

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université 20 Aout 1955-Skikda  
Faculté des sciences  
Département de Chimie  
réf :.....



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء  
المرجع:.....

## Thèse de Doctorat en sciences

Spécialité : Chimie

Option : RISQUE TECHNOLOGIQUE ENVIRONNEMENTAL

Réalisée par

**M<sup>me</sup> KHELFAOUI Malika**

Intitulée :

---

# Impacts de la pollution engendrée par les mines dans la ville d'Oum-Toub Wilaya de Skikda, et leur traitement

---

Soutenue le 11/02/2021

Présenté devant le jury :

Présidente :

**Mme. Zouaoui Amna**

Professeur, Université 20 Aout 1955-Skikda

Rapporteur :

**Mr. Mohamed Salah Medjram**

Professeur, Université 20 Aout 1955-Skikda

Examineurs :

**Mme. Berredjem Yamina**

Professeur, Université de Souk- Ahras

**Mr. Seridi Achour**

Professeur, Université du 8 mai 1945 - Guelma

**Mr. Bousba Salim**

Maitre de conférence, Université de constantine 3

**Mme. Djilani Chahrazed**

Maitre de conférence, Université 20 aout de Skikda

**Année universitaire : 2020 / 2021**

*À mon père et ma mère ;  
À mon mari et mes enfants;  
À mes sœurs et frères.*

## REMERCIEMENTS

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

Ce ne sont pas des mots si personnels soient-ils qui arriveront à exprimer ma gratitude et mes remerciement et ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce modeste travail.

Je m'adresse en premier lieu à mon directeur de thèse Mr .Med. S. Medjram, Professeur à l'université de 20 Août 1955 de Skikda, et directeur du laboratoire (LGCES), qui n'a cessé de me prêter son soutien scientifique et moral depuis qu'il a accepté de diriger ce travail. Je le remercie pour sa gentillesse et ses conseils judicieux.

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail et malgré leurs occupations, ils ont eu le temps d'évaluer ce travail et nous faire part de leurs critiques qui ne feront qu'améliorer la qualité de ce travail. Je suis particulièrement reconnaissante à Madame **Zouaoui Amna**, Professeur au département de pétrochimie et génie des procédés, Faculté de technologie, Université 20 août de Skikda, pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir acceptée la présidence du jury de ma thèse. Qu'elle soit assurée de ma respectueuse considération. Je remercie notamment les membres de jury:

Madame **Berredjem Yamina**, Professeur, Université de Souk- Ahras, qui m'a fait l'honneur de participer au jury et pour l'intérêt qu'elle manifeste, pour l'examen de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Monsieur **Seridi Achour**, Professeur, Université du 8 mai 1945 - Guelma, de faire l'honneur de bien vouloir juger ce travail, je vous pris d'accepter le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur **Bousba Salim**, Maitre de conférence, Université de Constantine 3, pour avoir accepté de faire partie du jury et de juger ce travail.

Madame **Djilani Chahrazed**, Maitre de conférence, Université 20 août de Skikda, qui sans hésitation a répondu favorablement pour être membre du jury, qu'elle trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Je remercie vivement Monsieur Brahimi Alal. (Laboratoire de méga train, GNLK de Skikda), de m'avoir aidé à effectuer les analyses des métaux lourds au sien du laboratoire. Un grand merci à

toute l'équipe du laboratoire et tous les responsables du complexe GNLK de SKIKDA, en particulier: Mebirouk A, Balaska N, et Boucherkha A, Mebirouk N, Loubna S.

Nos vifs remerciements vont également à madame Malika Trabelsi Ayadi, Professeur à l'Université de Carthage et directeur du Laboratoire (LACReSNE), Faculté des Sciences de Bizerte, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour ses conseils toujours très avisés. Merci pour toutes les discussions autour de mon sujet de thèse. Je tiens également à remercier Madame Jamila kalthoum Cherif Professeur à l'Université de Carthage et les docteurs ; Olfa Chikha, Ferouk Mraïhi, Hadjer Fadhi et Mouhamed Journi.

De même, je remercie tous les enseignants de département de pétrochimie et génie de procédé en particulier: madame Nadjla Chaib, Bouchalta Chafia, Marsa Zobida, Mounira Rouainia, Daoiya Zouied, Fares Innal, Riad Bendib, Youghorta Belhocine, pour leur aide aux discussions.

Je tien également à dire merci à Djareddir Tahar pour sa grande aide, principalement pour la collecte d'échantillons; Djareddir Zohir du complexe Sider El-Hadjar (Annaba) pour l'analyse XRF.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Fayçal Djazi, Professeur à l'université de 20 Août 1955 de Skikda, pour son aide technique à l'analyse XRD et FTIR présenté dans ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous mes amis et collègues de travail qui ont grandement contribué à faire de mon passage une belle expérience.

Enfin, nous exprimons notre profonde reconnaissance à toutes les personnes, parents et amis, qui nous ont aidées d'un sourire, d'une critique, d'un encouragement ou d'un service pour tous les sacrifices consentis.

## Résumé

La mine Sidi Kamber Zn / Pb située à 60 km de Skikda est l'une des zones minières abandonnées du nord-est de l'Algérie depuis plus de 40 ans. Actuellement, cette zone minière est considérée comme un véritable problème environnemental. Le but de ce travail est d'identifier et de caractériser différentes sources de pollution polymétallique et leur impact sur la qualité des sédiments du barrage de Guenitra par l'analyse de la teneur en métaux des produits d'altération des déchets miniers (résidus et roches stériles), des sols affectés par le drainage minier acide, les plantes poussant dans la zone minière et les sédiments de barrage Guenitra. De plus, cette étude vise à déterminer la composition minéralogique de nouveaux composés présents dans les sédiments à grains fins (moins de 250  $\mu\text{m}$ ) de la zone minière. L'analyse chimique et la concentration des métaux Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni et Hg des échantillons étudiés ont été effectuées en utilisant l'analyse par Spectroscopie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF), Spectromètre d'Emission Optique à Plasma à Couplage Inductif (ICP/OES) et l'analyse par Fluorescence des Rayons X- (XRF). La composition minéralogique de tous les échantillons a été caractérisée par plusieurs techniques telles que la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Spectroscopie Raman (SR), la Diffraction des Rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS). Les données obtenues ont été analysées à l'aide d'une analyse statistique multivariée ; la matrice de corrélation (CM), la classification ascendante hiérarchique (CHA), l'analyse en composantes principales (ACP) et l'analyse de la variance (ANOVA). Les résultats ont montré une teneur très élevée en métaux toxiques Pb, Zn, Cd, Cr et Hg dans tous les échantillons et suggèrent de prendre des mesures correctives pour réduire la propagation de ces éléments dangereux dans l'environnement. Une réhabilitation de la mine abandonnée de Sidi Kamber devrait également être recommandée. Les résultats obtenus de la classification ascendante hiérarchique et de l'analyse des composantes principales suggèrent deux origines principales de la pollution par les métaux Cu, Mn, Hg et Pb provient de sources anthropiques de déchets miniers provenant des tas de résidus, tandis que le Ni, le Zn, le Cr et même le Fe sont dérivés à partir de sources lithogéniques et anthropiques. Les résultats de la caractérisation minéralogique des produits d'altération des déchets miniers, le sol et les sédiments ont mis en évidence la présence des minéraux suivants: quartz, muscovite, kaolinite, goethite, hématite, lépidocrocite, ferroxahydrate et jarosite.

**Mots clés:** Métaux, Sol, Plantes, Sédiments, Déchets miniers, Caractérisation minéralogique.

## ملخص:

يعد منجم سيدي كامبر للزنك والرصاص الواقع على بعد 60 كم من سكيكدة إحدى مناطق التعدين المهجورة في شمال شرق الجزائر منذ أكثر من 40 عامًا. حاليًا، تعتبر منطقة التعدين هذه مشكلة بيئية حقيقية. الغرض من هذا العمل هو تحديد وتوصيف المصادر المختلفة للتلوث بالمعادن المتعددة وتأثيرها على جودة رواسب سد القنيطرة من خلال تحليل محتوى المعادن في المركبات الناتجة في نفايات المناجم (المخلفات وصخور النفايات)، التربة المتأثرة بتصريف أحماض المناجم، النباتات التي تنمو في منطقة المنجم المهجور ورواسب سد القنيطرة. بالإضافة إلى ذلك، تهدف هذه الدراسة إلى تحديد التركيب المعدني للمركبات الجديدة الموجودة في الرواسب دقيقة الحبيبات (أقل من 250 ميكرومتر) في منطقة التعدين. تم إجراء التحليل الكيميائي وتركيز المعادن Fe، Cd، Zn، Cr، Pb، Cu، Mn، Ni وHg للعينات المدروسة باستخدام التحليل الطيفي للامتصاص الذري (SAAF)، مطياف الانبعاث البصري للبلازما المقترنة بالحث (ICP/OES) وتحليل الأشعة السينية الضوئي (XRF). تمييز التركيب المعدني لجميع العينات بعدة تقنيات مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، الأشعة السينية (DRX)، الفحص المجهر الإلكتروني (MEB) ومطياف تشتت الطاقة (EDS). تم تحليل البيانات التي تم الحصول عليها باستخدام التحليل الإحصائي متعدد المتغيرات، كمصفوفة الارتباط (MC)، التصنيف التصاعدي الهرمي (CHA)، تحليل المكون الرئيسي (ACP) وتحليل التباين (ANOVA). أظهرت النتائج وجود نسبة عالية جدًا من المعادن السامة Pb وZn وCd وCr وHg في جميع العينات وتقتصر إجراءات تصحيحية لتقليل انتشار هذه العناصر الخطرة في البيئة. كما يجب التوصية بإعادة تأهيل منجم سيدي كامبر المهجور. تشير النتائج التي تم الحصول عليها من التصنيف التصاعدي الهرمي وتحليل المكونات الرئيسية إلى مصدرين رئيسيين للتلوث المعدني: النحاس، والمنغنيز، والزنك والرصاص يأتي من مصادر بشرية المنشأ لنفايات التعدين من أكوام المخلفات، بينما يتم اشتقاق النيكل والزنك والكروم وحتى الحديد من مصادر ليثوجينية وبشرية المنشأ. أظهرت نتائج التوصيف المعدني لنواتج مخلفات المنجم المهجور، التربة والرواسب وجود العناصر التالية: الكوارتز، المسكوفيت، الكاولينيت، الجيوليت، الهيماتيت، اللييدوكروسيت، الفيروهيكسهايدريت والجاروزيت.

**الكلمات المفتاحية:** المعادن، التربة، النباتات، الرواسب، نفايات التعدين، الخصائص المعدنية.

## **A b s t r a c t**

The Sidi Kamber Zn/Pb mine located 60 km from Skikda is one of the abandoned mining areas of northeastern Algeria for more than 40 years. Currently, this mining area is considered as a real environmental problem. The purpose of this work is to identify and characterize different sources of polymetallic pollution and their impact on the Guénitra dam sediments quality by analyzing the metals content of the weathering products in mine wastes (tailings and waste rock), soil affected by acid mine drainage, plants growing in the mining area, and Guenitra dam sediments. Moreover, this study aims to determine the mineralogical composition of new compounds occurring in the fine-grained sediments (less than 250 $\mu$ m) of the mining area. The chemical analysis and the concentration of Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni and Hg metals of the studied samples were performed using Atomic Absorption Spectroscopy analysis (AAS), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP/OES) and X-Fluorescence Ray analysis (XFR). The mineralogical composition of all samples was characterized by several techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy (RS), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDX). The obtained data were analyzed using multivariate statistical analysis, Correlation Matrix (CM), Hierarchical Cluster Analysis (HCA), Principal Component Analysis (PCA) and analysis of variance (ANOVA). The results showed very high content of Pb, Zn, Cd, Cr and Hg toxic metals in all samples and suggest taking corrective measures should be taken to reduce the spread of these hazardous elements into the environment. A rehabilitation of the abandoned Sidi Kamber mine should be recommended, as well. The obtained results of hierarchical cluster analysis and principal component analysis suggest two principal origins of metals pollution: Cu, Mn, Hg and Pb are derived from anthropogenic sources of mine wastes from the tailings piles, while Ni, Zn, Cr and even Fe are derived from lithogenic and anthropogenic sources. Mineralogical characterization results of weathering products in mine wastes, soil and sediment highlighted the presence of the following minerals: quartz, muscovite, kaolinite, goethite, hematite, lepidocrocite, ferroxahydrate and jarosite.

**Keywords** Metals, Soil, plants, Sediment, Mine wastes, Mineralogical characterization

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I.1. LES METAUX DANS L'ENVIRONNEMENT</b> .....	5
Introduction.....	5
I.1.1. Généralités sur les métaux .....	5
I.1.1.1. Définitions .....	5
I.1.1.2. Origines.....	6
I.1.2. Caractéristiques générales des métaux étudiés.....	8
I.1.2.1. Le Fer (Fe) .....	8
I.1.2.2. Le Zinc (Zn) .....	9
I.1.2.3. Le Cadmium (Cd) .....	10
I.1.2.4. Le Cuivre (Cu) .....	10
I.1.2.5. Le Plomb (Pb) .....	11
I.1.2.6. Le Mercure (Hg) .....	12
I.1.2.7. Le manganèse (Mn) .....	13
I.1.2.8. Le nickel (Ni) .....	14
I.1.2.9. Le chrome (Cr) .....	15
<b>I.2. LES MINES ABANDONNÉES ET LE DRAINAGE MINIER ACIDE</b> .....	15
I.2.1. Les mines et les déchets miniers .....	15
I.2.2. Les différentes phases d'exploitation minière.....	15
I.2.3. Impacts de l'exploitation minière .....	17
I.2.4. Les mines abandonnées.....	18
I.2.5. Risques de drainage minier acide (DMA) .....	19
I.2.5.1. Définition de drainage minier acide (DMA) .....	19
I.2.5.2. Description du drainage minier acide.....	19
I.2.5.3. Caractéristiques générales du drainage minier acide.....	19
I.2.5.4. Méthodes de prévention et contrôle du DMA.....	20
<b>I.3. LES METAUX DANS LES SEDIMENTS/SOL</b> .....	21
I.3.1. Le sol.....	21
I.3.1.1. Définition.....	21
I.3.1.2. Composition du sol.....	22
I.3.1.2.1. Les constituants minéraux.....	23
I.3.1.2.2. La matière organique.....	24
I.3.2. Les sédiments.....	25

I.3.3. Mobilité et biodisponibilité des métaux.....	26
I.3.3.1. La teneur en argile.....	27
I.3.3.2. Le pH.....	27
I.3.3.3. Le potentiel redox.....	28
I.3.3.4. L'activité biologique.....	28
I.3.3.5. La température.....	29
I.3.4. L'interaction des métaux avec les constituants du sol/sédiment.....	29
I.3.4. 1. Adsorption.....	30
I.3.4. 2. Précipitation et Co-précipitation.....	31
I.3.4. 3. Complexation.....	32
I.3.4. 4. Fixation par la matière organique.....	32
I.3.5. Les différentes techniques de mesure de la spéciation, mobilité et biodisponibilité des métaux.....	32
I.3.5.1. Les méthodes physiques.....	33
I.3.5.2. Les méthodes chimique.....	33
I.3.4.2. Les méthodes biologiques.....	35
<b>I.4. LES METAUX DANS LES PLANTES.....</b>	<b>36</b>
I.4.1. Transfert de métaux chez les plantes.....	36
I.4.1.1. Absorption racinaire.....	37
I.4.1.2. Translocation.....	37
I.4.1.3. Accumulation.....	38
I.4.2. Tolérance aux métaux chez les végétaux.....	38
I.4.3. Effets toxiques des métaux chez les végétaux.....	39
I.4.3.1. Réponses doses-effets et stratégies d'adaptation.....	40
I.4.3.2. Réponses cellulaires aux métaux chez les végétaux.....	41
I.4.4. Phytoremédiation des métaux.....	42
I.5. Conclusion.....	44

