses des EPT rencontrées dans les sols témoigne d'une importante altération ; en effet, elles présentent des angles arrondis, des bords irréguliers et indentés et de nombreuses cavités (lacunes) leurs conférant un faciès denticulé. On remarque qu'il y a un changement de spéciation des EPT dans les rejets et dans les sols, car dans les sols il y a une dominance des produits d'altération principalement les carbonates, les sulfates et les oxy-hydroxydes de fer par rapport aux sulfures primaires (la pyrite, la galène et la sphalérite) plus abondants dans les rejets.

III. GEOCHIMIE DES SOLS

1. TENEURS TOTALES

1.1. Les éléments majeurs

Les éléments analysés sont Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , TiO_2 , K_2O et P_2O_5 . Leurs teneurs exprimées en pourcent sont présentées dans le tableau 19.

SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3

SiO_2 est l'élément le plus abondant dans les sols étudiés. Les teneurs en SiO_2 varient de 8 % à 72 %, ceci s'explique par l'abondance du quartz dans la plupart des sols. Les teneurs en Fe_2O_3 s'échelonnent entre 3.2 et 11 % ; la teneur la plus élevée a été enregistrée dans l'horizon Bt (d'accumulation) du profil fersialitique PI. Les teneurs en Al_2O_3 sont comprises entre 2.07 et 19 % et la teneur la plus élevée a été aussi notée dans l'horizon Bt qui présente un enrichissement en argile présentant un pourcentage de 67 %.

CaO, MgO

Le CaO est le deuxième élément le plus abondant après la silice. Les teneurs en CaO dans les sols oscillent entre 1.2 et 35 %. Ces fortes concentrations en CaO ont comme origine les carbonates de calcium abondants dans les sols.

Dans les sols, l'oxyde de magnésium peut être associé aux argiles ou aux carbonates magnésiens (dolomite). Les teneurs en MgO dans les sols varient entre 1.5 et 7 %. La valeur la plus élevée (7.33 %) est enregistrée dans l'horizon le plus profond du profil PI.

Na₂O, TiO₂, K₂O, P₂O₅

Na₂O, TiO₂ et P₂O₅ montrent des teneurs faibles dans tous les sols. Les teneurs en Na₂O varient entre 0.02 et 0.44 %, les teneurs en TiO₂ s'échelonnent entre 0.15 et 1 % et les teneurs en P₂O₅ sont comprises entre 0.26 et 0.85 %.

Dans les sols, le potassium entre dans la structure des argiles de type TOT particulièrement l'illite en tant que cations interfoliaires. Les pourcentages de K₂O dans les sols sont compris entre 0.54 et 3.29 %, les teneurs les plus élevées étant enregistrées dans les profils PI et PIV qui sont des sols fersialitiques ayant une roche mère gréseuse à ciment ferrugineux qui est à l'origine de cette richesse en potassium.

Les corrélations entre les différents éléments majeurs dosés nous permettent de dégager les conclusions suivantes (Figure 41) :

- La corrélation positive entre Fe₂O₃ et Al₂O₃ montre que dans les sols, ces deux éléments se trouvent dans la même phase minéralogique : les argiles (Algan et al., 2004)
- La corrélation positive entre Al₂O₃ / K₂O et Al₂O₃ / TiO₂ montre que ces éléments font partie d'une même association. Le potassium, le titane et le sodium sont des cations compensateurs qui entrent dans la structure des argiles (Sebai, 2007).
- Par contre l'absence de corrélations entre :
 - ⇒ SiO₂ et Al₂O₃ nous permet de conclure que la majorité de la silice dans les sols se trouve à l'état libre sous forme d'oxyde de silice.
 - ⇒ CaO et SiO₂ met en évidence que ces deux éléments se trouvent dans des phases minéralogiques différentes : les carbonates de calcium et le quartz.

- Les faibles corrélations entre $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$ et la bonne corrélation entre $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{K}_2\text{O}$ montrent que Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 et K_2O appartiennent à une même phase minéralogique qui est probablement la smectite.

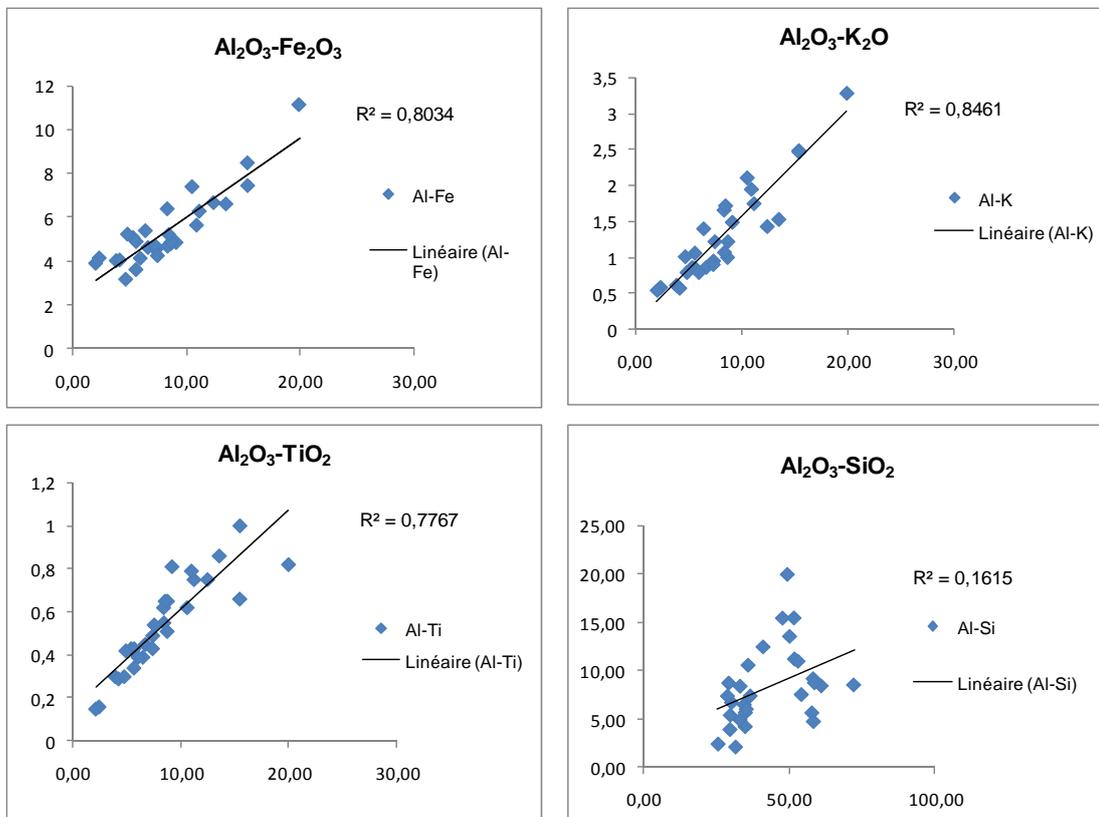


Figure 41 : Corrélations des éléments majeurs.

Tableau 19 : Analyses chimiques en éléments majeurs (%) des échantillons de sols de Jalta.

	Prof. (cm)	Perte au feu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
PI	0 - 8	23.23	33.05	8.36	6.42	3.23	22.88	0.09	1.66	0.62	0.3
	8 - 20	25.14	34.5	6.44	5.42	2.54	22.96	0.06	1.4	0.39	0.41
	20 - 37	13.87	47.71	15.41	8.52	2.81	8.13	0.08	2.49	0.66	0.37
	37 - 95	10.21	49.36	19.93	11.18	3.54	1.2	0.15	3.29	0.82	0.43
	95 - 150	18.55	35.82	10.54	7.43	7.33	16.7	0.1	2.11	0.62	0.35
PII	0 - 16	26.65	29.68	5.36	5.1	2.74	27.86	0.08	0.86	0.43	0.36
	16 - 45	14.44	51.85	11.18	6.31	2.42	9.95	0.16	1.75	0.75	0.44
	> 45	25.52	30.09	6.67	4.65	1.85	29.23	0.09	0.86	0.45	0.31
PIII	0 - 25	28.44	25.46	2.38	4.17	2.33	35.19	0.11	0.58	0.16	0.28
	25 - 30	27.43	29.56	3.88	4.05	2.32	30.62	0.05	0.61	0.3	0.31
	> 30	24.07	34.87	5.63	4.92	2.44	26.37	0.08	0.85	0.43	0.34
PIV	0 - 14	14.28	53.06	10.94	5.67	4.04	7.44	0.11	1.95	0.79	0.41
	14 - 45	10.54	51.65	15.43	7.48	5.13	4.13	0.2	2.47	1	0.85
PV	0 - 12	26.03	35.19	5.99	4.16	2.22	23.9	0.06	0.79	0.39	0.42
	12 - 20	27.49	34.81	4.18	4.08	2.13	26.02	0.07	0.57	0.29	0.26
	20 - 30	15.91	40.97	12.43	6.7	2.75	17.6	0.18	1.43	0.75	0.48
	30 - 40	23.77	36.55	7.36	4.56	2.23	22.87	0.09	0.95	0.49	0.32
	40 - 45	24.78	29.12	8.69	4.83	3.23	27.56	0.08	1	0.51	0.42
	45 - 55	26.84	28.69	7.34	4.71	2.56	28.61	0.09	0.9	0.43	0.33
PVI	0 - 20	13.41	50.14	13.52	6.64	2.59	11.2	0.2	1.53	0.86	0.49
	20 - 40	25.84	33.03	4.87	5.26	2.73	27.03	0.13	0.79	0.42	0.31
PVII	20 - 40	25.4	31.51	2.07	3.93	2	34.14	0.02	0.54	0.15	0.28
	0 - 40	14.41	58.27	9.14	4.88	2.13	7.4	0.15	1.49	0.81	0.41
	40 - 80	11.82	61.06	8.4	4.71	2	9.18	0.23	1.07	0.55	0.51
PT	80 - 120	13.41	58.73	8.72	4.9	2.32	8.94	0.44	1.22	0.65	0.5
	0 - 25	6.65	72.25	8.5	5.24	2	1.3	0.26	1.72	0.65	0.48
	25 - 60	14.92	54.19	7.5	4.28	1.94	14.91	0.17	1.22	0.54	0.4
	60 - 90	15.16	57.83	5.61	3.64	1.66	14.15	0.12	1.06	0.34	0.36
RM	90 - 130	14.69	58.38	4.71	3.2	1.51	15.18	0.14	1.01	0.3	0.44
		39.18	8.37	0.93	1.01	5.78	43.85	0.02	0.43	0.25	0.07

1.2. Les éléments potentiellement toxiques

Pour les profils pédologiques étudiés, on a dosé les teneurs en EPT, seuls les éléments qui présentent un risque de pollution et les teneurs qui dépassent les teneurs maximales tolérées dans les sols sont présentés. Ces éléments sont le plomb, le zinc et le cadmium, les autres éléments tels le chrome le cuivre, le nickel sont présents dans les sols mais à faibles concentrations c'est-à-dire proches du fond géochimique.

Les sols de Jalta montrent des teneurs très élevées en Pb, Zn et Cd. Les principaux résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 20).

Tableau 20 : Analyses chimiques en EPT dans les sols (mg/kg).

	Profondeur (cm)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)
PI	0 - 8	5271	1261	9.3
	8 - 20	4725	909	6.9
	20 - 37	1150	481	2.5
	37 - 95	404	236	0.7
	95 - 150	100	92	0.3
PII	0 - 16	13900	4001	35.2
	16 - 45	4555	1718	11.7
	> 45	6914	1826	20.4
PIII	0 - 25	8370	4066	24
	25 - 30	9309	4394	22
	> 30	6984	5680	36
PIV	0 - 14	2212	1089	<0.1
	14 - 45	983	630	<0.1
PV	0 - 12	9469	3997	20
	12 - 20	9327	4417	22
	20 - 30	3541	2320	<0.1
	30 - 40	8267	3141	12
	40 - 45	8647	3988	38
	45 - 55	5179	5278	50
PVI	> 55	616	602	<0.1
	0 - 20	17229	4813	30
PVII	20 - 40	10420	4565	33
	0 - 40	1607	1025	2
	40 - 80	2647	1391	6
P T	80 - 120	1993	1089	4
	0 - 25	57	118	0.4
	25 - 60	32	81	0.3
	60 - 90	28	76	0.3
RM	90 - 130	25	68	0.2
		< 0.1	19	< 0.1
Haldes		46900	5783	55.5

Pour les horizons de surface, les teneurs en Pb varient entre 1600 mg/kg et 1.7 % contre 56 mg/kg pour le sol témoin. Pour le zinc, les teneurs varient entre 1025 et 4813 mg/kg alors que le profil témoin contient seulement 118 mg/kg. Les sols étudiés présentent des teneurs en cadmium qui varient entre 0 et 50 mg/kg et le sol témoin renferme 0.4 mg/kg de Cd. Le cadmium est présent dans les sols ; c'est un élément qui accompagne Pb et Zn dans la minéralisation et montre des teneurs beaucoup moins élevées. Le profil témoin montre les teneurs les plus faibles en EPT par rapport aux différents profils étudiés qui seront considérées comme représentatives du fond géochimique de la région.

En profondeur, ces teneurs diminuent mais restent assez élevées, elles sont comprises entre 100 et 6900 mg/kg pour Pb, entre 92 – 5600 mg/kg pour Zn. Elles varient pour Cd entre 0.3 – 36 mg/kg.

2. DISTRIBUTION LATÉRALE

2.1. Éléments majeurs

La variation latérale des éléments majeurs en aval des rejets miniers de Jalta est illustrée par la figure 42. Tous les éléments majeurs représentés sauf le CaO montrent une évolution latérale similaire. On a remarqué un enrichissement en ces éléments au niveau de l'horizon de surface du profil PIV et dans les zones marécageuses d'Ichkeul et un appauvrissement en ces éléments au niveau du profil PIII. La comparaison de la variation latérale de SiO₂ et CaO montre que ces deux éléments présentent un comportement antagoniste ceci concorde avec leur corrélation négative ($r = - 0.78$). L'évolution des éléments majeurs SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ et CaO montre un enrichissement en aval qui peut être expliqué par l'accumulation des fractions fines argileuses dans les zones marécageuses en aval.

2.2. Éléments potentiellement toxiques

La variation latérale de Pb et Zn, depuis les haldes de Jalta, montre une diminution de l'amont vers l'aval (Figure 42). En effet, les teneurs les plus élevées ont été enregistrées dans les rejets (4.6% pour Pb et 5783 mg/kg pour Zn). Dans les sols avoisinants, ces teneurs restent toutefois assez élevées atteignant 1.39 % pour Pb pour le profil PII et 1.7 % pour le profil PVI. Pour le zinc, les teneurs sont de l'ordre de 4000 mg/kg pour les profils PII, PIII et PVI.

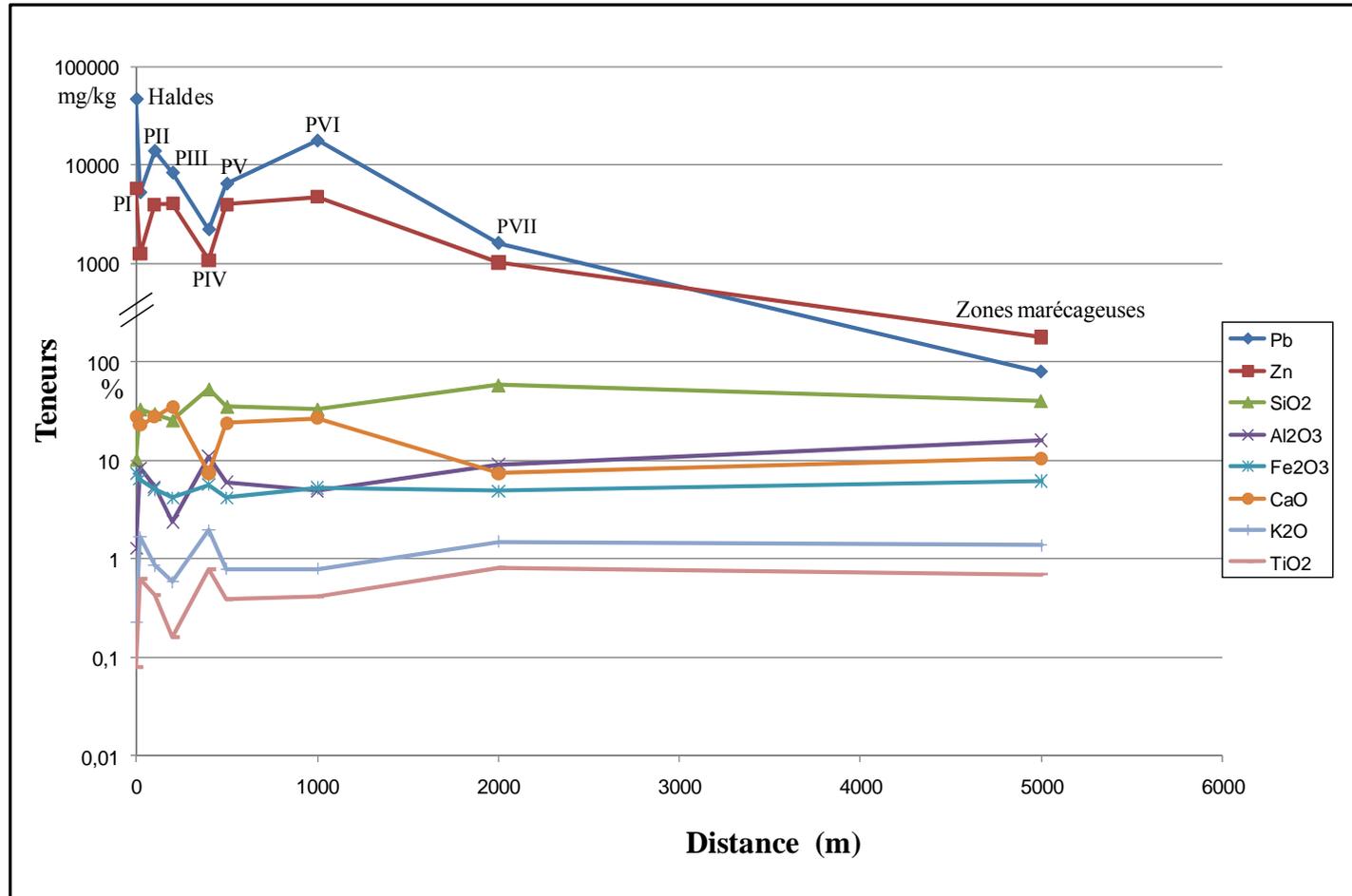


Figure 42 : Variations latérales des éléments chimiques en aval des rejets de Jalta.

Cette distribution latérale montre des variations liées principalement à la nature, à la composition des sols étudiés, aux emplacements des profils par rapport au cours d'eau et aux directions des vents dominants et enfin à la topographie de la région. En effet, les sols étudiés sont variés et par conséquent présentent des compositions minéralogiques différentes ainsi que des processus pédogéniques qui peuvent influencer la mobilité des EPT. Les profils PII et PIII, qui sont des calcisols vertiques, smectitiques, cultivés, montrent les teneurs les plus élevées en Pb et Zn, du fait de leur texture argileuse et surtout de leur richesse en smectite dont les pourcentages varient de 69 – 97 %. Ces argiles connues pour leur capacité d'échange cationique et leur surface spécifique élevée (Eslinger et Peaver, 1988 ; Hall, 1998) et ainsi leur pouvoir de fixation et de rétention des EPT, forment une sorte de barrage empêchant la migration des EPT vers les sols aval, ce qui explique la baisse des concentrations dans le profil PIV.

La topographie aussi joue un rôle important dans la distribution des ET en aval des haldes de Jalta. En effet, la région présente une topographie assez plane ainsi que des dépressions qui piègent les sédiments des rejets et transportés principalement par le cours d'eau. Ces zones de dépression montrent des teneurs importantes en Pb et Zn atteignant respectivement 1.7 % et 4813 mg/kg. Dans la région de Jalta, les principaux moyens d'érosion sont hydriques : le cours d'eau charrie les matériaux des haldes et les dépose dans les dépressions ou à l'embouchure ; d'autre part le cours d'eau peut être à l'origine de la contamination des sols avoisinants lorsqu'il déborde durant les périodes de crues.

L'érosion peut se faire aussi par voie éolienne et elle se fait dans la direction des vents dominants W-WNW dans la région et concerne les horizons de surface des profils étudiés.

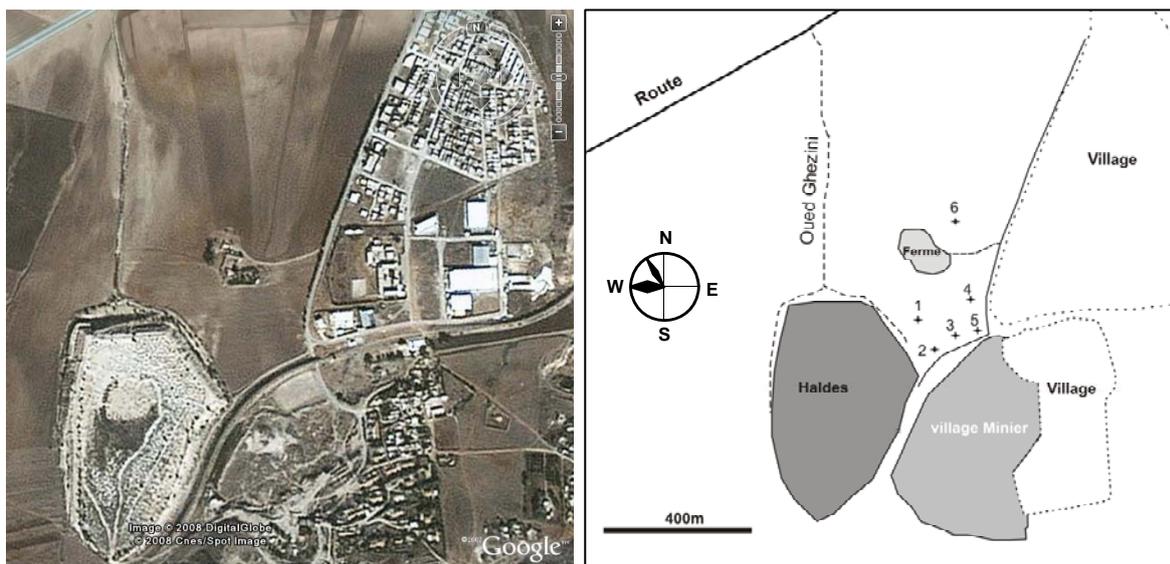
Dans les sols les plus en aval, les teneurs en Pb et Zn ont diminué à proximité des zones marécageuses d'Ichkeul et atteignent 79 mg/kg pour Pb et 180 mg/kg pour Zn. Cependant, ces teneurs dépassent légèrement celles du profil témoin qui sont de l'ordre de 56 mg/kg pour Pb et 118 mg/kg pour Zn.

La comparaison de la variation latérale des éléments majeurs et celle de Pb et Zn montre que CaO est le seul élément qui montre une évolution latérale similaire à celle de Pb et Zn. Le comportement similaire de ces éléments dans les sols est peut être dû au fait que Pb, Zn et Ca

sont associés aux mêmes phases minéralogiques dans les sols, puisque le calcium provient essentiellement de la calcite qui constitue la gangue de la minéralisation plombo-zincifère.

2.3. La contribution éolienne dans l'enrichissement des sols en EPT

Le dosage des éléments Pb, Zn et Cd dans les horizons de surface de sols, prélevés dans les sols agricoles sous les directions des vents dominants de direction W-NW a révélé des teneurs élevées atteignant 12233 mg/kg pour Pb, 2603 mg/kg pour Zn et 27 mg/kg pour Cd (Figure 43). Ces fortes concentrations mettent en évidence l'importance de l'érosion et le transport éolien dans la dispersion des particules fines des rejets mises en suspension dans l'air et l'ampleur de la contamination et l'enrichissement des sols en EPT qui en résultent. En effet, le point de prélèvement 3 montre l'enrichissement le plus important en EPT ; ceci est dû au fait qu'il soit le plus exposé aux vents dominants.



Horizons de surface	Pb	Zn	Cd
	mg/kg		
1	5157	1921	20
2	4297	1624	16
3	12233	2603	25
4	2986	1062	10
5	6463	1842	19
6	10094	2504	27

Figure 43 : Localisation des horizons de surface sous la direction des vents dominants (W-NW) et leurs teneurs en Pb, Zn et Cd.

3. DISTRIBUTION VERTICALE

3.1. Les éléments majeurs

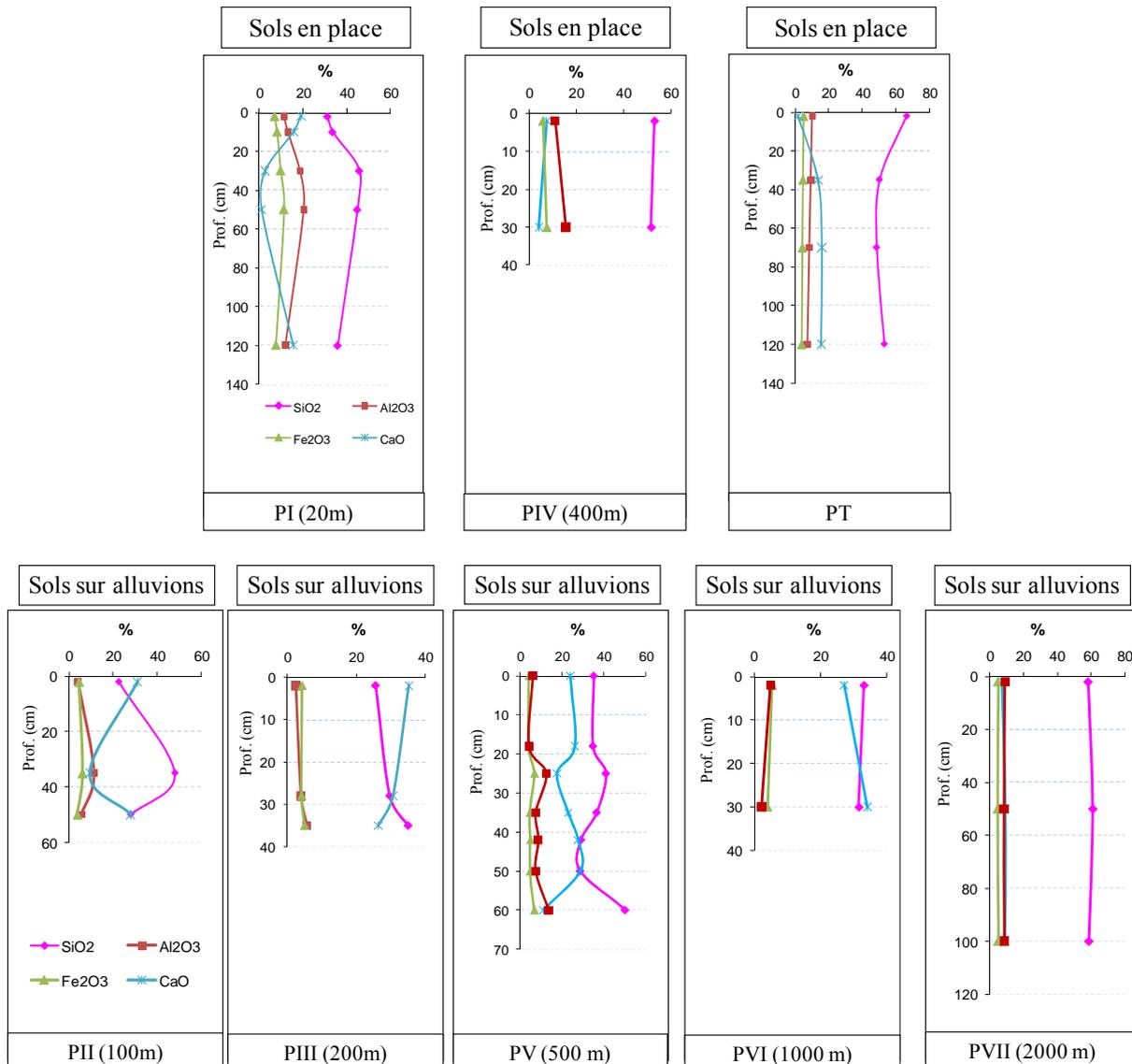


Figure 44 : Distribution verticale des éléments majeurs dans les profils pédologiques de Jalta.

Tous les éléments majeurs, à part le CaO, présentent une distribution verticale similaire dans les différents profils pédologiques (Figure 44). Les deux éléments CaO et SiO₂ montrent une évolution antagoniste le long des profils.

3.2. Les éléments potentiellement toxiques

Les distributions verticales de Pb, Zn et Cd aussi bien dans les sols en place que ceux sur alluvions montrent un enrichissement au niveau des horizons de surface et une diminution

vers la profondeur (Figures 45 et 46). Cependant, pour les profils PII et PIII même en profondeur les teneurs en EPT restent élevées.

Pour le profil témoin, les éléments Pb, Zn et Cd montrent une évolution verticale uniforme le long du profil. Pour les autres profils Pb et Zn présentent un comportement similaire dans les sols sauf pour les profils PIII où ils montrent une distribution verticale différente. Pour Cd, son évolution est similaire à celle de Pb et Zn particulièrement pour Cd et Zn.

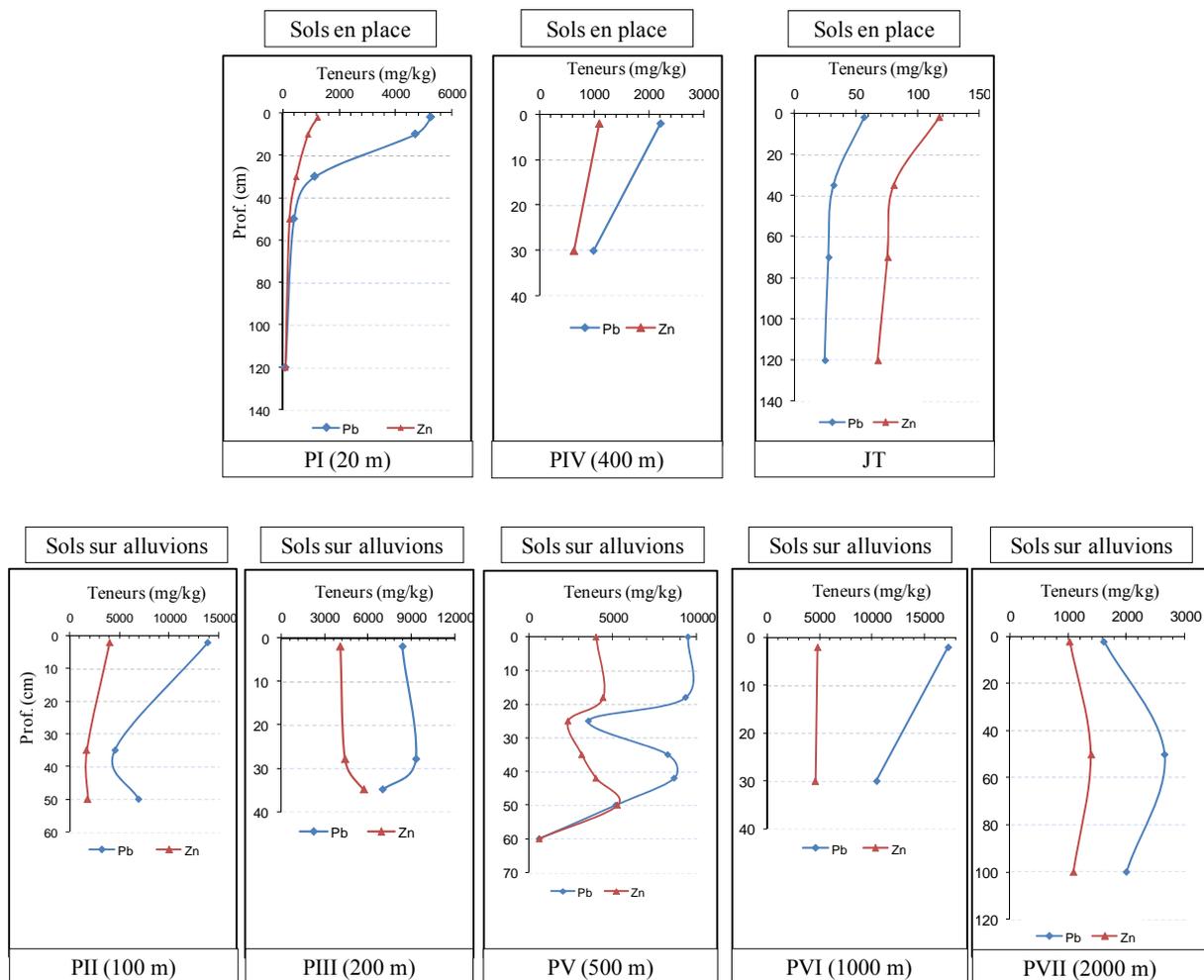


Figure 45 : Distribution verticale de Pb et Zn dans les profils pédologiques.

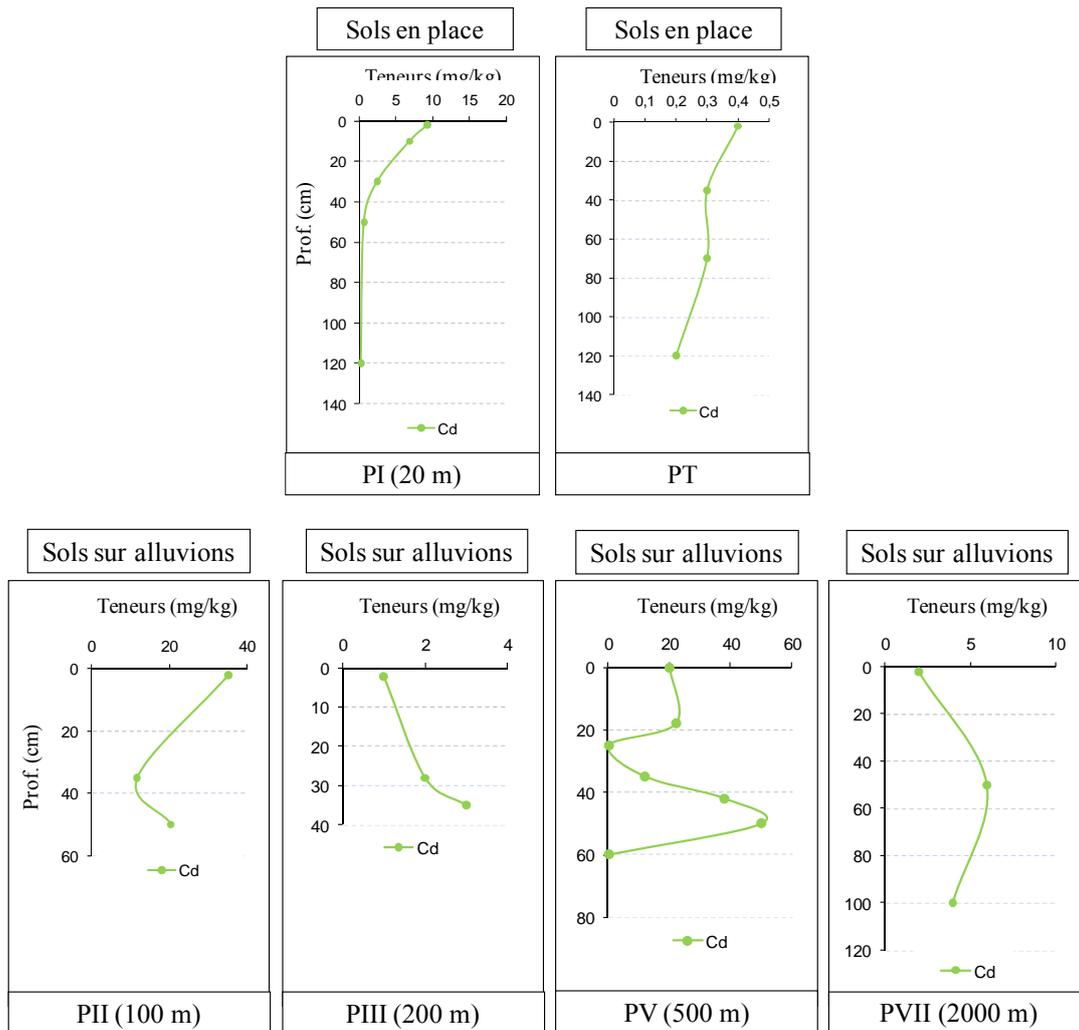


Figure 46 : Distribution verticale de Cd dans les profils des sols de Jalta.

Les éléments potentiellement toxiques montrent une distribution qui varie en fonction de la nature (composition chimique et minéralogique des sols, abondance des smectites) et du type des profils de sol (sols en place ou sols alluviaux). En effet, les profils PII et PIII calcisols vertiques smectitiques cultivés montrent une accumulation de métaux en profondeur par rapport aux autres profils dont les teneurs en profondeur baissent largement par rapport à ceux en surface. Malgré leur forte teneur en argiles, des teneurs élevées en EPT ont été retrouvés en profondeur. Ceci peut être expliqué par un fort enrichissement en EPT suite à des apports des alluvions issus des haldes charriés par le cours d'eau lors des périodes des crues et par une migration particulière des parties superficielles du profil à travers les larges fentes de dessiccation durant les longues périodes sèches par le phénomène de Turning – Over. Une grande variabilité dans la distribution verticale des EPT est également observée dans les

profils alluviaux (PV et PVII) principalement dûe aux apports des alluvions riches en EPT provenant des haldes.

Les corrélations positives (Pb - Zn 0.71, Cd - Pb 0.6 et Zn - Cd 0.82) résultent du fait que ces EPT ont la même origine : les haldes et montrent une distribution similaire dans les profils. La bonne corrélation entre Zn et Cd s'explique par le fait que ces deux éléments proviennent de la même phase minérale dans les rejets qui est la sphalérite.

La comparaison des distributions verticales des EPT et des éléments majeurs montre que seul le calcium montre un comportement similaire que Pb, Zn et Cd dans les sols et une corrélation positive de l'ordre de 0.6. Ceci est dû à leur association dans la minéralisation initiale où la calcite constitue la principale gangue.

4. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT : EF

4.1. Variation verticale

Le facteur d'enrichissement permet de suivre les variations d'un élément chimique en fonction de la profondeur, par rapport à un élément de référence qui ne montre pas de variation. L'intérêt du calcul du facteur d'enrichissement est de déterminer si un élément a une origine naturelle ou anthropique, et d'identifier les horizons dans lesquels les EPT ont tendance à s'accumuler, ou au contraire, à se mobiliser (Soubrand – Colin, 2004).

Lorsque $EF < 2$ l'élément est d'origine lithogénique ; il s'agit d'une variabilité naturelle. Pour des $EF > 2$ il s'agit d'un enrichissement résultant principalement d'apports anthropiques (pollution) (Hernandez et *al.*, 2003)

Le facteur d'enrichissement est calculé en comparant la concentration des EPT à un élément de référence, un élément considéré comme invariant présente une faible variation dans les profils de sol. Les invariants les plus utilisés sont Sc, Mn, Ti, Al et Fe (Loska et al., 1997 ; Pacyna et Winchester, 1990; Quevauviller et al., 1989; Reinmann et al., 2000; Schiff and Weisberg, 1999; Sutherland, 2000).

$$EF = (C_n / C_{ref})_{\text{échantillon}} / (C_n / C_{ref})_{\text{témoin}}$$

C_n : concentration de l'élément ; C_{ref} : concentration de l'élément de référence.

Dans notre étude, l'élément de référence choisi est le titane ; il semble être l'élément le plus stable et ne présente pas de variations dans les profils de sols. Les bilans géochimiques calculés avec Ti, comme élément invariant, présentent les mêmes variations et les mêmes ordres de grandeurs que ceux calculés avec Al comme élément de référence. L'horizon de référence utilisé pour le calcul des EF est l'horizon profond du profil témoin montrant les teneurs les moins élevées en EPT et représentant le fond géochimique de la région (Sterckeman *et al.*, 2000).

Selon Sutherland (2000), il existe 5 degrés de contamination en se basant sur les valeurs du facteur d'enrichissement (Tableau 21) :

Tableau 21 : Degrés de contamination selon les valeurs du facteur d'enrichissement.

EF < 2	Déficiência d'enrichissement
2 < EF < 5	Enrichissement moyen
5 < EF < 20	Enrichissement significatif
20 < EF < 40	Enrichissement très élevé
EF > 40	Enrichissement extrêmement élevé

A l'exception du profil témoin, tous les horizons des sols étudiés aussi bien les sols en place que les sols alluviaux montrent des valeurs des facteurs d'enrichissement élevées dépassant largement 2 (Figures 47 et 48). Les valeurs des EF pour le plomb varient entre 2.9 et 1093, ceux de Zn sont comprises entre 0.46 et 179 ; pour le cadmium, elles s'échelonnent entre 0.41 et 440. Sauf pour le profil témoin dont tous les EF sont < 2 ne signalant pas d'apport de métaux d'origine anthropique. Les EF ont été également calculés pour les autres éléments traces (Cu, Cr, Ni) ainsi que des éléments majeurs (Al, Fe, Ca, Mg...), mais les valeurs < 1 mettent en évidence leur origine lithogénique.

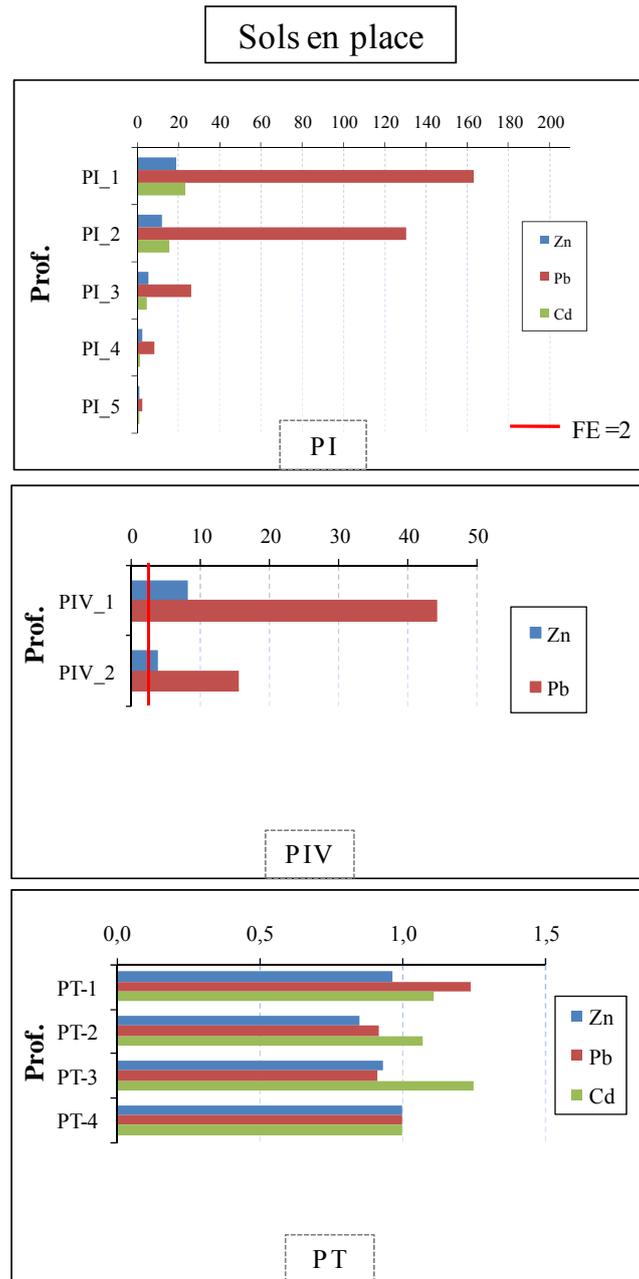


Figure 47 : Variations des facteurs d'enrichissement dans les profils de sols en place de Jalta.

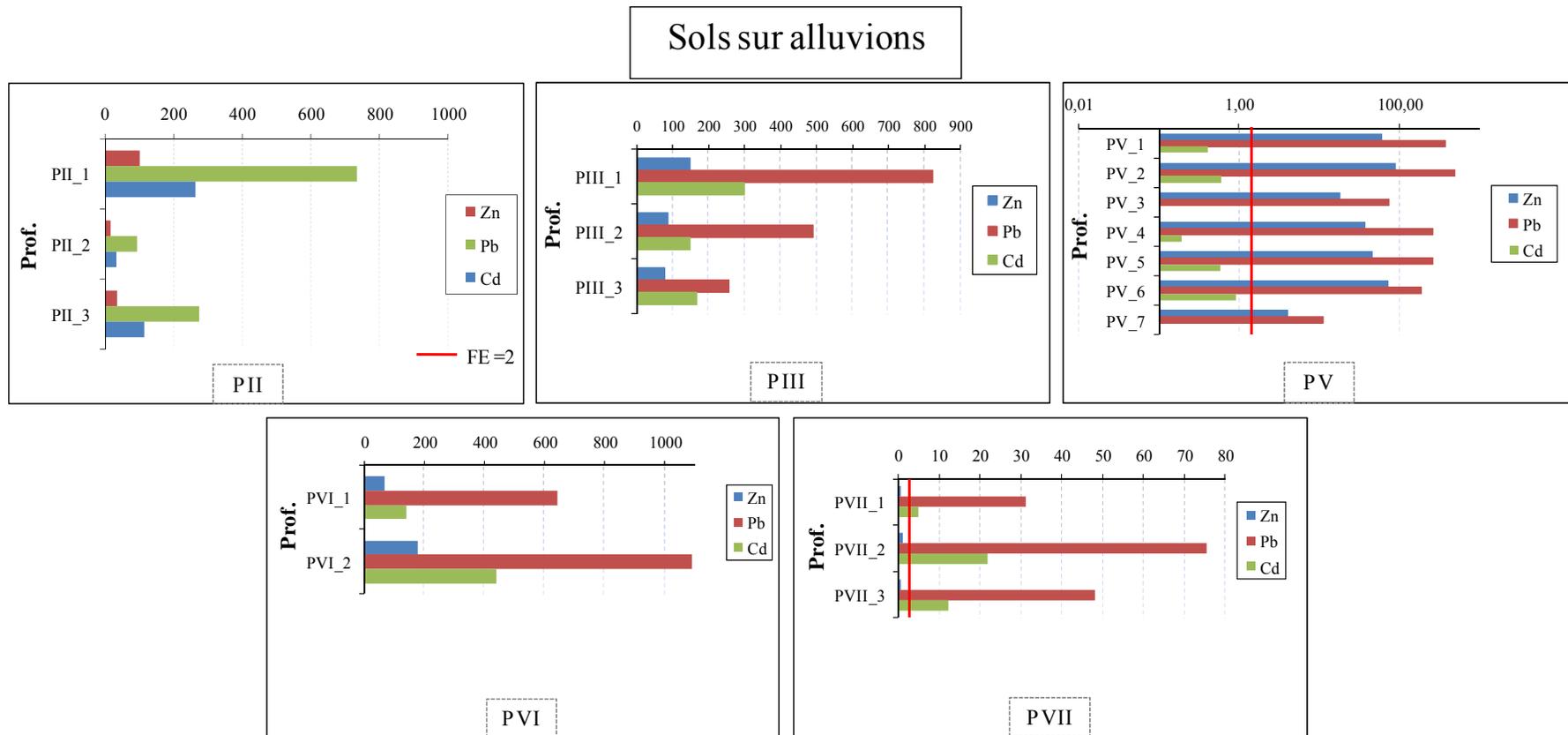


Figure 48 : Variations des facteurs d'enrichissement dans les profils de sols sur alluvions de Jalta.

4.2. Variation latérale

Pour la distribution latérale des EF seuls les éléments majeurs et traces qui présentent des facteurs d'enrichissement > 2 ont été représentés. L'évolution latérale des EF des éléments (Fe, Ca, Cd, Pb et Zn) depuis les rejets jusqu'à l'embouchure, qui représente les zones marécageuses du lac Ichkeul (Figure 49), montre que les EF les plus élevés sont enregistrés au niveau des haldes et des sols avoisinants dont la quasi-totalité des éléments montrent des EF largement supérieurs à 2. Au fur et à mesure qu'on se rapproche de la partie aval de la toposéquence les EF diminuent pour devenir inférieurs à 2 à l'embouchure sauf pour Ca. L'enrichissement en calcium dans la partie aval peut être dû soit au dépôt et à l'accumulation des particules fines probablement riches en Ca à ce niveau. Cette distribution latérale a permis de mettre en évidence l'influence des rejets miniers dans l'enrichissement des sols en EPT et en éléments majeurs, et également de déterminer les limites d'extension de cet enrichissement.

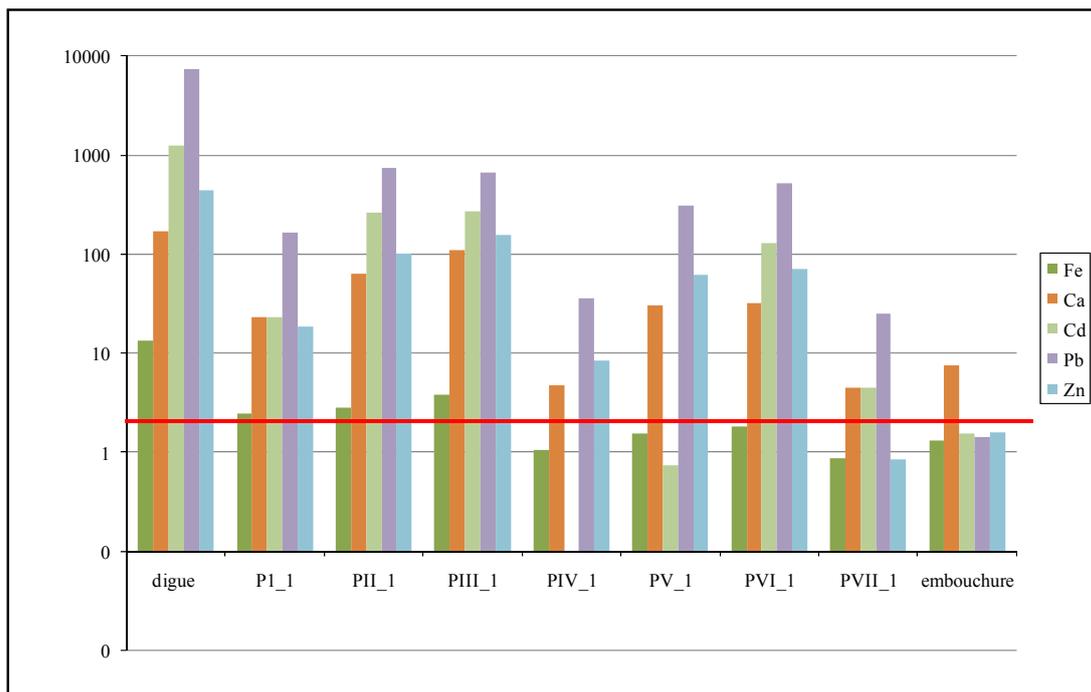


Figure 49 : Variation latérale des facteurs d'enrichissement pour les horizons de surface.

5. FACTEUR ET DEGRE DE CONTAMINATION

Le facteur de contamination et le degré de contamination sont des indices utilisés par de nombreux auteurs pour évaluer la contamination des sols en comparant les horizons superficiels au fond géochimique naturel. (Hakanson, 1980 ; Cabrera et al., 1999 ; Loska et al., 2004 ; Liu et al., 2005 ; Krishna et Govil 2008)

Le facteur de contamination (Cf) est le rapport entre la concentration de l'élément dans l'échantillon et sa concentration dans le fond géochimique

$$Cf = C_i / C_b$$

C_i la concentration moyenne d'un élément pour au moins cinq échantillons

C_b la concentration du fond géochimique

Selon les valeurs de Cf on distingue (Hankson, 1980) (Tableau) :

Tableau 22 : Valeurs du facteur de contamination.

$Cf < 1$	Facteur de contamination faible
$1 < Cf < 3$	Facteur de contamination moyen
$3 < Cf < 6$	Facteur de contamination considérable
$6 < Cf$	Facteur de contamination très élevé

Le degré de contamination (CD) est la somme des facteurs de contamination des différents éléments. On distingue selon les valeurs des degrés de contamination les quatre classes suivantes (Tableau 23) (Hankson, 1980) :

Tableau 23 : Différentes classes en fonction du degré de contamination.

$CD < 8$	degré de contamination faible
$8 < CD < 16$	degré de contamination moyen
$16 < CD < 32$	degré de contamination considérable
$32 < CD$	degré de contamination très élevé

Les facteurs et les degrés de contamination calculés pour les différents horizons des profils étudiés sont présentés dans le tableau 24. Les facteurs de contamination sont très élevés, ils varient de 1 à 1876 pour Pb, de 1 à 85 pour Zn et de 1 à 278 pour Cd.

Tableau 24 : Valeurs des facteurs et des degrés de contamination.

	Profondeur (cm)	Cf Pb	Cf Zn	Cf Cd	CD
PI	2	211	19	47	299
	10	189	13	35	255
	30	46	7	13	73
	50	16	3	4	28
	120	4	1	2	10
PII	2	556	59	176	839
	35	182	25	59	281
	50	277	27	102	405
PIII	2	335	60	120	515
	28	372	65	110	547
	35	279	84	180	543
PIV	2	88	16	<0.1	104
	30	39	9	<0.1	49
PV	0	379	59	100	538
	18	373	65	110	548
	25	142	34	1	176
	35	331	46	60	437
	42	346	59	190	595
	50	207	78	250	535
	60	25	9	1	34
PVI	2	689	71	150	910
	30	417	67	165	649
PVII	2	64	15	10	89
	50	106	20	30	156
	100	80	16	20	116
P T	2	2	2	2	8
	35	1	1	2	5
	70	1	1	2	5
	120	1	1	1	4
Haldes		1876	85	278	2329
Emb		3	3	3	10

Cf et CD: faible, moyen, considérable, très élevé.

Selon les valeurs des Cf on a pu classer les horizons en fonction des risques qu'ils présentent. On distingue la classification suivante :

Le profil témoin et celui à l'embouchure montrent des facteurs de contamination (Cf) moyens pour tous les éléments, alors que tous les facteurs de contamination sont très élevés pour les haldes. Pour le reste des profils, le Pb présente un Cf considérable pour l'horizon le plus profond du profil PI et très élevé pour tous les autres horizons. Pour le zinc, le Cf est très élevé pour tous les horizons sauf pour les deux horizons les plus profonds du profil PI qui présentent un facteur de contamination moyen. Enfin, pour le cadmium, le Cf est faible pour PIV, moyen pour PI-5, considérable PI-4 et très élevé pour les autres horizons.

Pour le degré de contamination, il varie de 4 à 2329 ; la valeur la plus élevée a été calculée pour les rejets et la plus faible pour l'horizon profond du profil témoin. Selon la classification de Hankson (1980), le degré de contamination est faible pour le profil témoin, moyen pour l'embouchure et l'horizon le plus profond du profil PI (PI-5), considérable pour PI-4 et très élevé pour les autres horizons.

Les approches géochimiques des facteurs d'enrichissement (EF) et les facteurs et degrés de contamination ne nous renseignent pas sur la nature des mécanismes mis en jeu. En effet, elles ne permettent qu'un diagnostic global de la tendance de l'élément à s'accumuler ou à être lessivé dans un profil donné.

IV. DISCUSSION

De nombreuses études ont été faites afin d'évaluer la pollution métallique des sols, des plantes, des eaux et des sédiments à proximité des sites miniers (Razo et al., 2004, Zhou et al., 2007, Rodriguez et al., 2009, Navarro et al., 2008, Chopin et al., 2003) montrant que l'exploitation minière est l'une des principales sources d'introduction de métaux lourds dans l'environnement. Ces études ont été faites pour montrer les contaminations potentielles liées aux rejets miniers et pour des fins de remédiation.

A proximité des sites miniers, des teneurs élevées en EPT ont été observées dans les sols (agricoles, pâturages, labours, rizières...) (Song et al., 1999, Navarro et al., 2008 et Rodriguez et al., 2009), dans les plantes (Álvarez et al., 2003 ; Chopin et Alloway, 2007) dans les sédiments (Grosbois et al., 2007 ; Taylor et Hudson, 2008) et présentant par conséquent des risques sanitaires pour les résidents (Zhou et al., 2007, Jung 2001). En absence de toute

mesure de restauration et de réaménagement, les EPT contenus dans les résidus miniers constituent une source de contamination (Rodriguez et al., 2009).

Différents paramètres physicochimiques jouent un rôle important dans l'ampleur de cette pollution métallique tels l'éloignement par rapport aux haldes, la composition minéralogique des rejets, la granulométrie, les concentrations en éléments Al, Fe, Mn et S, le pH, les conditions climatiques auxquelles sont exposés les haldes, la géomorphologie de la région, les divers processus d'altération et le devenir et l'évolution des éléments sous les conditions du milieu (Kabata Pendias et Pendias, 2001 ; Razo et al., 2004).

La nature des sols ainsi que les divers processus pédogénétiques jouent également un rôle important dans la distribution des EPT. En effet, la pédogenèse entraîne une redistribution chimique et minéralogique des EPT dans les sols. Ainsi, on a observé un changement de spéciation des phases porteuses des EPT entre les rejets et les sols. Les minéraux retrouvés dans les sols sont généralement d'une taille plus petite et montrent une altération plus poussée que ceux rencontrés dans les haldes où les sulfures représentaient les phases majoritaires.

Deux types de sols ont été étudiés dans la région de Jalta d'une part i) des sols en place situés en amont résultant de l'altération de la roche mère tels le profil PI : sol fersialitique avec un horizon Bt d'accumulation. D'autre part ii) des sols alluviaux d'apport situés en aval de la toposéquence et résultant du remaniement des sols en place suite à des apports d'alluvions issus des rejets. Ces profils de sols sont à caractère polycyclique car ils résultent d'alluvionnement en plusieurs périodes. En effet, on retrouve au sein des profils des niveaux d'apport issus du remaniement direct des haldes. Les profils des parties les plus en aval (Garat Ichkeul) sont des sols alluviaux à caractère hydromorphe.

Les teneurs en Pb, Zn et Cd dans les sols de Jalta sont très élevées atteignant 1.7 % pour Pb, 4813 mg/kg pour Zn et 35 mg/kg pour Cd, dépassant les concentrations maximales tolérées pour les sols agricoles de la directive européenne 86/278/ EEC qui sont respectivement 300 mg/kg pour Pb et Zn et 3 pour Cd (Council of the European communities, 1986). Ces teneurs dépassent également les limites fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) concernant les concentrations des EPT dans les sols qui sont de 35 mg/kg pour Pb, 90 mg/kg pour Zn et 0.35 mg/kg pour Cd, afin de donner un cadre aux risques environnementaux liés à la pollution métallique. Des teneurs aussi élevées ont été retrouvées à proximité d'autres

mines en Tunisie atteignant respectivement 1.2 % (Pb), 1000 mg/kg (Zn) et 15 mg/kg (Cd) (Sebai, 2007). Les teneurs relevées à Jalta dépassent largement celles dans les sols à proximité des sites miniers en Chine rapportées par Zhou et al., 2007, qui sont de l'ordre de 191 mg/kg pour Pb, 1140 mg/kg pour Zn et 2.4 mg/kg pour Cd. Au Mexique, Razo et al., 2004 rapportent des teneurs d'EPT dans les sols comprises entre 31 et 3450 mg/kg pour Pb, 26 et 6270 mg/kg pour Zn et entre 19 et 17384 mg/kg pour As. En Espagne, les teneurs en EPT à proximité des sites miniers sont plus élevées et se rapprochent des teneurs dans les sols tunisiens. Navarro et al., 2008 ont évoqué des teneurs dans les sols de l'ordre de 1.6 et 1.9 % pour Pb, 4.6 % pour Zn et 104 mg/kg pour Cd. Rodriguez et al., 2009 ont mentionné des teneurs en Pb, Zn, Cd dans les sols cultivés atteignant respectivement 970 mg/kg, 451 mg/kg, 5 mg/kg alors que dans les prairies ces teneurs peuvent atteindre respectivement 1.18 %, 3639 mg/kg et 28 mg/kg.

L'évaluation des risques environnementaux liés aux activités minières a été plutôt associée aux sites où il y a production de drainage minier acide (DMA) que les sites qui n'en génèrent pas (Razo et al., 2004). Dans la mine de Jalta, le drainage minier acide ne représente pas le problème majeur ; l'absence de production de DMA est due à la présence dans les rejets de minéraux à pouvoir neutralisant telles la calcite, la dolomite, la sidérite qui neutralisent l'acidité générée par l'oxydation des sulfures, masquant ainsi la production de DMA et inhibant le transport chimique (en solution) des métaux (Razo et al., 2004). La présence d'importantes quantités de carbonates dans les sols est un facteur déterminant dans la mobilité des EPT. Selon Gee et al., 2001, les sols riches en calcite à pH élevés, montrent une augmentation de la stabilité des phases carbonatées telle la cérusite engendrant de faibles taux de libération de Pb. La production d'une légère acidité dans un tel contexte a un effet négligeable sur la migration et la mobilité du plomb (Gee et al., 2001). En effet, le pH alcalin joue un rôle important dans la stabilité des EPT, en réduisant le transfert des éléments chimiques sous forme soluble mais plutôt sous forme particulaire (Razo et al., 2004). Ainsi, la contamination des sols par les EPT résulte principalement d'un transport physique plutôt sous forme particulaire des rejets.

Les rejets miniers de Jalta sont exposés à de sérieux problèmes d'érosion aussi bien éolienne qu'hydrique. Des cas similaires ont été étudiés par de nombreux auteurs (Querol et al., 2000; Chopin et al., 2003; Razo et al., 2004, Navarro et al., 2008). En effet, la végétation étant rare, les rejets miniers sont exposés aux fortes pluies durant les saisons pluviales et à l'action des

vents dominants forts durant les périodes sèches qui peuvent avoir un effet plus important que le drainage minier acide dans le transport et la dispersion des rejets dans les sols environnants entraînant leurs enrichissements en EPT (Razo et al., 2004, Navarro et al., 2008).

Dans un tel contexte carbonaté, la pollution métallique issue des rejets miniers de Jalta se fait principalement par deux processus :

Le transport particulaire par érosion hydrique (matière en suspension) des matériaux des haldes suite à leur érosion se fait soit par le cours d'eau drainant les rejets soit par les fortes précipitations durant les courtes saisons pluviales. Les matériaux érodés sont charriés par le cours d'eau soit pour se déposer dans les parties avales du bassin versant où la topographie est plane, soit pour sédimenter dans le lit de l'oued contaminant ainsi les sédiments. Lors des périodes de crues, l'oued Ghézini par débordement peut engendrer l'enrichissement des sols avoisinants en EPT par dépôt des alluvions d'où les fortes concentrations rencontrées en Pb, Zn et Cd dans les profils PII et PIII. Une telle contamination des sols agricoles à proximité de la mine de Villa de la Paz-Matehuala au Mexique par débordement du cours d'eau lors des courtes périodes de crues a été rapporté par Razo et al., 2004 et par Navarro et al., 2008 dans le cas de la mine de Cabezo Rajao (Espagne) mettant en évidence l'importance du transport particulaire et son rôle considérable dans la dispersion des polluants.

Le transport éolien est un facteur qui joue un rôle important dans la dispersion des particules fines des rejets aux alentours des anciens sites miniers (Querol et al., (2000); Chopin et al., 2003 ; Conesa et al., (2006); Al- Khashman et Shawabkeh, (2006); Tembo et al., (2006) Rodriguez et al (2009)). Selon Blight et Da Costa (2001), le vent peut être l'agent à l'origine de la perte et de la dispersion des matériaux des haldes dans les milieux environnants dans les divers types de climats mais son action est plus accentuée avec l'aridité.

En effet, la finesse des phases porteuses des EPT (1-50 μm) dans les rejets miniers non consolidés à faible couvert végétal, accentue l'action du vent dont la vitesse maximale dans la région de Jalta peut atteindre 40 m/s. Ainsi, les particules de taille $< 50 \mu\text{m}$ peuvent être mises en suspension dans l'air et transportées sur des distances variant de quelques centaines de mètres à des kilomètres de leurs origine (Marx et al., 2008). Dans un contexte similaire, Moreno et al., (2007) rapporte que les particules fines des rejets miniers mises en suspension présentent un risque d'inhalation à long terme pour les habitants. Sachant que les alentours de la mine de Jalta sont des sols cultivés destinés aux grandes cultures céréalières. La mise en

suspension des particules fines est encore accentuée par le labour à la fin de l'été (saison sèche) entraînant un important risque d'inhalation pour les agriculteurs.

La distribution verticale des EPT dans les sols à proximité des anciens sites miniers des usines métallurgiques ou issus d'une contamination atmosphérique montre une tendance à s'accumuler au niveau des horizons de surface (Sterckeman et al., 2000 ; Hernandez et al., 2003 ; Bhattacharya et al., 2006 ; Alvarez – Ayuso et al., 2008). Cette distribution le long des profils dépend de l'élément chimique et de la nature des sols c'est-à-dire de leurs propriétés physique et chimique tels que le pH, potentiel Redox, teneurs en argiles, teneur en matière organique (Hernandez et al., 2003, Fernandez 2006). En effet, les teneurs les plus élevées en EPT ont été retrouvées dans les sols les plus riches en argiles tel est le cas de PII et PIII et ceci est principalement dû à leur pouvoir de rétention (grâce à leur surface spécifique importante).

L'enrichissement superficiel en EPT au niveau des horizons de surface peut être expliqué selon Sterckeman et al., (2000) par la dispersion des rejets ou par un apport atmosphérique. Cet enrichissement permanent de ces horizons par rapport aux horizons profonds est à l'origine des fortes teneurs en surface. La rétention des EPT en surface peut être aussi due à leurs affinités vis-à-vis des phases solides des sols telle la matière organique qui décroît généralement avec la profondeur ou avec les argiles. Dans les horizons de surface des sols de Jalta, les EPT se trouvent essentiellement sous forme de cérusite, d'anglésite et galène pour le plomb et sphalérite pour le zinc. Ainsi les risques de leur migration dans ces sols alcalins se fait essentiellement sous forme particulaire et non sous forme soluble sachant que cette migration est plus limitée comparée à la migration des éléments dissous. Concernant la fraction soluble des EPT dans les sols, selon Alvarez – Ayuso et al., (2008), les métaux ont tendance à migrer dans les horizons à pH acide et par la suite à s'accumuler dans les horizons des sols à pH alcalin. La rétention du cadmium par les carbonates ainsi que leurs proportions élevées dans les horizons superficiels peut expliquer l'accumulation des EPT en surface.

Le calcul des facteurs d'enrichissement pour les sols de Jalta, montre que c'est le plomb qui présente les EF les plus élevés par rapport aux autres éléments. Pour les profils PI, PIV, PV, le zinc montre des EF plus élevés que ceux du cadmium, soulignant un enrichissement plus important en Zn que Cd. C'est l'inverse pour les profils PII, PIII, PVI et PVII qui montrent un

enrichissement plutôt en Cd. Des facteurs d'enrichissement aussi élevés ont été rapporté par Bhattacharya et al., (2006) dans les sols à proximité d'ancienne mine en Suède atteignant 38300 pour As, 52 pour Zn et 25 pour le plomb ; les valeurs de ces EF diminuent avec la profondeur.

Concernant l'évolution des EF dans les différents profils de sols étudiés, on remarque pour les sols PI, PII, PIII et PIV une diminution des EF depuis les horizons de surface vers les horizons les plus profonds. Cet enrichissement superficiel résulte principalement des apports issus des rejets miniers. Pour les profils de sols sur alluvions : PV, PVI et PVII, les EF sont plus faibles en surface et augmentent vers la profondeur pour atteindre un maximum au niveau des horizons les plus profonds ou médians montrant ainsi des niveaux d'accumulation des alluvions issus des haldes riches en EPT au sein des profils.