## **CHAPITRE II : SITE D'ETUDE, PRELEVEMENTS, MATERIELS ET METHODES**

Introduction.....	45
II.1.Site d'étude.....	45
II.1.1. La mine abandonnée de Sidi Kamber.....	45
II.1.2. Le barrage de Guénitra.....	48
II.2. Evaluation de l'impact environnemental dans les déchets miniers, sol et sédiments.....	49

II.2.1. Prélèvement et préparation des échantillons de déchets miniers, sol et sédiments.....	49
II.2.2. Procédures d'analyse physicochimique des échantillons déchets miniers, sols et sédiment.....	52
II.2.2.1. Détermination du pH et de la conductivité .....	52
II.2.2.2. Détermination de l'humidité résiduelle.....	53
II.2.2.3. Détermination de la perte au feu.....	53
II.2.3. Procédures d'analyse chimique des métaux dans les déchets miniers, les sols et les sédiments.....	53
II.2.3.1. La digestion des déchets miniers, sol et sédiment.....	54
II.2.3.2. Contrôle de la précision des concentrations de métaux.....	54
II.2.3.3. Analyse par spectrométrie d'absorption à flamme (SAAF) .....	54
II.2.3.3.1.Principe.....	55
II.2.3.3.2. Appareillages.....	57
II.2.3.4. Analyse par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP / OES) .....	57
II.2.3.4.1. Principe.....	57
II.2.3.4.2. Appareillage.....	59
II.2.3.5. Analyses statistiques.....	59
II.2.3.6. L'analyse par fluorescence X.....	59
II.2.3.6.1. Principe.....	59
II.2.3.6.2. Appareillage.....	61
II.2.4. Procédures d'analyse physique (minéralogique) des déchets miniers, les sols et les sédiments.....	61
II.2.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	61
II.2.4. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	63
II.2.4. 3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDS.	64
II.2.4. 4. Analyse par spectroscopie Raman.....	65
II.3. Evaluation des impacts environnementaux dans les échantillons biologiques.....	67
II.3.1. Présentation des plantes étudiées.....	68
II.3.1.1. Présentation de <i>Cistus monspeliensis</i> .....	68
II.3.1.2. Présentation de <i>Pistacia lentiscus</i> .....	69
II.3.1.3. Présentation de <i>Pistacia atlantica</i> .....	69
II.3.1.4. Présentation de <i>Sumphytum officinale</i> .....	70
II.3.1.5. Présentation des algues vertes (Les Chlorophytes).....	70
II.3.2. Prélèvement et préparation des plantes étudiées.....	72

II.3.2.1. II.3.2.1. Minéralisation et dosage des métaux dans les plantes étudiées.....	73
II.3.2.1.1. Principe.....	73
II.3.2.1.2. Mode opératoire.....	74
II.4. Conclusion.....	74

### **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Introduction.....	75
III.1. Analyse chimique des produits d'altération des déchets miniers résidus (ST) et stériles (SW), sol affecté par AMD (SH), et les sédiments (SD) .....	75
III.1.1. Caractérisations physico-chimiques.....	75
III.1.2. Analyse des métaux dans les échantillons des sites ST, SH, SW et SD.....	76
III.1.2.1. L'analyse par (SAA) et (ICP/OES).....	76
III.1.2.2. L'analyse par fluorescence X.....	80
III.1.2.3. Description statistique des concentrations de métaux.....	82
III.1.2.3.1. L'analyse de variance (ANOVA) .....	82
III.1.2.3.2. Matrice de corrélation de Pearson.....	84
III.1.2.3.3. Classification hiérarchique ascendante (CHA) et d'analyse en composantes principales / analyse factorielle (ACP/FA) .....	84
III.2. Caractérisation minéralogique.....	88
III.2.1. Analyse minéralogique DRX.....	88
III.2.1. Analyse FTIR.....	89
III.2.3. Analyse Raman.....	91
III.2.4. Observation par analyse MEB-EDS.....	93
III.3. Analyse des métaux dans la matrice biologique (Les plantes).....	97
III.3.1. Analyse des métaux dans les cinq plantes étudiées.....	97
III.3.2. Matrice de corrélation (CM) .....	99
III.3. Conclusion.....	100
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	102
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	104

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

<b>ACP:</b>	Analyse en composante principale
<b>ANAM :</b>	Agence nationale des activités minières
<b>ANOVA :</b>	Analysis of variance (soit en français ; Analyse de la variance)
<b>ATR:</b>	Réflexion Totale Atténuée (Réflexion Totale Atténuée)
<b>ATSDR:</b>	Agency for toxic substances and disease registry
<b>BCR:</b>	Bureau Communautaire de Référence
<b>BRGM:</b>	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:</b>	Acétylène
<b>CCE:</b>	Conseil De la Communauté Européenne
<b>CE:</b>	Communauté Européenne
<b>CEC:</b>	Capacité d'échange de cation
<b>CHA:</b>	Classification hiérarchique ascendante)
<b>CM:</b>	Correlation Matrix (matrice de corrélation)
<b>COC:</b>	Carbone organique colloïdal
<b>COD:</b>	Carbone organique dissous
<b>COP:</b>	Carbone organique particulaire
<b>DHT:</b>	Dose hebdomadaire tolérable
<b>DMA:</b>	Drainage minier acide
<b>DRX:</b>	Diffraction des Rayons X
<b>DW:</b>	Dry weight (soit en français Poids sec)
<b>EC50:</b>	Concentration efficace médiane
<b>EDX:</b>	Energy Dispersive Spectroscopy.
<b>Eh:</b>	Potentiel redox
<b>ESCA:</b>	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
<b>ETM :</b>	Éléments traces métalliques
<b>FA:</b>	Analyse factorielle
<b>FAO:</b>	Food and Agriculture Organisation
<b>FTIR:</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<b>GDMS:</b>	Glow Discharge Mass Spectrometry
<b>HCl:</b>	Acide chlorhydrique.
<b>HNO<sub>3</sub>:</b>	Acide nitrique.
<b>HR:</b>	Humidité résiduelle
<b>ICP/OES:</b>	Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif

<b>JECFA:</b>	Joint Expert Comitte for Food Additives
<b>kDa:</b>	Kilodalton
<b>LOI:</b>	Loss on ignition (perte au feu)
<b>MEB:</b>	Microscopie électronique à balayage (ou Scanning Electron Microscopy SEM)
<b>OMS:</b>	Organisation Mondiale de la Santé
<b>P%:</b>	Perte au feu
<b>ROS:</b>	Réactive Oxygen Species (soit en français espèces réactives de l'oxygène)
<b>SAAF:</b>	Spectrométrie d'absorption atomique à flamme
<b>SD:</b>	Sediment of Dam (soit en français; sédiment de barrage)
<b>SEM:</b>	Scanning Electron Microscopy
<b>SH:</b>	Soil of High pollution (soit en français; sol à haute pollution)
<b>SIMS :</b>	Secondary Ion Mass Spectrometry
<b>SNMS:</b>	Sputtered neutral mass spectrometry (Spectrométrie de masse neutre pulvérisée)
<b>SR:</b>	Spectroscopie Raman
<b>ST:</b>	Site of Tailing (soit en français; résidus)
<b>SW:</b>	Site of Waste rock (soit en français; stériles)
<b>WHO:</b>	World Health Organisation
<b>XANES:</b>	X-ray absorption near edge spectroscopy
<b>XRF:</b>	X-Fluorescence Ray (Fluorescence X)

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

<b>Figure I.1</b> Impact hydrodynamique de travaux miniers.....	16
<b>Figure 1.2</b> Schéma illustrant la génération des rejets miniers au cours d'une activité minière.....	18
<b>Figure I.3</b> Exemple des horizons du sol.....	22
<b>Figure I.4</b> Spectre des tailles (en mètre) de particules dans le milieu aquatique et schématisation des différentes fractions.....	26
<b>Figure I.5</b> Mobilité des métaux dans le sol.....	27
<b>Figure 1.6</b> Différentes formes et mécanismes de rétention des ETM dans le sol.....	29
<b>Figure 1.7</b> Représentation schématique de deux types de complexation de surface.....	31
<b>Figure I.8</b> Effets de la concentration en polluant métallique présent dans le sol sur la biomasse produite par les plantes.....	40
<b>Figure I.9</b> Les trois différentes stratégies de l'assimilation des métaux adoptées par les plantes en relation avec la concentration en métaux dans les sols.....	41
<b>Figure I.10</b> Différentes techniques de phytoremédiation.....	42

### Chapitre II

<b>Figure II.1</b> La mine abandonnée de Sidi Kamar.....	45
<b>Figure II.2</b> Carte géologique de la partie nord du bassin versant de l'oued Fessa.....	46
<b>Figure II.3</b> Le barrage de Guénitra.....	49
<b>Figure II.4</b> Oued Es-souk en été 2017.....	49
<b>Figure II.5</b> Carte présente l'emplacement de la zone d'étude et les points d'échantillonnage	51
<b>Figure II.6</b> Les sites de prélèvement des échantillons .....	51
<b>Figure II.7</b> Préparation des échantillons déchets miniers, sols et sédiment.....	52
<b>Figure II.8</b> Spectrométrie d'absorption de flamme (SAAF).....	56
<b>Figure II.9</b> Schéma de principe.....	56
<b>Figure II.10</b> Lampe à cathode creuse.....	56
<b>Figure II.11</b> principe de spectromètre d'émission optique à plasma par couplage inductif.	58
<b>Figure. II.12</b> Principe de la spectrométrie XRF.....	60
<b>Figure II.13</b> Schéma de principe de la diffraction des rayons X.....	62
<b>Figure II.14</b> Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH.....	63
<b>Figure II.15</b> Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.....	65
<b>Figure II.16</b> Schéma principe de fonctionnement du MEB.....	65

<b>Figure II.17</b> Schéma principe de fonctionnement de la technique Raman.....	66
<b>Figure II.18</b> Les sites des prélèvements des plantes étudiées.....	68
<b>Figure II.19</b> Les cinq plantes étudiées dans la mine abandonnée de Sidi Kamber.....	72
<b><u>Chapitre III</u></b>	
<b>Figure III.1</b> Boîte à moustaches de la concentration des métaux Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni et Hg (mg / kg) dans les quatre sites (ST, SH, SW et SD) .....	77
<b>Figure III.2</b> Diagramme de la concentration moyenne des métaux étudiés par ANOVA...	83
<b>Figure III.3</b> Analyses statistiques multivariées des métaux: (a) graphique de la charge du composant principal dans les résultats de l'ACP et (b) dendrogramme des éléments métalliques obtenus par classification hiérarchique ascendante .....	85
<b>Figure III.4</b> Analyses statistiques multivariées des sites d'étude: (a) graphique de la charge des composants principaux dans les résultats de l'ACP et (b) dendrogramme des sites d'étude obtenu par classification hiérarchique ascendante.....	85
<b>Figure III.5</b> DRX résultats des échantillons ST, SH, SW et SD.....	89
<b>Figure III.6</b> Spectres Infrarouges de Transmittance des échantillons ST, SH, SW et SD...	91
<b>Figure III.7</b> Analyse Raman des échantillons ST, SH, SW et SD.....	92
<b>Figure III. 8</b> Image MEB pour les échantillons ST, SH, SW et SD.....	95
<b>Figure III.9</b> Spectres EDS pour les échantillons ST, SH, SW et SD .....	96
<b>Figure III.10</b> La concentration des métaux Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn et Ni dans les cinq plantes étudiées.....	97

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> Principales méthodes de prévention de génération de drainage minier acide, classées par approches.....	20
<b>Tableau I.2</b> Affinités métaux lourds-phases porteuses.....	31
<b>Tableau II.1</b> Conditions opératoires du dosage des métaux.....	57
<b>Tableau III.1</b> Caractérisation physico-chimique des échantillons de déchets, sols et sédiments.....	75
<b>Tableau III.2</b> Statistiques descriptives des éléments chimiques sélectionnés des déchets miniers (ST et SW), des sols (SH) et des sédiments du barrage de Guenitra (SD).....	78
<b>Tableau III.3</b> Comparaison des paramètres statistiques des déchets miniers (ST et SW), des sols (SH) et des sédiments du barrage de Guenitra (SD).....	80
<b>Tableau III.4</b> Analyse XRF des oxydes des éléments majeurs dans les échantillons (ST, SH, SW et SD).....	81
<b>Tableau III.5</b> Comparaison les concentrations des métaux traces par l'analyse de la variance ANOVA dans les sites ST, SH, SW et SD.....	82
<b>Tableau III.6</b> Matrice de corrélation de Pearson pour les métaux analysés dans tous les échantillons.....	84
<b>Tableau III.7</b> Charges factorielles de l'analyse ACP.....	86
<b>Tableau III.8</b> Plages communes pour les éléments Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn et Ni dans les plantes (mg/kg) DW.....	99
<b>Tableau III.9</b> Matrice de corrélation (CM).....	100

## Introduction générale

L'exploitation des sites miniers est devenue avec le temps une activité économique très importante au fur et à mesure que l'industrialisation des sociétés a eu lieu. Avec une augmentation continue de la demande en métaux, l'activité minière a commencé à affecter plus sérieusement l'environnement, par de grands changements du paysage et des volumes de roches qu'elle concerne (**Alloway et Ayres, 1997 ; Custer, 2003**). L'industrie minière et l'extraction de minerais métalliques constituent une source importante de contamination environnementale par les métaux lourds (**Dudka et Adriano 1997; Singh et al, 2005; Navarro et al, 2008**), les activités minières affectant les minéraux sulfurés entraînent généralement l'excavation d'une énorme quantité de roche anoxique du sous-sol qui peut être exposée à l'environnement oxygène de surface (**Hochella et al, 2005; Silva et al, 2013**). L'exposition des stériles à l'eau, à l'oxygène et aux bactéries peut provoquer une lixiviation des métaux et la formation d'un drainage minier acide (DMA).

La fermeture de toute mine nécessite, comme dernière étape, des mesures nécessaires et spéciales pour réduire les processus générateurs de DMA qui sont les principales sources de pollution, les niveaux étant encore plus importants que pendant leur période d'activité. Dans les mines abandonnées, le DMA peut être produit par oxydation des sulfures présents dans les excavations souterraines et à ciel ouvert, ainsi que dans les résidus et les décharges de stériles (**Favas et al, 2017**). Les résidus sont des déchets solides produits par la procédure d'extraction; ils contiennent des éléments dangereux et toxiques qui ont tendance à s'infiltrer dans le milieu environnant par ruissellement d'eau (**Zanuzzi et al, 2009; Rowe et Hosney, 2013**). Malheureusement, ces résidus sont le plus souvent laissés sans traitement ni gestion dans les zones minières. Leur gestion inconvenante peut entraîner une migration des métaux lourds dans les environs, entraînant une contamination des sols et de l'eau, ainsi qu'une dégradation du paysage et une diminution de la diversité biologique (**Rashed, 2010**). De plus, les eaux souterraines riches en oxygène circulant dans la mine abandonnée peuvent déclencher et/ou accélérer le processus d'oxydation des sulfures métalliques, générant ainsi de le DMA et provoquant une précipitation importante de sulfates et de Fe-oxydes et/ou oxyhydroxydes; il convient de noter que les précipités d'hyrdoxysulfates et de Fe-oxyhydroxydes sont des minéraux abondants dans le drainage minier acide. Selon plusieurs études, ces derniers retiennent le  $\text{SO}_4^{2-}$  à pH bas (**Rose et Elliott, 2000; Kim et al, 2002; Choo et Lee, 2002**), et peuvent également être influencés par la présence d'ions métalliques et d'autres ligands complexants. La jarosite peut se former à un pH  $<3$  et à des concentrations élevées de  $\text{SO}_4^{2-}$ . À mesure que le pH augmente, la

ferrihydrate, la schwertmannite et la goethite sont connues pour précipiter. La lépidocrocite a été précipitée à pH 7; alors qu'à un pH inférieur à 5,5, un mélange de goethite, schwertmannite, ferrihydrate et lépidocrocite s'est formé (**Bigham et Murad, 1997; Bigham et al, 1996; Jonsson et al, 2006**). De plus, le ruissellement des tas de résidus et des stériles peut transporter de grandes quantités de métal lorsque les précipitations s'infiltrent dans les tas et favorisent l'altération géochimique des minéraux primaires contenant du métal (**Tonkin et al, 2002; Laurel et al, 2014**).