CHAPITRE V

MOBILITE ET BIODISPONIBILITE

MOBILITE : EXTRACTIONS SELECTIVES

Afin d'évaluer les dangers potentiels que présentent les éléments potentiellement toxiques dans les déchets et dans les sols, nous avons procédé à des extractions sélectives. En effet, la toxicité des éléments potentiellement toxiques (EPT) ne dépend pas de leurs teneurs totales mais plutôt de leurs spéciation dans le milieu c'est-à-dire leurs formes chimiques (Cornu et Clozel, 2000) et par conséquent leurs mobilités, biodisponibilités et les risques de leur introduction dans la chaîne alimentaire.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux fractions les plus labiles et les plus biodisponibles (Chlopecka et al., 1996) aussi bien dans les haldes que dans les sols :

- ⇒ la fraction hydrosoluble (agitation avec de l'eau ultra pure pendant 1h, Berti et Jacob, 1996) ;
- ⇒ la fraction échangeable extraite au nitrate de sodium (NaNO_3) à une concentration de 0.1mol/l, ce qui se rapprocherait des concentrations couramment rencontrées dans les solutions de sol (Gupta et Aten, 1993). Ce réactif est normalisé en Suisse (VSB, 1986, Rauret, 1998 et Cornu et Clozel, 2000).
- ⇒ la fraction liée aux carbonates extraite à l'acétate de sodium et l'acide acétique à pH 5.5 (Han et Banin, 1995).

Le choix des fractions étudiées et des protocoles adoptés est principalement basé sur la nature et la composition minéralogique des sols et des rejets. Dans un contexte carbonaté, les fortes teneurs en carbonates tamponnent le pH acide résultant de l'oxydation des sulfures et génèrent un pH alcalin qui diminue à la solubilisation et au relargage des EPT (Sherlock et al., 1995 ; Razo *et al.*, 2004). En effet, le pouvoir tampon des sols est assuré par la dissolution de la calcite (CaCO_3), la matière organique et la capacité d'échange cationique (Gee et al., 2001). Wyatt (1984) a montré que pour les sédiments avec des pourcentages de CaCO_3 inférieurs à 2-3%, la calcite seule ne peut pas neutraliser l'acidité, d'autres mécanismes neutralisant sont sollicités tels que la matière organique et la capacité d'échange cationique. Pour les sols riches en carbonates mais avec une CEC et un pourcentage en matière organique faibles, le pouvoir neutralisant des sols est principalement dû aux carbonates (Gee et al., 2001).

Les EPT liés à la fraction résiduelle ne peuvent pas être libérés dans les conditions naturelles et présentent très peu de risques pour l'environnement.

Les extractions aussi bien séquentielles que sélectives ont été toujours critiquées à cause de la multiplicité des protocoles, de la spécificité partielle des extractants, de la surestimation des fractions et des phénomènes de refixation des éléments extraits (Chlopecka et al., 1996 ; Cornu et Clozel, 2000). Dans le cas des sols et des haldes de Jalta, une autre problématique se pose. En effet, les teneurs en carbonates peuvent atteindre et même dépasser 50 %. Dans ce cas, l'extraction des carbonates peut ne pas être assez efficace pour attaquer la totalité des carbonates (Tessier et al., 1979, Jouanneau et al., 1983, Span et Gaillard, 1986) mais elle peut aussi solubiliser d'autres fractions entraînant ainsi la surestimation de la quantité d'élément métallique extrait. En effet, selon Benitez et Dubois, (1999) à un pH 5.5 des éléments non inclus dans les phases carbonatées mais liés aux surfaces des solides par des liaisons dépendantes du pH (réactions acido-basiques) peuvent être libérés en solution.

Le protocole choisit pour l'extraction des EPT associés à la fraction carbonatée, en considérant les taux élevés en carbonates dans les échantillons, est celui de Han et Banin (1995) qui consiste à laisser agir pendant six heures sous agitation l'acétate de sodium et l'acide acétique (1M) à pH 5.5. Pour les sols très riches en carbonates ces auteurs recommandent une deuxième extraction car une seule extraction est souvent insuffisante.

Afin de trouver le protocole adéquat pour l'extraction des carbonates dans les sols et les rejets de Jalta nous avons réalisé deux protocoles d'extractions : le premier essai consiste à une extraction à l'acétate de sodium et l'acide acétique à pH 5.5 avec agitation pendant 6 heures. Dans le second protocole un contrôle de pH est réalisé et un réajustement à chaque fois à pH 5.5 est effectué si nécessaire.

Pour vérifier l'efficacité des protocoles adoptés, nous avons procéder à certaines analyses sur les résidus des extractions : la diffraction de RX et la calcimétrie afin de quantifier la quantité de carbonates attaquée durant les extractions.

I. LES RESULTATS DES EXTRACTIONS SELECTIVES

Les extractions sélectives ont été effectuées sur i) des échantillons des haldes : JD1, JD2 et JD3 échantillonnés respectivement en surface, à mi-hauteur et à la base des haldes, ii) sur les deux profils pédologiques les plus proches des rejets : un sol fersialitique (PI) et un calcisol (PII) et iii) le profil témoin (PT).

La fraction F1 représente la fraction hydrosoluble, F2 la fraction échangeable, F3 la fraction carbonatée et F3 (pH) la fraction carbonatée à un pH d'extraction de 5.5.

1. LES HALDES

Les résultats des pourcentages en Pb, Zn et Cd dans les différentes fractions sont représentés dans le tableau 25.

Tableau 25 : Teneurs en Pb, Zn et Cd associés aux différentes fractions dans les haldes, les pourcentages extraits sont présentés entre parenthèses.

	Pb			Zn			Cd (µg/kg)		
	JD 1	JD 2	JD 3	JD 1	JD 2	JD 3	JD 1	JD 2	JD 3
F1 (µg/kg)	518 (0,001)	523 (0,008)	594 (0,006)	2962 (0,05)	3564 (0,05)	(296) 0,01	119 (0,2)	99 (0,2)	4 (0,01)
F2 (µg/kg)	352 (0,0008)	383 (0,006)	188 (0,002)	3,5 (0,06)	2,5 (0,04)	0,12 (0,006)	83 (0,1)	49 (0,1)	1 (0,004)
F3 (mg/kg)	1094 (2,3)	555 (8,6)	527 (6,0)	272 (4,7)	407 (6,5)	87 (4,1)	9975 (17,9)	16389 (32,4)	3298 (11,9)

Zn F2 ppm, Cd les 3 fractions ppb

Les extractions sélectives appliquées sur les haldes de Jalta montrent que la plus grande partie de Pb, Zn et Cd est associée à la fraction carbonatée (F3). Le pourcentage des EPT liés à F3 varie entre 2.3 et 32.4 % alors que les pourcentages associés aux fractions hydrosoluble (F1) et échangeable (F2) sont très faibles. Le cadmium est l'élément qui montre les proportions les plus élevées aussi bien pour F1, F2 et F3 par rapport au plomb et au zinc.

Le suivi de la variation verticale des proportions en Pb, Zn et Cd dans les trois fractions F1, F2 et F3 permet de noter que Zn et Cd présentent un comportement similaire. En effet, Zn et Cd montrent une diminution des fractions échangeable et hydrosoluble avec la profondeur alors que Zn et Cd associés à la fraction carbonatée montrent un enrichissement à mi hauteur des haldes (Figure 50). Pour le plomb, la fraction hydrosoluble est par contre nulle en surface,

alors que les fractions échangeable et carbonatée extraites augmentent avec la profondeur. Pour l'échantillon de surface JD1, l'absence de plomb hydrosoluble, la faible proportion de la fraction échangeable et l'abondance de la fraction carbonatée peut s'expliquer par la précipitation de Pb^{2+} libéré suite à l'oxydation des sulfures de plomb sous forme de carbonates de plomb a une faible solubilité (produit de solubilité $\log K = -13.13$) car les haldes sont en contexte alcalin (Ramos Arroyo et al., 2007). En comparant la distribution de Pb, Zn et Cd dans les trois fractions extraites, on note une plus grande abondance du zinc et du cadmium dans la fraction hydrosoluble par rapport au plomb. Ceci est principalement lié aux différences de mobilité et de biodisponibilité entre Pb, Zn et Cd. En effet, Zn et Cd sont considérés comme très mobiles alors que le plomb est l'élément le moins mobile dans le sol (Baize, 1997).

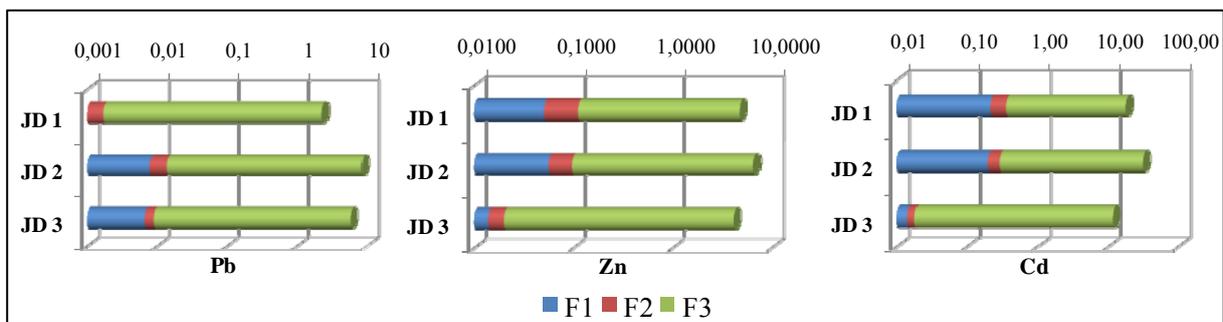


Figure 50 : Répartition de Pb, Zn et Cd dans les différentes fractions.

Efficacité de l'extraction des carbonates

Sur l'échantillon (JD1) des rejets, nous avons effectué trois types d'extraction de la fraction carbonatée : une première extraction simple des carbonates (F3) (comme indiqué précédemment), une deuxième en appliquant deux extractions de carbonates successives (F3 2^{ème} extraction) et une troisième extraction avec un contrôle de pH toutes les heures (F3 contrôle pH). Afin de valider l'efficacité de chacune de ces méthodes nous avons comparé les teneurs en Pb, Zn et Cd extraites lors de chacune de ces extractions. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant (Tableau 26).

Tableau 26 : Pourcentages de Pb, Zn et Cd associés aux rejets en fonction des extractions effectuées.

	Pb	Zn	Cd
F3 simple	2,3	4,7	18
F3 2^{ème} extraction	16	7,6	24,8
F3 contrôle pH	59	23,5	47,8

La comparaison des pourcentages des EPT extraits par les trois méthodes utilisées nous permet de constater que l'extraction simple des carbonates extrait la proportion la plus faible. Ainsi, pour les sols riches en carbonates, ce protocole d'extraction n'est pas adéquat et engendre une sous-estimation de la quantité des EPT liés aux carbonates. Les deux autres protocoles utilisés sont plus efficaces que le premier, en effet avec l'application de deux extractions successives on extrait 8 fois plus de plomb et une fois et demi plus de Zn et Cd qu'avec une extraction simple. Pour l'extraction avec un contrôle du pH, on arrive à extraire jusqu'à 25 fois plus de Pb, 5 fois plus de Zn et deux fois et demi plus de Cd. Ainsi l'extraction avec un suivi du pH lors du déroulement de la réaction semble être le protocole le plus adéquat et le plus efficace qui permet d'extraire la quantité la plus importante en métaux.

L'élément le plus concerné par les différents protocoles d'extractions et dont la quantité extraite varie considérablement en fonction de la méthode adoptée est le plomb. Ceci permet de conclure que Pb est l'élément qui a le plus d'affinité vis-à-vis des carbonates dans les rejets miniers de Jalta par rapport au Cd et au Zn. Ces données concordent parfaitement avec les résultats minéralogiques (DRX, MEB et Microsonde électronique) qui ont révélé que le Pb dans les haldes se trouve essentiellement sous forme de carbonate de plomb (cérusite) alors que Zn se trouvait sous forme de sulfures de zinc (sphalérite) ou associé aux oxy-hydroxydes de fer.

2. LES SOLS

2.1. Le Plomb

Les résultats des extractions de Pb dans les sols de Jalta sont présentés dans le tableau 27. Dans les sols de Jalta, les proportions de Pb associées aux fractions hydrosoluble et échangeable sont très faibles alors que les proportions de plomb liées à la fraction carbonatée sont plus importantes.

Tableau 27 : Teneurs du plomb dans les fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée des sols de Jalta. Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages extraits.

	PI					PII			PT			
	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5	PII-1	PII-2	PII-3	PT-1	PT-2	PT-3	PT-4
F1 (µg/kg)	489 (0,009)	271 (0,006)	98 (0,009)	36 (0,009)	<L.D	1938 (0,014)	288 (0,006)	248 (0,004)	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D
F2 (µg/kg)	108 (0,002)	103 (0,002)	5 (0,0005)	<L.D	<L.D	775 (0,006)	138 (0,003)	60 (0,001)	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D
F3 simple (ppm)	275 (5,2)	273 (5,8)	54 (4,7)	26 (6,4)	5 (5,5)	881 (6,3)	384 (8,4)	307 (4,4)	4.9 (8,6)	9.8 (30,1)	4.7 (16,8)	4.6 (18)
F3 (pH) (mg/kg)	3746 (71,1)	1106 (23,4)	n.d.	n.d.	29.1 (27,5)	11015 (79,2)	n.d.	4875 (70,5)	n.d.	n.d.	8.68 (31,1)	n.d.

< L.D : inférieur à la limite de détection ; n.d. : non déterminé

Pour les sols, on remarque une diminution des proportions en Pb dans F1 et F2 en fonction de la profondeur et une augmentation de la proportion du plomb associée aux carbonates.

En effet, le profil PI montre une baisse de la proportion du plomb associée à la fraction hydrosoluble depuis la surface jusqu'au niveau de l'horizon le plus profond. La quantité de Pb associée à la fraction échangeable diminue aussi en fonction de la profondeur et est inférieure à la limite de détection à l'horizon PI-4. Pour le profil témoin les fractions F1 et F2 sont inférieures aux limites de détection et le plomb est potentiellement associé aux carbonates.

La comparaison des pourcentages de Pb, extraits par le protocole de Han et Banin (1995) et ceux en effectuant un suivi de pH lors de l'extraction, montre que l'extraction avec contrôle de pH permet d'extraire une quantité plus importante de plomb associé aux carbonates. En effet, la quantité de Pb extraite avec la deuxième méthode est 4 fois à 17 fois plus importante que l'extraction simple. Ceci s'explique par les taux importants en carbonates dans les échantillons qui neutralisent rapidement le pH acide de la solution extractante, par conséquent seule une partie des carbonates est attaquée au début de la réaction. Par contre avec un suivi et un réajustement du pH à 5.5, on attaque une quantité plus importante de carbonates et on extrait une quantité plus importante de plomb.

2.2. Le zinc

Les résultats des extractions sélectives concernant le zinc sont présentés dans le tableau 28. Dans les sols de Jalta, le zinc est beaucoup plus abondant dans la fraction carbonatée que dans les fractions hydrosoluble et échangeable.

Tableau 28 : Répartition du zinc dans les fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée dans les sols de Jalta. Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages extraits.

	PI					PII			PT			
	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5	PII-1	PII-2	PII-3	PT-1	PT-2	PT-3	PT-4
F1 (µg/kg)	200 (0.016)	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	990 (0.02)	297 (0.01)	300 (0.016)	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D
F2 (mg/kg)	0.07 (0.006)	0.07 (0.008)	0.05 (0.01)	0.05 (0.02)	0.05 (0.05)	0.7 (0.017)	0.2 (0.01)	0.17 (0.009)	0.05 (0.04)	0.1 (0.1)	0.1 (0.1)	0.1 (0.14)
F3 simple (mg/kg)	14.95 (1.2)	12.04 (1.3)	3.5 (0.7)	1.9 (0.8)	2.34 (2.5)	103 (2.5)	39 (2.3)	67 (3.6)	1.6 (1.4)	3 (3.6)	1.49 (1.9)	1.2 (1.7)
F3 (pH) (mg/kg)	134 (10.7)	74 (8.1)	n.d.	n.d.	0.46 (0.5)	539 (13.5)	n.d.	361 (19.8)	n.d.	n.d.	0.87 (1.1)	n.d.

<L.D.: inférieur à la limite de détection ; n.d.: non déterminé

La quantité la plus importante de Zn dans les trois fractions étudiées est celle liée à la fraction carbonatée ; elle varie entre 0,7 et 3,6 %. Les proportions de Zn associées aux fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée ne représentent qu'une faible proportion de la quantité totale et celles-ci ne dépassent pas 4%. Ceci peut être expliqué par le fait que Zn est associé à d'autres fractions dans les sols tels que les oxy-hydroxydes de fer et résiduelle. La fraction hydrosoluble de Zn est plus importante au niveau des horizons de surface que dans les horizons profonds. Pour le profil témoin, le zinc est à une quantité négligeable sous forme hydrosoluble alors qu'il se trouve sous forme échangeable et associés aux carbonates à de faible proportion.

Pour la fraction F3, la comparaison des quantités de zinc extraites par une extraction simple et une extraction avec un suivi de pH montre que cette dernière permet d'extraire 6 à 10 plus de zinc associé aux carbonates qu'une extraction simple.

2.3. Le cadmium

Dans les profils PI et PT, les quantités de Cd associées aux fractions F1 et F2 sont inférieures aux limites de détection et très faibles pour le profil PII. Le Cd associé à la fraction carbonatée montre des pourcentages importants variant de 7 à 34 % du cadmium total. Ces pourcentages sont supérieurs à ceux de Pb et Zn associés à la même fraction. Les résultats des pourcentages en Cd dans les différentes fractions sont représentés dans le tableau 29.

Tableau 29 : Répartition du cadmium dans les fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée des sols et des haldes de Jalta. Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages extraits.

	PI					PII			PT			
	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5	PII-1	PII-2	PII-3	PT-1	PT-2	PT-3	PT-4
F1 (µg/kg)	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	8 (0,02)	8 (0,07)	3 (0,02)	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D
F2 (µg/kg)	2 (0,02)	1 (0,02)	<L.D	<L.D	<L.D	9 (0,02)	7 (0,06)	3 (0,01)	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D
F3 (µg/kg)	1989 (21,4)	1236 (17,9)	172 (6,9)	128 (18,3)	54 (18,1)	5298 (15,0)	4058 (34,6)	3990 (19,5)	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D
F3 (pH) (mg/kg)	8 (85,7)	4 (60,2)	n.d.	n.d.	0,3 (100)	14 (40)	n.d.	17,5 (86)	n.d.	n.d.	<L.D	n.d.

<L.D : inférieur à la limite de détection ; n.d. : non déterminé

Pour le profil PI, le Cd se trouve principalement associé aux carbonates sauf pour l'horizon de surface qui montre une faible quantité associée à la fraction échangeable (comparer avec les teneurs en carbonates du sol). Pour le profil PII le cadmium se trouve associé aux trois fractions F1, F2 et F3 avec une dominance de la fraction carbonatée. Le deuxième horizon de ce profil, montre les proportions les plus élevées en F1 et F2. Ces deux fractions présentent un risque de transfert potentiel aux plantes sachant que ce profil est situé dans un champ de blé.

La quantité de cadmium mise en solution par une extraction avec un contrôle de pH est plus importante que celle avec une extraction simple, elle peut être 2 à 5 fois plus importante.

II. ANALYSE DES RESIDUS SOLIDES D'EXTRACTION

Le couplage des extractions sélectives avec l'analyse des résidus des extractions par des méthodes chimiques et physiques s'avère indispensable à la détermination de la spéciation des EPT et à un meilleur contrôle de la qualité et de l'efficacité des extractions (Cornu et Clozel, 2000). Deux techniques sont utilisées une première qualitative : la diffraction de RX (DRX) permettant de contrôler la présence des carbonates dans les résidus d'extraction et une deuxième quantitative : la calcimétrie permettant de quantifier la quantité de carbonates qui persiste après l'extraction.

1. DIFFRACTION DE RX

Les analyses minéralogiques par DRX des résidus solides des extractions ont été effectuées pour tous les échantillons. Seuls trois échantillons, montrant des teneurs variables en carbonates, seront présentés : PI-1, PII-1 et JD1 ; ces teneurs sont respectivement de l'ordre de 40%, 53% et 60%.

Pour les échantillons JD1, PI-1 et PII-1, la superposition des diffractogrammes de RX des résidus de la fraction brute (B), la fraction carbonatée (F3) et la fraction carbonatée avec un contrôle de pH (F3 pH) et de la fraction carbonatée avec deux extractions successives (F3 2ext) pour l'échantillon JD1 a révélé la présence des pics de calcite et de dolomite dans les différents résidus (Figure 51). Pour les différentes extractions réalisées, la totalité des carbonates n'est pas attaquée (calcite et dolomite).

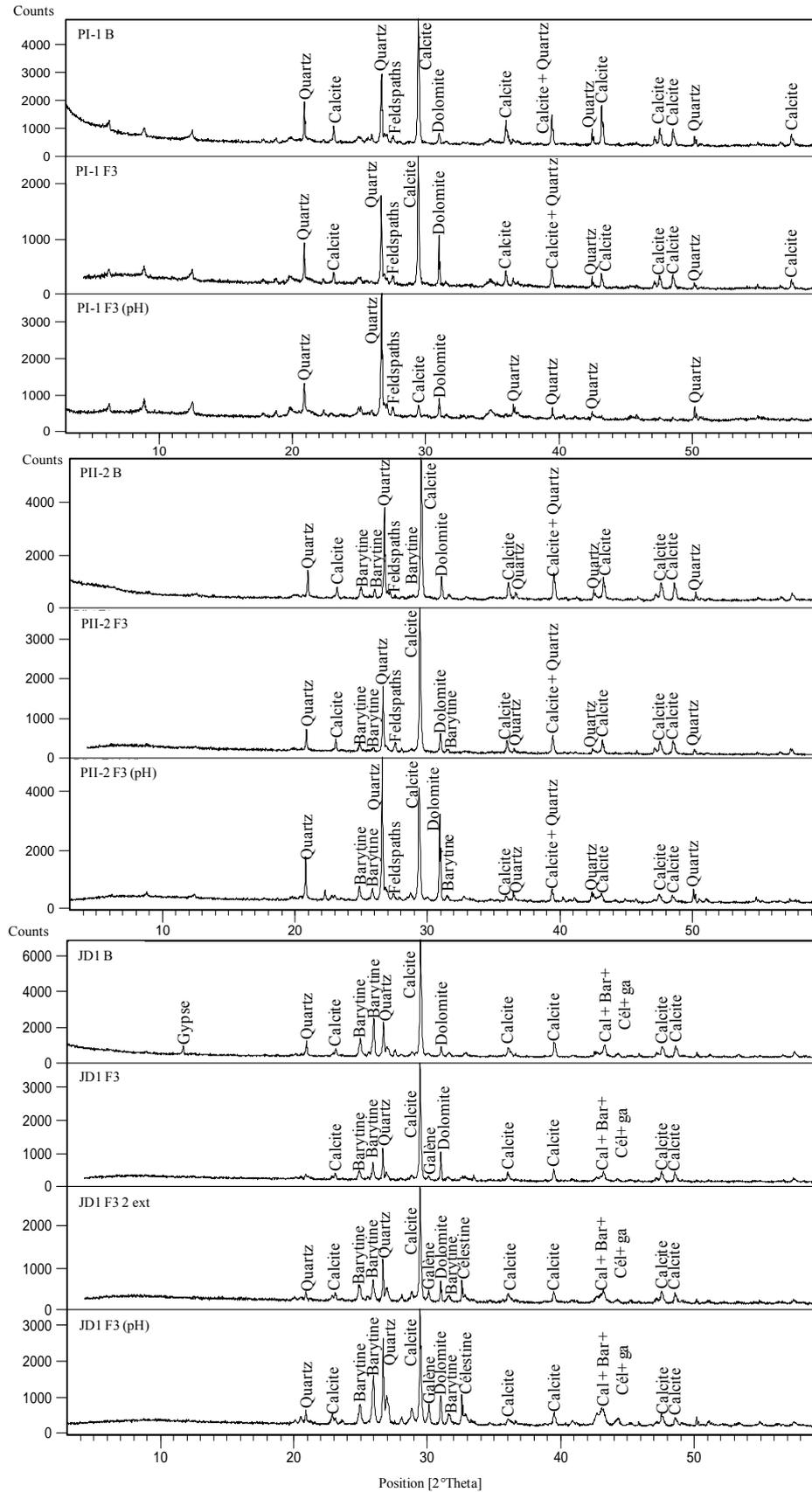


Figure 51 : Diffractogrammes de RX sur les résidus d'extraction des échantillons PI-1, PII-1 et JD1.

2. LA CALCIMETRIE

Les haldes

Le dosage des carbonates dans les résidus des extractions de l'échantillon de rejets JD1 montre que dans les différents résidus, les carbonates ne sont pas attaqués en totalité et qu'il reste toujours une quantité (Tableau 32).

Tableau 30 : *Taux (%) de carbonates dans les résidus des fractions carbonatées des haldes.*

Ech	Résidu Brut	Résidu F3	Résidu F3 (pH)	Résidu 2 ^{ème} extraction
JD1	55	48	32	37

Une extraction simple (F3) ne solubilise que 13 % des carbonates totaux dans l'échantillon brut, les deux extractions successives permettent d'attaquer 33 % et enfin celle avec un contrôle de pH attaque 42 %. La comparaison des trois méthodes nous permet de dire que l'extraction la plus efficace est celle avec un contrôle de pH ; celle-ci permet d'attaquer le plus de carbonates.

Les sols

Les résultats des carbonates dans les résidus des extractions (résidus F1, résidus F3 et résidus F3 (pH)) sont présentés dans le tableau 33.

Tableau 31 : *Taux des carbonates totaux (%) dans les résidus des extractions carbonatées.*

Ech	Résidu Brut	Résidu F3	Résidu F3 (pH)
PT-1	0	0	n.d
PT-2	24	18	n.d
PT-3	25	25	1
PT-4	25	24	n.d
PI-1	40	32	4
PI-2	30	24	1
PI-3	18	2	n.d
PI-4	0	0	n.d
PI-5	36	26	4
PII-1	53	52	24
PII-2	19	12	n.d
PII-3	58	51	23
JD1	55	48	32
JD2	65	68,8	n.d
JD3	74	70	n.d

n.d : non déterminé, F3 f. carbonatée, F3 (pH) f. carbonatée avec contrôle de pH

Les résultats de la calcimétrie ont montré que les résidus de la fraction F3 (pH) contiennent les taux les plus faibles en carbonates par rapport aux résidus bruts et de la F3. Le dosage des taux des carbonates dans les résidus des extractions des échantillons PI-1 et PII-1 a révélé les proportions suivantes : pour PI-1, le résidu F3 (pH) contient 4 % de carbonates totaux, celui de F3 32 % alors que le brut contient 40 %; pour PII-1, le résidu F3 (pH) contient 24 % de carbonates totaux, celui de F3 52 % alors que l'échantillon brut contient 53 %.

En comparant les deux échantillons PI-1 et PII-1, on remarque que l'extraction est assez efficace pour PI-1 dont les taux en carbonates sont de l'ordre de 40 % pour lesquels on arrive à attaquer grâce au contrôle de pH jusqu'à 90 % des carbonates totaux, alors que pour PII-1, très riches en carbonates (\geq à 50 %), l'extraction est incomplète, et seuls 50% des carbonates sont attaquées.

Le dosage des carbonates totaux dans les résidus des extractions permet de conclure que l'extraction simple des carbonates selon le protocole de Han et Banin (1995) ne permet pas d'attaquer la totalité des carbonates dans les rejets et dans les sols de Jalta. Ce protocole permet d'attaquer entre 2 et 50 % des carbonates en fonction des taux en carbonates totaux dans chaque échantillon. Les résidus des extractions avec un suivi de pH montrent des teneurs moins élevés en carbonates que les résidus F3. En effet, cette extraction permet d'attaquer entre 42 et 97 % des carbonates totaux selon les échantillons, mais la totalité des carbonates n'est toujours pas attaquée. Cette extraction est plus efficace puisqu'elle permet d'attaquer 3 à 88 fois plus de carbonates qu'une extraction simple.

En effet, on remarque que pour des taux variant entre 20 et 40 % en carbonates totaux l'extraction avec un contrôle de pH s'avère efficace et suffisante pour attaquer la quasi-totalité des carbonates. Alors que pour des taux importants en carbonates supérieurs à 50% cette extraction n'est pas totale. Ceci s'explique par l'effet tampon des carbonates qui neutralise le pH acide de la solution d'acétate de sodium et de l'acide acétique et empêche ainsi la dissolution des carbonates et la libération de la totalité des EPT associés à cette fraction.

En couplant les résultats minéralogiques de la DRX avec ceux de la calcimétrie et en comparant les teneurs des EPT extraits par chaque extraction on peut conclure que l'extraction qui permet d'attaquer le maximum de carbonates et d'extraire le plus de EPT est

l'extraction avec un suivi de pH, quoique cette extraction n'est pas totale pour les sols très riches en carbonates tels (PII) et l'échantillon des haldes JD1.

En effet, les extractions des carbonates par l'acétate de sodium et l'acide acétique à pH 5 ne sont pas assez efficaces pour attaquer la totalité des carbonates dans les sols et les sédiments riches en carbonates (Tessier et al., 1979; Jouanneau et al., 1983; Span et Gaillard, 1986; Li et Thornton, 2001). Ce protocole n'est pas adéquat pour les sols et les rejets de Jalta, il ne permet d'attaquer que de faibles quantités de carbonates négligeables par rapport aux teneurs totales dans les échantillons. Pour les deux extractions successives des carbonates suggérées par Han et Banin (1995), elles permettent d'attaquer une quantité plus importante de carbonates qu'une extraction simple mais elles sont moins efficaces que l'extraction avec un suivi de pH.

Afin de trouver un protocole adéquat pour des sols très riches en carbonates, tels que les sols tunisiens, d'autres paramètres doivent être pris en considération. Pour les sols calcaires, Span et Gaillard, (1986) et Rauret et al., (1989) proposent pour pouvoir attaquer la totalité des carbonates un réajustement de pH et des solutions plus extractantes. On pourrait aussi agir sur le pas de temps du contrôle du pH en réduisant le pas d'une heure à une demi heure sans toutefois solubiliser d'autres fractions surtout la fraction de métaux liés à la matière organique.

III. DISCUSSION

A proximité de la mine de Jalta, les fractions hydrosoluble et échangeable des EPT dans les rejets et dans les sols sont très faibles. Des résultats similaires ont été rapportés par Chlopecka et al. (1996), Li et Thornton, (2001) et Rodriguez et al., (2009) avec des fractions hydrosoluble et échangeable peu représentées et généralement inférieures à 1% pour le zinc et particulièrement pour le plomb. Le Cd est par contre généralement plus associé à ces fractions très mobiles et il présente des proportions plus élevées (Li et Thornton, 2001).

Les proportions en EPT associés aux fractions hydrosoluble et échangeable dans les haldes sont supérieures à celles enregistrées dans les sols pour Zn et Cd alors qu'elles sont du même ordre de grandeur pour le Pb. Concernant la fraction carbonatée, il n'y a pas une grande

variation entre les proportions du plomb et du cadmium dans les haldes et dans les sols, par contre, pour le zinc les proportions dans les haldes sont légèrement supérieures à celles des sols. Ce changement de spéciation peut être expliqué par les différentes associations de ces éléments avec les fractions géochimiques dans les rejets et dans les sols.

En effet, dans les haldes, les EPT mis en solution suite à l'oxydation des sulfures exposés à l'air libre, peuvent précipiter avec les oxy-hydroxydes de fer et/ou avec les carbonates abondants dans les rejets sachant que le pourcentage de matière organique est faible dans les haldes (0.66 %). Pour les sols, les EPT proviennent principalement des rejets miniers par un transport sous forme particulaire sous l'action du vent ou par l'eau ce qui limite les proportions des EPT sous forme hydrosoluble et échangeable. Ainsi, malgré leurs faibles proportions des EPT associés à ces deux fractions, ils peuvent interagir dans les sols et s'associer à d'autres phases (matière organique, oxy-hydroxydes de fer) ou être prélevés par les plantes qui se développent sur les sols (Rodriguez et al., 2009). Ceci pourrait expliquer les proportions plus élevées des EPT associés aux fractions hydrosoluble et échangeable dans les haldes que dans les sols. Les EPT associés à la fraction carbonatée sont stables dans un contexte carbonaté et les risques de la solubilisation des carbonates entraînant la libération des EPT, qui leurs sont associés pour réagir avec d'autres phases des sols, sont peu probables dans les conditions naturelles actuelles.

Les faibles proportions des EPT associés aux différentes fractions peuvent être en partie dûes aux phénomènes de réadsorption lors des extractions. Selon Hall 1998, la réadsorption des EPT dépend de l'élément chimique, des propriétés chimiques de l'extractant, de la composition de l'échantillon et des conditions de l'extraction.

Le pH est un facteur déterminant dans la répartition et la mobilité des EPT dans les sols (Xiang et al., 1995 ; Song et al., 1999 ; Gee et al., 2001 ; Razo et al., 2004). En effet, le pH alcalin contrôle le comportement des EPT en maintenant les formes chimiques tels les hydroxylys, les complexes de métaux, les carbonates de métaux empêchant l'évolution vers des formes ioniques échangeables (Lindsay, 1979; Chuan et al., 1996; Gee et al., 1997).

Ainsi, les pH élevés dans les sols sont à l'origine des faibles proportions en EPT associés à la fraction hydrosoluble et échangeable (Chlopecka et al., 1996 ; Song et al., 1999 ; Li et Thornton 2001 ; Razo et al., 2004 ; Ramos Arroyo et Siebe 2007). Les pourcentages élevés en carbonates dans les sols assurent une certaine stabilité des EPT en empêchant leurs transfert

sous forme soluble et ils sont mobilisés essentiellement sous forme particulaire (Navarro et al., 2008).

L'abondance des EPT associés à la fraction échangeable dans les sols de Jalta est la suivante : Cd>Zn>Pb. Le cadmium est l'élément le plus associé à la fraction échangeable et carbonatée grâce à sa forte solubilité par rapport au zinc et au plomb (Li et Thornton, 2001). La proportion du zinc associé à la fraction échangeable est plus élevée que celle du plomb et pour le profil PI, la quantité de Zn associé à cette fraction augmente avec la profondeur, ce qui n'était pas le cas pour le plomb. Ceci témoigne de l'importante mobilité du Zn par rapport à celle du Pb dans les sols (Hatira et al., 1990 ;Karczewska, 1996; Wilson et Pyatt, 2007 ; Zhou et al., 2007) et son comportement chimique en tant qu'oligoélément plus mobile et plus biodisponible que le Pb. Dans des conditions alcalines à neutre, le plomb présente une faible mobilité à cause de la formation de composés insolubles alors que le zinc présente une mobilité plus importante à cause de la relative solubilité des composés formés dans ces conditions (Razo et al., 2004).

Jiang et al., (1989) ont rapporté que dans les sols à pH élevés, la plupart des EPT se trouvent liés aux carbonates. Selon les conditions climatiques et locales, les carbonates peuvent être le piège dominant de certains EPT, cette rétention dépend principalement du pH (Hall, 1998). Ainsi, les EPT peuvent soit précipiter en carbonates ou dans les carbonates, tel est le cas du Cd qui peut remplacer l'ion Ca^{2+} dans la calcite. Le calcium dans le sol est généralement représenté par la calcite provenant des roches calcaires.

Les proportions des EPT extraits de la fraction carbonatée dans les rejets et les sols de Jalta ont permis de noter l'affinité suivante : Cd > Pb > Zn. En effet, Pb et Cd associés à la fraction carbonatée montrent des proportions élevées et ceci est dû à leurs affinités vis-à-vis des carbonates qui, à des pH élevés, peuvent co-précipiter (Forstner et Wittmann, 1981). L'association entre le cadmium et les carbonates, a été déjà observée par Sebei (2007) dans un contexte minier similaire.

Les proportions en Pb associées à la fraction carbonatée sont supérieures à celles du Zn associé à cette même fraction. Ces résultats s'accordent avec ceux de Li et Thornton (2001) pour les sols contaminés à proximité du district minier de Derbyshire en Angleterre qui ont montré que le plomb se trouve essentiellement lié à la fraction carbonatée (24 – 55 %) et aux oxy-hydroxydes de fer et de Mn. Zn se trouve associé aux oxy-hydroxydes de fer et de Mn et

à la fraction résiduelle. Le cadmium est concentré dans les fractions hydrosoluble, carbonatée et surtout dans la fraction échangeable. Dans des conditions similaires de nombreux auteurs (McKenzie, 1980; Tipping et al., 1986 et Li et Thornton 2001) ont rapporté que le plomb se trouve principalement associé aux carbonates et aux oxy-hydroxydes de fer et Mn ($\text{pH} \geq 7$). En contexte carbonaté, Ramos Arroyo et Siebe (2007) ont rapporté l'association du Pb avec les carbonates (9,4 à 26,8%) et sa précipitation sous forme de carbonates de plomb (cérusite). En effet, dans les conditions alcalines, la cérusite est le minéral de Pb le plus stable et le plus abondant dans les sols (Lindsay et al., 1979). Ceci met en évidence l'importance de la cérusite dans la limitation de la mobilité du plomb dans les sols alcalins (Gee et al., 2001). La calcite agit en tant que neutralisant de l'acidité et réduit la mobilité de Pb. Ceci est valable pour des valeurs de pH du sol supérieures à la valeur critique de la solubilisation de la cérusite laquelle précipite à partir de pH supérieurs à 5,2 et elle est instable à pH acide < 5 (Yanful et al., 1988). En effet, pour un pH compris entre 5-8, le pouvoir neutralisant de la calcite est maintenu et elle assure une neutralisation efficace de la mobilité du plomb par la précipitation de la cérusite (PbCO_3), un minéral stable à ces pH. Pour des pH compris entre 4 et 5 aussi bien la calcite que la cérusite contribuent aux réactions de neutralisation de l'acidité et une faible quantité de Pb est mise en solution. Ces réactions de neutralisation sont freinées par la baisse de pH. En effet, quand le pH est < 5 la quantité de Pb libérée dans le sol augmente car la cérusite (PbCO_3) n'est plus stable dans ces conditions et Pb^{2+} est ainsi libéré en solution (Gee et al., 2001). Dans la région de Jalta, les analyses minéralogiques ont révélé l'abondance de la cérusite aussi bien dans les rejets que dans les sols ce qui a permis de confirmer d'une part les résultats des extractions quant à l'association plomb-carbonates et la stabilité des phases porteuses du plomb.

Les proportions de Zn associées à la fraction hydrosoluble, échangeable et carbonatée sont faibles ne dépassant pas 20% de la teneur totale dans les sols indiquant que le Zn est principalement associé à d'autres fractions telles les fractions des oxy-hydroxydes, les sulfures et la fraction résiduelle. En effet, les analyses minéralogiques ont montré que les phases porteuses de Zn dans les sols sont essentiellement la sphalérite et les oxy-hydroxydes de fer.

L'association du zinc avec les oxy-hydroxydes de fer et la fraction résiduelle dans les sols carbonatés ainsi que les faibles proportions de Zn associées aux autres fractions ont été

rapportées par Banin et al., 1990 et Xiang et al., 1995. Dans les sols contaminés par les activités minières, Levy et al., 1992 ont montré que le zinc est surtout associé aux oxyhydroxydes de fer et de Mn.

Xiang et al., 1995 ont rapporté que l'enrichissement en zinc dans la fraction des oxyhydroxydes de fer et de Mn augmente avec l'augmentation de pH dans les sols. En conditions alcalines, le taux d'oxydation des sulfures est le suivant : $PbS > ZnS$ tandis que l'affinité relative de ces EPT aux oxyhydroxydes de fer est la suivante : $Zn > As > Pb$ (Ramos Arroyo et Siebe, 2007).

Les différentes extractions réalisées ne considèrent pas Pb et Zn associés aux sulfures tels que la galène et la sphalérite qui font partie de la fraction résiduelle et de la fraction associée à la matière organique et aux sulfures. Ces EPT associés à la fraction résiduelle, piégés dans la structure cristalline des minéraux primaires et secondaires, sont difficilement libérés (Zhou et al., 2007).

Ulrich et al. (1999) rapportent que la mobilité et la biodisponibilité de Pb, Zn et Cd dépend fortement du pH du sol, qui présente l'ordre décroissant suivant $Cd \gg Zn \gg Pb$. Ainsi seule une faible quantité de Pb est potentiellement disponible pour les plantes.

La phytotoxicité, généralement obtenues pour des teneurs totales dans les sols, est de l'ordre de 3-8 mg/kg pour Cd (Ross, 1994), 500-1000 mg/kg (Chaney, 1993) et 300 mg/kg pour Zn (Lepp, 1981). Néanmoins, il est reconnu que les teneurs totales des EPT dans les sols surestiment les risques de phytotoxicité (Li et Yang 2008). Plusieurs études ont montré qu'une faible corrélation existe entre les teneurs totales des EPT dans les sols et la quantité prélevée par les plantes (Kabata-Pendias, 1993; Remon et al. 2005) à cause de leurs différentes formes chimiques et biodisponibilités dans les sols. Selon Wang et al., 2003, même la fraction biodisponible des EPT dans les sols ne présente pas de bonnes corrélations avec la quantité prélevée par les plantes. En effet, les plantes sont capables de modifier les propriétés physicochimiques du sol rhizosphérique et de développer des stratégies physiologiques spécifiques en tant que plantes excluantes ou accumulatrices. Tel est le cas des blés cultivés à proximité des haldes de Jalta, malgré les faibles proportions de la fraction biodisponible (hydrosoluble et échangeable) une quantité de Pb, Zn et Cd est transférée dans les divers organes de la plante voire même les grains qui présentent des teneurs élevées en Pb, Zn et Cd.

BIODISPONIBILITE ET BIOACCUMULATION DES ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES DANS LE BLE A PROXIMITE DE LA MINE DE JALTA

Vu l'importance de l'activité agricole dans la région de Mateur et plus précisément dans la région de Ghézala, le danger potentiel des anciennes exploitations minières dans le district de Jalta est la contamination et le transfert des éléments potentiellement toxiques (EPT) vers les cultures céréalières environnantes. En effet, les plantes prélèvent de leur milieu des éléments essentiels nécessaires à leur développement ainsi que des éléments non essentiels présents dans le milieu sous une forme assimilable par le végétal. L'accumulation des EPT qu'ils soient essentiels ou non essentiels au niveau de la plante peut influencer son développement et son rendement aussi bien quantitativement que qualitativement.

La plante cultivée à proximité des haldes et faisant l'objet de notre étude est le blé tendre (*Triticum aestivum*). C'est une plante herbacée, annuelle, de la famille des graminées, formée d'un chaume portant un épi. De nombreux auteurs se sont intéressés au transfert et à la bioaccumulation des EPT dans les blés (Bose et Bhattacharyya, 2008, Jamali et al., 2008, Baize et al., 2003, Nan et al., 2002)

Afin d'étudier les risques de transfert des EPT à l'interface sol-plante au voisinage des haldes de la mine de Jalta, nous avons procédé au prélèvement de trois échantillons de blé et leurs sols correspondants selon le plan d'échantillonnage présenté sur la figure 53 :

- ⇒ Des blés témoins **T** (Figure 52 (a)) : se développant sur des sols loin de toute contamination issue de l'activité minière. Ces blés montrent des stades de développement assez avancés avec présence d'épis et des parties aériennes ainsi qu'un système racinaire bien développé.
- ⇒ Les blés en haut de pente **HP** peuvent présenter des risques minimes de contamination par les rejets miniers (Figure 52 (b)). Ces plantes montrent un état de développement similaire à celui des plantes témoins.

⇒ Les blés poussant à proximité des haldes **D** : la densité des blés au piémont des haldes est faible (Figure 52 (c) et (d)). Ces plantes sont de petites tailles par rapport aux témoins avec un système racinaire peu développé et une absence d'épis.

Au moment de la récolte nous avons récupéré les graines matures de chaque parcelle déjà échantillonnée. Les plantes prélevées ont été alors lavées à l'eau distillée puis séparées en deux parties : les racines et les parties aériennes. Les graines ont été séparées des épis et dosées directement.

La paille (la tige des graminées) peut servir de litière aux animaux, être utilisé comme fertilisant biologique et peut servir aussi de fourrage pour les ruminants. Les grains de blé tendre sont utilisés pour la production de farine destinée à la fabrication de pain.

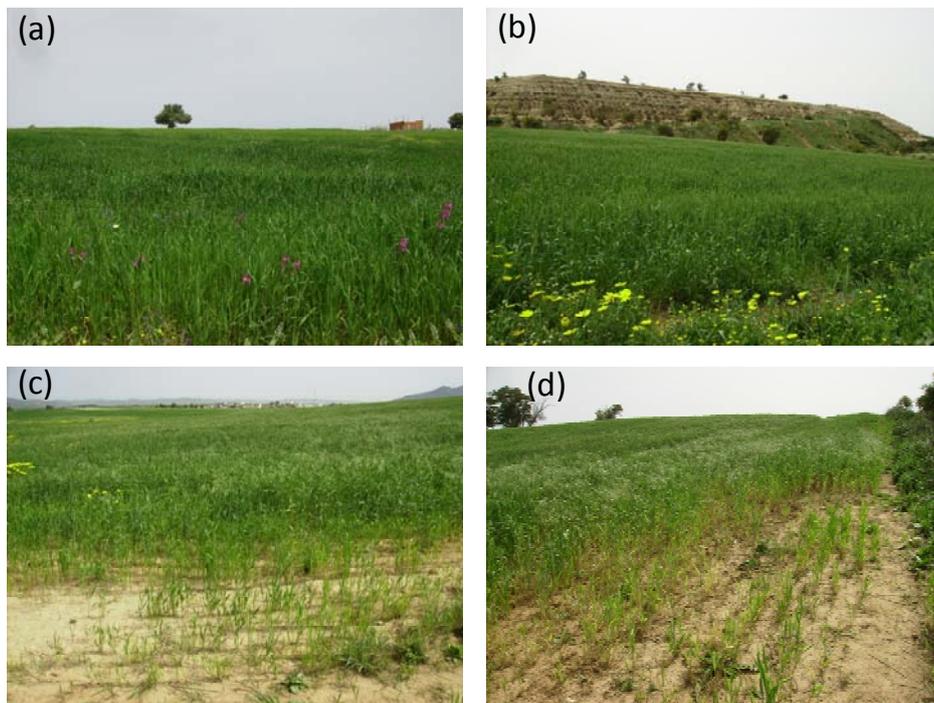


Figure 52 : Photos des différents blés échantillonnés, (a) blé témoin, (b) blé en haut de pente et (c) (d) blés à proximité des rejets.

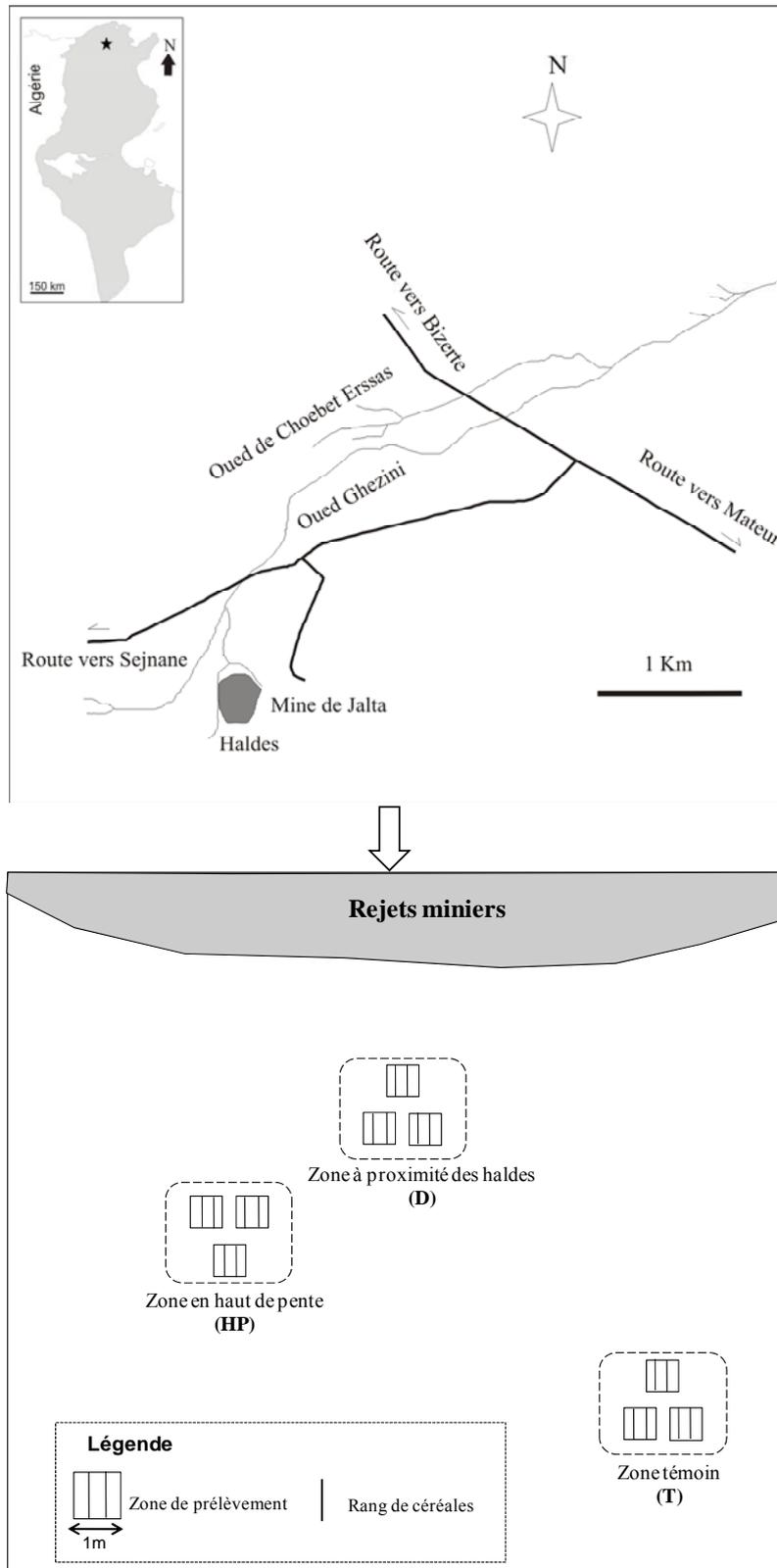


Figure 53 : Localisation des zones de prélèvements des blés et représentation schématique des méthodes d'échantillonnage.

Pour les trois échantillons de sols prélevés, nous avons procédé à une caractérisation de quelques paramètres physicochimiques des sols. Ces sols présentent un pH neutre de 7.2 pour le sol témoin, 7.5 pour le sol en haut de pente et 7.8 pour le sol au piémont des haldes. Le pourcentage des carbonates totaux est de 2.2 % pour le sol témoin, 1 % pour le sol en haut de pente et 58.7 % pour le sol proche des haldes. Le pourcentage de la matière organique est de 2.07 % pour le sol témoin (T), 0.97 % pour le sol en haut de pente (HP) et 1.28 % pour le sol à proximité des haldes (D).

L'analyse géochimique a révélé des teneurs totales en Pb, Zn et Cd respectivement de 410, 45 et 0.1 mg/kg pour le sol témoin (T), 656, 285 et 1.2 mg/kg pour le sol en haut de pente (HP) et 1.1%, 4343 et 42 mg/kg pour le sol à proximité des haldes (D).

I. TENEURS DES EPT DANS LES BLES

Les teneurs en Pb, Zn et Cd dans les racines, les parties aériennes (feuilles + tiges) et les grains des plantes ainsi que leurs sols respectifs sont représentés dans le tableau 34.

Tableau 32 : Teneurs des EPT dans les sols et les différentes parties des blés.

	Sols				Racines			Parties aériennes				Grains			
	(mg/kg)				(mg/kg MS)			(mg/kg MS)				(mg/kg MS)			
	T	HP	D	TL*	T	HP	D	T	HP	D	LTL**	T	HP	D	N***
Pb	410	656	11000	100-500	7.4	51.1	1824	1.1	3.13	53.7	30-300	0.18	0.09	1.32	0.5
Cd	0.1	1.2	42	3	0.08	0.39	8.2	0.03	0.12	1.3	5-30	<0.01	0.06	0.31	0.1
Zn	45	285	4343	400	70	60	1546	17.8	35.8	635.5	100-400	42	49	99.3	<34

T : témoin; HP : en haut de pente; D : au piémont des haldes /*TL: soil plant Toxicity Levels (Kabata Pendias and Pendias 2001, Khalid and Tinsley 1980, Mulvey and Elliot 2000, Munshower 1994)./ **LTL: plant leaf toxicity limits (Kabata Pendias and Pendias 2001)/ ***N: Valeur recommandée C.S.H.P.F. 1996, Andersson et Pettersson 1981.

Ce sont les blés cultivés sur les sols les plus riches en EPT qui montrent les teneurs les plus élevées en EPT dans leurs différents organes. Pour une même catégorie de blés échantillonnés (D, HP, T), les concentrations des EPT varient d'un organe à l'autre, en effet, un gradient de concentration décroissant des teneurs en EPT est observé racines > parties aériennes > grains.

1. LES RACINES

Les racines, en contact direct avec le sol, sont les organes qui présentent les teneurs les plus élevées en EPT pour les différents blés étudiés.

Les racines des blés poussant à proximité des haldes montrent des teneurs très élevées en Pb, Zn et Cd comparativement à celles des plantes témoins, atteignant respectivement 1824 mg/kg, 1546 mg/kg et 8.2 mg/kg.

Les teneurs en Pb dans les racines sont largement supérieures aux teneurs normales dans les tissus des végétaux : 2 - 5 mg/kg (Chaney 1989) et aux valeurs limites de toxicité 30 – 300 mg/kg (Kabata Pendias et Pendias, 2001).

Les concentrations en Zn dans les racines des blés se développant au voisinage des haldes sont 22 fois supérieures à celles des racines des blés témoins. Ces teneurs dépassent les limites de phytotoxicité indiquées par Kabata Pendias et Pendias (2001) : 100 – 400 mg/kg.

Pour le cadmium, sa concentration dans les racines des blés cultivés au voisinage des rejets est très élevée (8 mg/kg) contre 0.08 mg/kg pour les racines témoins, cette concentration dépasse les seuils de phytotoxicité de 5 mg/kg (Kabata Pendias and Pendias, 1992).

Les blés prélevés en haut de pente montrent des teneurs en Pb, Zn et Cd dans les racines supérieures à celles des témoins respectivement de l'ordre de 51 mg/kg, 60 mg/kg et 0.32 mg/kg mais qui ne dépassent pas les limites de toxicité (Kabata Pendias et Pendias, 2001) dans les tissus des végétaux.

2. LES PARTIES AERIENNES

Les concentrations en Pb, Zn et Cd dans les parties aériennes des blés sont inférieures à celles observées dans les racines indiquant ainsi un faible transfert. Les teneurs dans les parties aériennes des plantes à proximité des haldes sont élevées, de l'ordre de 53 mg/kg pour Pb, 635 mg/kg pour Zn et 1.3 mg/kg pour Cd. Ces teneurs en Pb et Cd ne dépassent pas les seuils de toxicité dans les tissus des végétaux qui sont de 5 mg/kg pour Cd (Kabata Pendias et Pendias, 1992) et de 100 mg/kg pour le Pb (Kabata Pendias et Pendias, 2001). Par contre, les teneurs en Zn sont plus élevées et dépassent les limites de toxicité dans les tissus végétaux : 400 mg/kg (Reeves et Baker, 2000 ; Kabata Pendias et Pendias, 2001). Les teneurs en EPT

dans les parties aériennes des blés proches des rejets sont largement supérieures à celles des blés témoins et à celles prélevées en haut de pente.

3. LES GRAINS DE BLE

Le dosage des teneurs des EPT dans les grains matures montre que les grains de blés poussant à proximité des haldes présentent des concentrations élevées en Pb, Zn et Cd comparés aux grains témoins et à ceux en haut de pente (Figure 54).

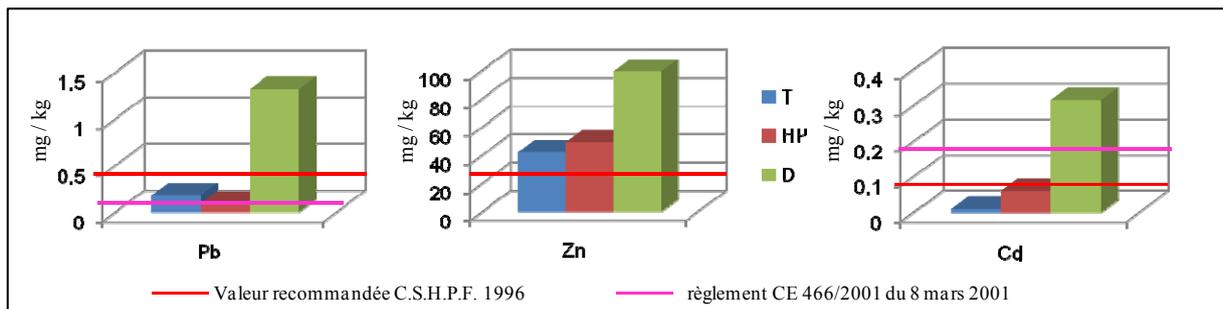


Figure 54 : Teneurs en Pb, Zn et Cd dans les grains des différents échantillons.

En effet, ces plantes cultivées à proximité des rejets miniers accumulent les EPT du sol et en transfèrent une partie à leurs grains. Les concentrations en Pb et en Cd dans le grain de blé sont respectivement de 1.32 mg/kg et 0.31 mg/kg alors que les valeurs recommandées par la C.S.H.P.F. en 1996 sont respectivement 0.5 mg/kg et 0.1 mg/kg. Les teneurs maximales autorisées pour le Pb et le Cd dans les denrées végétales à destination humaine, d'après le règlement CE 466/2001 du 8 mars 2001 pour un grain de blé, sont 0.2 mg/kg.

Le grain des blés cultivés à proximité des haldes montre un enrichissement en Zn par rapport aux grains témoins ; leurs teneurs respectives sont de 99 mg/kg et 42 mg/kg. Les teneurs en Zn aussi bien dans le grain de blé à proximité des rejets que dans le grain témoin dépassent la concentration en Zn dans un grain de blé convenable à la consommation qui est estimée à 34 mg/kg (Andersson et Pettersson, 1981)

4. SYNTHÈSE

⇒ La concentration du zinc dans les plantes poussant à proximité des haldes est élevée par rapport aux plantes témoins et ceci pour tous les organes de la plante (racines, tiges et graines). On remarque au niveau des racines des blés cultivés à proximité des haldes, des concentrations du même ordre de grandeur : 1824 mg kg⁻¹ pour Pb et 1546 mg kg⁻¹ pour Zn. Pour les parties aériennes on constate par contre que la concentration de Zn est douze fois

supérieure à celle du plomb reflétant un transfert du zinc vers les parties aériennes et une immobilisation du Pb au niveau des racines. Ceci s'explique par la stratégie de la plante à réagir face à un excès en zinc en tant qu'élément essentiel à sa nutrition et à son métabolisme et un excès en plomb en tant qu'élément non essentiel et pouvant être toxique même à faible concentration (Nan et al., 2002).

⇒ Le plomb est le principal polluant résultant de l'ancienne exploitation minière de Jalta avec des concentrations dans les sols atteignant 1.1 %. L'essentiel du plomb absorbé par la plante est accumulé dans les racines et une très faible quantité est transférée aux parties aériennes et aux grains de blés. Un pareil comportement du plomb dans les plantes est observé par Adriano (2001). Bien que la translocation du Pb vers les parties aériennes soit limitée, la concentration en Pb dans les grains dépasse la valeur recommandée pour les grains de blés présentant ainsi un risque de contamination de la chaîne alimentaire.

⇒ Pour le cadmium, la concentration la plus élevée est celle des blés poussant à proximité des rejets. De plus cet élément est repandu dans les divers organes étudiés avec l'ordre décroissant suivant : racines>parties aériennes>grains. Les teneurs en Cd dans les parties aériennes et les racines des plantes cultivés à proximité des haldes dépassent les teneurs normales dans les tissus végétaux 0.1-1 mg/kg (Chaney, 1989) et seules les teneurs au niveau des racines dépassent les seuils de phytotoxicité pour les végétaux. Pour Das et al. (1997), le Cd est passivement absorbé par les racines et librement transféré vers les parties aériennes.

II. LES FACTEURS DE BIOCONCENTRATION ET DE TRANSLOCATION

Afin d'estimer les risques de bioaccumulation et de transfert des EPT dans les blés cultivés à proximité des haldes de Jala, nous avons eu recours au calcul des facteurs de bioconcentration et de transfert.

Le facteur de bioaccumulation ou de bioconcentration (BCF) est le rapport entre la concentration du métal dans les tissus de la plante et sa concentration dans le sol (Carrillo Gonzalez, 2005). Ce facteur de bioconcentration permet d'évaluer l'aptitude de la plante à accumuler les éléments du sol (Chen 2004, Rotkittikhun, 2006) et cela permet aussi de mieux

comprendre la corrélation entre la concentration du métal dans le sol et celle dans la végétation (Jung et Thornton, 1996 ; Lee et al., 2001, Chopin et Alloway, 2007a).

On peut calculer le facteur de bioconcentration aussi bien pour les racines (le rapport entre la concentration du métal dans les racines et celle dans le sol), les parties aériennes (le rapport entre la concentration du métal dans les tiges et celle dans le sol) (Mattina et al., 2003) et les grains (Jamali, 2008).

Le coefficient de translocation (TC) est le rapport entre la concentration du métal dans les parties aériennes et celle dans les racines. Ce rapport exprime l'aptitude de la plante à transférer les métaux vers ses parties aériennes (Kabata Pendias et Pendias, 2001, Madéjon et al., 2001, Fitz et Wenzel, 2002, Mattina et al., 2003, Conesa et al., 2007, Chopin et al., 2008, Wang et al., 2008 Sun et al., 2009). Un facteur de translocation est aussi calculé entre les parties aériennes et les grains des blés (Bose et Bhattacharyya, 2008).

Selon Backer (1981) si :

- $TC > 1$ la plante est accumulatrice
- $TC < 1$ la plante est excluante ou tolérante

Les facteurs de bioaccumulations et les coefficients de translocation entre les sols et les différentes parties des plantes sont représentés dans le tableau 35.

Tableau 33 : Coefficients de bioaccumulations et de translocation.

		Pb	Zn	Cd
Facteurs de bioaccumulation				
Racines (R)	HP	0.08	0.21	0.33
	D	0.17	0.36	0.19
Parties aériennes (PA)	HP	0	0.13	0.1
	D	0	0.15	0.03
Grains (G)	HP	0.0001	0.17	0.05
	D	0.0001	0.023	0.007
Coefficient de translocation				
Parties aériennes / racines	HP	0.06	0.6	0.32
	D	0.03	0.41	0.16
Grains / parties aériennes	HP	0.029	1.37	0.48
	D	0.024	0.15	0.24

1. FACTEUR DE BIOACCUMULATION

Les facteurs de bioaccumulation du plomb, zinc, cadmium dans les blés poussant à proximité des haldes sont faibles et sont respectivement 0.17, 0.36 et 0.19 pour les racines, 0, 0.15 et 0.03 pour les parties aériennes et enfin de 0.0001, 0.023 et 0.007 pour les grains. Ceci montre une accumulation plus importante dans les racines que dans les parties aériennes ; cette accumulation est plus marquée dans les parties aériennes que dans les grains.

D'autres plantes, se développant sur des sols contaminés par les EPT, présentent des BCF plus élevés tels que la tomate (< 3 pour Zn et 3 pour Cd), l'épinard (6 pour Cd et < 1 pour Zn), la courgette (8 pour le Cd et <1 pour Zn ... (Mattina et al., 2003). Les facteurs de bioaccumulation pour le blé poussant à proximité des rejets miniers de Jalta sont très faibles (<1) indiquant qu'il s'agit d'une plante résistante qui n'accumule pas les éléments traces malgré leurs concentrations élevées dans les sols. Le blé agit comme une plante excluante vis-à-vis de ces EPT.

Pour les parties aériennes et les grains, la comparaison des facteurs de bioaccumulation entre les blés cultivés en haut de pente et les blés à proximité des haldes permet de constater que les BCF de tous les éléments augmentent avec la baisse des teneurs totales des EPT dans les sols. Selon Chopin et Alloway (2007) ceci est peut être dû au fait que ces éléments sont présents dans le sol sous une forme non mobile. En effet, les EPT sont potentiellement moins mobiles dans les sols à concentrations élevées en EPT que dans des sols à faibles concentrations ceci s'explique par des différences de spéciation (Chopin et Alloway, 2007). En effet, la mobilité potentielle des EPT dans les sols de Jalta estimée grâce aux extractions sélectives représentée principalement par la fraction hydrosoluble et la fraction échangeable ne dépasse pas 0,02% de la teneur totale en Pb, 0,04% de la teneur totale en Zn et 0,13% de la teneur totale en Cd. Ainsi malgré les fortes concentrations des EPT dans les sols, seule une faible fraction est biodisponible.

Dans les sols, les analyses minéralogiques ont révélé que Pb, Zn dans les sols se trouvent essentiellement associés aux carbonates, sulfures et sulfates. Ces différentes phases porteuses des EPT (carbonates, sulfures, sulfates) ont une solubilité limitée, qui augmente avec la baisse du pH dans le milieu (Grøn et Andersen, 2003). Ainsi les conditions alcalines dominantes dans les sols de Jalta assurent une certaine stabilité et une faible solubilité des phases porteuses de Pb, Zn et Cd. La biodisponibilité réduite des EPT est assurée par la fraction échangeable de ces éléments dans le sol.

Concernant les racines, les BCF de Pb et Zn sont plus élevés pour les blés cultivés à proximité des haldes que ceux en haut de pente ce qui s'accorde avec les résultats de Chopin et al (2008) et le fait que les racines sont considérées par de nombreux auteurs comme étant les meilleurs indicateurs de la biodisponibilité des EPT pour les plantes que les parties aériennes et les diverses extractions simples (EDTA, DTPA, CaCl_2 ...) qui sont souvent inadéquates.

Pour le cadmium le BCF dans les racines des blés cultivés à proximité des haldes est inférieur à celui des blés en haut de pente. Selon Bose et Bhattacharyya, (2008), ceci peut s'expliquer par le fait que les ions Ca^{2+} sont capables de remplacer le Cd^{2+} et son excès peut inhiber l'absorption du cadmium par la plante. Ainsi les pourcentages élevés en carbonates du sol au voisinage des haldes (58 %) peuvent être à l'origine de l'absorption limitée du Cd par la plante alors que les sols en haut de pente contiennent un faible pourcentage de carbonates (1%).

La comparaison des facteurs de bioaccumulation des trois éléments chimiques étudiés montre l'ordre décroissant suivant : $Zn > Cd > Pb$. Ceci concorde avec les études de Madéjon et al., 2002, Alvarenga et al., 2004, Chopin et Alloway, 2007, Chopin et al., 2008 et s'explique par les propriétés intrinsèques de chaque élément, leurs différences de solubilité, de mobilité et de biodisponibilité et la réponse de la plante vis-à-vis de l'élément en tant qu'un oligoélément ou un élément toxique.

Le zinc, qui est un oligoélément, est le plus susceptible d'être accumulé par les végétaux. Le plomb, à cause de sa faible solubilité et mobilité dans le sol et à sa compétition avec d'autres cations plus solubles tels que le zinc ou le cadmium (Kabata Pendias et Pendias, 2001), présente des risques minimes de transfert et d'accumulation dans les végétaux et par conséquent un faible facteur de bioaccumulation. Le plomb est aussi considéré comme étant l'élément le moins mobile des EPT dans les sols (Juste et al., 1995).

Dans le cadre d'une étude expérimentale d'exposition du blé à un mélange d'EPT, Luksiene et Racaite (2008) ont calculé des BCF pour le Pb, Zn et Cd respectivement 0.35, 2.24 et 2.08 pour les racines et 1.7, 5.7 et 0.44 pour les parties aériennes. Ces valeurs sont largement supérieures aux BCF calculés pour les blés pour le district miniers de Jalta. Ces différences d'accumulation entre les cultures expérimentales et celles en plein champs peuvent être dues aux caractéristiques physicochimiques des sols (humidité, pH..), à l'espèce végétale, aux propriétés physicochimiques et la spéciation de l'élément dans le sol.

2. LE COEFFICIENT DE TRANSLOCATION

Racines – Parties aériennes

Les coefficients de translocation entre les racines et les parties aériennes des blés sont faibles et reflètent une restriction du transport interne des éléments potentiellement toxique depuis les racines vers les tiges. Cette mobilisation des EPT dans les racines est exprimée par un $TC < 1$ défini par Baker (1981) par une stratégie d'exclusion adoptée par la plante avec une accumulation et une immobilisation de la majeure partie des EPT absorbés dans les racines.