Ces phénomènes sont observés dans la mine Sidi Kamber (Pb /Zn), située à Skikda (nord-est de l'Algérie) à environ 2 km en amont du barrage de Guenitra. Bien que cette mine ait été abandonnée, ses effets nocifs sur l'eau et les sols persistent jusqu'à nos jours. Seules deux études ont été réalisées dans cette région. La première étude (**Boukhalfa, 2007**) a montré un niveau significatif de pollution des eaux et des sédiments de la rivière El-souk par les métaux Fe, Mn, Zn, Pb et Cd, tandis que la seconde (**Boukhalfa et chaguer, 2012**) a traité la caractérisation des sédiments de la rivière El-souk. Cependant, aucune étude antérieure n'a été abordée sur les différentes sources de pollution par les métaux Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni et Hg et leur impacts sur le sol environnant, la végétation et les sédiments de barrage Guénitra.

Le but de cette étude est triple: (i) identifier les différentes sources de pollution environnementale par les métaux lourds dans la zone, (ii) déterminer la concentration des métaux dans ; les produits d'altération des déchets miniers (résidus et roches stériles), les sol et plantes affectés par le drainage minier acide et les sédiments de barrage Guenitra afin d'évaluer leurs impacts environnementaux, et (iii) caractériser la composition minéralogique des composés très fins de moins de 250 µm présents dans les produits d'altération des déchets miniers, les sols affectés par le DMA et les sédiments de barrage Guenitra.

Notre thèse est divisée en trois grands chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les métaux de drainage minier acide et leurs effets sur le sol, les sédiments et les plantes. Ce chapitre est divisé en deux parties ; dont la première nous donne un aperçu général sur les métaux dans notre zone minière étudiés, tel que ; la définition, les origines, les caractéristiques générales, les propriétés et la toxicité de chaque métal. Ainsi que la présentation de différentes phases d'exploitation minière, les mines abandonnées, les risques de drainage minier acide et les méthodes de prévention et contrôle de DMA. Alors que la deuxième partie est consacrée à la présentation des éléments traces métalliques dans les sédiments, le sol et les plantes, après la présentation des sols et sédiments ; ses propriétés, ses constituants minéraux, la mobilité et la biodisponibilité des

métaux lourds dans le sol/ sédiments, on présente brièvement les différentes techniques de mesure de la mobilité et la biodisponibilité des ETM tel que ; les méthodes physiques de caractérisation, les méthodes chimiques et les méthodes biologiques. Ainsi que la toxicité et la tolérance aux métaux chez les plantes.

Le second chapitre est consacré au site d'étude, les prélèvements des échantillons, les matériels et méthodes utilisés. Après la présentation du barrage de Guénitra et la mine abandonnée de Zn/Pb de la région de Sidi Kamber, on a donné un rappel de l'histoire de l'exploitation minière de cette zone, ainsi que les méthodes de prélèvements et de préparations des échantillons à analyser. Ensuite on a bien détaillé les procédures d'analyse physicochimique des échantillons de déchets miniers, sols, plantes et sédiment tel que ; la détermination du pH, la conductivité, la détermination de l'humidité résiduelle, la détermination de la perte au feu, la digestion des déchets miniers, sol et sédiment, l'analyse des métaux par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF), spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP/OES) et l'analyse par Fluorescence X. Par la suite on a présenté toute les équipements utilisés ; le principe de fonctionnement, l'appareillage...etc.

Les données obtenues ont été analysées à l'aide d'une analyse statistique multivariée, par la matrice de corrélation (MC), la classification hiérarchique ascendante (CHA), l'analyse en composantes principales (ACP) et l'analyse de la variance par ANOVA. On a donné aussi des généralités sur les différentes techniques utilisées dans la méthode physique, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Pour la méthode biologique on a présentés les cinq plantes poussants dans les trois sites les plus polluée par les métaux; *Cistus monspeliensis*, *Pistacia atlantica*, *Pistacia lentiscus*, *Sumphytum officinale* et les algues vertes.

Le troisième chapitre est réservé aux résultats et discussions, ce dernier est subdivisé en trois grandes parties. La première partie présente les analyses chimiques et les variations de la teneur en métaux Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni et Hg dans les échantillons de résidus (ST), le sol affecté par le DMA (SH), les stériles (SW) et les sédiments (SD) basées sur les analyses statistiques par le logiciel SPSS, ainsi que l'analyse par fluorescence X.

La deuxième partie est consacré aux caractérisations minéralogiques des résidus (ST), du sol affecté par AMD (SH), des stériles (SW) et des sédiments (SD) par les différentes techniques physique de caractérisation comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à

balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). La troisième partie est réservée à l'analyse des métaux (Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn et Ni) dans les cinq tissus végétaux affectée par la pollution ; *Pistacia atlantica*, *Pistacia lentiscus*, *Cistus monspeliensis*, *Sumphytum officinale* et les algues vertes.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

***Chapitre I :***  
***Synthèse bibliographie***

## **Introduction**

Dans ce travail on se propose de suivre le comportement des métaux (mobilité et biodisponibilité) dans les sols/sédiments contaminés par les métaux des anciennes activités minières. Pour cela on commence par définir et préciser certaines notions générales telles que les propriétés et la toxicité des éléments métalliques choisis pour cette étude, les risques de drainage minier acide...etc. Ensuite, on présentera le sol et ses principaux constituants, les différents facteurs influant le comportement et l'interaction des métaux avec les composants réactifs du sol sols/sédiments. Enfin on termine par la tolérance ou la toxicité aux métaux chez les plantes.

## **I.1. LES METAUX DANS L'ENVIRONNEMENT**

### **I.1.1. Généralités sur les métaux**

La pollution de l'environnement par les métaux est devenue de nos jours une préoccupation mondiale majeure vue ses effets directs et indirects sur l'environnement et les ressources naturelles en général et la santé de l'homme en particulier. Les métaux lourds tels que le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), et le chrome (Cr) ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues années. De plus, ils sont continuellement rajoutés dans les sols par diverses activités, qui induisent des modifications du sol et dans certains cas une production de sols fortement anthropisés. **(Huynh, 2009)**. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux **(Wang et al, 2003)**.

#### **I.1.1.1. Définitions**

**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 **(Boussen, 2010)**.

**Les éléments en trace** : 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%. 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.

Les éléments traces sont ainsi nommés parce qu'ils se trouvent en faibles concentrations dans la croûte terrestre. Toutefois, des facteurs anthropiques comme l'activité minière peut générer une augmentation considérable des concentrations en métaux dans la région affectée, alors dans ce cas ces éléments peuvent être considérés comme des éléments majeurs dans le milieu étudié (**Salvarredy-Arangren, 2008**). C'est pourquoi au cours de ce travail, nous avons préféré utiliser l'expression « métaux lourds » pour ne pas altérer la définition des éléments traces métalliques (ETM).

**Les métaux lourds** : Le terme de métaux lourds est souvent utilisé dans la littérature. Les métaux « lourds » sont des éléments chimiques toxiques dont la masse volumique dépasse 5 g.cm<sup>-3</sup>, de numéro atomique supérieur à 20 et formant des précipités insolubles avec les sulfures (**Wang et Chen, 2006**), c'est le cas, par exemple de, Cu, Pb, Hg, Cr, Mn et Cd. Mais ce terme « métaux lourds » est discuté car imprécis et mal défini. En effet, sous ce terme sont également regroupés d'autres éléments toxiques appartenant aux métalloïdes tels que l'arsenic et le sélénium ou encore des éléments qui ne sont pas « lourds » tels que l'aluminium ou le béryllium. De plus, le terme « métaux lourds » est synonyme d'une certaine toxicité. Cependant, certains de ces éléments sont indispensables à de nombreux processus biologiques et sont ainsi appelés oligoéléments ; c'est le cas par exemple du zinc ou du cuivre. D'autres n'ont aucun rôle biologique connu et sont donc toxiques, comme le mercure (**Assad, 2017**).

### **I.1.1.2. Origines**

Contrairement aux contaminants organiques, la majorité des métaux lourds ne sont pas bio transformés et persistent dans l'environnement. Ils ont un temps de rémanence qui est de l'ordre de millions d'années, dans le sol. Les métaux lourds par leurs propriétés non biodégradables sont toxiques et responsables de nombreuses pathologies (**Adriano, 2001**).

La pollution par les métaux lourds a une certaine particularité qui est surtout son irréversibilité. Une fois les métaux dissipés dans la nature, il est impossible de les récupérer aisément. Le problème principal avec les métaux lourds est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols (**Huynh, 2009 ; Otmani, 2018**). Les métaux

lourds peuvent émaner de processus naturels et anthropiques et se retrouver dans différents compartiments environnementaux (sol, eau, air).

### **a. Origine naturelle**

Dans des conditions environnementales différentes et certaines, des émissions naturelles de métaux lourds se produisent. Ces émissions comprennent les éruptions volcaniques, les pulvérisations de sel de mer, les incendies de forêt, l'altération des roches, les sources biogéniques et les particules de sol transportées par le vent. Les processus d'altération naturelle peuvent conduire à la libération de métaux de leurs sphères endémiques vers différents compartiments de l'environnement. Les métaux lourds peuvent être trouvés sous forme d'hydroxydes, oxydes, sulfures, sulfates, phosphates, silicates et composés organiques **(Herawati et al, 2000)**.

### **b. Origine anthropique**

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes globaux des métaux. 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 métaux 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 métaux 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;
- La fertilisation chimique ou organique ;
- L'utilisation 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 métaux lourds **(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 prélevées : les matériaux qui contiennent ces métaux 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 (Boussen, 2010 ; Bril et Floch, 2001).

### I.1.2. Caractéristiques générales des métaux étudiés

Seront détaillées dans ce qui suit certaines caractéristiques générales des éléments étudiés dans notre zone surtout les plus contaminants de l'environnement.

#### I.1.2.1. Le Fer (Fe)

##### a. Généralités et sources

La source principale de Fe dans les gisements est la pyrite qui en contact de l'oxygène s'oxyde et au contact de l'eau libre en solution le fer ferrique ainsi que des sulfates et génère de l'acidité (Eq. I.1) :



En solution, il présente deux valences principales :

- $\text{Fe}^{2+}$  (le fer ferreux) qui présente une pale couleur verte ;
- $\text{Fe}^{3+}$  (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique (Salvarredy-Arangren, 2008).

##### b. Effets biologiques et toxicité

Il ne présente pas de toxicité directe pour les êtres vivants. Sa toxicité dépend de sa forme chimique et de sa concentration. La carence ou l'excès en Fer peut être potentiellement toxique pour les cellules. Un faible niveau de Fer chez l'homme cause l'anémie, la carence en Fer, à des troubles inflammatoires ou infectieux et à des pertes de sang (Benguedda-Rahal, 2011). Le taux élevé de Fer dans l'organisme provoque des risques accrus de maladies cardiovasculaires et de cancers. L'excès de Fer dans l'organisme s'appelle hémossidérose. Cette affection provoque affaiblissement et troubles divers au niveau du cœur, des poumons, du foie, des glandes endocrines, de la peau, des muqueuses... jusqu'à être très impliquée dans plusieurs maladies neurodégénératives. Sa toxicité pour la vie aquatique est en fonction de son état chimique, le Fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) étant beaucoup plus toxique que le Fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ), et de la présence de précipité d'hydroxyde de fer qui tend à se déposer sur les branchies des poissons et à entraîner leur colmatage (CASAS, 2005). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande de ne pas dépasser 0.3 g/l, parce que ce n'est pas bon pour le système digestif.

### I.1.2.2. Le Zinc (Zn)

#### a. Généralités et sources

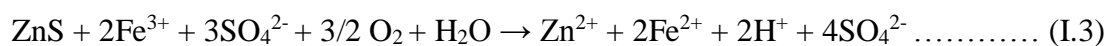
Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation unique du zinc est +2 (appelé ion zincique), ainsi la géochimie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre (**Mahan, 1987**).

Le minéral le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). Ce sulfure le plus répandu dans la lithosphère cristallise dans le système cubique. Dans la nature, la sphalérite est associée à d'autres sulfures, comme la galène ou sulfure de plomb (PbS) (**Salvarredy-Arangren, 2008**).

L'altération des sulfures par oxydation produit la libération de l'ion zincique (Eq. I.2).



L'oxydation de la sphalérite (Eq. I.2) ne génère théoriquement pas d'acidité (**Jennings et al, 2000**), cependant Zn est très souvent substitué par Fe dans les sphalérites. Dans ce cas, leur oxydation, libère de l'acidité (**Dold, 1999**). D'autres cas de génération d'acidité peuvent provenir des oxydations par des drainages acides (Eq. I.3).



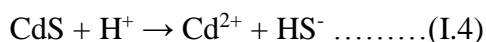
#### b. Propriétés biologiques et toxicité

Le zinc est un métal essentiel, nécessaire à la vie d'un grand nombre d'organismes, en quantité généralement faible, c'est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme (besoins 15 mg/jour). Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement fœtal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures (**Belabed, 2010**). Cependant, l'incorporation du Zn en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet, le caractère phytotoxique de Zn a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en Zn (**Koomen et al, 1990 ; Chang et al, 1992**). Le zinc possède également un effet toxique chez les animaux et chez l'homme à la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous le 6 g, elle est létale. Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal, et seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées. Enfin, Zn est soupçonné être cancérigène pour l'homme (**Emsley, 1991 ; Yong et al, 1993 ; Salvarredy-Arangren, 2008**).

### I.1.2.3. Le Cadmium (Cd)

#### a. Généralités et sources

Le minerai du cadmium est la greenockite (CdS, Eq. I.4), très rare et inexploité (**Wedepohl, 1995**). Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc et plomb (la teneur en cadmium varie de 0.01 à 0.05%). Dans sa spéciation, il est généralement considéré comme dissous, seules les rivières très riches en matières en suspension ou des eaux proches du fond des rivières, peuvent présenter du Cd adsorbé à la fraction solide (**Li et al, 1984**). L'adsorption du Cd dans la fraction solide est considérée comme étant un enjeu majeur pour expliquer la concentration de cet élément dans les eaux naturelles (**Salvarredy-Arangren, 2008**).



#### b. Propriétés biologiques et toxicité

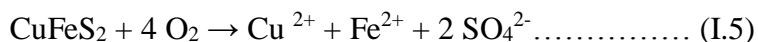
Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du zinc et du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus. (**Zorrig, 2011**). Dans le cas d'une accumulation du cadmium dans les strates superficielles des sols, il peut être absorbé par les plantes, ce qui représente un problème majeur pour la santé humaine. Une exposition au cadmium entraîne un grand nombre d'effets nocifs, les lésions rénales et le cancer figurant parmi les plus graves (**Godt et al, 2006**). Le cadmium présente des risques chez le consommateur ; Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées. Chez l'homme, le phénomène de toxicité aiguë est connu depuis 1950 sous le nom de syndrome d'Itai-Itai défini par l'association d'une insuffisance rénale avec ostéoporose (démminéralisation et fragilisation des os) et ostéomalacie (démminéralisation et déformation des os) (**Belabed, 2010**). Le JECFA (Joint Expert Comitte for Food Additives) comité mixte FAO/OMS, a recommandé chez l'homme une dose hebdomadaire tolérable (DHT) de 7 µg de cadmium par kilogramme de poids corporel et par semaine. Le règlement (CCE) n° 466/2001 fixe les quantités maximales de cadmium dans les denrées alimentaires (1mg/kg de poids humide) Cependant, il ne présente pas de toxicité aiguë pour les organismes marins à des concentrations susceptibles d'être rencontrées dans le milieu (**Chiffolleau et al, 2001**).

### I.1.2.4. Le Cuivre (Cu)

#### a. Généralités et sources

Le Cuivre est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd ; on le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel. Les modèles chimiques pour

les eaux naturelles montrent que Cu reste à l'état d'ion  $2+$  jusqu'à un pH de 6 (Eq. I.5). Pour la plupart des eaux neutres,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  et  $\text{CuCO}_3$  sont également importants, le second est plus important entre pH 7 et 8. Ensuite, à pH au-dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre ( $2+$ ) prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques (**Salvarredy-Arangren, 2008**).