Ces résultats concordent avec ceux de Bose et Bhattacharyya, (2008) qui ont rapporté que les blés cultivés sur des sols riches en EPT stockent ces éléments dans les racines avec un transfert limité vers les parties aériennes.

Selon Stolt et al., (2003) et Ranieri et al., (2005), le facteur de translocation pour le Cd est de 0.06 – 0.13 pour des plantes se développant sur des sols riches en Cd. Dans notre cas, le blé montre un FT légèrement plus élevé compris entre 0.16 et 0.32 et ceci s'accorde avec les résultats de Luksiene et Racaite (2008) qui pour une étude expérimentale de blés développés sur un mélange d'éléments traces métalliques (Mn, Ni, Zn, Cd, Co, Cr, Cu et Pb) ont retrouvé un facteur de translocation pour le Cd de 0.21. Greger et Lofsted (2004) ont rapporté que la majorité du Cd est accumulé et retenu au niveau des racines des blés (TC<1).

Les facteurs de translocation pour Pb et Zn calculés par Luksiene et Racaite (2008) sont respectivement de 4.9 et 2.58 et largement supérieurs à ceux calculés pour les blés cultivés à proximité des haldes de Jalta qui sont de l'ordre de 0.41 – 0.6 pour Zn et 0.03 - 0.06 pour Pb. Cette différence peut s'expliquer d'une part par le fait que l'étude réalisée par Luksiene et Racaite (2008) s'est déroulée dans des conditions expérimentales et par les différentes propriétés physicochimiques des sols, la réponse de la plante vis-à-vis des EPT et la spéciation de l'élément dans la solution du sol d'autre part.

Parties aériennes - Grains

Dans les différents blés, les facteurs de transfert (les parties aériennes vers les grains) sont inférieurs à 1 témoignant d'un faible transfert des EPT vers les grains. Sauf pour les blés cultivés en haut de pente le zinc montre un TC (parties aériennes/graines) de 1,37 (supérieur à >1) témoignant du transfert et de l'accumulation du zinc vers et dans les grains.

Pour le plomb, les TC des parties aériennes vers les grains sont inférieurs à ceux des racines vers les parties aériennes ce qui implique que le transfert du Pb est plus important depuis les racines vers les parties aériennes que de ces dernières vers les grains. Selon Baker et al., (2000) l'hyperaccumulation au plomb est rare à cause de la faible solubilité des composés du plomb et sa précipitation sous forme de sulfate et de phosphate de plomb au niveau des racines.

Dans le cas du Cd le TC (PA/Grains) est supérieur au TC (racines/parties aériennes) mettant en évidence une accumulation plus importante dans les grains que dans les parties aériennes du blé. En effet, selon Page et Feller, (2005), chimiquement très proche du zinc, le cadmium passe dans le xylème, une sève à circulation rapide ce qui permet à cet élément de coloniser la tige de la plante et passe aussi dans le phloème, une sève à circulation plus lente pour

atteindre non seulement les racines jusqu'à leurs pointes mais aussi les feuilles en croissance. Il existe donc un risque de transfert du Cd vers les grains de blés.

Concernant le zinc, pour les épis à proximité des haldes, le TC (PA/G) est inférieur au facteur (R/PA) ce qui souligne une accumulation des éléments métalliques moins importante dans les grains que dans les parties aériennes. Par contre, pour les blés cultivés en haut de pente le TC (PA/G) est supérieur à celui des racines vers les parties aériennes et montre une accumulation du zinc plus importante dans les grains que dans les parties aériennes présentant ainsi des risques sur la qualité des grains pour la consommation.

Nombreuses études aussi bien expérimentales (Bose et Bhattacharaya, 2008 ; Lukšienė et Račaitė, 2008) qu'en plein champ (Huang et al., 2008 ; Liu et al., 2009) ont été réalisées afin d'estimer le pouvoir accumulateur et le pouvoir de transfert des EPT dans les blés. Ces études s'accordent avec les résultats obtenus pour les blés poussant à proximité des haldes de Jalta. Le blé est une plante qui présente un pouvoir de translocation des EPT assez limité vers les parties aériennes et les grains. En effet, une immobilisation des EPT absorbés au niveau des racines et une barrière physiologique limite le transfert de ces éléments toxiques vers les parties aériennes et surtout vers les grains de blés.

L'absorption des EPT par les blés dépend des conditions du milieu, Conesa et al., (2007) rapportent que les plantes se développant à pH neutre montrent une stabilité plus importante que les plantes poussant à des pH acide. En effet, le contexte carbonaté dans la région de Jalta, engendre un pH neutre à légèrement alcalin des sols entraînant la diminution de la solubilité des EPT dans les sols en réduisant leurs concentrations dans les solutions du sol et ainsi leurs absorption par les plantes. Cette contamination métallique aux EPT dépend aussi de la forme chimique de ces éléments dans les sols qui est à l'origine de leur biodisponibilité. En considérant les teneurs en EPT dans les sols, on remarque que la concentration en EPT dans les blés n'est pas très élevée mais dépasse toutefois les concentrations maximales recommandées pour les grains de blés présentant ainsi un risque de contamination de la chaîne alimentaire.

CHAPITRE VI

LES SEDIMENTS

LES SEDIMENTS

Comme les sols, les sédiments sont exposés aux risques de contamination par les EPT issus des rejets miniers. À Jalta, c'est l'oued Ghézini, un petit cours d'eau drainant les haldes qui fait l'objet de notre étude. Ce cours d'eau est la plupart du temps à sec sauf durant les mois d'hiver c'est-à-dire de décembre à mars. Son débit et sa profondeur sont faibles en amont et augmentent en aval. Il est important d'évaluer l'enrichissement en EPT et de suivre leurs évolutions dans les sédiments car l'oued Ghézini se déverse dans les zones marécageuses du lac Ichkeul qui est une zone protégée par l'UNESCO par la convention Ramsar depuis 1980 comme zone humide d'importance internationale.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des sédiments, à leur composition minéralogique et à la spéciation solide des phases porteuses des EPT. Pour estimer la contamination de ces sédiments, nous avons eu recours au calcul des facteurs d'enrichissement et à des codes d'évaluation des risques.

Pour cela, on a procédé à un échantillonnage de sédiments tous les 500 m dans le lit de l'oued Ghézini depuis les haldes jusqu'à son embouchure dans les zones marécageuses d'Ichkeul (Figure 55). La profondeur de l'oued Ghézini est faible en amont (40 à 50 cm) alors qu'en aval elle dépasse 1m. On a choisi sept échantillons de sédiments représentatifs, pour étudier l'évolution latérale des teneurs en EPT. Les échantillons choisis sont : S_1 et S_2 situés respectivement au piémont des haldes et à une distance de 500 m; S_6 et S_7 se trouvent à une distance de 2.5 et 3 km des rejets alors que S_{12av} et S_{12ap} sont situés à 5.5 km des haldes. Ces deux derniers échantillons permettent d'évaluer l'influence d'un affluent de Bouladhiab sur l'oued Ghezini. En effet, S_{12av} est situé avant le confluent de ces deux oueds et S_{12ap} juste après ; enfin un autre échantillon est prélevé à l'embouchure (S_{emb}). Un sédiment référent (témoin) a été prélevé à l'embouchure de l'oued Ghézela qui déverse aussi ses eaux dans les zones marécageuses d'Ichkeul.

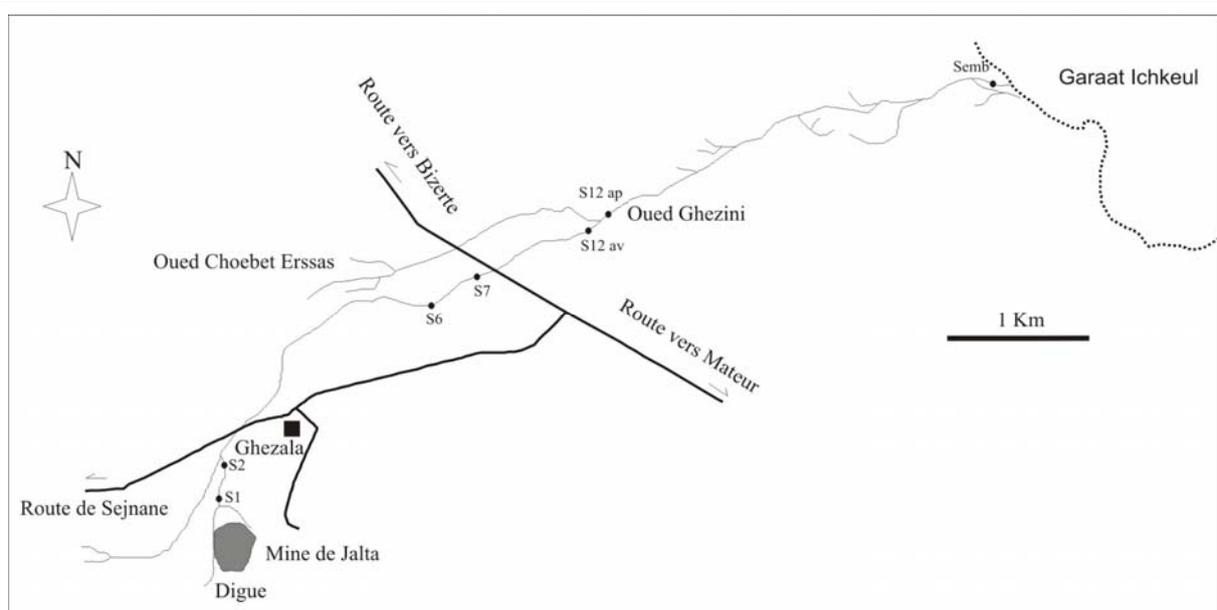


Figure 55 : Localisation des sédiments prélevés dans l'oued Ghézini.

I. CARACTERISATION DES SEDIMENTS

1. GRANULOMETRIE

Le tamisage par voie humide a permis de séparer les deux fractions supérieures et inférieures à $63 \mu\text{m}$ et d'estimer leur importance relative. Les sédiments de l'oued Ghezini montrent une variation de la distribution de ces deux fractions granulométriques. En amont, pour les sédiments les plus proches des haldes, la fraction grossière ($> 63 \mu\text{m}$) est beaucoup plus abondante atteignant 95%. En aval la fraction fine est dominante avec des proportions de l'ordre de 98 % montrant un faciès argileux. Cette distribution granulométrique est principalement due aux différentes vitesses de sédimentation des particules en fonction de leur taille. L'échantillon référent (témoin) montre une texture sablo-argileuse bien qu'il soit prélevé à l'embouchure de Oued Ghézala (Tableau 36).

2. LA CALCIMETRIE

Les teneurs en carbonates totaux dans les sédiments d'oued Ghézini sont élevés variant de 48 à 19% depuis l'amont vers l'aval, le sédiment témoin en contient 35 % (Tableau 36). L'enrichissement en carbonates dans la partie amont est dû à l'influence des rejets miniers dont les teneurs en carbonates atteignent 60 %.

Tableau 34 : Propriétés physicochimiques, minéralogie et teneurs en Pb, Zn et Cd des sédiments.

		T	S ₁ (10m)	S ₂ (500m)	S ₆ (2.5km)	S ₇ (3km)	S _{12 av} (5.5km)	S _{12ap} (5.5km)	S _{emb} (7km)
Granulométrie	F>63µm	56	85	95	65	70	4	4	2
	F<63µm	44	15	5	35	30	96	96	98
%CaCO ₃		35	48	39	35	25	24	24	19
Pb (mg/kg)		74	26800	47800	6605	4772	144	180	79
Zn (mg/kg)		129	5301	5767	2974	2313	196	228	180
Cd (mg/kg)		<0.1	35	36	20	15	0.8	0.9	0.6
Zn/Pb		1.74	0.20	0.12	0.45	0.48	1.36	1.27	2.28
Minéralogie	Minéraux non argileux	*	C, Q, D, Fel, B, G, Ce, m.a.			C, Q, D, Fel, B (S ₆ et S ₇), m.a.			*C, Q, m.a.
	Minéraux argileux	Smectite, illite, kaolinite							

C: calcite, Q: quartz, D: dolomite, Fel: feldspath, B : barytine ; G: galène, Ce: cérusite ; ma : minéraux argileux

II. MINÉRALOGIE

La composition minéralogique des sédiments a été déterminée par diffraction des rayons X et des analyses minéralogiques ponctuelles au microscope électronique à balayage.

1. DIFFRACTION DE RX

a. Minéraux argileux

La diffraction des rayons X sur les agrégats orientés des fractions < 2µm, a permis de déterminer la composition minéralogique de la fraction argileuse dans les sédiments (Figure 56). Celle-ci est formée de smectite, illite et kaolinite avec une prédominance de la fraction smectitique (61 à 75%), les proportions en illite et en kaolinite variant respectivement entre 4 et 20% et entre 13 et 28%. On remarque une augmentation de la fraction smectitique et une baisse des proportions en illite de l'amont vers l'aval.

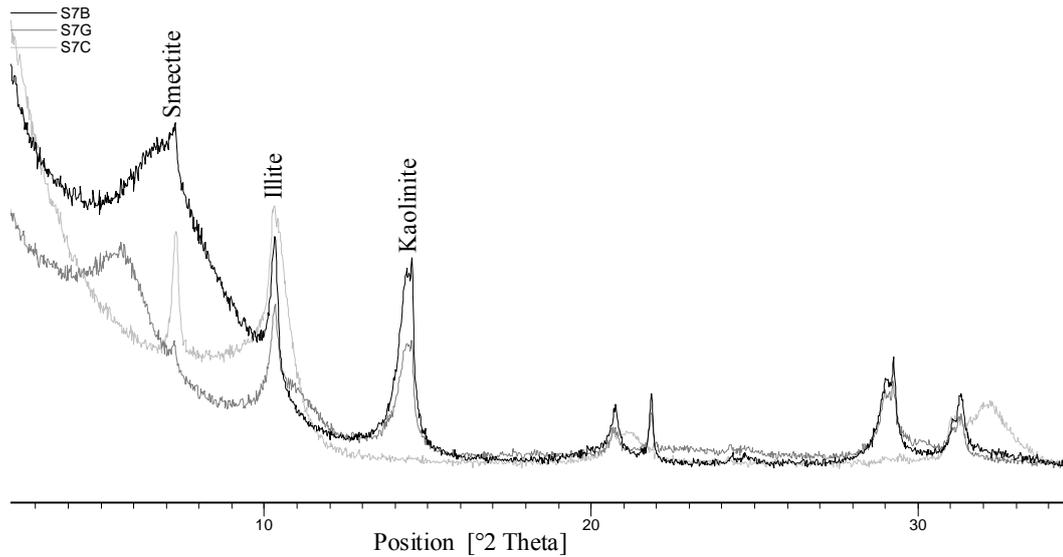


Figure 56 : Diffractogramme de RX sur la fraction argileuse d'un échantillon de sédiment S7

b. Minéraux non argileux

Selon les résultats de la diffraction des RX, la composition minéralogique des sédiments est globalement similaire ; elle est essentiellement composée de quartz, calcite, dolomite, feldspaths, barytine et des phyllosilicates (Tableau 36), on a détecté en plus de la galène et de la cérusite dans les sédiments S₁ et S₂ (Figure 57).

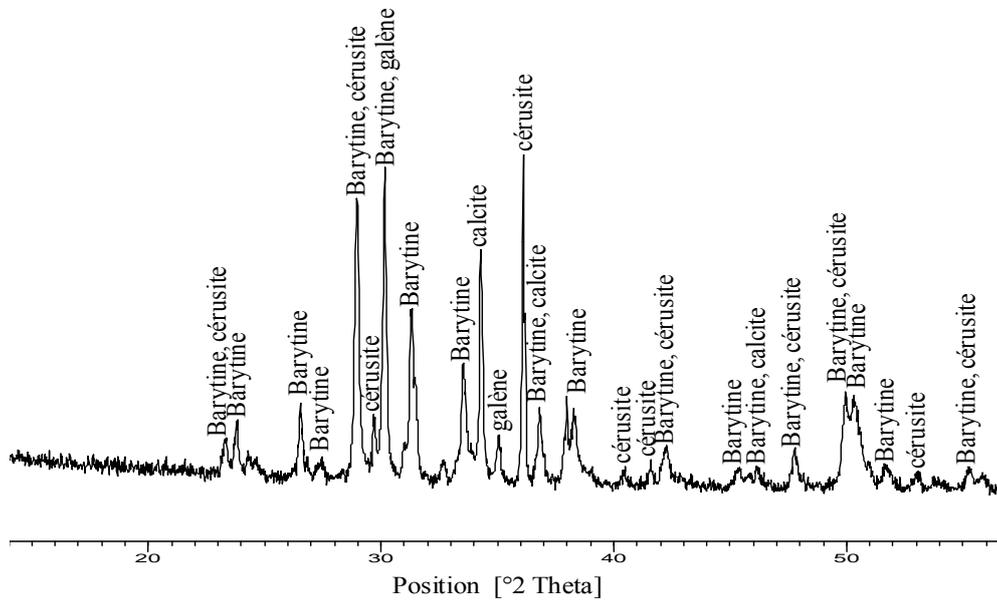


Figure 57 : Diffractogramme de RX sur l'échantillon S1 enrichi par une séparation densimétrique au bromoforme.

Le quartz et la calcite sont les fractions les plus représentées dans les sédiments du fait de leur abondance dans les rejets et dans les sols. La dolomite et les feldspaths sont présents dans tous les sédiments sauf à l’embouchure. La barytine a été aussi détectée au RX dans les sédiments à une distance de 3km des rejets où elle est abondante. Elle provient vraisemblablement des rejets miniers. Le sédiment témoin montre une composition minéralogique similaire à celle du sédiment à l’embouchure de l’oued Ghezini sans porteurs d’EPT.

2. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

L’observation des lames minces des sédiments les plus proches des haldes (S₁ et S₂), enrichis par une séparation densimétrique au bromoforme, au microscope électronique à balayage couplé à la microsonde électronique pour les analyses chimiques a révélé la présence de phases porteuses des EPT (le fer, le plomb et le zinc).

Dans les sédiments, le plomb se trouve essentiellement sous forme de grains isolés de galène, cérusite et anglésite dont la taille varie de 50 à 100 µm (Figure 58). La galène retrouvée dans les sédiments contient de l’arsenic et montre un début d’altération (Figure 58 (a), (b)). La cérusite est retrouvée sous forme de grains isolés (50 µm) et associées à la galène montrant l’altération des sulfures de plomb dans un contexte carbonaté (Figure 58 (c), (d))

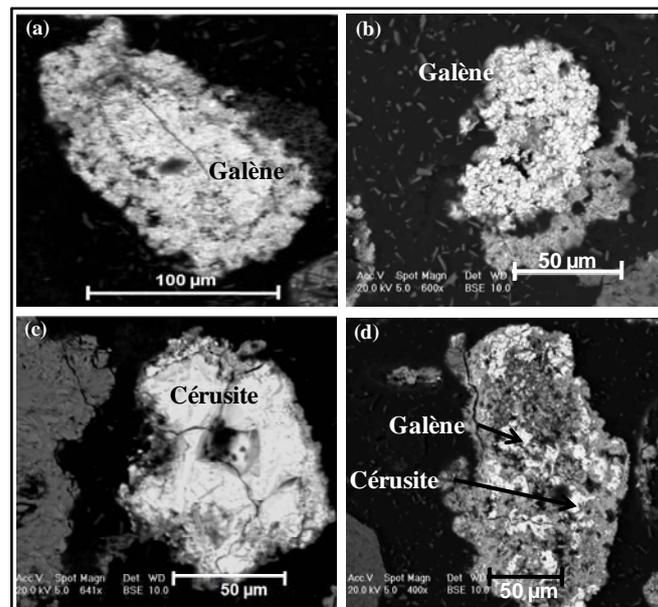


Figure 58 : Phases porteuses de plomb dans les sédiments.

La galène se trouve aussi sous forme de grains fins associés à une gangue de barytine (Figure 59 (b), (d)), ou de pyrite (Figure 59 (c)). Dans les sols et dans les haldes nous avons retrouvé de la galène associée à la calcite, l'absence de la gangue calcitique dans les sédiments est due au fait que les lames observées sont réalisées avec les fractions denses suite à la séparation densimétrique par conséquent ne contenant pas les minéraux 'légers' (la calcite, la dolomite, le quartz....). Dans les sédiments, le zinc a été retrouvé sous forme de grains isolés de sphalérite dont la taille est de 100 μm montrant des formes d'altération et constituant une matrice dans laquelle sont disséminés les grains fins de galène (Figure 59 (a) (e)).

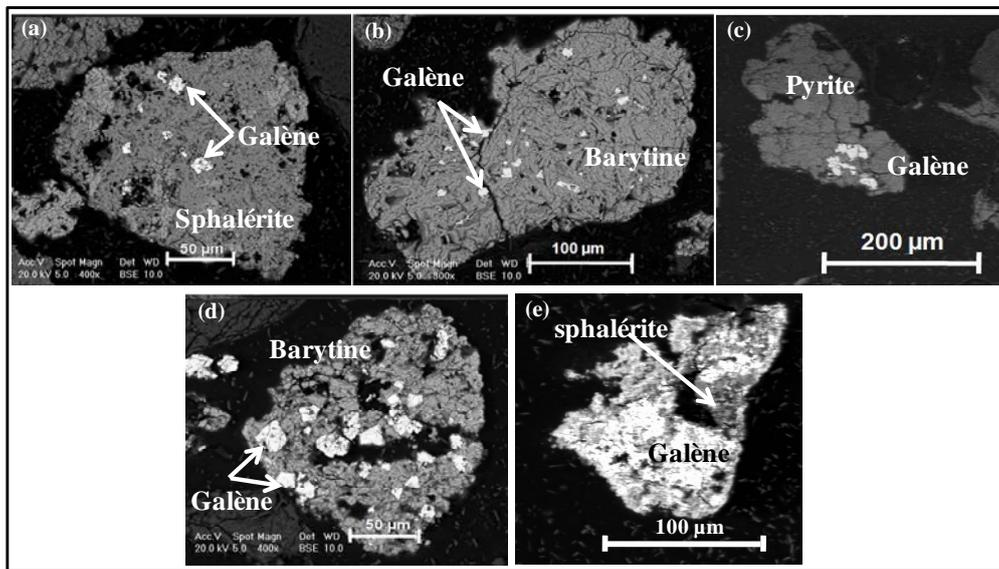


Figure 59 : Phases porteuses du plomb et du zinc dans les sédiments.

Les phases porteuses du fer sont des sulfures, des carbonates et des oxy-hydroxydes de fer (Figure 60). Les oxy-hydroxydes de fer, contenant de faibles pourcentages de plomb, zinc et arsenic, ont été retrouvés dans les sédiments sous forme de grains isolés dont la taille est de 100 μm (Figure 60 (d)). On a noté la présence dans les sédiments de sidérite (FeCO_3) avec des grains de 100 - 200 μm (Figure 60 (a), (b)) qui montrent des fortes teneurs en Pb (jusqu'à 5%) et en Zn (pouvant atteindre 6%). Les sulfures de fer (pyrite) dans les sédiments sont similaires à ceux des haldes alors qu'ils sont différents dans les sols. La pyrite qui se trouve sous forme de grains isolés de 100 μm en moyenne contient aussi du zinc (Figure 60 (c)).

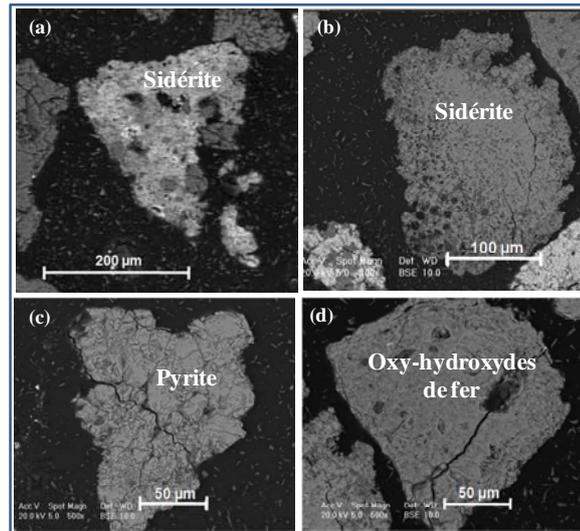


Figure 60 : Phases porteuses du fer dans les sédiments.

III. CHIMIE

1. LES ELEMENTS MAJEURS

Dans les sédiments, les éléments les plus abondants sont Si et Ca. Les teneurs en SiO_2 augmentent de l'amont vers l'aval et sont comprises entre 16 et 42 %. Celles du CaO diminuent vers l'aval et varient entre 26 et 10 %. D'autres éléments ont tendance à augmenter vers l'aval tel l'oxyde d'aluminium dont les pourcentages varient de 3.7% en amont à 13.8% vers l'aval, K_2O , Na_2O et TiO_2 .

Les oxydes de fer, de magnésium et le P_2O_5 sont stables le long des sédiments du cours d'eau. Les pourcentages en Fe_2O_3 sont compris entre 5.25 et 6.2 %, ceux de MgO varient entre 1.57 et 1.9 % et les pourcentages de P_2O_5 s'échelonnent entre 0.19 et 0.25 %.

Des corrélations positives existent entre $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($R^2 = 0.92$) ; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ($R^2 = 0.95$) ; $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ($R^2 = 0.98$) ; $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ($R^2 = 0.88$) ; $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ($R^2 = 0.82$) ; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($R^2 = 0.79$) et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ($R^2 = 0.78$) (Figure 61) et leur distribution similaire dans les sédiments de l'oued Ghézini montre que ces éléments sont liés à la même phase minéralogique qui est la fraction argileuse. Par contre CaO présente une corrélation négative avec tous les autres éléments majeurs.

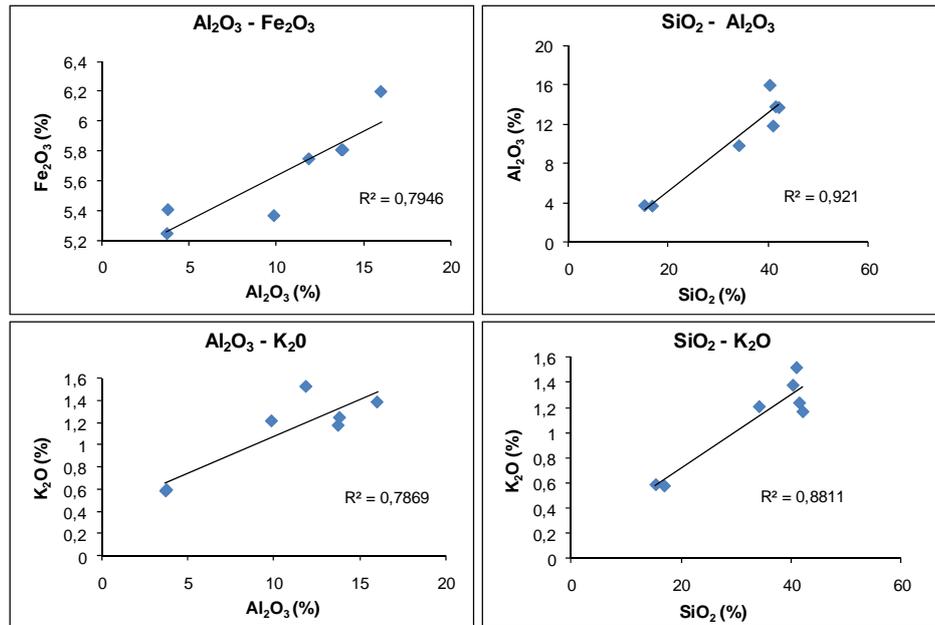


Figure 61 : Corrélations positives entre les éléments majeurs.

2. LES ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES

Les analyses chimiques ont été réalisées sur la fraction inférieure à 63 μm qui représente la fraction qui interagit avec les EPT (Salomons et Förstner, 1980; Probst et al., 1999).

a. Teneurs totales

Les teneurs en EPT dans le sédiment témoin sont de l'ordre de 74 mg/kg pour Pb, 129 mg/kg pour Zn et < 0.1 pour Cd. Pour les sédiments de l'oued Ghézini les concentrations les plus élevées en EPT ont été enregistrées dans les sédiments les plus proches des haldes (S_1 et S_2) et sont respectivement de 2.6 et 4.7 % pour le plomb, de 5301 et 5767 mg/kg pour le zinc et de 35 et 36 mg/kg pour le cadmium (Tableau 36). Pour les sédiments situés un peu plus en aval (S_6 et S_7), les teneurs diminuent par rapport aux précédents, mais restent toujours élevées atteignant 6605 mg/kg pour Pb, 2974 mg/kg pour Zn et 20 mg/kg pour Cd. Au-delà du point S_7 , les sédiments $S_{12\text{ Av}}$ et $S_{12\text{ ap}}$ ont des teneurs qui baissent considérablement jusqu'à 140 – 180 mg/kg pour Pb, 196 – 228 mg/kg pour Zn et 0.8 – 0.9 mg/kg pour Cd. A l'embouchure de l'oued Ghézini, les teneurs en EPT se rapprochent de celles du sédiment témoin et elles sont de 79 mg/kg pour Pb, de 180 mg/kg pour Zn et de 0.6 mg/kg pour Cd.

Le rapport Zn/Pb augmente régulièrement vers l'aval de 0.12 à 2.28. Pour le sédiment témoin il est de l'ordre de 1.74 alors qu'il est de 0.12 pour les rejets miniers de Jalta. La confluence de l'oued Ghézini et oued Bouladhiab n'a pas d'influence sur la variation du rapport Zn/Pb.

On a choisi de représenter les éléments majeurs dont les teneurs sont assez élevées et qui présentent une certaine variation dans leurs évolutions latérales (Figure 62). Tous ces éléments montrent un enrichissement vers l'embouchure de l'oued Ghézini, sauf le calcium qui baisse vers l'aval alors que Fe_2O_3 est plutôt stable.

Les EPT (Pb, Zn et Cd) dans les sédiments montrent également une baisse de l'amont vers l'aval. Les corrélations positives entre les éléments traces (Pb – Zn (0.82) et Cd – Pb (0.79)) reflètent une origine commune : les rejets miniers. La corrélation positive significative entre Zn – Cd (0.99) montre que ces éléments proviennent des mêmes phases porteuses dans les rejets qui sont respectivement la sphalérite. En comparant les distributions latérales des éléments majeurs et traces, on remarque que seul le calcium présente une évolution semblable à celle des EPT (Figure 62). En effet, les corrélations entre les éléments majeurs et traces confirment cette similitude. Le calcium est le seul élément qui présente des corrélations positives avec Pb, Zn et Cd, respectivement de l'ordre de 0.7, 0.89, 0.9. Les corrélations négatives entre les EPT et Al_2O_3 signifient que les Pb, Zn et Cd ne sont pas associés aux argiles. En effet, selon Song et al., (1999), dans des conditions alcalines les minéraux argileux n'ont pas un rôle important dans la distribution des EPT. Ces éléments se trouvent plutôt sous forme de sulfures et de carbonates.

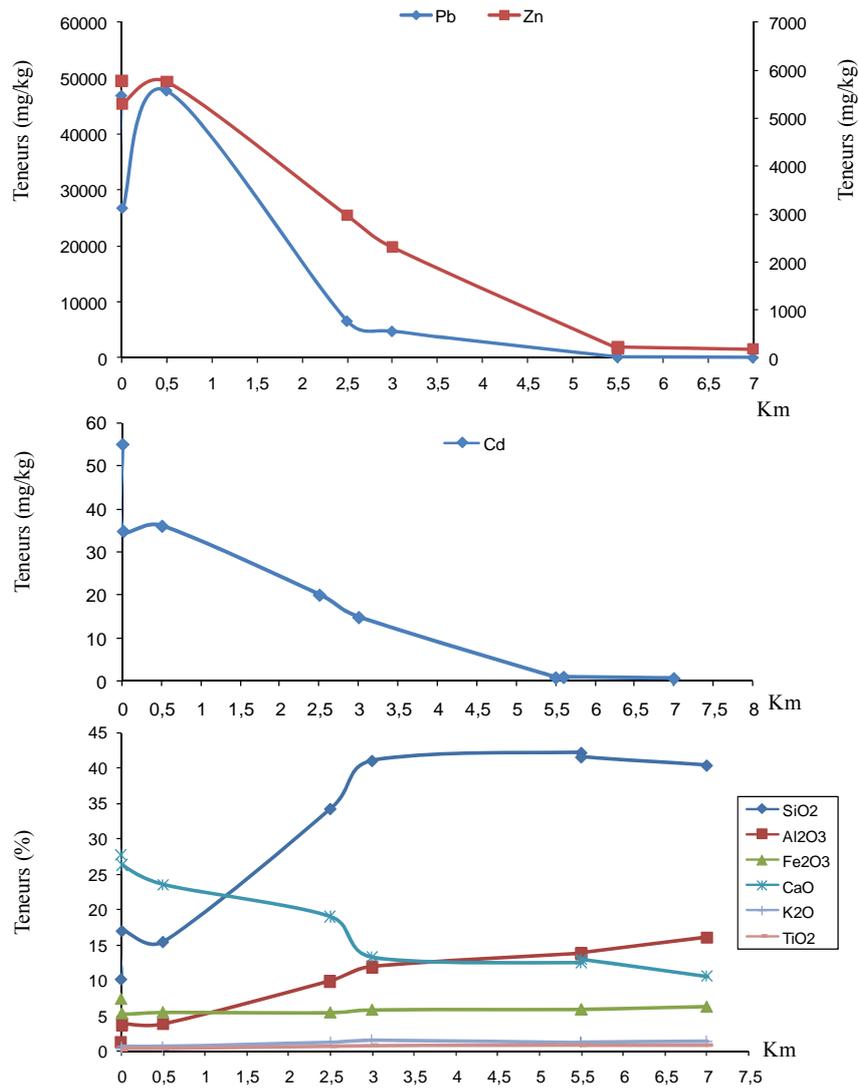


Figure 62 : Variations latérales des EPT dans les sédiments de l'oued Ghézini.

Les teneurs les plus élevées en EPT sont observées dans les rejets miniers et dans les sédiments (S_1 et S_2) prélevés à une distance respective de 10 et 500 m des rejets. S_2 montre même des teneurs plus élevées en Pb que celles des rejets. Cet enrichissement est dû au fait qu'à une distance de 500 m, le lit d'oued Ghezini montre une zone d'accumulation des matériaux issus des rejets miniers à cause de la topographie plane et de son intersection avec la route. Ainsi, la capacité de transport du cours d'eau diminue au niveau S_2 d'où le dépôt des matières en suspension riches en EPT (Figure 63 (a), (b)). Au-delà de 500 m, on observe une diminution des teneurs en EPT dans les sédiments S_6 et S_7 situés à une distance de 2,5 et 3 km des rejets mais qui restent assez élevées. Cette baisse s'explique par le dépôt (sédimentation) en amont d'une grande quantité des matériaux des haldes riches en phases porteuses d'EPT.

En effet, le plomb, le zinc et le cadmium se trouvent dans les sédiments principalement sous forme de sulfures, de carbonates ou de sulfates associés à une gangue de calcite et/ou de barytine présentant des densités élevées variant de 2.6/2.8 pour la calcite à 7.4 pour la galène. A cause de leurs densités, ces phases porteuses de EPT ont tendance à se déposer alors que les particules fines tels que les argiles ont tendance à se déposer plus vers l'aval ce qui explique l'enrichissement en aluminium, silice, titane et potassium vers l'embouchure. Une nette diminution des teneurs est observée au niveau des sédiments S_{12} dûe essentiellement à la topographie plane de la région qui présente à 3 km des haldes (S_7), une dépression topographique où la capacité de transport du cours d'eau diminue entraînant la sédimentation des matériaux charriés dans la plaine fluviale qui joue le rôle de piège pour les sédiments érodés par le cours d'eau (Figure 63 (c), (d)).

La comparaison des teneurs en EPT entre les sédiments S_{12av} et S_{12ap} , permet d'avoir une idée sur l'influence de l'affluent de Bouladhiab sur oued Ghézini ainsi que sa contribution dans l'apport des EPT. En effet, on remarque un léger enrichissement en Pb et Zn résultant probablement d'un apport d'origine domestique (village). A l'embouchure de l'oued Ghézini et dans les zones marécageuses d'Ichkeul les teneurs en EPT ont nettement baissé par rapport à celles en amont et deviennent du même ordre de grandeur que celles du sédiment témoin. Malgré les concentrations élevées en EPT engendrées par l'ancienne activité minière en amont, seule une faible quantité de ces éléments arrive jusqu'aux zones marécageuses d'Ichkeul.



Figure 63 : Photographies du lit de l'oued Ghézini ((a) et (b)) et des sédiments des haldes transportés et sédimentés à une distance de 3 km des rejets.

b. Facteur d'enrichissement

Afin d'estimer l'ampleur de la contamination métallique dans les sédiments et d'évaluer la contribution anthropique dans cette pollution (Acevedo-Figueroa et al. 2006, Amin et al., 2009), on a procédé au calcul des facteurs d'enrichissements. Ce calcul nécessite une normalisation géochimique. L'élément de référence que nous avons utilisé est le magnésium qui présente une concentration naturelle constante et une évolution stable dans les sédiments, donc peu concerné par les phénomènes d'altération. Dans les sédiments, selon la diffraction de RX, le magnésium se trouve essentiellement sous forme de dolomite présente dans les différents sédiments étudiés. Concernant le choix du matériel de référence, souvent c'est la croûte continentale supérieure (UCC) qui est utilisée (Tabata et al., 2007, Pekey, 2006). Dans le cas des petits bassins versants, ce choix a été souvent critiqué car la composition chimique de la croûte ne reflétait pas celle du fond géochimique local (Reimann et De Caritat, 2005). Pour cela, certains auteurs ont utilisé le fond géochimique local comme matériel de référence (Hernandez et al., 2003 ; Aprile et Bouvy, 2008 ; N'guessan et al., 2009). En effet, les calculs des EF avec les teneurs de la UCC montrent un enrichissement plus important que ceux calculés avec le fond géochimique local. Par conséquent, il est plus approprié de normaliser par rapport au fond local (N'guessan et al., 2009). Dans cette étude, le matériel de référence utilisé est le sédiment témoin (ST) prélevé dans le secteur d'étude et loin de toute

contamination métallique d'origine minière. La figure ci-dessous (Figure 64) représente la variation des facteurs d'enrichissement dans les sédiments d'oued Ghézini.

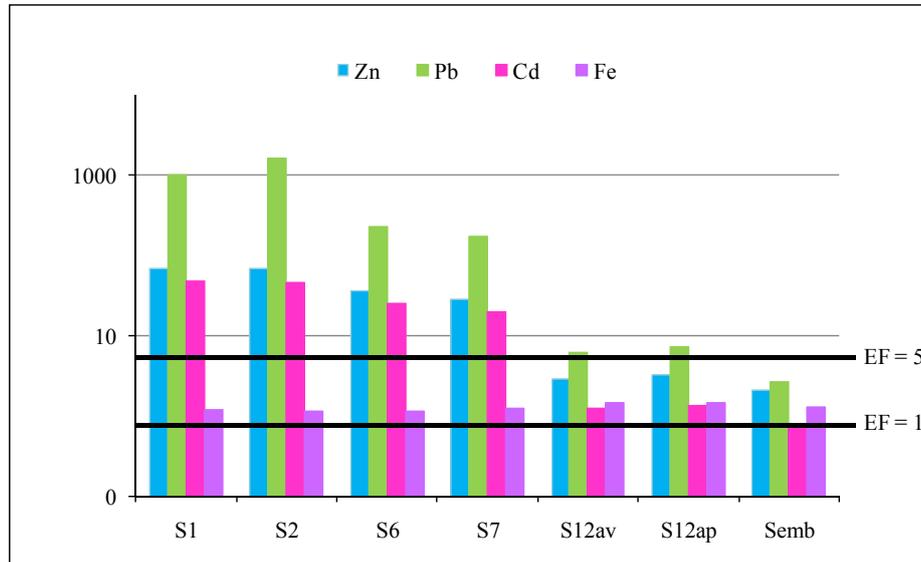


Figure 64 : Facteurs d'enrichissement dans les sédiments de l'oued Ghézini.

Les facteurs d'enrichissement ont été interprétés selon la classification de Birch (2003) : pour un $EF < 1$ pas d'enrichissement, $EF < 3$ léger enrichissement ; $3 < EF = 5$ enrichissement moyen ; $5 < EF = 10$ enrichissement moyennement important (sévère) ; $10 < EF < 25$ enrichissement important ; $25 < EF < 50$ enrichissement très important et pour un $EF > 50$ c'est un enrichissement extrêmement important.

Le plomb est l'élément qui montre le plus d'enrichissement dans les sédiments aussi bien en amont qu'en aval. En effet, il montre un enrichissement extrêmement important jusqu'à une distance de 3 km des haldes. Au-delà de cette distance, on note un enrichissement moyennement important à léger à l'embouchure.

Le zinc présente des EF moins importants ; cependant un enrichissement extrêmement important est observé dans le cas des deux sédiments les plus proches des rejets, ensuite un enrichissement très important jusqu'à 3 km des haldes et enfin, plus vers l'aval, on observe un enrichissement moyen à léger en Zn.

Le cadmium est l'élément qui montre le moins d'enrichissement. Les sédiments les plus proches des haldes présentent un enrichissement très important en Cd. En évoluant vers l'aval, l'enrichissement en Cd est important à léger alors que les zones marécageuses d'Ichkeul ne montrent pas d'enrichissement.

Un fort enrichissement en Pb, Zn et Cd est observé dans les sédiments en amont de l'oued Ghézini indiquant que les sédiments S₁ et S₂ sont les plus exposés aux apports d'EPT d'origine anthropique et mettent en évidence l'influence des rejets miniers dans l'enrichissement des sédiments en EPT. Par contre dans les zones marécageuses, l'appauvrissement en EPT indique un faible transfert vers l'aval qui résulte de leur rétention en amont.

3. EXTRACTIONS SELECTIVES

Afin d'estimer le potentiel écotoxique des éléments métalliques dans les sédiments de l'oued Ghézini et parce que leur devenir dépend essentiellement de leurs formes chimiques, nous avons procédé à des extractions sélectives. Les résultats des proportions des EPT liés aux fractions : hydrosoluble (F1), échangeable (F2) et carbonatée (F3) sont présentés dans le tableau 37. Les pourcentages les plus élevés sont ceux de la fraction carbonatée atteignant 41% pour Pb, 16% pour Zn et 51% pour Cd. Pour F1 et F2, les pourcentages des EPT extraits sont faibles à cause de leurs teneurs totales élevées dans les sédiments alors que les concentrations extraites ne sont pas négligeables. En effet, la fraction hydrosoluble atteint 1373 µg/kg pour Pb, 3100 µg/kg pour Zn et 27 µg/kg pour Cd. Pour la fraction échangeable, les concentrations en EPT atteignent 356 µg/kg pour Pb, 1075 µg/kg pour Zn et 9 µg/kg pour Cd.

Tableau 35 : Résultats des extractions sélectives des sédiments les teneurs en Pb, Zn et Cd extraits pour chaque fraction. Les valeurs entre parenthèses représentent les pourcentages de chaque fraction par rapport aux teneurs totales.

	fraction hydrosoluble (µg/kg)			fraction échangeable (µg/kg)			fraction carbonatée (mg/kg)		
	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd (µg/kg)
S₁	783 (0.003)	1100 (0.02)	10 (0.03)	336 (0.001)	1072 (0.02)	6 (0.017)	3230 (18.4)	597 (12.2)	887 (2.5)
S₂	1373 (0.003)	3100 (0.05)	27 (0.07)	356 (0.001)	1075 (0.02)	7 (0.02)	3255 (8.9)	847 (15.1)	1084 (3)
S₆	1015 (0.01)	1000 (0.03)	3 (0.02)	241 (0.003)	599 (0.02)	4 (0.02)	2430 (39)	397 (13.3)	431 (2.2)
S₇	366 (0.01)	300 (0.01)	3 (0.02)	262 (0.01)	310 (0.01)	9 (0.06)	1903 (41.9)	371 (16)	488 (3.3)
S_{12 av}	201 (0.14)	294 (0.1)	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	555 (15.2)	66 (1.2)	292 (36.4)
S_{12 ap}	358 (0.2)	697 (0.3)	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	455 (14.1)	72 (1.9)	459 (51)
S_{emb}	22 (0.03)	0	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	422 (7.4)	70 (0.8)	230 (38.3)
S_{12 av}	186 (0.2)	400 (0.2)	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	398 (8.6)	66 (1.0)	294 (36.8)

La fraction du plomb associée à la fraction hydrosoluble dans les sédiments de l'oued Ghézini est faible en amont et augmente vers l'aval pour atteindre un maximum au niveau du sédiment S_{12ap} (Figure 65). Seuls les sédiments situés en amont du cours d'eau montrent une faible proportion de Pb associé à la fraction échangeable avec un maximum au niveau de S₂. Cette fraction est inférieure à la limite de détection pour les sédiments S_{12av}, S_{12ap} et S_{emb} (Figure 65). Les pourcentages de plomb associés aux carbonates sont variables dans les sédiments. Les proportions les plus élevées sont retrouvées respectivement au niveau des sédiments S₇, S₆ et S₁. Vers l'aval, ces proportions ont tendance à diminuer depuis S_{12av} vers l'embouchure. Bien que le sédiment S₂ présente la teneur totale la plus élevée en Pb, il ne présente pas la proportion la plus élevée en Pb associé à la fraction carbonatée (Figure 65).

Les proportions du zinc associées à la fraction hydrosoluble augmentent de l'amont vers l'aval avec un important apport en Zn sous forme hydrosoluble par l'affluent Bouladhiab au niveau S_{12ap} (Figure 65). La fraction de Zn sous forme échangeable est présente dans les sédiments situés en amont du cours d'eau (S₁ à S₇) ; cette fraction est inférieure à la limite

de détection dans les sédiments en aval du cours d'eau (S_{12av} à S_{emb}) (Figure 65). Le zinc lié à la fraction carbonatée montre des proportions plus élevées en amont avec un maximum de 16 % pour l'échantillon S₇; en aval, ces proportions diminuent nettement et deviennent de l'ordre de 1% (Figure 65).

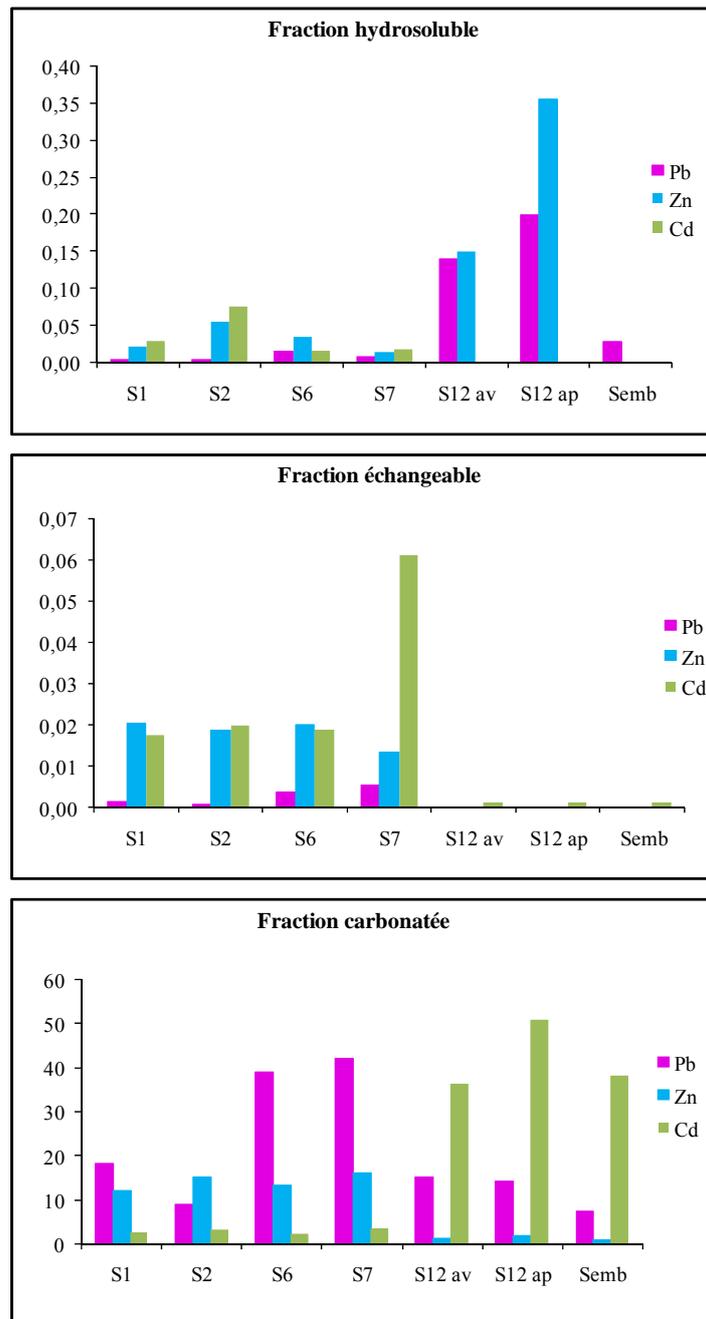


Figure 65 : Proportions de Pb, Zn et Cd liés aux fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée dans les sédiments de l'oued Ghézini.

Le cadmium associé à la fraction hydrosoluble montre une variation différente de celle du Pb et du Zn dans les sédiments ; seuls les sédiments en amont (jusqu'à S₇) montrent une fraction de Cd associé à la fraction hydrosoluble (Figure 65). La variation du Cd sous forme échangeable est similaire à celle de zinc et seuls les sédiments en amont montrent des fractions de Cd échangeables qui sont inférieures à la limite de détection en aval (Figure 65). Un maximum de Cd associé à la fraction échangeable est relevé au niveau S₇. Le cadmium associé à la fraction carbonatée montre de faibles proportions en amont (S₁, S₂, S₆ et S₇) qui augmentent vers l'aval pour atteindre 51% au niveau S_{12ap} et 38 % à l'embouchure (Figure 65). Les fortes concentrations à ce niveau, résultent d'un apport de Cd essentiellement associé aux carbonates par l'affluent Bouladhiab.

Dans les sédiments de l'oued Ghezini, les pourcentages de Pb, Zn et Cd hydrosolubles sont faibles et ils sont inférieurs à la limite de détection à l'embouchure dans les zones marécageuses d'Ichkeul sauf pour Pb qui présente une fraction de Pb hydrosoluble de 22 µg/kg.

Les fractions hydrosolubles de Pb et Zn ne corrèlent pas avec les teneurs totales dans les sédiments. Les sédiments en amont présentent les teneurs totales les plus élevées ne montrent pas les proportions les plus élevées en fraction hydrosoluble. Par contre le Cd, associé à la fraction hydrosoluble, se corrèle bien avec les teneurs totales. Le sédiment S₂ qui présente la concentration la plus élevée en Cd montre la fraction de Cd hydrosoluble la plus importante.

Dans les sédiments, les fractions de Pb, Zn et Cd sous forme échangeables sont plus faibles que les fractions sous forme hydrosoluble. Ceci peut être dû à une interaction entre la solution extractante et les EPT mis en solution.

Le cadmium est l'élément le plus associé à la fraction échangeable alors que le plomb est l'élément le moins associé. Ce sont les sédiments situés en amont du cours d'eau (jusqu'à S₇) qui montrent les proportions les plus élevées en EPT liés à la fraction échangeable ; ceux, situés dans la partie aval, ne contiennent pas de Pb et Zn sous forme échangeable et une faible quantité de Cd.

La fraction carbonatée montre les proportions des EPT les plus élevées par rapport aux fractions hydrosoluble et échangeable et ce sont Pb et Cd qui ont le plus d'affinité vis-à-vis

des carbonates. Les sédiments de L'oued Ghezini montrent les proportions les plus élevées en Pb, Zn et Cd associés aux carbonates par rapport aux haldes et aux sols

Les proportions de Pb, Zn et Cd hydrosolubles et échangeables dans les sédiments sont faibles et c'est le zinc qui montre les pourcentages les plus élevés associés à ces fractions par rapport à Pb et Cd.

Les concentrations en Pb, Zn et Cd extraites ne montrent pas de corrélation avec leurs teneurs totales dans les sédiments. Ceci s'explique par le fait que les EPT dans les sédiments, présentent les concentrations les plus élevées et ne se trouvent pas principalement associés aux trois fractions extraites. L'apport en EPT par l'affluent de Bouladhiab dans l'oued Ghézini consiste essentiellement en une faible quantité de Pb hydrosoluble, une fraction de Zn hydrosoluble et une proportion de Cd associée aux carbonates.

IV. DISCUSSION

Les sédiments sont considérés comme un piège de plusieurs contaminants présentant ainsi un risque important pour les écosystèmes aquatiques. Les matières en suspension (MES) agissent comme des transporteurs de ces phases porteuses pour les déposer en aval et les sédiments comme des pièges en retenant une partie de ces EPT (Singh et al. 2005).

Enrichissement des sédiments en EPT

Les sédiments de l'oued Ghézini drainant les rejets miniers de Jalta montrent des teneurs très élevées en Pb, Zn et Cd atteignant respectivement 4.7%, 5767 mg/kg et 36 mg/kg. Ces teneurs dépassent largement celles du sédiment témoin et les seuils (directives) proposés par le département de la conservation de l'environnement à New York qui sont respectivement : - **LEL** : the Lowest Effect Screening Levels : c'est le niveau de l'effet le plus bas qui est de 16 mg/kg pour Pb, 120 mg/kg pour Zn et 0.6 mg/kg pour Cd.

- **SEL** : the Severe Effect Screening Levels: c'est le niveau montrant un effet sérieux qui est de 50 mg/kg pour Pb, 270 mg/kg pour Zn et 9 mg/kg pour Cd (New York State Department of Environmental Conservation, 1999).

Ces teneurs dépassent également les concentrations qui selon les recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments d'eau douce peuvent produire un effet probable.

Ces concentrations sont de 91.3 mg/kg pour Pb, 315 mg/kg pour Zn et 3.5 mg/kg pour Cd (Recommandations Canadiennes pour la qualité des sédiments, 2002).

En Tunisie, plusieurs études ont été réalisées afin d'évaluer la contamination métallique dans les sédiments influencés par les activités minières. Les teneurs rapportées sont moins élevées que ceux dans les sédiments de l'oued Ghezini, tel est le cas de l'oued Mellègue qui présente des teneurs en Pb, Zn et Cd de l'ordre de 17 mg/kg, 79 mg/kg et 0.3 mg/kg (Mlayah et al., 2009). Dans les sédiments de l'oued Tessa drainant les districts miniers de Bougrine et de Fedj Lehdoum, les teneurs en Pb, Zn et Cd atteignent respectivement 356 mg/kg, 3055 mg/kg et 5 mg/kg (Sebai, 2007).

Les teneurs les plus élevées et qui se rapprochent le plus de ceux des sédiments de Jalta sont ceux rapportées par Razo et al., (2004), au Mexique, sous un climat semi aride. En effet, les teneurs en EPT dans les sédiments d'un cours d'eau à sec à proximité d'un ancien district minier sont de l'ordre de 29 – 28600 mg/kg pour As, 50 – 2160 mg/kg pour Pb et 98 – 5940 mg/kg pour Zn. En Espagne, Ferreira Da Silva et al., (2005) ont indiqué des teneurs en Pb, Zn Cd qui atteignent respectivement 5981 mg/kg, 1756 mg/kg et 5.7 ppm alors que Robles – Arenas et al., (2006) signalent des teneurs variant entre 19000 – 85000 mg/kg pour Pb et 100 – 10000 mg/kg pour Zn. Par contre en Corée, les teneurs maximales en EPT dans les sédiments rapportées par Song et al., (1999) sont plus faibles, de l'ordre de 2920 mg/kg pour Pb, 1191 mg/kg pour Zn et 71 mg/kg pour Cd.

Le rapport Zn/Pb nous donne une vision relative de la mobilité d'un élément considéré comme mobile en fonction d'un élément considéré comme peu mobile. Ce rapport Zn/Pb est utile pour déterminer les devenir de ces éléments dans les sols (Fernandez, 2006). Il est utilisé pour identifier les polluants issus d'un important transport et ceux d'une émission locale (Hsu et al., 2005). En effet, les sédiments de l'oued Ghézini situés en amont montrent des rapports Zn/Pb du même ordre de grandeur que ceux des rejets et qui augmentent dans les sédiments situés plus en aval caractérisant leur enrichissement en zinc et leur appauvrissement en Pb. Selon Backstrom et al., (2006), le rapport Zn/Pb montre la faible adsorption du zinc par rapport au Pb durant le transport dans le cours d'eau. Le plomb a tendance à se fixer ce qui diminue sa concentration par rapport à celle du zinc d'où l'augmentation du rapport Zn/Pb. Dans le cas de l'oued Ghézini, où l'essentiel du transport se fait sous forme particulaire, la variation du rapport Zn/Pb dans les sédiments dépend plutôt de la taille des phases porteuses

des EPT et de la différence de densité entre ces deux éléments et la densité de leurs phases porteuses. Le plomb dont la densité est plus importante que celle du zinc ($d_{Pb} : 11.35$, $d_{Zn} : 7.15$) a tendance à se déposer alors que le zinc a tendance à migrer plus vers l'aval.

Dans les sédiments de l'oued Ghezini, on a remarqué une relation inverse entre la distance aux haldes et les teneurs en EPT. La distribution spatiale de ces polluants n'est pas linéaire, elle montre des fluctuations résultant principalement de la morphologie de la région et de l'affluent qui rejoint l'oued Ghezini. Les teneurs les plus élevées ont été retrouvées dans les sédiments les plus proches des haldes mettant en évidence l'influence des rejets.

À une distance de 3km en aval des haldes, on a retrouvé des matériaux des rejets miniers résultant de leur transport par le cours d'eau. Pour des contextes climatiques et géologiques similaires, Razo et al., (2004) et Ferreira Da Silva et al., (2005) ont observé un transport des rejets miniers par les cours d'eau jusqu'à une distance d'une dizaine de kilomètres en aval des haldes résultant d'un fort débit et d'une importante capacité de charriage de particules solides du cours d'eau durant les périodes pluviales et surtout pendant les périodes de crues. La baisse des teneurs des EPT à l'embouchure de l'oued Ghézini est due à leur rétention beaucoup plus physique que chimique en amont, où la topographie plane de la région favorise le dépôt des denses particules riches en phases porteuses des EPT provenant des rejets miniers et ne parvient aux zones marécageuses d'Ichkeul que les fines matières en suspension tels les argiles.

Mode de contamination des sédiments par les rejets miniers dans un contexte carbonaté

Les haldes de la mine de Jalta sont soumises à une forte érosion aussi bien hydrique qu'éolienne entraînant la dispersion des matériaux riches en EPT. Les principaux facteurs contrôlant les risques environnementaux liés à ces haldes sont les conditions climatiques : le vent et l'érosion hydrique (les fortes pluies torrentielles durant les saisons pluviales et l'action érosive des cours d'eau), la géomorphologie de la région et les propriétés physico-chimiques des rejets miniers (Razo et al., 2004 ; Robles-Arenas et al., 2006).

C'est durant les courtes saisons pluviales, que l'érosion hydrique est la plus importante. Certes, au nord de la Tunisie, les orages avec des précipitations > 100 mm/ jour sont fréquents surtout à la fin de la saison sèche ainsi que le nombre de jours d'orage par an varie entre 3-15 avec une moyenne de 10 jours / an (entre 1997 - 2007). De plus, les pluies torrentielles ne

sont pas rares durant l'hiver. Suite à ces précipitations, l'eau de pluie percole facilement dans les rejets miniers non consolidés entraînant leur démantèlement, leur érosion et le transport de ces matériaux vers l'aval pour les déposer dans le lit du cours d'eau. Ainsi, les fortes pluies engendrent la dispersion des polluants sur de grandes surfaces en contaminant non seulement les sédiments mais aussi les sols avoisinants par débordement (Razo et al., 2004).

L'érosion hydrique des rejets peut aussi résulter de l'action du cours d'eau, bien que pendant les périodes sèches, l'oued Ghézini soit à sec. Durant les courtes saisons pluviales, cependant il a une action érosive plus importante. En effet, l'oued Ghézini érode directement les rejets miniers de Jalta, en mobilisant les particules solides des rejets riches en EPT et les transporte vers l'aval puis celles-ci sont déposées dans les plaines d'inondation ou à l'embouchure. Pour des contextes similaires et sous des conditions climatiques semblables, Razo et al., (2004) et Robles-Arenas et al., (2006) ont signalé un fort enrichissement des sédiments des cours d'eau par les matériaux des rejets miniers résultant de leur érosion, leur transport par les cours d'eau et leurs dépôts dans les lits et dans les plaines.

Les analyses minéralogiques ont montré que dans les sédiments, les phases porteuses d'EPT sont de taille plus importante que celles retrouvées dans les sols. La taille de ces particules varie entre 50 – 200 μm dans les sédiments alors que dans les sols elle varie entre 10 – 90 μm . Les sédiments situés en amont ont une composition minéralogique similaire à celle des haldes et les phases porteuses d'EPT retrouvées dans les sédiments sont de même taille et présentent le même degré d'altération que ceux des rejets. Ceci résulte principalement de la mobilisation des rejets et leurs re-déposition dans le lit de l'oued. Selon les résultats des analyses géochimiques et minéralogiques, les sédiments des cours d'eau sont fortement affectés par les particules solides des rejets riches en Pb, Zn et Cd à l'origine de ces fortes concentrations (Robles-Arenas et al., 2006). Selon Razo et al., (2004), le transport et la dispersion des phases porteuses des EPT par voie hydrique se fait beaucoup plus sous forme particulaire que dissoute dans l'eau résultant d'une part de la stabilité des phases porteuses des EPT dans un contexte carbonaté et des courtes périodes en crue où les échanges eau-matières en suspension sont possibles comparativement aux périodes à sec.

La contamination des sédiments et les fortes concentrations résultent d'un transport particulaire des matériaux des haldes riches en phases porteuses de Pb, Zn et Cd. Les particules déposées à la fin de la saison pluviale seront remobilisées durant la saison suivante.

Ainsi les sédiments agissent comme une seconde source de pollution (Cappuyns et al., 2006) entraînant le transport des phases porteuses des EPT sur de longues distances par rapport à leur origine. Par conséquent, la dispersion des polluants par voie hydrique durant les saisons pluviales constitue un important moyen de dispersion des EPT.

EF, extractions sélectives et disponibilité

Les facteurs d'enrichissement calculés pour les sédiments en amont de l'oued Ghézini sont élevés signalant un fort enrichissement en EPT. Des facteurs d'enrichissement aussi élevés ont été retrouvés dans les sédiments des cours d'eau et des lacs à proximité des anciens sites miniers. En effet, Bhattacharya et al., 2006 ont rapporté des EF de l'ordre de 38300 pour As, 800 pour Zn dans les sédiments à proximité d'un ancien site minier au Suède. Tabata et al., 2007 ont calculé dans les sédiments de la baie d'Ariake au Japon des EF moyens de 23 pour Pb, 38 pour Zn et 745 pour Cd.

Selon Gibbs (1977), les EPT introduits suite à une activité anthropique se trouvent sous forme adsorbée, échangeable et carbonatée. Ces formes sont considérées comme faiblement liées et facilement biodisponibles. Dans les sédiments de l'oued Ghezini, les fractions hydrosolubles et échangeables des EPT sont très faibles alors que la fraction carbonatée est plus importante. En effet, dans un contexte carbonaté, les carbonates peuvent être un piège dominant pour certains éléments traces et ceci en précipitant les EPT sous forme de carbonates ou en les associant à la calcite (Hall 1998). Dans les sédiments, Pb et Cd sont davantage associés aux carbonates que Zn ; ceci est dû à leur affinité vis-à-vis des carbonates à des pH élevés (Forstner et Wittmann, 1981).

Les extractions sélectives sur les sédiments nous permettent d'évaluer la distribution des EPT et de déterminer les proportions des EPT transportés par des agents chimiques ou mécaniques (Ferreira Da Silva, 2005). En effet, les fractions hydrosolubles et échangeables résultent d'un transport des EPT soit sous forme ionique donc chimique soit sous forme particulaire adsorbés sur d'autres fractions. Par contre les autres fractions résultent plutôt d'un transport physique des phases porteuses des EPT des rejets essentiellement sous forme de sulfures, oxy-hydroxydes de fer. Pour les EPT associés à la fraction carbonatée il est plus difficile de savoir s'ils résultent d'un transport sous forme d'ions puis précipitent sous forme de carbonates dans les sédiments ou s'il s'agit d'un transport physique des EPT associés aux carbonates.

CONCLUSION GENERALE

Depuis la fin du 19^{ème} Siècle, le nord de la Tunisie, importante province plombo-zincifère, a connu une intense activité minière. Les rejets de ces anciennes exploitations renferment des quantités importantes d'éléments potentiellement toxiques (EPT), de l'ordre du pourcent pour Pb, et de plusieurs milliers de mg/kg pour Zn. Divers processus ont entraîné leur transfert vers les sols et les sédiments des alentours. Compte tenu des teneurs relevées sur les haldes qui sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures aux normes communément admises, les risques de contamination de la biosphère (plantes, animaux, humains) sont importants. Ainsi le but de cette étude était i) de quantifier les quantités d'EPT présentes, ii) de déterminer les phases porteuses des EPT dans les rejets, les sols et les sédiments, iii) de suivre la distribution de ces EPT et d'estimer leur mobilité et biodisponibilité afin d'évaluer les risques environnementaux dans le contexte particulier du nord de la Tunisie où dominent les formations carbonatées.

La composition minéralogique globale des rejets, des sols et des sédiments a été déterminée par diffraction des rayons X. Cependant, du fait de l'hétérogénéité des échantillons, cette méthode de caractérisation ne permet pas de déterminer les différentes phases porteuses d'EPT. Pour pallier à cet inconvénient on a eu recours à des analyses ponctuelles (MEB-EDS et microsonde électronique). Pour estimer les risques de relargage et la biodisponibilité, on a procédé, en plus de la détermination des teneurs totales en EPT par ICP - MS, à des extractions sélectives qui ont mis en évidence les fractions hydrosoluble, échangeable et carbonatée. Ces analyses ont permis de connaître la fraction potentiellement mobilisable des EPT dans les différents compartiments. Le dosage des concentrations de ces EPT dans les différentes parties des blés cultivés à proximité des haldes a permis une première évaluation de la biodisponibilité des éléments concernés.

Le couplage des résultats des trois approches géochimique, minéralogique et pédologique sur trois familles d'objets différents : haldes, sols et sédiments, a permis de suivre et de comprendre le comportement, la répartition et l'évolution du plomb, du zinc et du cadmium dans les haldes, en tant que sources de pollution et dans les sols et les sédiments comme étant les réceptacles de ces rejets.

Les rejets miniers fins non consolidés exposés à l'air libre sans aucun aménagement sont facilement érodables compte tenu de deux spécificités importantes du climat méditerranéen auquel ils sont soumis : la présence annuelle d'un épisode hivernal de forte pluviométrie avec des crues et au contraire la présence d'une importante saison sèche et chaude en été avec un vent fort, chaud et sec entraînant une forte évaporation. L'étude minéralogique de ces rejets a révélé la présence de sulfures de fer, de plomb et de zinc ainsi que d'autres minéraux : carbonates, sulfates, oxydes et hydroxydes qui leurs sont associés comme minéraux secondaires sur le gisement. La gangue est le plus souvent calcitique ou/et barytique. L'abondance de ces phases porteuses d'EPT est à l'origine des concentrations élevées en Pb et Zn atteignant respectivement 4.6 % et 5780 mg/kg. Dans ce contexte carbonaté, les pH neutres à alcalins liés aux quantités importantes (43 - 66 %) de calcite dans les haldes des différents sites leur confèrent un important pouvoir neutralisant de l'acidité générée par l'oxydation des sulfures limitant ainsi la production de DMA. Ce pouvoir tampon des carbonates entraîne une certaine stabilité chimique de ces haldes. Par contre l'absence de réaménagement et de remédiation durant et après les activités minières, les conditions climatiques assez érosives et leurs structures non consolidées engendrent une importante instabilité physique. L'importance de ces processus d'érosion entraîne, un fort enrichissement en EPT des horizons de surfaces des sols et des sédiments environnants.