### b. Propriétés biologiques et toxicité

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, le limule, dont le sang est bleu (**Fergusson, 1990**). Le cuivre est aussi, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'homme, causant la maladie de Wilson (**Plumlee et Ziegler, 2003**).

L'excès de cuivre est toxique pour les organismes aquatiques, les plantes vasculaires et les animaux de ferme. Chez l'humain, la consommation d'une eau trop chargée en cuivre peut causer des nausées, des vomissements, des crampes et de la diarrhée. L'ingestion chronique de quantités excessives de cuivre peut entraîner des dommages irréversibles au foie et aux reins, allant jusqu'à causer la mort, cependant le cuivre n'est pas considéré cancérigène (**ATSDR, 2004**).

## I.1.2.5. Le Plomb (Pb)

### a. Généralités et sources

Le Plomb natif est rare, et dû à son caractère chalcophile il est associé au gisement de sulfures ; on l'extrait de sa source minérale principale, la galène ( $\text{PbS}$ ) qui en contient 86.6% en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn (la sphalérite), à l'argent et le plus abondamment au cuivre (**Salvarredy-Arangren, 2008**). D'autres variétés communes sont la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) et l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ). La stabilité de ces minéraux est régie par les conditions environnementales. Pb a deux états d'oxydation  $2+$  et  $4+$ . L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, en revanche l'état divalent est le plus stable dans l'environnement (**Callender, 2003**).  $\text{Pb}^{2+}$  en solution dans les eaux naturelles va être complexé par les carbonates, parce que ces eaux se trouvent en général dans un domaine de pH entre 6 à 8. Toutefois dans les eaux acides, Pb sera associé aux sulfates ( $\text{PbSO}_4$ , Eq. I.6), alors que pour des pH élevés (plus de 8) Pb se trouvera sous forme complexe avec des hydroxydes.

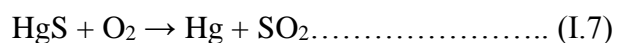


**b. Propriétés biologiques et toxicité**

Les formes organiques et inorganiques du Pb ont des effets toxiques chez l'homme. Cependant, la toxicité des espèces organiques est beaucoup plus grande que celle des espèces inorganiques, son passage privilégié chez l'homme l'est par la chaîne alimentaire (**Grandjean, 1984**). L'OMS signale aussi le risque grave produit par la forme de Pb inorganique introduite dans l'homme par la voie de la consommation de l'eau (**Salvarredy-Arangren, 2008**). Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques (**Fergusson, 1990 ; Plumlee et Ziegler, 2003**). Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer le calcium dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies. Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés quand l'exposition a été prolongée au Pb. Finalement chez la femme quand elle est enceinte, Pb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus. Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique, les symptômes le plus fréquents sont les pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales, ces troubles sont la conséquence des changements produits dans le cerveau par l'empoisonnement au Pb. Les enfants sont plus affectés par ces effets du Pb que les adultes (**Fergusson, 1990 ; Goyer, 1990 ; Goyer et Clarkson, 2001 ; Plumlee et Ziegler, 2003**).

**I.1.2.6. Le Mercure (Hg)****a. Généralités et sources**

Le cycle biogéochimique du mercure fait intervenir des conversions d'espèces chimiques qui se traduisent par des changements de phase (liquide, solide, gaz) et, en conséquence des comportements très différents dans l'environnement. Les composés du mercure se divisent en deux classes chimiques principales: le mercure inorganique (incluant le mercure élémentaire) et le mercure organique (incluant le Méthyl-mercure). Le mercure est rare dans le milieu naturel: il se trouve cependant dans les roches, parfois à des concentrations justifiant une exploitation. Le mercure est extrait du cinabre (sulfure de mercure). Le mercure, libéré sous forme de vapeur, est recueilli par condensation (**Belabed, 2010**). Le cinabre est également le principal minerai de mercure métallique, qu'on extrait par chauffage dans un courant d'air (grillage) :

**b. Propriétés biologiques et toxicité**

La toxicité du mercure dépend fortement de sa forme chimique et de son degré d'oxydation. Le méthylmercure, forme organique du mercure, est extrêmement toxique. En effet, de par sa

capacité à se bioaccumuler, c'est-à-dire à persister sans être éliminé chez les organismes vivants, il est stocké dans les graisses et les muscles, entraînant ainsi un phénomène de bio-amplification tout au long de la chaîne alimentaire. Une fois dans l'organisme, le mercure peut passer la barrière hémato-encéphalique, et donner à fortes doses des troubles neurologiques graves et irréversibles. La principale source de méthyl-mercure est l'alimentation, notamment les poissons et tous les produits de la mer. La Commission européenne (Règlement (CE) N°466/2006) a fixé des teneurs maximales en mercure total de 0,5 mg/kg de poids frais pour les produits de la pêche, Le mercure est également toxique sous sa forme inorganique et gazeuse. La principale source d'exposition est alors l'inhalation de vapeur de mercure. L'effet de la toxicité du mercure chez l'homme se dévoilant sous sa forme vapeur commence par les voies respiratoires, pour se solubiliser dans le plasma, le sang et l'hémoglobine. Par le sang, il attaque les reins, le cerveau et le système nerveux. Le risque chez les femmes enceintes est aussi présent : cette toxine se déplace facilement au travers du placenta pour atteindre le fœtus. Même après la naissance les risques perdurent puisque le lait maternel est aussi contaminé. Le mercure est responsable de maladies professionnelles chez les travailleurs l'utilisant. Il est responsable chez l'homme de maladies telles que l'érythème mercuriel. La contamination des écosystèmes par le mercure et l'empoisonnement de populations consommatrices de produits de pêche sont depuis la catastrophe de Minamata des préoccupations majeures des organismes de santé (**Maruszczak, 2010**).

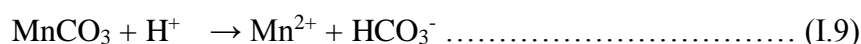
### I.1.2.7. Le manganèse (Mn)

#### a. Généralités et sources

C'est un oligo-élément indispensable ; on le trouve dans tous les tissus. Il catalyse les réactions d'oxydo-réduction et la phosphorylation et favorise aussi l'hydrolyse des esters d'acides aminés et des peptides car il est indispensable au métabolisme des lipides ; il stimule la synthèse du cholestérol (**Belabed, 2010**).

Le Manganèse peut être relargué dans les eaux, de manière naturelle par lessivage des terrains miniers. Il est intéressant également de signaler que le drainage des sols et litières peut entraîner une certaine quantité de manganèse dans les eaux (**Kirchner et Brabowxski, 1972**).

Les minerais les plus abondants sont la pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ), la psilomélane ( $[(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2 \text{Mn}_5\text{O}_{10}]$ ) et la rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ), (**Hurlbut Jr. et Klein, 1982**). Ces minéraux ne sont pas stables dans des conditions acides (**Tessier et al, 1996**).



**b. Propriétés biologiques et toxicité**

L'introduction quotidienne de Mn dans l'organisme humain par l'eau est d'ordinaire de 0,01 mg et dépasse très rarement 1 mg et son élimination par le corps humain se fait presque exclusivement par le tractus gastro-intestinal et très largement à travers la bile, l'élimination par l'urine est très faible et ne représentant que 0,1 à 3 % du total. Le manganèse peut être toxique pour l'homme quand il est inhalé, et ce sont les travailleurs exposés dans l'industrie du manganèse qui sont particulièrement touchés. De ce fait, des normes ont été établies par la communauté européenne de telle manière à limiter le taux de manganèse dans l'eau domestique à 0,05ppm (**Belabed, 2010**). L'excès de Mn dans l'eau peut causer la cirrhose du foie chez l'homme. Toutefois l'inhalation est beaucoup plus dangereuse parce qu'elle génère pneumonies, et si l'exposition est chronique il peut causer des problèmes neurologiques (**Plumlee et Ziegler, 2003**).

**I.1.2.8. Le nickel (Ni)****a. Généralités et sources**

Le nickel est présent sous les états d'oxydation -1, 0, +1, +2, +3 et +4, mais son état de valence le plus courant dans l'environnement est Ni (+2). Les principaux minerais de nickel sont la pyrrhotite nickelifèreuse, la pentlandite, la chalcopyrite (**Sahli, 2012**).

**b. Propriétés biologiques et toxicité**

Le Ni est considéré comme un élément nécessaire au maintien d'une bonne santé, mais une exposition à des niveaux élevés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Les expositions les plus graves pour la santé humaine et animale semblent se produire par contact avec la peau et par inhalation. Les réactions allergiques au contact du Ni, sous forme d'éruptions cutanées, sont les types d'effets sur la santé les plus courants. L'exposition au travail à des particules d'air contenant des composés de Ni a été liée au poumon en tant que cancer du nez. En termes d'effets néfastes sur les organismes aquatiques, des taux de mortalité accrus, une croissance plus lente et des réactions d'évitement ont été observés. Comme certains composés de Ni sont considérés comme cancérogènes, les agences fédérales ont établi des recommandations concernant l'ingestion d'eau contenant ces composés. En plus des normes d'eau potable de 0,04 mg/L, les niveaux d'exposition ont également été établis pour réduire les préoccupations liées à l'inhalation (**Lander, 2003**). Le Ni est un élément phytotoxique, une teneur de 50 mg/kg dans le ray-grass entraîne des symptômes de toxicité.

### **I.1.2.9. Le chrome (Cr)**

#### **a. Généralités et sources**

Presque tout le chrome trouvé dans les roches formant la croûte terrestre est trivalent bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (-2) à (6). Le minerai le plus important est la chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) (**Sahli, 2012**).

#### **b. Propriétés biologiques et toxicité**

Les formes trivalentes (Cr (III)) et hexavalentes (Cr(VI)) n'ont pas la même toxicité et agissent différemment sur les organismes. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme, par contre le chrome (VI) est très toxique et présente divers conséquences sur la santé, sur la faune et la flore. Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, les allergies cutanées et le cancer des poumons (**Cheballah, 2017**). Ces maladies résultent souvent de l'ingestion des sels de chrome par voie orale, d'une simple dose de chrome hexavalent à 10 mg/kg de poids corporel. Les données chez l'animal suggèrent une absorption pulmonaire de 53 à 85 % et de 5 à 30 % pour les particules inhalables de chrome (VI) et de chrome (III) respectivement (**Barceloux, 1999**).

## **I.2. LES MINES ABANDONNÉES ET LE DRAINAGE MINIER ACIDE**

### **I.2.1. Les mines et les déchets miniers**

Une **mine** est l'ensemble des installations nécessaires à l'extraction, au traitement et la valorisation d'un gisement. L'activité minière consiste à valoriser des ressources minérales naturelles dans un sol donné, ce qui est par définition une activité non durable (**Poulard et al, 2017**). D'après le **BRGM (1999)**, la situation topographique, la géométrie, la morphologie d'un gisement et son tonnage déterminent la meilleure méthode pour son exploitation. On distingue deux types de mines :

- La mine à ciel ouvert : C'est une exploitation pour un gisement dont la profondeur ne dépasse pas les 300 mètre. Pour ce type de mines le coût d'extraction reste faible, mais demande plusieurs opérations de mise en évidence du gisement.
- La mine souterraine : l'exploitation s'effectue en galeries souterraines avec creusement de puits permettant la liaison entre les galeries et l'aération. Le gisement dans ce type de mines se situe en profondeur et doit avoir des teneurs importantes du minerai afin de rentabiliser son exploitation.

### **I.2.2. Les différentes phases d'exploitation minière**

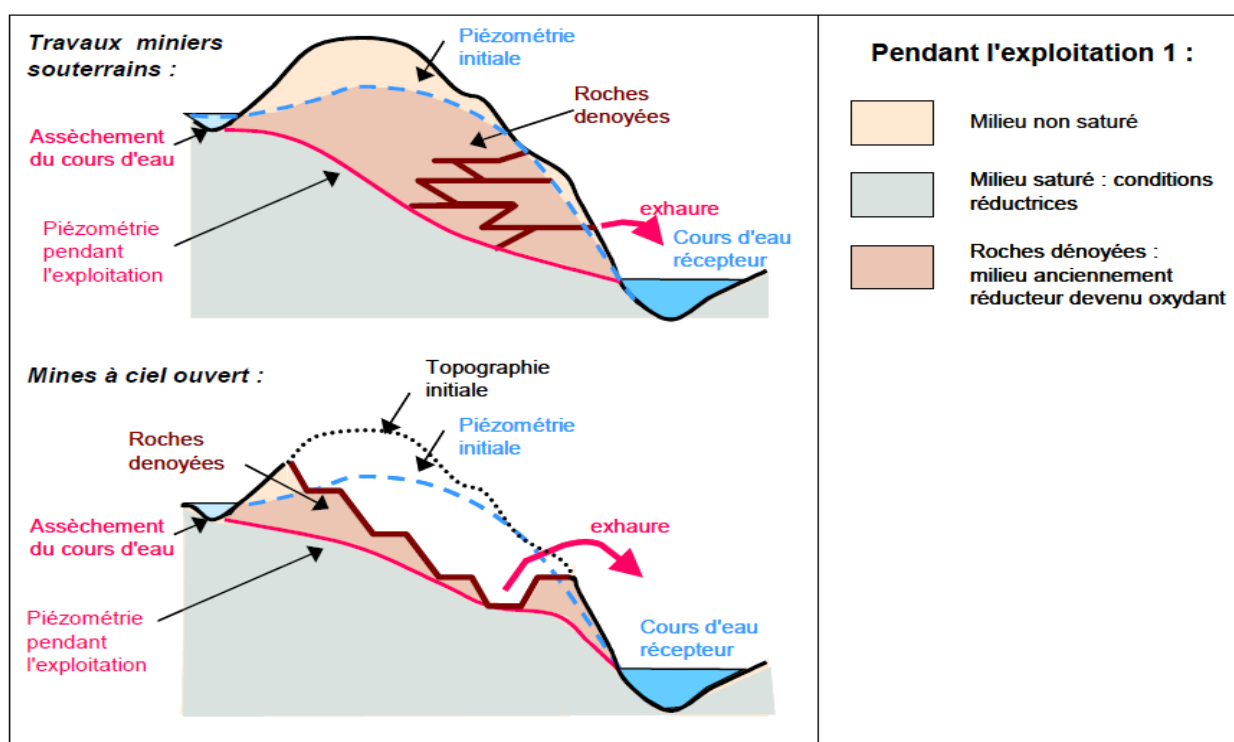
Les démarches mise en œuvre sur un site minier peuvent se dérouler en plusieurs étapes.

#### **Phase 1 : Avant l'exploitation**

Avant toute activité minière, le système hydrogéologique se trouve dans un état d'équilibre global, que ce soit d'un point de vue hydrodynamique ou géochimique. Dans ce système, les aquifères sont alimentés par l'infiltration des eaux de surface qui est le plus souvent oxydante et a de faibles concentrations en ions. Evoluant en milieu anoxique, l'eau profonde est en général réductrice (Toulhoat, 1996) et équilibrée avec des phases minérales secondaires (Collon, 2003).

### Phase 2 : L'exploitation minière

L'exploitation minière perturbe l'équilibre hydrogéologique à cause du rabattement des nappes et les conditions oxydantes. Lorsque le niveau minéralisé se situe en dessous de la surface piézométrique de la nappe, il est indispensable de rabattre cette surface jusqu'au niveau de l'exploitation. A cet effet, un pompage permanent de l'eau de la nappe est mis en place : c'est l'*exhaure* (Figure I.1) (Collon, 2003).



**Figure I.1** Impact hydrodynamique de travaux miniers (Collon, 2003)

Les eaux d'exhaure des mines correspondent aux eaux d'infiltration enrichies en éléments traces métalliques du fait des interactions avec le minerai et les résidus. Dans les mines des métaux, les eaux d'exhaure possèdent des compositions variables en fonction des sites et en fonction de la composition initiale du minerai. Des éléments traces métalliques tels que, As, Cr, Fe, Ni, Se, Cd, Cu, Mn et Zn sont également trouvés en concentrations importantes (Cuvier, 2015).

L'exhaure amène au contact de l'atmosphère des eaux profondes dont la nature chimique peut poser des problèmes de rejet dans l'environnement, comme par exemple du fer dissous qui se précipitera dans les conditions oxydantes de la surface (Ledoux, 1996).

Dans le cas des exploitations souterraines, l'ouverture des galeries minières crée des conduits susceptibles d'apporter de l'eau et de l'oxygène au contact du minerai. Couplée au rabattement du niveau piézométrique engendré par l'exhaure, cette situation provoque l'apparition de conditions oxydantes, là où le milieu était réducteur. Les interactions eau/roche s'en trouvent modifiées et il y a formation de nouveaux minéraux. Enfin, l'activité minière génère des déchets solides de diverses sortes, et les quantités produites et stockées peuvent atteindre plusieurs millions de tonnes. Ces matériaux rocheux, brusquement placés en conditions oxydantes, sont lessivés par les pluies. Ce phénomène a pour conséquence l'apparition d'effluents à forte charge acide et/ou polluante : c'est le premier type de drainage minier (**Collon, 2003**).

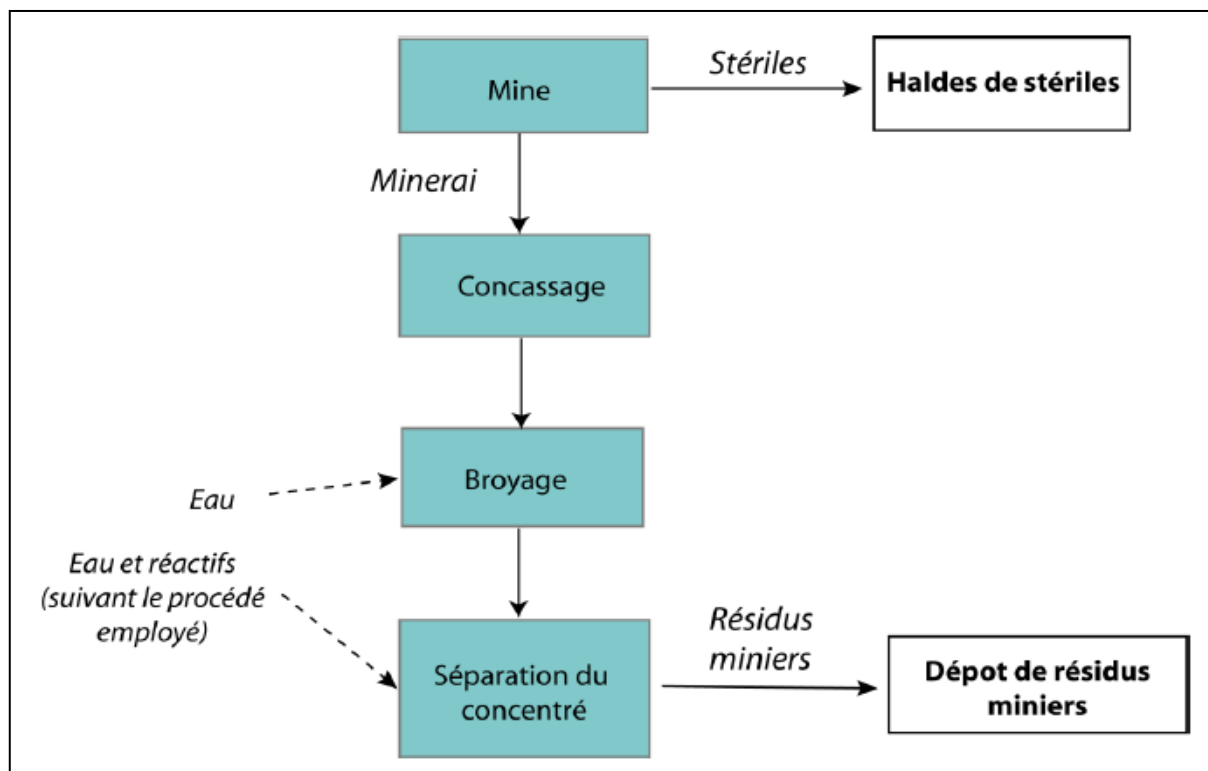
### **Phase 2 : L'après-mine**

Après l'abandon de l'exploitation, l'arrêt des pompages d'exhaure entraîne l'envoyage des galeries ou de la fosse. Le régime hydrologique général est modifié et évolue vers un nouvel état d'équilibre, différent de celui qui existait avant l'exploitation. D'un point de vue chimique, l'envoyage entraîne la dissolution des minéraux néoformés lors de l'exploitation, souvent riches en métaux. Ainsi, à la reprise des écoulements naturels, l'eau présente généralement une composition chimique différente de celle d'origine et a une qualité souvent incompatible avec ses utilisations antérieures ou avec un rejet direct dans l'environnement. C'est le second type de drainage minier que l'on rencontre. (**Collon, 2003**).

### **I.2.4. Impacts environnementaux de l'exploitation minière**

Les principales activités d'un site minier consistent à extraire, broyer et traiter la roche pour récupérer les minéraux et métaux présentant une valeur commerciale. L'extraction des ressources minérales et leur traitement produisent une grande quantité de rejets solides tels que les roches stériles, les rejets de concentrateur et les boues de traitement des effluents (Figure I.2). Selon (**Lee, 2001**), l'exploitation minière est l'une des plus importantes sources de métaux lourds dans l'environnement. Des niveaux élevés de métaux lourds peuvent être rencontrés aux alentours et dans les mines métallifères, dus à la décharge et à la dispersion des résidus miniers dans les sols agricoles proches, les récoltes et les cours d'eau. C'est ce qui pose éventuellement un risque potentiel pour les habitants des régions minières (**El Hachimi, 2013**). Les impacts environnementaux liés aux exploitations minières varient en fonction de plusieurs facteurs tel que : la situation topographique du gisement, le type de minerai exploité, le type de gisement, le type et la méthode d'exploitation minière, la nature géologique de l'encaissant, la géométrie et la morphologie du gisement et bien d'autres facteurs (**EL Hachimi, 2006**). Les mines abandonnées sans réhabilitation constituent assurément pour leur part des sources de contamination et de nuisance pour l'environnement. Les opérations d'extraction et de broyage

minier ; la concentration de minerais et l'évacuation de rejets miniers, constituent des sources évidentes de contamination de l'environnement.



**Figure 1.2** Schéma illustrant la génération des rejets miniers au cours d'une activité minière

### I.2.3. Les Mines abandonnées

Une mine est dite abandonnée ou orpheline lorsque l'exploitation y a cessé et qu'il est impossible d'en retrouver le propriétaire, ou lorsque ce dernier refuse ou est incapable de restaurer le site (Lghoul, 2014). Ces mines abandonnées ont causé et continuent de causer de nombreux problèmes à l'environnement. Les métaux lourds issus de ces mines, sont pour la plupart à des teneurs élevées et constituent un danger pour la santé publique lorsque ceux-ci parviennent à contaminer les eaux (Baghdad et al, 2009). La problématique des mines abandonnées est d'envergure internationale. En effet elle préoccupe de plus en plus les services environnementaux à travers le monde, et notamment au niveau des pays de longue tradition minière. Au Canada plus de 10 000 sites abandonnés ont été identifiés. La région de Québec renferme environ 50 sites abandonnés qui totalisent une superficie de 1963 ha, dont la majorité se situe au Nord du Québec. Le coût de restauration des sites reconnus comme générateurs du DMA est estimé à environ 100 à 150 millions de dollars US (Bussière, 2008). Aux États-Unis, on parle d'environ 550 000 sites miniers abandonnés. Dans l'Etat du Colorado, plus de 8 000 sites miniers abandonnés ont été identifiés. Plus de 20 000 sites abandonnés sont répertoriés au niveau de l'Etat de Nevada. Une moyenne de 200 000 dollars est dépensée annuellement dans

des projets de restauration de sites miniers abandonnés sur le territoire américain (**Reference Notbook, 2004**). En Europe et particulièrement en France, 120 principaux sites d'extraction de minerais métalliques et de minéraux industriels et donc de production de déchets ont été dénombrés en 1996. En Asie et particulièrement en Chine, plus de 200 km<sup>2</sup> du territoire est occupé par les rejets miniers dont le tonnage est estimé à environ 270 millions de tonnes (**Garavan et al, 2008**).

### **I.2.5. Risques de drainage minier acide (DMA)**

#### **I.2.5.1. Définition de drainage minier acide (DMA)**

Le DMA se définit par un écoulement d'eau acide contenant des métaux lourds dissous et résultant de l'oxydation naturelle des stériles, du minerai ou des résidus miniers exposés à l'air et à l'eau (**Chevalier, 1996**). Généralement, le DMA se caractérise par un pH faible, une haute conductivité, la présence d'un acide minéral tel que l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), des concentrations élevées en fer, en aluminium et en manganèse, ainsi qu'une concentration élevée en métaux lourds (cuivre et zinc) et autres éléments toxiques pouvant contaminer gravement les sols et les eaux souterraines (**Akcil et al, 2006**).

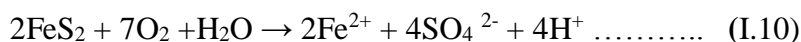
#### **I.2.5.2. Description du drainage minier acide**

L'exploitation minière entraîne le rejet de plusieurs milliers de tonnes de stériles et de résidus. Ces résidus miniers, une fois exposés à l'air et à l'eau, subissent des phénomènes d'oxydation qui mobilisent certains métaux lourds, tels que le fer, le zinc, le plomb, le cadmium, le manganèse, etc. Le lessivage de ces métaux lourds aboutit à la formation d'eaux et d'effluents acides qui peuvent constituer des sources de pollution des eaux superficielles et du réseau fluvial. Ce phénomène, connu sous le nom de drainage minier acide ou DMA, constitue l'un des problèmes environnementaux les plus importants auxquels on doit faire face pour préserver la qualité des ressources en eau dans les sites miniers (**Yoboue, 2017**). Depuis plusieurs années les études sur l'impact de l'activité minière ont été orientées vers les investigations sur les drainages miniers acides (DMA) (**Webster et al, 1994 ; Courtin- Nomade et al, 2005**).

#### **I.2.5.3. Caractéristiques générales du drainage minier acide**

Les DMA sont caractérisés par de très fortes concentrations en métaux lourds liées aux pH acides de ces eaux. Il est produit lorsque les minéraux sulfurés sont exposés à l'eau et à l'air. L'oxydation qui survient, souvent accélérée par la présence de bactéries, produit des ions H<sup>+</sup> qui acidifient l'eau et favorisent la mise en solution de divers éléments, dont les métaux (**Ghorbel, 2012**).

D'abord, la pyrite est oxydée par l'oxygène dissout dans l'eau :

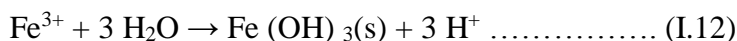


Au cours de cette étape, seul le soufre est oxydé en sulfate, le fer est solubilisé sous forme d'ions ferreux.

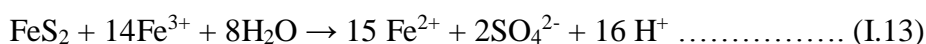
Ensuite, le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) présent s'oxyde en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ), en présence de bactéries :



Le fer ferrique précipite sous forme d'hydroxyde de fer en favorisant davantage l'acidification du milieu:



Cette étape n'affecte pas la pyrite, mais est préalable à la troisième étape, où l'oxydation ne requiert plus l'action de l'oxygène et le fer ferrique peut oxyder directement la pyrite :



#### I.2.5.4. Méthodes de prévention et contrôle du DMA

Les méthodes de restauration généralement employées pour prévenir la génération du drainage minier acide (DMA) ont pour but de limiter les interactions entre l'eau, l'oxygène et les sulfures eux-mêmes (**Aubertin et al, 2002**). En isolant l'une ou l'autre de ces composantes, on peut empêcher la formation d'eaux acides. Une autre approche consiste à contrôler les paramètres pouvant influencer sur la réaction, comme la présence de bactéries ou le pouvoir de neutralisation des autres minéraux. Le Tableau I.1 présente une classification générale des différentes techniques employées. Le choix d'une méthode de prévention ou de restauration doit se faire selon une approche rigoureuse, alliant analyses de laboratoire, études de terrain et modélisations à plus ou moins long terme (**Rykaart et al, 2006**). Chaque site est un cas particulier et il n'existe pas de règles ou de méthodologies universelles (**pabst, 2011**). Quelques approches particulières sont décrites dans ce qui suit.

**Tableau I.1** Principales méthodes de prévention de génération de drainage minier acide, classées par approches (**Aubertin et al, 2002**)

Exclusion de l'eau	Exclusion d'O <sub>2</sub>	Conditionnement	Méthodes indirectes
Membranes étanches	Recouvrement en eau	Séparation des sulfures	Supp. de l'action des bactéries
Scellants, enduits	multicouche	Enrobage,	Neutralisation
Sols imperméables	Consommation d'O <sub>2</sub>	traitements de	Contrôle de T°
Mélanges (bentonite, ciments)	Couvertures étanches	surface	

### I.3. LES METAUX DANS LES SEDIMENTS/SOLS

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. Dans cette partie, nous définirons dans un premier temps le milieu d'étude qu'est le sol, ses constituants et les modifications que peuvent entraîner son usage, et dans un second temps des notions sur la contamination des sols en ETM, afin de mieux comprendre en quoi une bonne connaissance de la spéciation d'un polluant métallique et de la nature complexe du milieu sont-ils indispensables pour appréhender le risque environnemental.

#### I.3.1. Le sol

##### I.3.1.1. Définition

Le sol est un milieu complexe formé par une fraction organique et une fraction minérale. Ces deux fractions sont sensibles à la pollution, facteur généralement associé à une perturbation du milieu d'environnement. Le sol est décrit comme une superposition et une juxtaposition d'horizons. Un horizon est une « couche » de sol, c'est-à-dire un volume considéré comme homogène dont les dimensions horizontales sont de l'ordre de la dizaine de mètres jusqu'au km, et dont la dimension verticale est de l'ordre du cm jusqu'au mètre (**Bengoechea et al, 2005**). Les horizons sont généralement visibles à l'œil nu sur des coupes transversales de sol, leurs caractéristiques physico-chimiques, morphologiques et biologiques peuvent varier fortement entre deux horizons voisins. La plupart des types de sol sont constitués de trois à quatre horizons différents (**Sirven, 2006**). Voici quelques-uns des horizons les plus courants (Figure I.3):

- **L'horizon O** (ou **humus**) est essentiellement composé de matière organique, comme des feuilles ou des insectes en décomposition. En fonction du sol, la couche O peut être très épaisse ou inexistante.
- **L'horizon A** (ou **couche arable** ou **sol de surface**) est essentiellement constitué de minéraux et de matières organiques décomposées. C'est là que poussent la plupart des racines des végétaux.
- **L'horizon E** est aussi appelé horizon **éluvial**. L'argile, les minéraux et les matières organiques s'échappent de cette couche. Le sable et les particules de quartz du limon restent. On le trouve souvent dans les sols plus âgés et ceux des forêts.
- **L'horizon B** (ou **sous-sol**) est constitué d'argile et de dépôts minéraux ainsi que de matières organiques, mais en quantité moindre que les couches supérieures.

- **L'horizon C (ou couche de matériau originel)** est constitué de roches quasiment non altérées et de très peu de matières organiques. C'est à partir de lui que le sol se développe. Aucune racine ne pousse dans cette couche.
- **L'horizon R (ou substrat rocheux)** est constitué d'une masse de roches comme le granit, le calcaire ou le grès.