La caractérisation des phases porteuses d'EPT dans les rejets bruts présents dans les haldes et dans les sols montre un changement de spéciation solide. En effet, des phases porteuses de Pb et Zn présentes dans les sols n'ont pas été détectées dans les rejets ; il s'agit de la hollandite, la jordanite et la bernalite qui résultent de l'évolution et de l'altération pédologique des phases héritées des rejets. Dans les sols, la galène est rare et le plomb est présent sous forme de minéraux secondaires d'altération, essentiellement la cérusite et l'anglésite. A l'inverse, dans les sédiments il n'y a pas de changement de spéciation des phases porteuses des EPT par rapport aux haldes, car les lits des petits oueds affectés sont la plupart du temps à sec et les sédiments se trouvent ainsi dans des conditions similaires à celles des haldes. Alors que dans les sols, les phases porteuses montrent des degrés d'altération plus importants qui ont été favorisés par l'hétérogénéité du milieu, la multiplicité des interactions entre ses différentes composantes organique, minérale et surtout biologique. Cette altération est encore accentuée par les pratiques agricoles et les différentes interactions avec les plantes qui y sont cultivées.

Dans les sédiments, le plomb et le zinc n'ont pas le même devenir. En effet, le rapport Zn/Pb montre un enrichissement progressif en Zn et un appauvrissement graduel en Pb en aval par rapport à l'amont où les haldes montrent les rapports les plus élevés comme étant un réservoir d'EPT; ceci est dû à la mobilité du zinc par rapport au plomb qui a tendance à être fixé et à se déposer alors que Zn est chimiquement plus mobile et les porteurs sont moins denses favorisant ainsi sa tendance à migrer.

Dans un contexte carbonaté, tel le district minier de Jalta, la contamination des sols et des sédiments environnants par les EPT ne résulte pas d'un transport sous forme soluble mais plutôt sous forme particulaire, il s'agit en fait plus d'une dispersion physique des phases porteuses d'EPT issues des rejets que d'une mobilité chimique des polluants. La remobilisation des matériaux des haldes peut se faire soit par transport hydrique ou éolien. En effet, aussi bien le cours d'eau que les fortes pluies durant les courtes saisons pluviales entraînent l'érosion et le transport des rejets miniers riches en EPT contaminant ainsi les sédiments du cours d'eau et les sols avoisinants par débordement durant les périodes de crues. La contribution éolienne dans la contamination des sols par les rejets miniers est aussi importante en se basant sur la rose des vents et sur la finesse des rejets miniers pouvant être transportés par le vent nous avons démontré que les horizons de surface situés sous les directions des vents dominants de la région de Jalta montrent un fort enrichissement en EPT.

Malgré ces fortes concentrations des EPT aussi bien dans les sols que dans les sédiments, les quantités des EPT qui arrivent dans les zones marécageuses d'Ichkeul sont faibles et sont proches du fond géochimique de la région. En effet, la topographie de la région et le caractère piégeant des minéraux argileux principalement smectitique jouent un rôle important dans la rétention essentiellement mécanique (physique) de ces polluants en amont limitant ainsi leur progression vers les parties aval.

Les alentours du village de Jalta sont fortement affectés par l'ancienne activité minière car ils montrent une richesse anormale en EPT dans les sédiments et surtout les sols agricoles. Afin d'estimer les risques réels associés aux fortes teneurs en EPT, nous avons procédé à des extractions sélectives pour évaluer leur mobilité potentielle. Le choix des différents protocoles utilisés a été fait en fonction de la nature des échantillons. Les fractions hydrosoluble et échangeable présentent des pourcentages très faibles aussi bien dans les rejets, les sols et les sédiments. Par contre, la fraction liée aux carbonates est beaucoup plus importante surtout

pour Pb et Cd. La validation de ces extractions et le contrôle de leur efficacité a été vérifié grâce un retour sur les résidus solides encore présents à l'issue des extractions. En effet, pour l'extraction de la fraction carbonatée bien que le protocole choisi soit adapté aux sols riches en carbonates, elle s'avère toujours incomplète pour des échantillons dont les taux en carbonates atteignent 50% : la calcimétrie comme la diffraction RX sur les résidus y révèlent la présence de calcite résiduelle. Ceci met en évidence les limites des extractions sélectives à cause de l'inefficacité des extractants. Dans cette étude, divers protocoles ont été utilisés afin de trouver le protocole le plus adéquat et le plus efficace pour des taux élevés en carbonates. Le protocole proposé est une extraction à l'acétate de sodium et l'acide acétique à pH 5.5 pendant 6h avec un contrôle et un réajustement du pH toutes les heures. En effet, les taux élevés en carbonates neutralisent rapidement le pH acide de la solution extractante limitant le déroulement de l'extraction. Le protocole proposé s'avère efficace seulement pour des taux en carbonates totaux variant entre 20 et 40 %.

Afin d'estimer les risques de contamination de la chaîne alimentaire par les teneurs élevées en EPT des sols, nous avons dosé les concentrations en Pb, Zn et Cd dans les blés cultivés à proximité des haldes. Malgré les faibles proportions des fractions hydrosoluble et échangeable dans les sols, les blés et particulièrement ceux cultivés à proximité des rejets montrent des concentrations en Pb, Zn et Cd dépassant les limites de toxicité dans les tissus végétaux (Kabata Pendias and Pendias 2001) et les valeurs recommandées par le conseil supérieur d'hygiène publique de France (C.S.H.P.F. 1996) pour les teneurs en EPT dans les grains de blé. On remarque ainsi une sous-estimation de la mobilité potentielle des EPT par les extractions sélectives dans les sols par rapport à la mobilité effective obtenue en les dosant directement dans les plantes. Le blé, étant une plante non accumulatrice, les concentrations des EPT dans les différentes parties restent faibles par rapport aux teneurs totales dans les sols, mais elles ne sont pas négligeables et dépassent pour les plantes les plus proches des haldes les teneurs moyennes dans les tissus végétaux avec surtout une accumulation au niveau des racines. En effet, malgré les faibles facteurs de bioaccumulation et de translocation des EPT, les teneurs en Pb, Zn et Cd dans les grains de blé à proximité des haldes sont élevées et supérieures aux concentrations maximales autorisées pour le Pb et le Cd dans les denrées végétales à destination humaine d'après le règlement CE 466/2001 du 8 mars 2001 et à la concentration en Zn dans un grain de blé convenable pour la consommation (Andersson et Pettersson, 1981). Le zinc est l'élément qui montre les concentrations les plus élevées, le

cadmium des concentrations moins élevées mais cet élément est assez bien transféré dans les différentes parties de la plante, à l'inverse du plomb qui est plutôt retenu au niveau des racines.

Dans la minéralisation de Jalta, le plomb se trouve déjà à 90 % sous forme de cérusite résultant d'une forte oxydation de la galène d'origine peut être détritique. Dans les rejets, la forme dominante du plomb est également la cérusite, une phase carbonatée stable et insoluble dans les conditions oxydantes dans un contexte carbonaté. Dans les haldes, les pH basiques résultant des pourcentages élevés en carbonates sont à l'origine des faibles proportions en EPT sous forme échangeable réduisant ainsi leur mobilité dans ces conditions alcalines et conférant aux phases porteuses d'EPT une stabilité chimique.

Grâce aux résultats minéralogiques et géochimiques on a pu conclure que dans la région de Jalta, bien que la dispersion chimique des EPT soit limitée grâce au caractère carbonaté et au considérable pouvoir neutralisant des haldes, des sols et des sédiments, l'action hydrique et éolienne restent très actives. En effet, le faible transfert des EPT aux plantes par rapport aux teneurs totales dans les sols permet de déduire que le risque réel que présente le plomb pour la population est beaucoup plus un risque d'inhalation de particules fines porteuses de plomb qu'un risque d'ingestion d'aliments ou d'eau polluée, sachant que la contamination par inhalation est la voie la plus dangereuse car le plomb peut atteindre directement la circulation sanguine.

Pour cela des mesures de réaménagement adéquates du site et de ses abords doivent être envisagées : i) le contrôle de la dispersion éolienne des particules issues des haldes par la plantation d'un couvert végétal permanent adapté aux conditions climatiques de la région d'une part et aux fortes concentrations en EPT d'autre part permettrait la fixation et la stabilisation des rejets. La mise en place d'une géomembrane pour couvrir les rejets miniers est aussi un bon moyen de réaménagement qui permettrait à la fois d'éviter l'oxydation des sulfures et d'empêcher la remobilisation des matériaux des haldes,. ii) le contrôle de l'érosion hydrique des rejets par le cours d'eau, une déviation du lit de l'oued Ghezini permettra d'éviter le transport des matériaux des haldes par le cours d'eau sachant que ce dernier ne présente pas une profondeur et un débit important à proximité des rejets.

Les fortes concentrations de Pb, Zn et Cd dans les sols et dans les sédiments posent un sérieux risque écologique et sanitaire. Ainsi la restauration des anciens districts miniers, qui est encore embryonnaire en Tunisie, s'avère indispensable pour la conservation de la biodiversité et la restauration écologique et pour maintenir dans les paysages impactés par les activités minières une perception visuelle minimale. Cette restauration peut se faire par phytostabilisation qui semble être un moyen réaliste de prévention pour les sites miniers avec des teneurs élevées en EPT. La plantation des forêts d'eucalyptus (Carrillo González et González-Chávez, 2006), de peupliers semble être adaptée aux différents sols à proximité des sites miniers. Sur les haldes de Jalta, des arbres d'Acacia (mimosa) poussent sur les pourtours et puisque cette espèce est adaptée aux conditions du milieu, il est ainsi envisageable de l'utiliser pour la stabilisation de ces rejets. La végétalisation des haldes est le moyen de restauration simple, facile à réaliser et à faible coût tout en assurant la stabilité et la réduction de la dispersion des fines particules à partir des haldes et enfin de compte la remédiation écologique.

Cette étude a permis de i) caractériser les principales voies de dispersion des EPT : Pb, Zn et Cd dans les sols, les sédiments et la végétation dans le district minier de Jalta. Ces voies sont principalement liées aux conditions climatiques de la région et à sa géomorphologie. Elles sont aussi liées à la composition minéralogique des rejets et l'état actuel est une conséquence du manque de contrôle et de remédiation au cours et après l'exploitation. Cette étude nous a aussi permis ii) de suivre le comportement et l'évolution des éléments potentiellement toxiques dans les sols et dans les sédiments et leurs transferts vers les cultures avoisinantes.

Vu l'importance des risques environnementaux à long terme des haldes à cause des conditions climatiques de la région et l'instabilité de ses matériaux, il serait intéressant d'estimer l'ampleur de la contamination éolienne, en essayant de caractériser la fraction mise en suspension par le vent et d'évaluer qualitativement et quantitativement la contribution éolienne dans la dispersion des phases riches en EPT. Dans les rejets, l'enrichissement de la fraction fine des rejets remobilisables par le vent en phases porteuses présentent des risques d'inhalation pour les populations de la région. Ainsi cette étude montre la réalité du risque et par conséquence la nécessité d'une étude toxicologique et épidémiologique afin d'évaluer les risques sanitaires liés à l'exposition de la population à des teneurs aussi élevées en EPT et

l'introduction involontaire par inhalation d'aérosols riches en plomb dans leurs organismes pouvant entraîner des cas de saturnisme surtout pour les enfants.

Etant donné les concentrations élevées des EPT (Pb et Zn) dans les rejets de Jalta, il est envisageable de réaliser des essais de valorisation des haldes par flottation. Le but de ce traitement est la récupération du plomb et du zinc contenus dans ces haldes et la réduction de la quantité de rejets sulfurés stockés dans le périmètre de la mine. La flottation produira ainsi un nouveau rejet plus ou moins dépollué et un concentré de sulfures qui sera utilisé. L'avantage de ce traitement est le fait qu'il combine d'une part la dépollution des rejets et la valorisation du plomb et du zinc. Cette dépollution des haldes par valorisation est un moyen de réduire leurs impacts environnementaux.

Les rejets miniers de Jalta, exposés aux conditions climatiques, évoluent et montrent certaines néoformations résultant de leurs interactions avec le milieu environnant tel que la formation des croûtes d'altération. Ces croûtes ferrugineuses, montrant un enrichissement en EPT et jouant le rôle de piège pour les métaux, feront l'objet d'autres analyses plus approfondies aussi bien minéralogiques que géochimiques afin de connaître leur composition, les conditions de leur formation, les divers processus mis en jeu.

Vu la richesse des sols, des sédiments et des rejets tunisiens en carbonates, il serait intéressant d'un point de vue analytique de mettre au point un protocole efficace pour l'extraction des EPT associés à la fraction carbonatée et prenant en considération ces pourcentages élevés en carbonates.

Références Bibliographiques

ACEVEDO-FIGUEROA D., JIMENEZ B. D. & RODRIGUEZ-SIERRA C. J. (2006)- Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution*, 141, 336 – 342.

ADAM K., KOURTIS A., GAZEA B. & KONTOPOULOS A. (1997)- Evaluation of static tests used to predict the potential for acid drainage generation at sulfide mine sites. - *Trans Inst Min Metall. A*, 106, 1 – 8.

ADRIANO D.C. (1986)- Trace elements in the terrestrial environment. New-York, NY: Springer-Verlag, 533p.

ADRIANO D.C. (2001)- Trace element in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. 2nd ed. New York (NY): Springer; 867p.

AGENCE DE PROTECTION ENVIRONNEMENTALE: US-EPA (1984)- Health assessment document for heavy metals. Research Triangle Park, NC, US, Environmental Protection Agency. Final Report, EPA-600/8-83, 250p.

AGENCE NATIONALE DE PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT (ANPE) (2006)- Rapport sur le suivi scientifique au parc national de l'Ichkeul année 2004-2005, 79p

AKABZAA T. M., ARMAH T. E. K. & BANEONG-YAKUBO B. K. (2007)- Prediction of acid mine drainage generation potential in selected mines in the Ashanti Metallogenic Belt using static geochemical methods. - *Environ. Geol.* 52, 957 – 964.

ALAVARENGA P. M., ARAUJO M. F. & SILVA J. A. L. (2004)- Elemental uptake and root-leaves transfer in *CISTUS LADANIFER L.* growing in a contaminated pyrite mining area (Aljustrel - Portugal). *Water, Air and Soil Pollution* 152, 81 – 96.

ALGAN O., BALKIS N., NAMIKCAGATAY M. & SARI E. (2004)- The sources of metal contents in the shelf sediments from the Marmara sea, Turkey, *Environ .Geol.* 46, 932 – 950.

AL-KHASHMAN O. A. & SHAWABKEH R. A. (2006)- Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan *Environmental Pollution* 140, 387 – 394.

ALLOWAY B. J. (1990)- Heavy metals in soils: their origins, chemical behavior & bioavailability. Wiley, John & Sons (ed), London, 339p.

ALLOWAY B. J. (1995)- Soil processes and the behaviour of metals. In: B.J. Alloway (Ed) Heavy metals in soils. New York, NY. Blackie Academic and Professional publication, 368p.

ALLOWAY W.H. (1968)- Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. *Advances in Agronomy* 20, 235 – 474.

ÁLVAREZ E., FERNÁNDEZ MARCOS M.L., VAAMONDE C. & FERNÁNDEZ-SANJURJO M.J. (2003)- Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *The Science of the Total Environment* 313, 185 – 197.

- ÁLVAREZ-AYUSO E., GARCÍA-SÁNCHEZ A., QUEROL X. & MOYANO A. (2008)- Trace element mobility in soils seven years after the Aznalcóllar mine spill. *Chemosphere* 73, 1240 – 1246.
- AMIN B., ISMAIL A., ARSHAD A., YAP C. K. & KAMARUDIN M. S. (2009)- Anthropogenic impacts on heavy metal concentrations in the coastal sediments of Dumai, Indonesia. *Environ Monit Assess* 148, 291 – 305.
- ANDERSSON, A & PETTERSSON, O., (1981)- Cadmium in swedish winter wheat, *Swed. J. Agric. Res.* 11, 49 – 55.
- APRILE F.M. & BOUVY M. (2008)- Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacura river basin, northeastern Brazil. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.*, 12(1), 1 – 8.
- BÄCKSTRÖM M., BOHLIN H., KARLSSON S. & HOLM N. G. (2006)- Element (Ag, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl AND Zn), element ratio and lead isotope profiles in a sediment affected by a mining operation episode during the late 19TH century. *Water, Air and Soil Pollution* 177, 285 – 311.
- BAIZE D. (1997)- Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris, 408p.
- BAIZE D., MENCH M, SAPPIN-DIDIER V., MOCQUOT B., GOMEZ A., PROIX N. & STERCKEMAN T. (2003)- Phytodisponibilité des éléments traces métalliques dans les grains de blé. *AGREDE: Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels* INRA. France. ISBN: 2738011519. 154p.
- BAKER A.J.M. (1981)- Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy-metals. *Journal of Plant Nutrition* 3, 643 – 654.
- BAKER A.J.M., MCGRATH S.P., REEVES R.R. & SMITH J.A.C., (2000)- Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. In: Terry, N., Banuelos, G. (Eds.), *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Lewis Publishers, Florida, 85 – 107.
- BALSBERG PAHLSSON A. M. (1989)- Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants. *Water, air and soil pollution* 47, 287 – 319.
- BANIN A., GERSTL Z., FINE P., METZGER Z. & NEWRZELLA D. (1990)- Minimizing soil contamination through control of sludge transformations in soil. Joint German-Israel research projects report. N°: Wt 8678/458.
- BAYARD R., DESJARDIN V. & GOURDON R. (2002)- Biolixiviation et bio-immobilisation des métaux lourds dans les sols, Contrat ADEME N° 9874034, Essais de traitement de sol, villeurbanne, France : LAEPSI-INSA de Lyon, 159p.
- BECHTEL A., SHIEH Y-N., PERVAZ M. & PUTTMANN W. (1996)- Biodegradation of hydrocarbons and biogeochemical sulfur cycling in the salt dome environment: Inferences from sulfur isotope and organic geochemical investigations of the Bahloul Formation at the Bou Grine Zn/Pb ore deposit, Tunisia. *Geochim. Cosmochim Acta*, 15, 2833 – 2855.

- BEN ARFA O. (2003)- Etude d'impacts des rejets de la mine de Jalta sur l'environnement. DEA, Fac. Sci. Tunis, 97p.
- BENITEZ L.N. & DUBOIS J.P. (1999)- Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedures applied to the speciation of cadmium in soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 74 (1-4), 289 – 303.
- BENNINGER L.K.; LEWIS D.M. & TUREKIAN K.K. (1975)- *In* Marine chemistry in the coastal environment; Church, T. M., Ed.; American Chemical Society Symposium Series 18; American Chemical Society: Washington, DC, 201 – 210.
- BENVENUTI M., MASCARO I., CORSINI F., LATTANZI P., PARRINI P. & TANELLI G. (1997)- Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy). *Environ. Geol.* 30 (3/4), 238 – 243.
- BERTHELIN J., LEYVA C. & TOUTAIN F. (1994)- Biologie des sols : Rôle des organismes dans l'altération et l'humification. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds), *Pédologie, Constituants et Propriétés du sol. Tome II.* Paris, France : Masson, 143 – 237.
- BERTI W. R. & JACOBS L. W. (1996)- Chemistry and phytotoxicity of Soil Trace Elements from Repeated Sewage Sludge Applications. *J. Environ. Qual.* 25, 1025 – 1032.
- BHATTACHARYA A., ROUTH J., JACKS G., BHATTACHARYA P. & MORTH M. (2006)- Environmental assessment of abandoned mine tailings in Adak, Vasterbotten district (northern Sweden) *Applied Geochemistry* 21, 1760 – 1780.
- BIRCH G. (2003)- A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. In C. D. Woodcoffe, & R. A. Furness (Eds.), *Coastal GIS 2003.* Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy, 14, Australia. Retrieved from http://www.ozestuaries.org/indicators/DEF_sediment_scheme.html.
- BLANCHARD C. (2000)- Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse spécialité : Science et technique du déchet. Ecole doctorale de chimie de Lyon France. 241p.
- BLIGHT G. E. & DA COSTA, F. A. (2001)- On the Mechanics of Wind Erosion from Tailings Dams', in *Tailings and Mine Waste '01*, Balkema, Rotterdam, 189 – 196.
- BOSE S. & BHATTACHARYYA A.K. (2008)- Heavy metals accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. *Chemosphere* 70, 1264 – 1272.
- BOUHLEL S. (1993)- Gîtologie, minéralogie et essai de modélisation des minéralisations à F-Ba-Sr-Pb-Zn associés aux carbonates (Jurassique et Crétacé) et aux diapirs triasiques: gisement de Stah, Kohl, Zriba, Guebli, Boujaber et Fedj Lahdoum (Tunisie septentrionale). Th. d'Etat. Fac.Sc.Tunis 293p.
- BOURG A.C.M. (1982)- Un modèle d'absorption des métaux traces par les matières en suspension et les sédiments des systèmes aquatiques naturels. *Compt. Rendu. Acad. Sci., Paris*, 294, 1091 – 1094.

- BOURG A. C.M. (1988)- Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation and mobilisation. In: W. Salmons and U. Forstener (Eds), Chemistry and biology of solid waste. New York, NY: Springer Verlag, 3 – 30.
- BOURRELIER P.H. & BERTHELIN J. (1998)- Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'académie des Sciences. Paris, France : Lavoisier Tec & Doc. 440p.
- BOWEN H.J.M. (1979)- Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York, 49 – 62.
- BRGM (1997)- Les résidus miniers français : typologie et principaux impacts environnementaux potentiels. Rap R39503, 83p.
- BRIL H. & FLOCH J.P. (2001)- Le devenir de métaux provenant des anciennes mines ; l'exemple du massif central français. Géologues n° 130/131 publié par l'Union Française des Géologues, 233 – 241.
- BUROLLET P. F. (1956)- Contribution à l'étude stratigraphique de la Tunisie centrale. Annales des mines et de la géologie 18, 352p.
- CABRERA F., CLEMENTE L., DIAZ BARRIENTOS E., LOPEZ R. & MURILLO J.M. (1999)- Heavy metal pollution of soils affected by the Guadimar toxic flood. The Science of the Total Environment 242, 117 – 129.
- CAMUZARD J.P. (2005)- Le sol, un milieu complexe au pouvoir épurateur limité. ENGREF (Paris), 102p. Accessible en ligne : http://www.engref.fr/coursenligne/Sol/Sol_P1_1.pdf.
- CAPPUYNS V., SWENNEN R., VANDAMME A. & NICLAES M. (2006)- Environmental impact of the former Pb–Zn mining and smelting in East Belgium. Journal of Geochemical exploration 88, 6 – 9.
- CARRILLO GONZALEZ R. & GONZALEZ-CHAVEZ M.C.A. (2006)- Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. Environmental Pollution 144, 84 – 92.
- CAUWET G. & FAGUET D. (1982)- The role of organic matter in transport processes of metals in estuarine environments. Thalassia Jugoslavica 18, 397 – 392.
- CHAKROUN H.K. (2004)- Etude minéralogique et géochimique des rejets miniers du district de Jebel Hallouf-Sidi Bou Aouane: impact sur le sol et la végétation. Master FSS, 90p.
- CHANEY R.L. (1993)- Zinc phytotoxicity. In: Robson, A.D., editor. Zinc in soils and plants. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht., 135 – 150.
- CHANEY R.L. (1989)- Toxic accumulation in soils and crops: protecting soil fertility and agricultural food-chains. In: BarYosef B, Barrow NJ, Goldschmid J, editors. Inorganic contaminants in the vadose zone. Berlin: Springer-Verlag, 140 – 58.
- CHAO T. T. & ZHOU L. (1983)- Extractions techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 225 – 231.

CHASSIN P., BAIZE D., CAMBIER PH. & STERCKEMAN T. (1996)- Les éléments traces métalliques et la qualité des sols impact à moyen et long terme. *Etude et gestion des sols* 3,4 Numéro spécial, 297 – 306.

CHATAIN V. (2004)- Caractérisation de la mobilité potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Thèse spécialité : sciences et techniques du déchet. INSA Lyon France. 188p.

CHEN Y., SHENA Z. & LIB X. (2004)- The use of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) in the phytoremediation of soils contaminated with heavy metals. *Applied Geochemistry* 19, 1553 – 1565.

CHLOPECKA A., BACON J.R., WILSON M.J. & KAY J. (1996)- Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *J. Envir. Quality* 25, 69 – 79.

CHOPIN E. I. B. & ALLOWAY B. J. (2007)- Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water, Air and Soil Pollution* 182, 245 – 261.

CHOPIN E. I. B., BLACK S., HODSON M. E., COLEMAN M. L. & ALLOWAY B. J (2003)-.A preliminary investigation into mining and smelting impacts on trace element concentrations in the soils and vegetation around Tharsis, SW Spain. *Mineralogical Magazine* 67(2), 279 – 288.

CHOPIN E.I.B., MARIN B., MKOUNGAFOKO R., RIGAUX A., HOPGOOD M.J., DELANNOY E., CANCEB B. & LAURAIN M. (2008)- Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera* L.) in the Champagne region of France. *Environmental Pollution* 156, 1092 – 1098.

CHUAN M.C., SHU G.Y. & LIU J.C. (1996)- Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air and Soil Pollution* 90, 543 – 556.

COMMISSION RÉGULATION EC 466/2001 (2001)- Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal European Communities*, (16.3.2001), L77.1-L 77.13.

CONESA H. M., FAZ A. & ARNALDOS R. (2007)- Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). *Chemosphere* 66, 38 – 44.

CONESA H. M., FAZ Á. & ARNALDOS R. (2006) Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena–La Unión mining district (SE Spain). *Science of the Total Environment* 366, 1–11.

CONSEIL CANADIEN DES MINISTRES DE L'ENVIRONNEMENT (2002)- Recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments : protection de la vie aquatique — tableaux sommaires, mis à jour, dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999, Winnipeg, le Conseil. 6p.

COOKE J.A., ANDREWS S.M. & JOHNSON M.S. (1990)- Lead zinc, cadmium and fluoride in small mammals from contaminated grassland established on fluorspar tailings. *Water, Air and Soil Pollution* 51, (1-2), 43 – 54.

CORNU S. & CLOZEL B. (2000)- Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. *Etude et gestion des sols* 7 (3), 179 – 189.

- COTTENIE A. (1983)- Essential and non essential traces elements. Essential and no essential traces elements in the system soil-water-plant. 2nd edition. 75p.
- COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (1986)- Directive (86/278/EEC) on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. Off. J. Eur. Communities L181, 6–12 [04/07/86].
- COURTIN-NOMADE A., BRIL H., NEEL C. & LENAIN J. (2003)- Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine – Enguiales, Aveyron, France. Appl. Geochem. 18, 395 – 408.
- CRAMPON N. (1965)- DJALTA – Etude géologique et minière. Rapport interne O.N.M. 48p.
- CSHPF (CONSEIL SUPÉRIEUR D’HYGIÈNE PUBLIQUE DE FRANCE) (1996)- Plomb, cadmium et mercure dans l’alimentation : évaluation et gestion du risque. Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 236p.
- DAS P, SAMANTARAY S & ROUT GR. (1997)- Studies on cadmium toxicity in plants: a review. Environ. Pollut. 98, 29 – 36.
- DAVIDSON C. M., THOMAS R. P., MCVEY S. E., PERALA R., LITTLEJOHN D. & URE A. M. (1994)- Evaluation of a sequential of heavy metals in sediments. Ana. Chim. Acta. 291, 277 – 286.
- DAVIDSON C., DUNCAN A. L., LITTLEJOHN D., URE A.M. & GARDEN L.M. (1998)- A critical evaluation of three stage BRC sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. Analytica Chimica Acta 363, 45 – 55.
- DERE C. (2006)- Mobilité et redistribution à long terme des éléments traces métalliques exogènes dans les sols : Application à des luvisols pollués par 100 ans d’épandage d’eaux usées brutes dans la plaine de Pierrelaye. Thèse spécialité : Sciences de l’Environnement. Institut National d’Agronomie Paris Grignon France, 103p.
- DESHAIES M. (2006)- Les Eldorados américains : de l’exploitation prédatrice à l’environnementalisme. Actes du Festival International de Géographie, Saint die des Vosges : http://fig-st-die.education.fr/actes/actes_2006/deshaies/article.htm
- DIRECTION GENERALE DES MINES (2005)- Annuaire statistique, mines et dérivés. Ministère de l’industrie (1997-2005). Tunis. 30p.
- DOLD B. (2008)- Sustainability in metal mining: from exploration, over processing to mine waste management. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 7, 275 – 295.
- DUBE 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. Rapport technique présenté au Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie (CRSNG), 6p.
- DUCHAUFOR P. (1970)- Précis de pédologie. 3^{ème} Ed Paris France : Masson. 481p.
- DUCHAUFOR P. (1988)- Abrégé de pédologie. France : Editions Masson, SA. 220p.

- DUCHAUFOUR P. (1997)- Abrégé de pédologie/ Sol, Végétation, Environnement. 5^{ème} Ed. Paris, France : Editions Masson, SA. 291p.
- DUTRIZAC J.E. & JAMBOR J.L. (2000)- Jarosites and their application in hydrometallurgy. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds.), Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance, *Rev. Mineral. Geochem.* 40, 405 – 452.
- EL ADNANI M.E.L., RODRIGUEZ – MAROTAO I.M., SBAI M.L., IDRISSE L. & NEJMEDDINE A. (2007)- Impact of polymetallic mine residues on surface waters sediments and soils in the vicinity (Marrakech, Morocco). *Environ. Technol.* 28, 969 – 985.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1992)- Behavior of Metals in Soils. EPA/540/S-92/018. Technology Innovative Office. Washington, DC.
- ESLINGER E. & PEAVER D. (1988)- Clay minerals for petroleum geologists and engineers. SEPM Short course 22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.
- EVANS J.L. (1989)- Chemistry of metal retention by soil. *Environ Sci Technol.* 23, 1046 – 1056.
- FERNANDEZ CORNUDET C. (2006)- Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. -Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux Thèse spécialité : Environnement et Agronomie. Institut National d'Agronomie Paris Grignon, France. 171p.
- FERREIRA DA SILVA E., CARDOSO FONSECA E., MATOS J. X., PATINHA C., REIS P. & SANTOS OLIVEIRA M. (2005)- The effect of unconfined mine tailings on the geochemistry of soils, sediments and surface waters of the Lousal area (Iberian Pyrite Belt, Southern Portugal). *Land Degrad. Develop.* 16, 213 – 228.
- FERRELI R.E. & PRICE C.A. (1978)- An experimental study of cadmium ion exchangeability. *Clays and Clay minerals* 26 (1), 41 – 44.
- FITZ W. J. & WENZEL W. W. (2002)- Arsenic transformations in the soil-/rhizosphere-/plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99, 259 – 278.
- FORSTNER U. & WITTMANN G.T.W. (1981)- Metal Pollution in the Aquatic Environment, 2nd ed. Springer, Berlin. 486p.
- GALVEZ-CLOUTIER R. & LEFRANCOIS P. J. (2005)- Les sols contaminés par des métaux lourds : Distribution géochimique et techniques de restauration sols et eaux souterraines *VECTEUR ENVIRONNEMENT*, 38 (3), 30 – 38.
- GASSER U. G., WALKER W. J., DAHLGREN R. A., BORCH R. S. & BURAU R. G. (1996)- Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation. *Environ. Sci. Technol.* 30, 761 – 769.
- GEE C., RAMSEY M.H., MASKALL J. & THORNTON, I. (1997)- Weathering processes in historical smelting slags factors controlling the release of heavy metals. *J. Geochem. Explor.* 58, 249 – 257.

- GHORBEL M. (2007)- Etude et évolution minéralogique et géochimique des déchets de la mine Pb-Zn de Jebel Ressas (Tunisie nord orientale). Master FST. 51p.
- GIBBS R.J. (1977)- Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geol Soc Am Bull.* 88, 829 – 43.
- GOODY D. C., SHAND P., KINNIBURGH D. G. & VAN RIEMSDIJK W. H. (1995)- Field-based partition coefficients for trace elements in soils solutions. *Europ. J. Soil Sci.* 46, 265 – 285.
- GOTTIS Ch. (1953)- Stratigraphie et tectonique du flysch numidien Tunisie Septentrionale. *C. R. A. S.* 236 (10), 1059 – 1061.
- GRAUPNER T., KASSAHUN A., RAMMLMAIR D., MEIMA J. A., KOCK D., FURCHE M., FIEGE A., SCHIPPERS A. & MELCHER F. (2007)- Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany). *Applied Geochemistry* 22, 2486 – 2508.
- GREGER M. & LOFSTEDT M. (2004)- Comparison of uptake and distribution of cadmium in different cultivars of bread and durum wheat. *Crop Sci.* 44, 501 – 507.
- GRØN C. & ANDERSEN L. (2003)- Human Bioaccessibility of Heavy Metals and PAH from Soil Environmental. Project No. 840, Technology Programme for Soil and Groundwater Contamination. 113p.
- GROSBOIS C., COURTIN-NOMADE A., MARTIN F. & BRIL H. (2007)- Transportation and evolution of trace element bearing phases in stream sediments in a mining influenced basin (Upper Isle River, France). *Appl. Geochem.* 22, 2362 – 2374.
- GUIDE PRATIQUE (2004)- Laboratoire de conseils et d'analyses. 2ème édition. 92p.
- GUNSINGER M.R., PTACEK C.J., BLOWES D.W. & JAMBOR J.L. (2006)- Evaluation of long-term sulfide oxidation processes within pyrrhotite-rich tailings, Lynn Lake, Manitoba. *J. Contam. Hydrol.* 83, 149 – 170.
- GUPTA S.K. & ATEN C. (1993)- Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 25 – 46.
- GUPTA S.K. & STADELMANN F.X. (1984)- Effect of sewage sludge on the biorelevant cadmium concentration. In: *Processing and use of sewage sludge, Proceedings of the 3rd International Symposium, Brighton, Commission of the European Communities, Bruxelles*, 435 – 445.
- GUPTA S.K. (1987)- Interrelationship between degree of metal binding capacity of sludge and metal concentration in plants. In : *Heavy Metals in the Environment 1, Int Conf, New Orleans (SE) Lindberg, TC Huntchinson, eds*, 418 – 420.
- HAKANSON L. (1980)- An ecological risk index for aquatic pollution control A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975 – 1001.