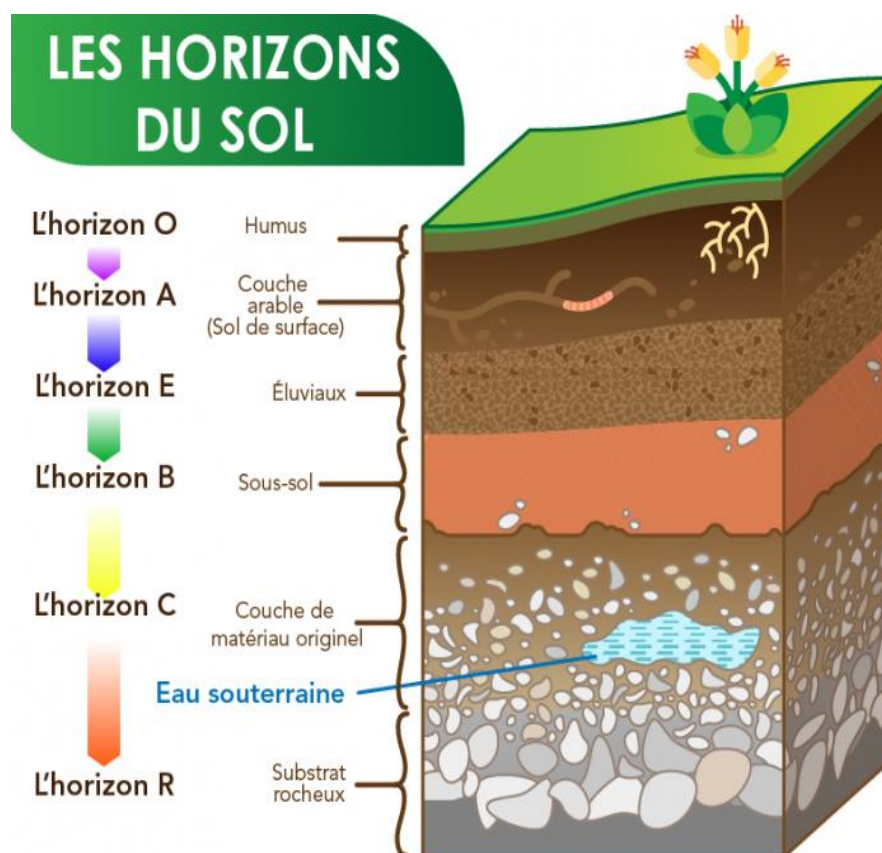


Figure I.3 Exemple des horizons du sol (<https://parlonssciences.ca>)

### I.3.1.2. Composition du sol

Selon **Baize et al (1997)** le sol correspond à la couche supérieure meuble de la croûte terrestre. En dehors des constituants primaires issus de la roche mère (silicates, carbonates), le sol comprend des constituants secondaires minéraux (argiles, oxydes, hydroxydes) issus de la pédogénèse par des phénomènes d'altération physico-chimiques, mais aussi biologiques, des constituants organiques formés à partir des résidus végétaux et animaux (humus), d'eau, d'air et d'organismes vivants. Ces divers constituants ont des propriétés de surface et de charge qui leur confèrent de remarquables capacités de rétention. Cependant le sol est un milieu vivant, complexe et dynamique, en évolution constante sous l'effet de différents paramètres tels que le climat, la topographie, la végétation et l'action de l'homme. Il joue un rôle d'interface entre les phases liquides et gazeuses dans l'environnement où il intervient comme système source,

système transformateur, et système de transfert des éléments en trace (**Calvet, 2003 ; Kebir 2012**). À titre indicatif étant donné l'extrême diversité des terrains, un sol contient en moyenne 25 % d'air, 25 % d'eau, 45 % de composés minéraux et 5% de composés organiques (**Chaléard et al, 1997**) :

- **L'air** provient de l'atmosphère et augmente la capacité d'oxydation du sol, ce qui favorise notamment l'insolubilisation des éléments traces (**Liu et al 2004**) et qui limite donc leur biodisponibilité.

- **L'eau** est le constituant majeur de la solution du sol, vecteur d'éléments dissous, de complexes, de particules, et de colloïdes qui alimente les plantes et les êtres vivants du sol. Les différents types de sols ont une teneur en eau variable elle est plus importante pour les sols argileux que pour les sols sableux par exemple qui influence tous les paramètres physico-chimiques et biologiques du sol (**Sirven ,2006**).

### **I.3.1.2.1. Les constituants minéraux**

- **Les minéraux primaires**

Les minéraux primaires des sols sont hérités de la roche mère, d'une part grâce aux processus de désagrégation mécanique, souvent d'origine climatique, d'autre part en raison de leur résistance aux processus d'altération chimique en vigueur dans les conditions environnantes. La structure de la plupart de ces minéraux et leur taille importante ne leur confèrent que de très faibles propriétés réactives vis-à-vis des métaux lourds (**Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Lespagnol, 2003**). Lorsque les processus d'altération se poursuivent, ils peuvent être la source des minéraux secondaires (**Duchaufour, 1995**).

- **Les minéraux secondaires**

Les minéraux créés durant la pédogénèse sont essentiellement des argiles, des hydroxydes de fer (Fe), d'aluminium (Al) et de manganèse (Mn), des carbonates, des sulfates et des phosphates. Issus directement ou indirectement des minéraux primaires de la roche mère, ils sont de très petite taille et considérés comme les principaux constituants minéralogiques des sols ayant un rôle dans la rétention des éléments métalliques (**Remon, 2006**).

#### **a- Les argiles**

Les argiles présentent surtout deux caractéristiques essentielles qui en font des minéraux diversement réactifs: D'une part, les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets (silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins) qui leur confère une surface spécifique interne très variée (**Duchaufour, 1997**). D'autre part, les argiles se caractérisent par une surface électrique non neutre, qui détermine leurs capacités d'échanges ioniques. Ces minéraux portent en fait deux types de charges:

La première, de signe négatif, elle est liée aux substitutions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  dans les feuillets de l'argile. La seconde, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux, est une charge de surface variable en fonction du pH du milieu (**Alloway, 1995**).

#### ***b- Les oxydes et hydroxydes***

Les hydroxydes de fer et d'aluminium, sous forme amorphe ou cristalline, sont des constituants communs dans les sols naturels. Les hydroxydes de fer sont les plus abondants ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : hématite et maghémite;  $\text{FeOOH}$ : goethite). Les hydroxydes d'aluminium sont relativement moins fréquents. Enfin les hydroxydes de manganèse, sont généralement minoritaires dans les sols naturels (**Sposito, 1989**).

#### ***c- Les carbonates, phosphates, sulfates, sulfures et les chlorures***

La forme prédominante des carbonates ( $\text{R}^{2+} \text{CO}_3^{2-}$  ; R= Ca, Mg, Fe mais aussi beaucoup de métaux divalents présents dans les sols pollués tels que Pb, Zn, Cu, etc.) dans la plupart des sols est la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Assez soluble, cette espèce a une influence majeure sur le pH des sols et par conséquent sur les phénomènes de sorption de métaux. En outre, les réactions de dissolution / précipitation des carbonates favorisent le piégeage des ions métalliques au sein des cristaux formés (**Blanchard, 2000**).

Les phosphates (groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sont des minéraux peu abondants dans les sols, mais susceptibles, comme les carbonates, de substitution du calcium par des éléments métalliques divalents (Pb, Zn, Cu), en particulier dans des sols à tendance basique. Les sulfates (généralement de la forme  $\text{R}^{2+}\text{SO}_4$ ) et les arseniates, les sulfures, les arseniures et les chlorures sont des espèces présentes en quantité négligeable dans la plupart des sols, mais qui peuvent être abondantes en contexte industriel ou minier (**Kabata-Pendias et Pendias, 2001**).

#### **I.3.1.2.2. La matière organique**

Elle se compose de deux fractions:

- La fraction vivante (micro-organisme, faune épilithique, rhizosphère des végétaux supérieurs, animaux fouisseurs). Son influence sur la fixation des éléments trace est importante, elle modifie le potentiel redox ou le pH.
- La fraction morte (débris végétaux et animaux plus ou moins décomposés en humus, carbone rapporté) (**Kabata-Pendias et Pendias, 2001**).

La matière organique est donc un facteur clef des échanges ioniques et des cycles géochimiques des éléments métalliques.

### **I.3.2. Les sédiments**

Les sédiments des systèmes aquatiques jouent un rôle important dans le cycle géochimique des métaux lourds. Ils sont considérés comme un réservoir en cas d'apport massif de ces métaux et comme une source polluante, si les conditions de relargage sont optimales. En effet, l'accumulation des métaux lourds dans les sédiments n'est pas définitive. Sous l'influence des variations des propriétés physico-chimiques du milieu ces métaux peuvent de nouveau repasser dans la phase aqueuse (**Haddou, 2017**).

Les sédiments sont « des matériaux meubles d'origine minéralogique ou biogénique » (**Ramade, 2002**). Egalement appelés « produits sédimentaires », ils sont définis comme des particules élémentaires ou agglomérées facilement transportables, retrouvées au fond des lacs, des estuaires, des fleuves et des rivières ou des océans. Ces éléments sont dits d'origine allochtone quand ils sont issus de l'érosion du bassin versant par des agents dynamiques externes comme l'eau ou le vent et d'origine autochtone quand ils sont dus à la sédimentation de composés minéraux (carbonates, phosphates, évaporites) et organique (organismes planctoniques morts) (**Ramade, 1998**).

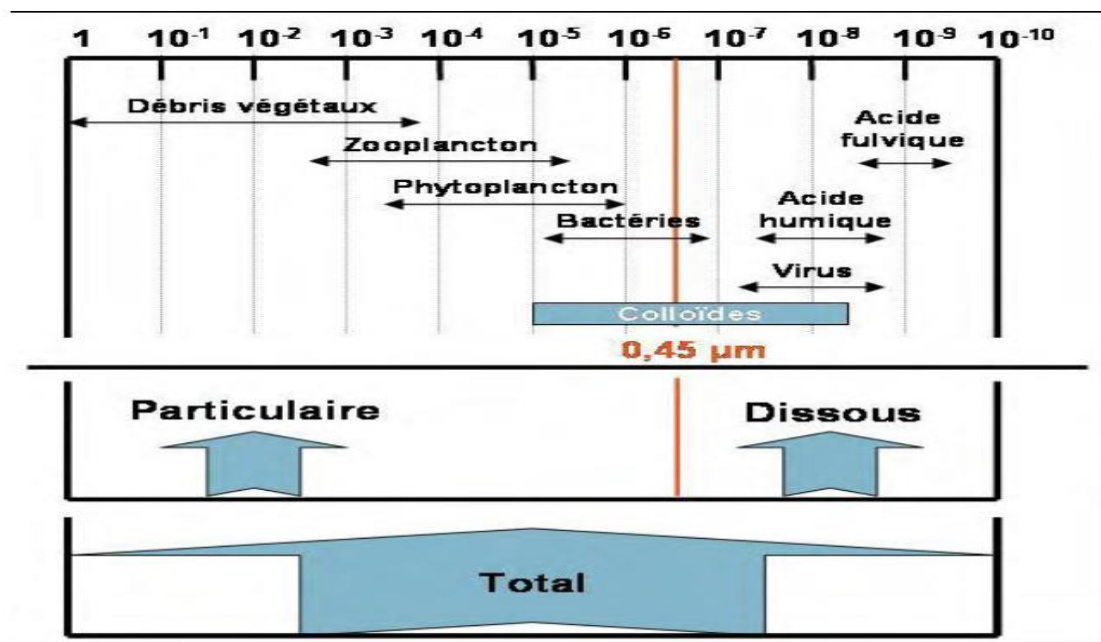
Le sédiment est constitué de trois phases, une phase minérale dont la granulométrie est variable (des sables aux argiles), une phase organique et une phase liquide, constituant souvent l'habitat d'une faune riche et diversifiée (vers, mollusques, bactéries...)

**a. La phase minérale** est composée d'un mélange hétérogène de différents minéraux et de particules minérales d'origine biogénique (coquille, ossements d'animaux) et de minéraux provenant de l'érosion de l'écorce terrestre. Ses composés sont principalement, les argiles, carbonates et les silicates. Les particules inorganiques sont généralement enrobées d'hydroxyde de fer et de manganèse et de substances organiques qui leur confèrent une grande capacité d'adsorption vis à vis des contaminants (**Bonnet, 2000**).

La teneur en argile de cette phase et la nature de ces dernières joue un rôle important à la fois dans la structure des matériaux et leur interaction avec les polluants des écosystèmes aquatiques : leur structure en feuillet, leur grande surface spécifique et leur capacité d'échange cationique élevée en font des sites de fixation et de transit privilégiés des polluants organiques et inorganiques (**Marot, 1997**).

**b. La matière organique** n'occupe qu'un faible volume du sédiment (quelques %), mais joue un rôle primordial puisqu'elle régule la mobilité et donc la biodisponibilité d'un grand nombre de contaminants (**Power et Chapman, 1992**). Selon sa taille la matière organique peut être classée en carbone organique dissous (COD < 1kDa), colloïdal (1 kDa < COC < 0,22 µm) et particulaire (COP > 0,22 µm) (**Bonnet, 2000**).

c. **La phase aqueuse** : elle correspond à l'eau qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires appelée aussi eaux interstitielles ou eaux poreuses, elle représente une fraction importante du sédiment avec généralement plus de 50 % de son volume (**Förstner, 1987**). Les sédiments sont également caractérisés par leur pH, leur potentiel redox, leur salinité, leur teneur en oxygène et en sulfures. Ces paramètres gèrent la répartition des contaminants entre les différentes phases d'un sédiment, ainsi que leur biodisponibilité (**Bonnet, 2000**).



**Figure I.4** Spectre des tailles (en mètre) de particules dans le milieu aquatique et schématisation des différentes fractions (**Lesven, 2008**).

### I.3.3. Mobilité et biodisponibilité des métaux lourds

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) et des facteurs environnementaux (**Babich and Stotzky, 1980**). Dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme d'ion libre ou sous forme liée à des particules de sol. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre; il est alors biodisponible. Comme tout élément chargé positivement, les cations métalliques peuvent interagir dans le sol avec toute particule organique ou minérale chargée négativement. De l'équilibre entre les formes libres et fixées de l'ion va dépendre sa biodisponibilité, directement liée à sa toxicité. Enfin, la biodisponibilité (Figure I.5) des métaux lourds varie en fonction de plusieurs facteurs du sol.

Parmi lesquels, la capacité d'échange de cation (CEC), le pH, le potentiel redox (Eh), la teneur en phosphate disponible, la teneur en matière organique et les activités biologiques (**Kebir, 2012**).

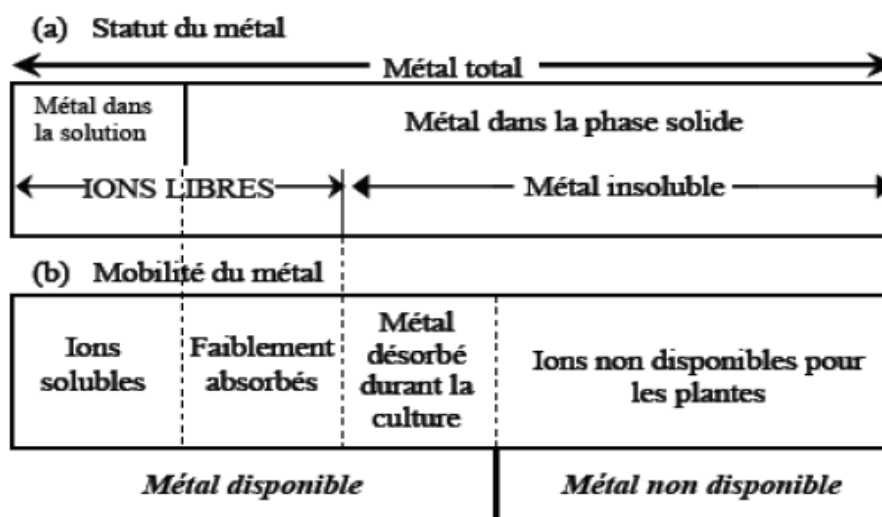


Figure I.5 Mobilité des métaux dans le sol (Babich and Stotzky, 1980).

### I.3.3.1. La teneur en argile

Les argiles, de par leurs propriétés physico-chimiques, jouent un rôle très important dans la disponibilité des métaux lourds. Des études ont montré que les métaux lourds peuvent être absorbés et immobilisés par les minéraux argileux ou également être complexés par la matière organique du sol en formant alors un complexe organométallique (Lamy, 2002 ; Fernandez-Cornudet, 2006). En effet, la charge électronégative des argiles les rend aptes à contracter des liaisons électrostatiques avec toute entité chargée positivement, comme les cations métalliques. Ces liaisons sont réversibles et les cations fixés sont échangeables: ils peuvent être remplacés par d'autres cations présents dans la phase aqueuse du sol. Cette capacité d'échange de cations (CEC) exprimée en milliéquivalents pour 100 g est une caractéristique importante de chaque argile qui conditionne grandement la biodisponibilité d'un métal dans le sol (Kebir, 2012).

### I.3.3.2. Le pH

Le pH constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution (McLaughlin, et al, 2000). Les protons proviennent majoritairement de la respiration végétale et microbienne, ainsi que de l'oxydation des sulfures. A l'inverse, ils sont consommés par l'hydrolyse des minéraux altérables. D'une façon générale, lorsque le pH augmente, les cations sont moins solubles et les anions sont plus solubles (Deneux-Mustin et al, 2003). De plus, l'augmentation de pH induit souvent la formation d'espèces chimiques sous forme de précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques (Grybos et al, 2007). Cependant, elle entraîne également la dissolution de matières organiques et la formation consécutive de complexes organométalliques plus solubles (Davranche et al, 2003). Les variations de pH ont donc des conséquences complexes et parfois contraires sur la mobilité des métaux lourds, en

particulier en présence de ligands organiques et inorganiques (**Kashem et Singh, 2001 ; Davranche et al, 2003**).

### **I.3.3.3. Le potentiel redox**

Le potentiel redox (Eh) permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les formes oxydées prédominent pour un potentiel redox élevé, alors que les faibles valeurs favorisent l'apparition d'espèces réduites. Le  $\text{Cr}^{+3}$  peut ainsi subir une oxydation directe en  $\text{Cr}^{+6}$ , plus mobile et plus toxique. De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds. En conditions réductrices, les sulfates sont réduits en sulfures qui piègent volontiers les éléments chalcophiles tels que Fe, Zn, Pb, Cd (**Deneux-Mustin et al, 2003**). D'autre part, la dissolution des hydroxydes est favorisée entraînant de manière opposée la solubilisation des métaux associés (**Chaignon, 2001**). Bien que l'influence des conditions oxydoréductrices du sol semble très importante au regard de la mobilité des éléments métalliques, il n'en demeure pas moins que ce facteur apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH. En effet, pour un sol donné l'Eh varie en fonction inverse du pH, il augmente quand le pH diminue, en conséquence de quoi l'influence des conditions oxydoréductrices apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH. De plus, il est relativement difficile d'interpréter les valeurs obtenues. En raison du nombre important des couples redox et de la cinétique des réactions, l'influence du potentiel redox est souvent difficile à comprendre (**Belabed, 2018**).

### **I.3.3.4. L'activité biologique**

La compréhension globale des phénomènes biologiques jouant sur la solubilité des métaux dans les sols est rendue difficile par la multiplicité des actions et interactions à tous les niveaux.

**La solubilisation:** provient de la production de composés acides tels que les acides carboxyliques, aliphatiques, nitriques et sulfurique. Certaines bactéries chimolithotrophes (*Thiobacillus*, *Leptospirillum*) oxydent les formes réduites du fer et du soufre contenues dans les sulfures et produisent de l'acide sulfurique, susceptible de dissoudre les silicates, les phosphates, les oxydes et les sulfures, libérant ainsi les métaux contenus. Les champignons et les racines des plantes excrètent eux aussi des acides afin d'augmenter leur absorption de nutriments, ou tout simplement comme déchets métaboliques (**Foy et al, 1978**). Cette acidification favorise aussi la mobilité des autres éléments qui ne sont pas indispensables pour le métabolisme végétal.

**L'insolubilisation:** constitue le phénomène opposé. Bien que le phénomène de détoxification externe des métaux par des exudats racinaires n'ait jamais été démontré (**Baker et Walker, 1990**), certains acides organiques de faible masse moléculaire, comme les acides oxalique,

citrique ou fumarique qui interviennent dans la complexation intracellulaire d'éléments nutritifs, peuvent très sécrétés dans le milieu extérieur. Ils limiteraient ainsi les transferts par des processus de complexation.

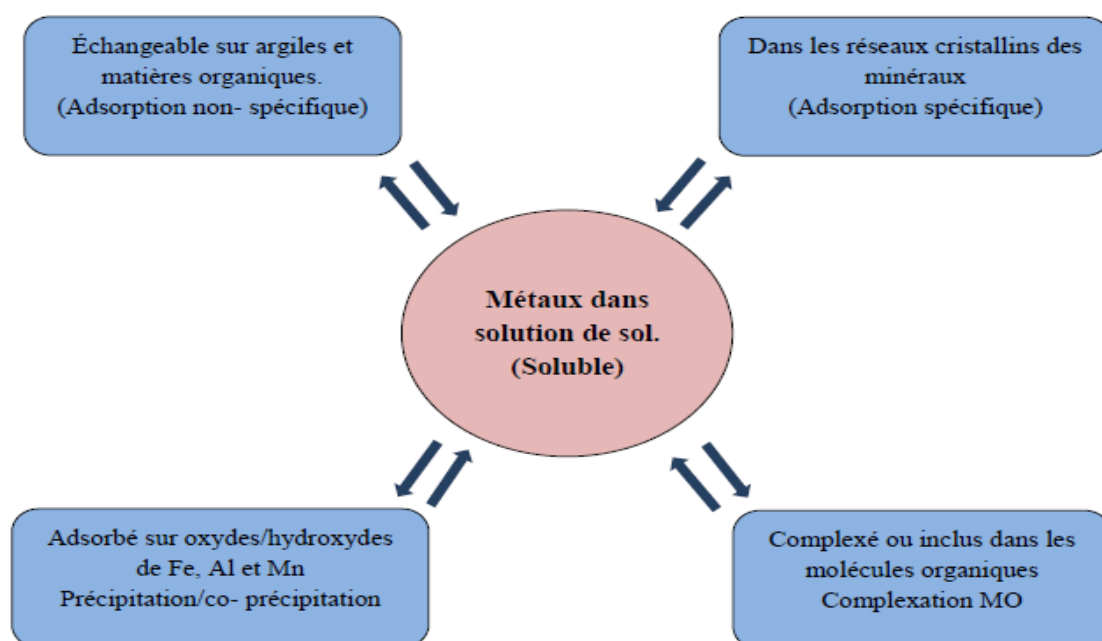
**La volatilisation:** repose sur l'action directe de certains microorganismes sur le degré d'oxydation de l'espèce métallique. C'est le cas du mercure, de l'arsenic et du sélénium. La biométhylation permet le transfert de groupements méthyle directement aux atomes, Pb (plomb), Sn (étain), Sb (antimoine), permettant leur volatilisation dans l'atmosphère (**Baker et Walker, 1990**).

### I.3.3.5. La température

La température du sol dépend en premier lieu du climat, mais elle est également liée à l'activité biologique et influence rétroactivement la formation de complexes avec des ligands inorganiques, en modifiant l'activité de l'élément en solution (**Deneux-Mustin et al, 2003**). La température a un impact direct sur la mobilité des éléments métalliques en déplaçant les équilibres des réactions de dissolution-précipitation et co-précipitation, et un impact indirect, en modifiant la teneur en eau du sol, le pH ou le potentiel redox (Eh) (**Baba Ahmed, 2012**).

### I.3.4. L'interaction des métaux avec les constituants du sol/sédiment

Plusieurs mécanismes d'interaction physico-chimique sont impliqués dans la rétention et l'échange des métaux à l'interface solide -liquide : l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique, la précipitation/co-précipitation, la complexation de surface et la fixation par la matière organique (Figure I.6).



**Figure 1.6** Différentes formes et mécanismes de rétention des métaux dans le sol (**Singh et Steinness, 1994**).

### I.3.4.1. Adsorption

L'adsorption est définie comme la fixation de matière à l'interface solide - liquide et elle est la base de la plupart des processus aux interfaces (**Sposito, 1989**). Deux mécanismes d'adsorption sont habituellement identifiés: l'adsorption physique non spécifique (physisorption) et l'adsorption chimique spécifique (chimisorption).

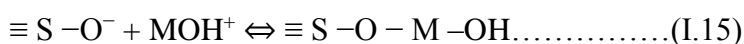
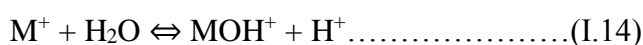
#### a. Adsorption non spécifique (physisorption)

Dans le cas de l'adsorption non spécifique, les cations en solution chargés positivement sont attirés par des forces électrostatiques de type Van der Waals ou coulombiennes, vers les charges négatives de la surface des particules du sol telles que les particules argileuses (**Majone et al. 1996**), les oxydes (**Martinez et McBride., 1998**) et les substances humiques (**Andreux, 1997**). L'énergie de la liaison est alors relativement faible.

Pour l'adsorption non spécifique, les atomes de métal ne sont pas directement en contact avec la surface des particules du sol mais sont présents au sein d'une sphère de molécules d'eau enrobant les particules du sol. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est réversible. On nomme ce type d'interaction «complexe de sphère externe» (**Sposito, 1989**) (Figure 1.7).

#### b. Adsorption spécifique (chimisorption)

L'adsorption spécifique est une liaison chimique forte, sans molécule d'eau interposée entre les cations métalliques et un atome du substrat. On parle de formation de complexe de sphère interne (**Alloway, 1995**) (Figure 1.7). En effet, la réaction d'adsorption, engendrant la formation de complexes de sphère interne peut être décrite selon l'équation suivante (**Evans, 1989**):



Les éléments métalliques ainsi chimisorbés seront beaucoup moins susceptibles d'être mobilisés. Le complexe de sphère interne fait intervenir des liaisons ioniques, covalentes ou une combinaison des deux (**Blanchard, 2000**), plus stables que la liaison électrostatique de sphère externe. La forte affinité des composants organiques du sol pour les métaux est principalement due à la présence de nombreux groupements réactifs susceptibles de former des complexes est résumé dans le Tableau 1.2 suivant.

Tableau I.2. Affinités métaux lourds-phases porteuses (Fageria, 2002)

Métaux lourds	Affinités
Cd	Argiles
Co	Fe-MnOOH
Cu	MO > Fe-MnOOH >> argiles
Mn	Fe-MnOOH
Ni	FeOOH, Kaolinite
Pb	FeOOH > carbonates > MO > silicates
Zn	FeOOH, carbonates

### I.3.4.2. Précipitation et co-précipitation

La précipitation et la co-précipitation sont des phénomènes qui jouent un rôle très important pour retenir les métaux dans les sols (Sposito, 1989). La précipitation est définie comme le passage à l'état solide d'un des solutés d'une solution. Dans le milieu naturel, les métaux et les métalloïdes précipitent principalement sous la forme d'hydroxydes, de sulfures et de carbonates (Figure. I.7).

La précipitation est généralement favorisée par des pH élevés pour les cations métalliques, car la concentration en solution des ions d'hydroxyde ou de carbonate augmente avec le pH.

La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée d'un élément chimique conjointement avec d'autres éléments (Zn, Pb, Cu, Ni, Cd) qui peuvent co-précipiter avec des oxydes de fer, de manganèse et des phyllosilicates (Alloway, 1995; Sposito, 1989). Le pH du sol et de la solution de sol, la température, le potentiel d'oxydo-réduction et la concentration en solutés sont les facteurs majeurs qui contrôlent la précipitation et la co-précipitation des éléments traces métalliques dans les sols (Garnier-Laplace et al. 1997).

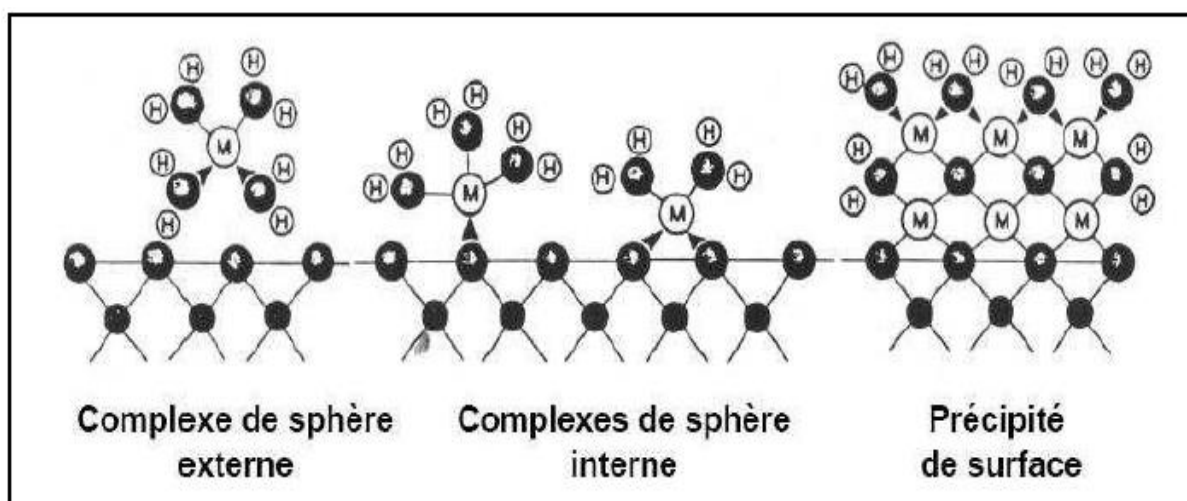


Figure 1.7 Représentation schématique de deux types de complexation de surface : complexe de sphère interne et complexe de sphère externe et de la précipitation de surface.

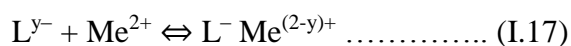
La ligne horizontale présente la frontière entre le minéral et la solution. Les petits cercles noirs dans le minéral représentent les ions métalliques et les cercles plus gros représentent l'oxygène. M représente les cations sorbés et H dénote l'hydrogène dans la molécule d'eau solvatée par le complexe de surface (d'après **Krauskopf et Bird, 1995**).

### I.3.4.3. Complexation

Les complexes sont des entités chimiques qui possèdent une liaison de coordination entre un atome « donneur » (ligand avec au moins une paire d'électrons libres) et un atome ou un ion métallique « accepteur » (avec au moins un orbital vide) (**Stumm et Morgan, 1996**). Des liaisons covalentes de coordination peuvent également s'établir entre les atomes d'oxygène et des métaux de transition, ou bien des liaisons hydrogène faisant intervenir les groupements hydroxylés de la surface et ceux des ions complexes de la solution. Les cations métalliques, ainsi que les oxyanions tel que l'oxyanion de l'As et du Sb peuvent former des complexes avec différents ligands organiques et inorganiques présents dans la phase aqueuse du milieu (**Evans, 1989**).

### I.3.4.4. Fixation par la matière organique

La matière organique contient beaucoup de groupements réactifs (OH, COOH, C=O, SH) qui sont des bases de Lewis. Par conséquent, la matière organique est réactive vis-à-vis des ions métalliques (acides de Lewis). La formation des complexes de sphère interne des métaux avec la matière organique est considérée comme une réaction d'échange entre le H<sup>+</sup> du groupe fonctionnel et les ions métalliques en solution (Eq I.16 et I.17) (**McBride, 1994**) :



Etant donné que la plupart des groupements réactifs sont des acides faibles et que la réaction (1) est nécessaire afin de former des complexes, la réactivité augmente quand le pH augmente. **Manceau et al. (1996)** ont étudié la spéciation du Pb dans l'horizon de surface d'un sol de jardin situé à proximité d'une usine de production de plomb. Ils ont montré que le Pb était complexé par des groupements réactifs de la matière organique (**Qasim, 2015**).

### I.3.5. Les différentes techniques de mesure de la spéciation, mobilité et biodisponibilité des métaux

Les méthodes d'analyses de la spéciation chimique, mobilité et biodisponibilité des métaux dans les sols peuvent être classées en trois groupes: les méthodes physiques (instrumentales), les méthodes chimiques et les méthodes biologiques.