- HAKKOU R., BENZAAZOUA & BUSSIÈRE B. (2008)- Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 1. Environmental Characterization. *Mine water Environ.* 27, 145 – 159.
- HALL G. E.M. (1998)- Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 61, 1 – 19.
- HAN F.X. & BANIN A. (1995)- Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid zone soil : the carbonate dissolution step. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26 (3& 4), 553 – 576.
- HATIRA A. (1987)- Géochimie des complexes organométalliques en pédologie expérimentale. Application à l'étude des interactions Acides fulviques oxy- hydroxydes de fer et métaux Cu, Pb, Zn. Thèse doctorat de spécialité de 3ème cycle. Fac. Sci. Tunis. 147p.
- HATIRA A., GALLALI T., ROUILLER J., GUILLET B. (1990)- Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques. *Sciences du sol* 28 (2), 123 – 135.
- HEINRICHS H. & MAYER R. (1980)- The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 9, 111 – 118.
- HENIN S. (1983)- Les éléments traces dans le sol. *Bulletin AFES* 2, 67 – 71.
- HERNANDEZ L., PROBST A., PROBST J. L. & ULRICH E. (2003)- Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment* 312, 195 – 219.
- HETTIARACHCHI G. M. & PIERZYNSKI G.M. (2002)- In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *J. Environ. Qual.* 31, 564 – 572.
- HSU S. C., LIU S. C., JENG W. L., LIN F. J., HUANG Y. T., LUNG S.C. C., LJU T. H. & TU J.Y. (2005)- Variations of Cd/Pb and Zn/Pb ratios in Taipei aerosols reflecting long-range transport or local pollution emissions. *Science of the Total Environment* 347, 111 – 121.
- HUANG M., ZHOU S., SUN B. & ZHAO Q. (2008)- Heavy metals in wheat grain: Assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China. *The Science of the Total Environment* 405, 54 – 61.
- ISO/TC190/SC7/WG3. Projet ISO/CD15799/Annex B: Leaching procedure - soil extraction method for the assessment of the ecotoxicological risk of soils. *Qualité des sols- caractérisation ecotoxicologique des sols*, Août 1998.
- JAAFARI M. (1991)- Minéralisation polyphasées associées aux calcaires campaniens du Jebel El Ghreffa (district de Jalta, Mateur). DEA. Fac. Sci. Tunis. 66p.
- JACKSON M. L. (1969)- Soil chemical analysis. University of Wisconsin, Madison. 895p.
- JAIN C. K., GUPTA H. & CHAKRAPANI G. J. (2008)- Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India. *Environ Monit Assess* 141, 35 – 47.
- JAIN C.K. (2004)- Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India. *Water Res.* 38, 569 – 578.

- JAMALI M. K., KAZI T. G., ARAIN M. B., AFRIDI H. I., JALBANI N., KANDHRO G. A., SHAH A.Q. & BAIG J.A. (2009)- Heavy metal accumulation in different varieties of wheat (*Triticum aestivum*) grown in soil amended with domestic sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2-3), 1386 – 1391
- JAMBOR J. L., DUTRIZAC J. E. & RAUDSEPP M. (2007)- Measured and computed neutralization potentials from static tests of diverse rock types. *Environ. Geol.* 52, 1173 – 1185.
- JAUZEIN A. (1962)- Contribution à l'étude géologique des confins de la dorsale tunisienne. Thèse d'état, Paris. 475p.
- JIANG T. H., HU A. T. & QIN H. Y. (1989)- Relationship between chemical species and availability of Zn, Cu, Fe and Mn in soils. *Chinese Journal of Soil Science (in Chinese)* 20, 228 – 232.
- JIMÉNEZ E. M., PEÑALOSA J. M., MANZANO R., CARPENA-RUIZ R. O., GAMARRA R. & ESTEBAN E. (2009)- Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *Journal of Hazardous Materials* 162, 854 – 859.
- JOUANNEAU J.M., LATOUCHE C. & PAUTRIZEL F. (1983)- Critical analysis of sequential extractions through the study of several attack constituent residues. *Environ. Technol. Lett.* 4, 509 – 514.
- JOURNAL OFFICIEL DES COMMUNAUTES EUROPEENNES (1986)- Directive 86/278/CEE du Conseil du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture. ([JO L 181 du 1986-07-04 p. 0006 - 0012](#)). 386L0278.
- JUNG M.C. (2001)- Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au–Ag mine, Korea. *Appl. Geochem.* 16, 1369 – 1375.
- JUNG, M. C. & THORNTON, I. (1996)- Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Applied Geochemistry* 11, 53 – 59.
- JUSTE C. (1988)- Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Sci du Sol* 26 (2), 112 – 113.
- JUSTE C., CHASSIN P., GOMEZ A., LINERES M., MOCQUO B., FEIX I. & WIART J. (1995)- Les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaine. Convention ADEME – INRA. 209p.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. (1984)- Trace elements in soil and plant. CRC press, Boca Raton, Florida. ISBN: 0849366399. 336p.
- KABATA-PENDIAS A & PENDIAS H. (1992)- Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, FL:CRC Press. ISBN: 0849366437. 365p.
- KABATA-PENDIAS, A. (1993)- Behavioral properties of trace metals in soils. *Appl. Geochem.* 2, 3 – 9.
- KABATA-PENDIAS A & PENDIAS H. (2001)- Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, third ed. CRC Press, Boca Raton, Florida. FL:CRC Press. ISBN: 0849315751. 413p.

- KARCZEWSKA A. (1996)- Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Appl. Geochem.* 11, 35 – 42.
- KASSAA S. (1998)- Pétrologie des matériaux carbonates, sulfures et strontianifères dans leur cadre stratigraphique, halocinétique et structural à Guern Halfeya et au J. Bou Khil (domaine des diapirs et des glaciers de sel) Tunisie du nord ouest. Thèse de doctorat, FST. 371p.
- KELLER C. & HAMMER D. (2004)- Metal availability and soil toxicity after repeated croppings of *Thlaspi caerulescens* in metal contaminated soils. *Environ. Pollut.* 131, 243 – 254.
- KERSTEN M. & FÖRSTNER, U. (1986)- Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology* 18, 121 – 130.
- KHALID, B.Y. & TINSLEY J. (1980)- Some effects of nickel on toxicity of rye grass. *Plant Soil* 55, 139 – 144.
- KLOKE A., SAUERBECK D. & VETTER H. (1984)- The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains, in: Nriagu. J.O. (Ed.), *Changing Metal Cycles and Human Health*. Springer Verlag, Berlin, 113 – 141.
- KRISHNA A. K. & GOVIL P. K. (2008)- Assessment of heavy metal contamination in soils around Manali industrial area, Chennai, Southern India. *Environ. Geol.* 54, 1465 – 1472.
- LEBOURG A., STERCKEMAN T., CIESIELSKI H. & PROIX N. (1996)- Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie* 16, 201 – 215.
- LEE C. G., CHON H. T. & JUNG M. C. (2001)- Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea. *Applied Geochemistry* 16, 1377 – 1386.
- LEGRET M., DIVET L. & MARCHANDISE P. (1987)- Mobilité et extraction des métaux lourds associés aux boues de station d'épuration. *Wat. Res.* 21 (5), 541 – 547.
- LEPP N.W. (1981)- Effect of heavy metal pollution on plants. Vol. 1. Effects of trace metals on plant function. Applied Science Publishers, London. ISBN: 0853349592. 352p.
- LE ROUX C. (2002)- La réhabilitation des mines et carrières à ciel ouvert. *Bois et Forêts des tropiques*, 272 (2), 5 – 19.
- LEVY D.B., BARBARICK K.A., SIEMER E.G. & SOMMERS L.E. (1992)- Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. *J. Environ. Qual.* 21, 185 – 195.
- LI M.S. & YANG S.X. (2008)- Heavy Metal Contamination in Soils and Phytoaccumulation in a Manganese Mine Wasteland, South China. *Air, Soil and Water Research* 1, 31 – 41.
- LI X. & THORNTON I. (2001)- Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry* 16, 1693 – 1706.
- LINDSAY W.L. (1979)- Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons, New York, Chichester. ISBN : 1930665113. 450p.

- LIU H., LI L., YIN C. & SHAN B. (2008)- Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake. *Journal of Environmental Sciences* 20, 390 – 397.
- LIU W. H., ZHAO J. Z., OUYANG Z. Y., SODERLUND L. & LIU G.H. (2005)- Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. *Environment International* 31, 805 – 812.
- LIU W.X., LIU J.W., WU M.Z., LI Y., ZHAO Y. & LI S.R. (2009)- Accumulation and translocation of toxic heavy metals in Winter Wheat (*Triticum aestivum* L.) growing in agricultural soil of Zhengzhou, China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82, 343 – 347.
- LOSKA K., CEBULA J., PELCZAR J., WIECHULA D. & J. KWAPULINSKI (1997)- Use of enrichment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water Air and Soil Pollution* 93, 347 – 365.
- LOSKA K., WIECHULA D. & KORUS I. (2004)- Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* 30, 159 – 165.
- LUKŠIENĖ B. & RAČAITĖ M. (2008)- Accumulation of Heavy Metals in Spring Wheat (*Triticum Aestivum* L.) Oveground and Underground Parts. *Environmental Research, Engineering and Management* 4 (46), 36 – 41.
- MADEJON P., MURILLO J.M., MARANON T., CABRERA F. & LOPEZ R. (2002)- Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcollar mine spill (SW Spain). *The Science of The Total Environment* 290, 105 – 120.
- MANCEAU A., BOISSET M.C., SARRET J.L., HAZEMANN J.L., MENCH M., CAMBIER P. & PROST R. (1996)- Direct determination in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1540 – 1552.
- MANCEAU A., LANSON B., SCHLEGEL M.L., HARGÉ J.C., MUSSO M., EYBERHARD-BÉRARD L., HAZEMANN J.L., CHATEIGNER D. & LAMBLE G.M. (2000)- Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* 300, 289 – 343.
- MARTIN A. & NOLIN M.C. (1991)- Étude pédologique du comté de Chambly (Québec). Équipe pédologique du Québec, Centre de recherches sur les terres, Direction générale de la recherche, Agriculture Canada, Sainte-Foy. Contribution N°89-26. Vol. 1. Description et interprétation des unités cartographiques. 369 pp. + 2 feuillets au 1 : 20 000. Vol. 2. Description et classification des séries de sols. 144 p.
- MARTIN GARIN A. & SIMON O. (2004)- Fiche radionucléide cadmium 109 et environnement. Direction de l'environnement et de l'intervention- service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. 14p.
- MARX S.K., KAMBER B.S. & MCGOWAN H.A. (2008)- Scavenging of atmospheric trace metal pollutants by mineral dusts: Inter-regional transport of Australian trace metal pollution to New Zealand. *Atmospheric Environment* 42, 2460 – 2478.

- MATHLOUTHI S. (1985).- Etude géomorphologique des environs du système lacustre de Bizerte. Thèse Fac. Sci. Hum. et Social. Tunis (Tunisie). 287p.
- MATTINA M. J. I, LANNUCCI-BERGER W., MUSANTE C. & WHITE J. C. (2003)- Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. *Environmental Pollution* 124, 375 – 378.
- MCBRIDE, M.B. (1994)- *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York. ISBN : 0195070119. 406p
- MC GREGOR R.G. & BLOWES D.W. (2002)- The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide-bearing mine tailings. *J. Geochem. Explor.* 76, 195 – 207.
- MCKENZIE R. M. (1978)- The effect of two manganese dioxides on the uptake of lead, cobalt, nickel, copper and zinc by subterranean clover. *Aust. J. Soil Res.* 16, 209 – 214.
- MCKENZIE R. M. (1980)- The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of Manganese and Iron. *Aust. J. Soil Res.* 18, 61 – 73.
- MEGUELLATI N., ROBBE D., MARCHANDISE P. & ASTRUC M. (1983)- A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments – interpretation. In: *Proc. Internat. Conf. Heavy Metals in the Environment*. Edinburg, CEP, 1090 – 1093.
- MEGUELLATI N., ROBBE, D., MARCHANDISE P. & ASTRUC M. (1982)- Intérêt des minéralisations sélectives pour le suivi des pollutions métalliques associées aux sédiments. *Journal Français d'Hydrologie* 13 Fasc. 32 (39), 275 – 287.
- MENDEZ M.O., NEILSON J.W. & MAIER R.M. (2008)- Characterization of a bacterial community in an abandoned semiarid lead-zinc mine tailing site. *Appl. Environ. Microbiology* 74 (12), 3899 – 3907.
- MERRINGTON G. & ALLOWAY B.J. (1994)- The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *Appl. Geochem.* 9, 677 – 687.
- MESSEDI H. (2002)- Caractérisation des eaux, des sédiments et des rejets miniers de Lakhouat (Bassin versant aval de l'oued Siliana). DEA, Fac. Sci. Tunis, 91p.
- MILLER S.D., JEFFERY J.J. & WONG J.W.C. (1991)- Use and misuse of the acidbase account for "AMD" prediction. In: *Proceedings of the 2nd international conf on the abatement of acidic drainage*, Montreal, Canada, vol 3, CANMET, Ottawa, 489 – 506.
- MIQUEL G. (2001)- Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. 366p.
- MLAYAH A., FERREIRA DA SILVA E., ROCHA F., BEN HAMZA Ch., CHAREF A. & NORONHA F. (2009)- The Oued Mellègue: Mining activity, stream sediments and dispersion of base metals in natural environments, North-western Tunisia. *Journal of Geochemical Exploration* 102, 27 – 36.
- MOISSEEF L. (1959)- Etude géologique et métallographique du district minier El Grefa-Bazina le semène. Thèse d'état, Univ. Paris, France. 152p.

- MONCUR M.C., PTACEK C.J., BLOWES D.W. & JAMBOR J.L. (2005)- Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Appl. Geochem.* 20, 639 – 659.
- 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, 127 – 142.
- MOREL J.L. (1996)- Bioavailability of trace elements to terrestrial plants. In: Tarradellas J., Bitton G., Rossel D. (eds) *Soil Ecotoxicology*. CRC, Lewis Publishers, Boca Raton. ISBN: 9781566701341. 400p, 141–176.
- MORENO T., HIGUERAS P., JONES T., MC DONALD I. & GIBBONS W. (2005)- Size fractionation in mercury-bearing airborne particles (HgPM10) at Almadén, Spain: Implications for inhalation hazards around old mines. *Atmos. Environ.* 39, 6409 – 6419.
- MORENO T., OLDROYD A., MCDONALD I. & GIBBONS, W. (2007)- Preferential Fractionation of Trace Metals–Metalloids into PM10 Resuspended from Contaminated Gold Mine Tailings at Rodalquilar, Spain. *Water, Air and Soil Pollution* 179, 93-105.
- MOUGUINA M. (1999)- Etude géologique et minéralogique du gisement plombozincifère de Jalta. DEA. Fac. Sci. Tunis, 90p.
- MULVEY P.J. & ELLIOTT G.L. (2000)- Toxicities in soils. In: *Soils: Their Properties and Management* (Charman PEV, Murphy BW, eds). South Melbourne, Australia:Oxford University Press, 252 – 257.
- MUNSHOWER FF. (1994)- *Practical Handbook of Disturbed land Revegetation*. Boca Raton, FL:Lewis Publishing. ISBN : 1566700264. 288p.
- NAN Z., ZHAO C., LI J., CHEN F. & SUN W. (2002)- Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum Aestivum* L.) grown in contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution* 133, 205 – 213.
- NAVARRO M.C., PÉREZ-SIRVENT C., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ M.J., VIDAL J., TOVAR P.J. & BECH J. (2008)- Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *J. Geochem. Explor.* 96, 183 – 193.
- NEW-YORK STATE DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL CONSERVATION (1999)- *Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments*. NYSDEC, Department of Fish, Wildlife and Marine Resources, Albany, NY. 45p. http://www.dec.ny.gov/docs/wildlife_pdf/seddoc.pdf
- N'GUESSAN Y.M., PROBST J.L., BUR T. & PROBST A. (2009)- Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from?. *Science of the Total Environment* 407, 2939 – 2952.
- NRIAGU J.O. (1988)- A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environ. Pollut.* 50, 139–161.
- ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTÉ: WHO (1987)- *World Health Organisation, Air Quality Guidelines for Europe*. WHO Regional Publications. European Series, 23, Regional for Europe, Copenhagen, 267p.

- PACZYNA J. M. & WINCHESTER J. W. (1990)- Contamination of the global environment as observed in the Arctic. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 82, 149 – 157.
- PAGE V. & FELLER U. (2005)- Selective Transport of Zinc, Manganese, Nickel, Cobalt and Cadmium in the Root System and Transfer to the Leaves in Young Wheat Plants. *Annals of Botany* 96, 425 – 434.
- PAGOTTO C. (1999)- Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse spécialité : chimie et microbiologie de l'eau. Ecole des mines de Nantes France. 252p.
- PAIS I. & BENTON JONES J. (2000)- The handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press 223p.
- PAPP C.S.E., FILIPEK L.H. & SMITH K.S. (1991)- Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter. *Appl. Geochem.* 6, 349 – 353.
- PARDO R., BARRADO E., PEREZ L. & VEGA M. (1990)- Determination and association of heavy metals in sediments of the Pisuerga, river. *Water Res.* 24 (3), 373 – 379.
- PEKEY H. (2006)- The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1197 – 1208.
- PERIN G., CRABOLEDDA L., LUCCHESI M., CIRILLO R., DOTTA L., ZANETTE M.L. & ORIO A.A. (1985)- Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea – a new approach for environmental toxicity determination. In: Lekkas, T.D. (Ed.), *Heavy Metal in the Environment*, 454 – 456.
- PERRONO P. (1999)- Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole. *Mém. D.U.E.S.S. Eau et Environnement, D.E.P., Univ. Picardie, Amiens*, 100p.
- PITTTTER P. (1999)- *Hydrochemie. Praha : VSCHT 3^{ème} édition*, 568p.
- PROBST J.L., MESSAÏTFA A., KREMPP G. & BEHRA P. (1999)- Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (Northeastern France): Partitioning into aqueous phases, suspended matter and bottom sediments. *Environmental Science. Mercury Contaminated Site* (ed. By R. Ebinghaus et al.) Springer-Verlang Berlin Heidelberg, 502 – 520.
- QUEROL X., ALASTUEY A., LOPEZ-SOLER A. & PLANA F. (2000)- Levels and Chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metals mining wastes in the Donana area, southwest Spain. *Atmos. Environ.* 34, 239 – 253.
- QUEVAUVILLER P, LAVIGNE R. & CORTEZ L. (1989)- Impact of industrial and mine drainage wastes on the heavy metal distribution in the drainage basin and estuary of the Sado River (Portugal). *Environ. Pollut.* 59, 267 – 86.
- QUEVAUVILLER P. (1998)- Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis - I. Standardization”, *Trends Anal. Chem.* 17, 289 – 298.

QUEVAUVILLER P. (2000)-Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J. Environ. Monit.* 2, 228 – 233.

QUEVAUVILLER P., RAURET G., MUNTUAU H., URE A.M., RUBIO R., LÓPEZ-SÁNCHEZ J.F., FIELDLER H.D. & GRIEPINK B.(1994)- Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.* 349, 808 – 814.

RAMOS ARROYO Y.R. & SIEBE C. (2007)- Weathering of sulphide minerals and trace element speciation in tailings of various ages in the Guanajuato mining district, Mexico. *Catena* 71, 497 – 506.

RANIERI A., CASTAGNA A., SCEBBA F., CARERI M., ZAGNONI I., PREDIERI G., PAGLIARI M. & SANITÀ DI TOPPI L., (2005)- Oxidative stress and phytochelatin characterisation in bread wheat exposed to cadmium excess. *Plant Physiology and Biochemistry* 43, 45 – 54.

RAURET G. (1998)- Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* 46, 449 – 455.

RAURET G., LÓPEZ SÁNCHEZ J.F., SAHUQUILLO A., BARAHONA E., LACHICA M., URE A.M., DAVIDSON C.M., GÓMEZ A., LÜCK D., BACON J., YLI-HALLA M., MUNTAU H. & QUEVAUVILLER Ph. (2000)- Application of a modified BCR sequential extraction (three – step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three - year study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J. Environ. Monit.* 2, 228 – 233.

RAURET G., RUBIO R. & LOPEZ-SACHEZ J.F. (1989)- Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 36, 69 – 83.

RAZAFINDRATANDRA Y. & SEVEQUE J.L. (1998)- Sites pollués et potentiellement pollués. Identification et contrôle juridique et technique. Collection Environnement. Paris ; Victoires Editions, 256p.

RAZO I., CARRIZALES L., CASTRO J., DIAZ-BARRIGA F.& MONROY M. (2004)- Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, air and soil pollution* 152, 129 – 152.

REEVES R.D. & BAKER A.J.M., (2000)- Metal-accumulating plants. In: *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment*. Edited by Raskin I, Ensley BD: John Wiley & Sons, 193 – 229.

REEVES R.D. & BROOKS R.R. (1983)- Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from mining areas of central Europe. *Environ. Pollut. Series A: Ecological and Biological*, 31, 277 – 285.

REIMANN C & DE CARITAT P. (2005)- Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *The Science of the Total Environment* 337, 91 – 107.

- REIMANN C & DE CARITAT P. (2000)- Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5084 – 5091.
- REMON E., BOUCHARDON J.L., CORNIER B., GUY B., LECLERC J.C. & FAURE O. (2005)- Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. *Environ. Pollut.* 137, 316 – 23.
- ROBLES-ARENAS V. M., RODRIGUEZ R., GARCIA C., MANTECA J. I. & CANDELA L. (2006)- Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena–La Unión (SE Spain) case study. *Environ. Geol.* 51, 47 – 64.
- RODRIGUEZ L., RUIZ E., ALONSO-AZCARATE J. & RINCON J. (2009)- Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* 90, 1106 – 1116.
- ROSS S.M. (1994)- Toxic metals in soil-plant systems. John Wiley and Sons, Chichester. ISBN : 0471942790. 469p.
- ROTKITTIKHUN P., KRUATRACHUE M., CHAIYARAT R., NGERNSANSARUAY C., POKETHITIYOOK P., PAIJITPRAPAPORN A. & BAKER A.J.M. (2006)- Uptake and accumulation of lead by plants from the Bo Ngam lead mine area in Thailand. *Environmental Pollution* 144, 681 – 688.
- ROUSSEV G., RAIVOEV B. & PAPOV A. (1976)- Gisement de plomb de Jalta. Rapport géologique avec estimation des réserves. Campagne de recherche 1974 – 1975. Société Tunisienne d’expansion minière Tunisie. Convention de renouvellement des réserves des mines en activité du 11-06-1974. Technoexportstroy-Bulgarproremi-Bulgarie. 101p.
- ROUVIER H. (1977)- Géologie de l’Extrême Nord - tunisien:Tectonique et paléogéographies superposées à l’extrémité orientale de la chaîne nord-maghrébine. Thèse d’Etat, Paris VI, France. 703p.
- ROUVIER H., PERTHUISOT V. & MANSOURI A. (1985)- Pb-Zn deposits and salt-bearing diapirs in southern Europe and North Africa. *Econ. geol.* 80, 666 – 687.
- SAINFELD P. (1952)- Annales des mines et de la géologie numéro 9 les Gîtes plombozincifères de la Tunisie. Imprimerie S.E.F.A.N. Tunis. 252p.
- SALIM J.A., MILLER C. J. & HOWARD J. L. (1996)- Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 60, 107 – 114.
- SALOMONS W. & FÖRSTNER U. (1980)- Trace metal analysis on polluted sediments. II: Evaluation of environmental impact, Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, New-york, Tokyo. *Environ. Technol. Letters* 1, 506 – 17.
- SCHIFF K.C. & Weisberg S.B. (1999)- Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* 48, 161 – 76.
- SCHINDLER P. W., LIECHTI P. & WESTALL J.C. (1987)- Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite water interface. *Netherlands journal of Agricultural Science* 35, 219 – 230.

- SEBEI A. (2007)- Impacts des rejets miniers sur l'environnement cas des bassins versants des oueds Mellegue et Tessa (Tunisie septentrionale). Thèse Sci. Univ. Tunis (Tunisie). 259p.
- SHERLOCK E. J., Lawrence R. W. & Poulin R. (1995)- On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environ. Geol.*, 25, 43 – 54.
- SHUMAN L.M. (1985)- Fractionation method for soil microelements". *Soil Sci.* 140, 11 – 22.
- SIDLE R.C., CHAMBERS, J.C. & AMACHER, M.C. (1991)- Fate of heavy metals in an abandoned lead-zinc tailings pond: II. *Sediment. J. Environ. Qual.* 20, 752 – 758.
- SIGG L., STUMM W. & BEHRA PH. (1992)- *Chimie des milieux aquatiques*. Masson: Paris. 567p.
- SINGH K.P., MOHAN D., SINGH V.K. & MALIK A., (2005)- Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *J. Hydrol.* 312, 14 – 27.
- SIRVEN J.B. (2006)- Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thèse spécialité: lasers et matière dense. Université de Bordeaux I France. 249p.
- SMITH E., NAIDU R. & ALSTON A.M. (1998)- Arsenic in the soil environment: a review. *Adv. Agron.* 64, 149 – 195.
- SONG Y., WILSON M. J., MOON H.S., BACON J.R. & BAIN D.C. (1999)- Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soil in Korea. *Appl. Geochem.* 14, 621 – 633.
- SOUBRAND – COLIN M. (2004)- Localisation, distribution et mobilité des ETM dans des sols développés sur roches basaltiques en climat tempéré. Thèse Univ. Limoges, France.133p.
- SPAN D. & GAILLARD J. F. (1986)- An investigation of a procedure for determining carbonate-bound traces metals. *Chem. Geol.* 56, 135 – 141.
- SPOSITO G. (1989)- *The chemistry of soils*. Oxford, UK: Oxford University Press. 277p.
- STERKEMAN T., DOUAY F., PROIX N. & FOURRIER H., (2000)- Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.* 107, 377 – 389.
- STOLT J.P., SNELLER F.E.C., BRYNGELSSON T., LUNDBORG T. & SCHAT H. (2003)- Phytochelatin and cadmium accumulation in wheat *Environmental and Experimental Botany* 49, 21 – 28.
- SUN Y., ZHOU Q., WANG L. & LIU W. (2009)- Cadmium tolerance and accumulation characteristics of *Bidens pilosa* L. as a potential Cd-hyperaccumulator. *Journal of Hazardous Materials* 161, 808 – 814.
- SUTHERLAND R. A. (2000)- Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611 – 627.
- TABATA M., GHAFAR A., ETO Y., NISHIMOTO J. & YAMAMOTO K. (2007)- Distribution of Heavy Metals in Interstitial Waters and Sediments at Different Sites in Ariake Bay, Japan. *E-Water.* 24p.

TALBI F. (1998)- Pétrologie, géochimie, étude des phases fluides et gîtologie liée au magmatisme néogène de la Tunisie septentrionale. Thèse 3ème cycle. Faculté des Sciences de Tunis. 368p.

TAM N.F.Y & WONG Y S. (1996)- Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environ. Pollut.* 94 (3), 283 – 291.

TARDY Y. (1980)- Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches. Tarbes: Editions Eléments. 239p.

TAYLOR M.P. & HUDSON-EDWARDS K.A. (2008)- The dispersal and storage of sediment-associated metals in an arid river system: The Leichhardt River, Mount Isa, Queensland, Australia. *Environ. Pollut.* 152, 193 – 204.

TEMBO B. D., SICHILONGO K. & CERNAK J. (2006)- Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere* 63, 497–501.

TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. & BISSON M. (1979)- Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844 – 851.

THOMAS F., RAKOTONARIVO E. & BOTTERO J.Y. (1993)- La charge de surface des solides divisés: origine, mesure et modélisation. *Bull. Sci. Géol.* 46, 217 – 227.

TIPPING E., THOMPSON D.W., OHNSTAD M. & HETHERINGTON N.B. (1986)- Effects of pH on the release of metals from naturally-occurring oxides of Mn and Fe. *Environ. Technol. Lett.* 7, 109 – 114.

TONNEAU J. (2003)- D'un bout à l'autre de la chaîne. *Printemps des sciences* 2003. 10p.

ULLRICH M. S., RAMSEY H. M. & HELIOS-RYBICKA E. (1999)- Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soil near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland', *Appl. Geochem.* 14, 187 – 196.

VERLOO M. (1983)- Influence of soil organic matter on the behaviour of heavy metals in soils and sediments. *Essential and non essential trace elements in the system soil-water-plant.* 2nd edition, 75p.

VERLOO M., KIEKENS L. & COTTENIE A. (1980)- Distribution patterns of essential and non essential trace elements in the soil- soil solution system. *Pedo*, vol. XXX N°2, 163 – 175.

VERLOO M., WILLAERT G. & COTTENIE A. (1985)- Determination of the upper critical levels of heavy metals in plants and soils. *In: Proc. 5th Intern. Conf. Chemistry for the Protection of the Environment*, Leuven, 207 – 215.

VILA J.M., BEN YOUSSEF M., BOUHLEL S., GHANMI M., KASSAA S., MIAADI F. (1998)- Tectonique en rideaux au toit d'un « glacier de sel » sous marin albien de Tunisie du Nord Ouest : exemple du secteur minier de Garn Halfeya. *C.R.A.S Paris, Sciences de la terre et des planètes* 327, 563 – 570.

VSBo (Veordnung über Schadstoffgehalt im Boden) Nr. 814.12, Publ. eidg. Drucksachen und Materialzentrale, Bern, 1986, 1 – 4.

WALKLEY A. & BLACK C.A. (1934)- An examination of degradation method for determining soil organic matter: a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* 37, 29 – 35.

- WANG W.S., SHAN X.Q., WEN B. & ZHANG S.Z. (2003)- Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots. *Chemosphere* 53, 523 – 30.
- WANG X., LIU Y., ZENG G., CHAI L., XIAO X., SONG X. & MIN Z. (2008)- Pedological characteristics of Mn mine tailings and metal accumulation by native plants. *Chemosphere* 72, 1260 – 1266.
- WANG J., ZHANG C.B. & JIN Z.X. (2009)- The distribution and phytoavailability of heavy metal fractions in rhizosphere soils of *Paulownia fortunei* (seem) Hems near a Pb/Zn smelter in Guangdong, PR China. *Geoderma* 148, 299 – 306.
- WEI C., WANG C. & YANG L. (2009)- Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China. *Journal of Environmental Sciences* 21, 1230 – 1236.
- WILSON B. & PYATT, F.B. (2007)- Heavy metal dispersion, persistence, and bioaccumulation around an ancient copper mine situated in Anglesey, UK. *Ecotox. Environ. Safe.* 66, 224 – 231.
- XIANG H.F., TANG H.A. & YING Q.H. (1995)- Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. *Geoderma* 66, 121 – 135.
- YONG R.N. GALVEZ-CLOUTIER R. & PHADUNGCHWIT Y. (1993)- Selective Sequential Extraction Analysis of Heavy Metal Retention in Soil. *Revue canadienne de géotechnique* 30 (5), 834 – 847.
- YONG R.N., LOHAMED A.M.O. & WARKENTIN B.P. (1992)- Principles of contaminants transport in soils. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 327p (Developments in Geotechnical Engineering; 73).
- ZHOU J. M., DANG Z., CAI M. F. & LIU C.Q. (2007)- Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China. *Pedosphere* 17 (5), 588 – 594.

ANNEXE I

Tableau 36 : Les données de la microsonde électronique

	Galène			Pyrite			Cérusite			Anglesite			Sidérite			Sphalérite		
	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min
S	13,46	14,39	12,86	50,44	52,34	46,56	nd	nd	nd	8,95	9,15	8,25	1,24			31,25	33,37	30,01
Pb	85,92	87,56	83,9	1,60	3,91	0,45	73,91	76,18	72,65	67,06	71,56	63,04	nd	nd	nd	4,94	nd	nd
Sb	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,33	0,66	0,033	nd	nd	nd
Fe	nd	nd	nd	45,59	46,81	43,46	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cu	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn	nd	nd	nd	2,07	9,25	0,031	0,56	3,16	0	nd	nd	nd	46,51	49,45	44,40	61,22	64,63	58,39
As	0,35	0,88	0,17	0,18	0,24	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,16	0,64	0	nd	nd	nd
O	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	50,71	51,22	50,01	nd	nd	nd

ANNEXE II

RESUME

Au nord de la Tunisie, d'importantes quantités de rejets miniers fins, non consolidés, riches en éléments potentiellement toxiques (EPT) (jusqu'à 46900 mg/kg de Pb et 49501 mg/kg de Zn), ont été abandonnés à l'air libre sans aucun aménagement. Du fait des particularités du climat méditerranéen, ils sont le siège d'une altération climatique et de l'érosion hydrique et éolienne.

Dans les sols agricoles avoisinant, les teneurs en Pb et Zn sont élevées atteignant respectivement 12488 mg/kg et 3485 mg/kg tandis qu'elles atteignent 47800 mg/kg en Pb et 5767 mg/kg en Zn dans les sédiments de l'oued à proximité des haldes. Dans un contexte carbonaté et sous un climat méditerranéen, le risque lié aux haldes est particulier mais la dispersion des fines particules sous l'action du vent et à l'érosion hydrique par le cours d'eau durant les périodes hivernales fortement pluvieuses engendre un fort enrichissement en EPT.

L'évaluation de la mobilité potentielle et effective des EPT a révélé d'une part que de faibles proportions de ces EPT sont biodisponibles et que d'autre part, les blés cultivés à proximité des haldes montrent de faibles facteurs de bioaccumulation (sauf au niveau des racines) et de transfert de ces éléments vers les parties aériennes et les grains.

Mots Clés : Tunisie, plomb-zinc, rejets miniers, dispersion, contamination, sols, sédiments, blés.

ABSTRACT

In Northern Tunisia, mining exploitation left tailings as big heaps rich in Potentially Toxic Elements (PTE) with values up to 46900 mg/kg for Pb and 49501 mg/kg for Zn. These wastes are stored in uncontrolled and untreated deposits and exposed to Aeolian erosion and run-off processes due to specificities of Mediterranean climates. The PTE contents in the surrounding soils generally devoted to cereal cultivation are as high as 12488 mg/kg for Pb and 3485 mg/kg for Zn. The contents in sediments downstream are also high, in the range of 47800 mg/kg for Pb and 5767 mg/kg for Zn. In Mediterranean and carbonate rich context, the main risk of mining activities is the dispersion of tailings particles by prevalent winds and by tailing erosion by the means of streams and during heavy raining seasons.

Assessment by chemical extractions of the potential mobility in the tailings, soils and sediments shows low PTE proportions easily released. The evaluation of the biodisponibility of the PTE reveals that the wheat excluder plants have low bioaccumulation and transfer factor.

key-words: Tunisia, lead – zinc, mine tailings, dispersion, heavy metal contamination, soils, sediments, wheat.