### **I.3.5.1. Les méthodes physiques**

Les méthodes d'analyse du solide peuvent être classées selon la technique instrumentale utilisée. Au niveau instrumental, on peut distinguer les techniques de spectrométrie atomique (spectrométrie d'émission ou d'absorption atomique, spectrométrie de masse) et les techniques d'analyse de solide. Un aspect important des méthodes instrumentales d'analyse de solide est la possibilité d'analyse spatiale en plus de l'analyse élémentaire. Il faut distinguer l'analyse de surface, l'analyse localisée ou microanalyse et l'analyse en profondeur (profils). L'analyse de surface est possible avec certaines techniques de spectrométrie du solide (GDMS, SIMS, SNMS), de spectroscopie électronique (ESCA, spectroscopie Auger) et de fluorescence X (XRF). Enfin, certaines techniques d'analyses du solide (ESCA, XANES, etc.) permettent également de caractériser la forme chimique des analytes et apportent une information sur l'environnement chimique d'un élément (**Motolica-Heino, 1999**).

### **I.3.5.2. Les méthodes chimiques**

Les méthodes de caractérisation chimique consistent à mettre en contact le solide avec des solvants chimiques pour réaliser une extraction chimique. Le principe est qu'à l'issue de l'extraction, les éléments sont dosés dans les fractions liquides d'extraction. On distingue alors les extractions sélectives et les extractions séquentielles.

#### **a. Les extractions chimiques sélectives**

Le principe général consiste à sélectionner un solvant donné et les conditions du milieu (pH, à température ambiante ou en chauffant, temps d'interaction entre le réactif et le solide, agitation du mélange manuelle, par retournement ou orbitale, etc...), à le faire interagir avec le solide et à mesurer les concentrations élémentaires dans les fractions liquides d'extraction. Cela doit théoriquement aboutir à l'extraction d'une phase ou d'un type de phases spécifiques du solvant et des conditions du milieu. Par extension, on peut considérer qu'en réalisant une attaque très agressive par des réactifs ou un mélange de réactifs acide, cela permettra de solubiliser la majorité des phases d'un solide et a fortiori d'obtenir les teneurs totales ou pseudo-totales en éléments du solide. Ainsi, la détermination des teneurs totales se fait classiquement après trois types d'attaques : à l'eau régale (acide chlorhydrique HCl et acide nitrique HNO<sub>3</sub>), avec un mélange tri-acide (acide fluorhydrique HF + acide perchlorique HClO<sub>4</sub> + HCl) et par fusion alcaline (peroxyde de sodium et chauffage à 450°C puis reprise dans du HCl) (**Poitevin, 2015**).

#### **b. Les extractions chimiques séquentielles**

**Tessier et al. (1979)** étaient parmi les premiers à utiliser un schéma d'extraction séquentielle. Leur schéma comprend cinq étapes pour distinguer l'élément se trouvant sous la forme:

échangeable, liée aux carbonates, liée aux oxydes, liée à la matière organique et enfin ceux correspondant à la fraction résiduelle. De nombreux auteurs (**Shuman 1985; Förstner et al. 1981 Clevenger 1990**) ont modifié ce protocole en modifiant le nombre d'étapes ou les réactifs utilisés. Le BCR (Bureau Communautaire de Référence) a lancé un programme pour harmoniser les protocoles d'extractions séquentielles. Il définit le fractionnement en quatre étapes: la fraction acido-soluble qui correspond à la fraction échangeable et liée aux carbonates; la fraction réductible (liée aux oxydes); la fraction oxydable (liée à la matière organique) et la fraction résiduelle. Nous allons examiner chacune de ces fractions:

### **La fraction échangeable**

Cette fraction représente la partie mobile et biodisponible d'ETM dans les sols (**Gleyzes et al. 2002**). Elle regroupe les métaux adsorbés non spécifiquement sur les particules et facilement mobilisables par échanges ioniques avec des cations tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{NH}_4^+$ , le contre-ion étant généralement  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . Cette fraction est potentiellement la plus mobile et donc la plus toxique pour l'environnement si elle est associée par des forces électrostatiques non-spécifiques à des métaux.

### **La fraction associée aux carbonates**

Cette fraction essentiellement composée de constituants carbonatés est sensible à une faible diminution de pH. Le mécanisme utilisé pour évaluer la quantité de métaux associés à cette fraction est la dissolution du matériau solide par des acides faibles à un pH= 5. Les réactifs les plus largement utilisés sont l'acide acétique ou les acétates à un pH= 5, car la solution acide permet de dissoudre les carbonates et le pouvoir complexant de l'acétate empêche la réadsorption ou la réprécipitation des ions libérés (**Tessier et al. 1979; Förstner et al. 1981**).

**La fraction réductible** Cette fraction contient les métaux associés aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Le principe des protocoles expérimentaux est la réduction des oxydes qui a pour but la libération des métaux liés. Ces oxydes sont thermodynamiquement instables en condition anoxique (dissolution réductive) provoquée par exemple par une diminution du potentiel d'oxydoréduction (**Tessier et al. 1979**). Les métaux et métalloïdes associés à cette fraction sont extraits par un agent réducteur et un autre réactif permettant de maintenir en solution les métaux solubilisés. Les réactifs les plus utilisés sont le chlorhydrate d'hydroxylamine, le tampon acide oxalique/oxalate et le dithionite -citrate de sodium.

### **La fraction oxydable**

Les métaux extraits dans cette fraction sont considérés comme liés à la matière organique (particules, pellicule organique à la surface des particules). La liaison principale est la complexation. En milieu oxydant, les matières organiques sont dégradées et libèrent les métaux lourds (**Tessier et al. 1979**). Dans les schémas d'extractions sélectives, cette fraction est

généralement obtenue par action d'eau oxygénée acidifiée sur l'échantillon, suivie d'une extraction à l'acétate d'ammonium pour maintenir en solution les métaux solubilisés.

### **La fraction résiduelle**

La fraction résiduelle est essentiellement constituée de minéraux primaires et secondaires qui restent fixés après les étapes d'extraction (e.g. alumino-silicates). Pour déterminer la quantité fixée dans cette fraction, la digestion par des acides forts tels que HF, HClO<sub>4</sub>, HCl et HNO<sub>3</sub> est utilisée. La nature et le nombre d'acides varient suivant les auteurs. On considère que les métaux de cette fraction ne sont pas libérables dans les conditions naturelles (**Tessier et al, 1979**). Cependant, de nombreux auteurs (**Quevauviller, 1997; Belzile et al, 1989**) déterminent cette fraction par différence entre la quantité totale de métal (minéralisation du sol initial) et la somme des quantités extraites dans chaque fraction.

La nature même d'un sédiment/sol rend les extractions chimiques séquentielles peu spécifiques et les extractions chimiques en général assez peu reproductibles d'une étude à l'autre. En effet, leur hétérogénéité structurale (taille des grains, présence d'une porosité variable en fonction de la nature des particules) associée à l'hétérogénéité chimique (présence de phases bien cristallisées et stables avec des phases amorphes très réactives par exemple) fait que des phénomènes collatéraux non souhaités (recristallisation, réabsorption, solubilisation d'une même phase lors de plusieurs étapes) viennent perturber les résultats. Ainsi, la question de la sélectivité et de la reproductibilité des attaques chimiques, qu'elles soient uniques ou séquentielles, est largement discutée depuis qu'elles sont appliquées (depuis 35 ans) à l'étude des sédiments puis des sols. Il est admis que ces méthodes ne permettent pas d'identifier clairement les phases porteuses des métaux pour un système donné.

#### **I.3.4.2. Les méthodes biologiques**

Les analyses chimiques permettent d'estimer de façon indirecte la biodisponibilité d'un élément. Ce paramètre peut aussi se mesurer de façon directe via un essai avec l'organisme concerné (**Giller et al, 1998**), d'autant plus que la sensibilité aux toxiques des plantes et des animaux est variable. Les organismes vivants rendent compte non seulement de la biodisponibilité du polluant considéré mais aussi des conditions de culture et des autres nutriments. La toxicité est le résultat de tous ces facteurs. Les bio-essais sont donc plus adaptés que les analyses chimiques pour l'étude de la toxicité (**Keddy et al, 1995**). La biodisponibilité d'un élément peut alors être évaluée par sa teneur dans les végétaux ayant poussé sur le substrat considéré. Par exemple, une culture de *Lactuca sativa* est utilisée par **Schwartz et al (2003)** afin d'évaluer la disponibilité du Cd après un essai de phytoextraction par *Thlaspi caerulescens*.

Le RHIZO test est un test biologique pour améliorer l'évaluation de l'exposition aux métaux des plantes cultivées en sols contaminés. Mais c'est aussi une mesure de biodisponibilité car les racines et les parties aériennes sont analysées. La biodisponibilité d'un élément peut aussi être évaluée à l'aide de biocapteurs. Un biocapteur est constitué d'un détecteur d'origine biologique: enzyme, anticorps, récepteur... et d'un transducteur chargé de convertir le signal biologique en un signal aisément exploitable (généralement électrique ou lumineux). Les biocapteurs les plus utilisés pour les matrices contaminées sont des cellules microbiennes génétiquement modifiées par l'introduction du gène d'une protéine luminescente, le plus souvent la GFP (green fluorescent protein) au sein d'un opéron de résistance à un métal. Par exemple, **Tauriainen et al. (1998)** et **Ivask et al, (2002)** ont utilisé des bactéries modifiées génétiquement pour devenir luminescentes en présence de Pb et Cd.

A l'inverse, il existe aussi un autre type de biocapteur bactérien où la réduction de la bioluminescence est le reflet de la présence de métal dans le milieu (**Huguet, 2009**). L'EC50 correspond à une concentration en métal induisant 50% de la réduction d'émission lumineuse par comparaison avec un témoin exempt de métal. **Dawson et al. (2006)** ont évalué la toxicité du Cd dans un sol en mesurant la diminution de la luminescence de la population de bactéries (bactéries porteuses de gènes lux) quand elles sont exposées à des échantillons environnementaux contaminés (**Huguet, 2009**).

## I.4. LES METAUX DANS LES PLANTES

### I.4.1. Transfert de métaux chez les plantes

Parmi l'ensemble des métaux lourds, une vingtaine d'entre eux sont indispensables aux processus physiologiques majeurs, en particulier la respiration, la photosynthèse ou l'assimilation des macronutriments (*e.g.* azote, soufre) (**Kabata-Pendias et Pendias, 2001**). Un nombre de ces métaux, Cu, Zn, Ni, Fe, Co, Se et Ba sont aussi impliqués au niveau de processus moléculaires tels que le contrôle de l'expression des gènes ; la biosynthèse des protéines, des acides nucléiques, des substances de croissance, de la chlorophylle et des métabolites secondaires ; le métabolisme lipidique ou la tolérance au stress (**Rengel, 1999**). En outre, certains éléments traces peuvent se présenter sous différents états d'oxydation. Ils jouent ainsi un rôle d'accepteurs ou de donneurs d'électrons, très important dans les multiples systèmes enzymatiques mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction (**Chaignon, 2001**). Pour autant, les métaux lourds n'ont pas tous une fonction connue à ce jour dans le métabolisme de la plante, et malgré la grande diversité des besoins et des niveaux de tolérance aux métaux lourds chez les plantes, certains restent considérés comme des poisons cellulaires pour lesquels les doses

admissibles sont très faibles. On retrouve parmi les plus toxiques, Hg, Cr, Ni, Pb et Cd (**Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Remon, 2006**).

#### **I.4.1.1. Absorption racinaire**

La voie principale d'absorption des métaux se fait par simple diffusion au travers de l'apoplaste du cortex racinaire et de l'endoderme (voie apoplastique). Le transport des éléments métalliques à travers la paroi cellulaire se fait passivement (non métabolique et donc dans le sens du gradient de concentration) par les pores du réseau de la cellulose, de l'hémicellulose et des glycoprotéines. Cependant, une partie des ions peut être adsorbés par les charges négatives de surface de l'acide polygalacturonique des pectines, qui agissent comme des échangeurs d'ions (**Briat et Lebrun, 1999**). Puis au niveau de l'endoderme, le transport peut devenir actif au niveau de la membrane plasmique des cellules de la bande de Caspary (voie symplastique), autorisant cette fois un transfert contre le gradient de concentration. Cependant, les mécanismes exacts de l'absorption sont encore mal connus, en particulier pour certains éléments comme le Cu (**Greger, 1999 ; Chaignon, 2001**), et diffèrent selon l'espèce métallique. On considère de nos jours que le plomb et le nickel sont absorbés passivement via certaines protéines de type porine, alors que le zinc et le cuivre sont absorbés activement par une protéine de transport sélective, nécessitant de l'énergie (**Kabata-Pendias et Pendias, 2001**). Par ailleurs, bien que le transport actif soit en principe spécifique, certains cations toxiques (Cs (césium), Cd, Pb ou Cr) sont des compétiteurs potentiels vis-à-vis des cations essentiels. Par exemple, le cadmium semble être un compétiteur connu du calcium en empruntant les canaux calciques membranaires (**Sanita di Toppi et Gabbrielli, 1999**). Une partie des métaux apoplastiques peut donc rejoindre la voie symplastique puis le xylème par les plasmodesmes.

#### **I.4.1.2. Translocation**

Après leur absorption, le transport des éléments dans le xylème de la plante vers les parties aériennes, appelé « translocation », peut nécessiter ou non la prise en charge des éléments par des agents complexants, tels que les acides organiques, les acides aminés et divers peptides : le fer est pris en charge par le citrate ; le zinc peut être transporté par un complexe anionique (**Alloway, 1995**) ; la majorité du cuivre et une partie du nickel sont chélatés par un acide polyamino polycarboxylique encore non identifié chez la tomate (**Foy et al., 1978**) ; le cadmium est transporté sous forme libre (**Greger, 1999**). Chez certaines espèces la translocation d'éléments toxiques est plus importante que chez d'autres, pouvant conduire à une accumulation des métaux dans les feuilles et les autres parties aériennes, sans que l'on sache avec rigueur si elle est due à un transport plus actif ou une absence d'immobilisation dans les racines (**Foy et al, 1978**). Le transport des éléments toxiques par le phloème est moins évident du fait que les

cellules qui le constituent sont vivantes et forment un piège supplémentaire (Greger, 1999). Toutefois, chez certaines plantes, la nicotianamine, dérivée de la méthionine, pourrait être responsable du transport des métaux, Fe, Cu, Zn et Mn, dans la sève du phloème (Briat et Lebrun, 1999).

#### **I.4.1.3. Accumulation**

Certaines plantes accumulent des quantités inhabituelles d'éléments métalliques; 100 mg/kg de matière sèche pour le Cd, 1000 mg/kg pour le Ni, le Cu, le Co ainsi que 10 000 mg/kg pour le Zn et le Mn. Ces espèces sont alors qualifiées de plante « hyperaccumulatrice » (e.g *Alyssum bertolonii*, *Sebertia acuminata*, *Silene cobalticola*, *Thlaspi caerulescens*, *Brassica napus*, *Pteris vittata*) (Brooks, 1998). Dans la cellule, les métaux ayant pénétré dans le cytoplasme sont pris en charge par diverses molécules afin de les stocker ou d'éviter tout dommage cellulaire (Remon, 2006).

#### **I.4.2. Tolérance aux métaux chez les végétaux**

L'assimilation et l'homéostasie d'ions métalliques essentiels sont des processus fondamentaux pour la nutrition des plantes. L'homéostasie se définit comme la capacité d'un organisme à maintenir un état de stabilité relative des concentrations dans les différents compartiments malgré les changements de son environnement externe. Pour survivre, les plantes doivent avoir développé des mécanismes efficaces et spécifiques pour d'une part mobiliser les éléments essentiels et d'autre part limiter l'entrée des éléments non essentiels.

Certains éléments métalliques sont essentiels aux organismes vivants à de faibles concentrations. Mais, ils agissent à de fortes concentrations comme un facteur de stress qui entraîne une modification de la réaction physiologique. Le terme « **sensibilité** » décrit les effets du stress, qui peuvent aller jusqu'à la mort de la plante. Par opposition, le terme « **résistance** » fait référence à la réaction de la plante qui lui permet de survivre face au stress métallique et d'assurer sa descendance (Levitt, 1980). Deux stratégies principales sont impliquées dans ce phénomène de résistance :

- **La stratégie d'évitement** par laquelle les plantes se protègent du stress métallique en limitant leur absorption ;
- **La stratégie de tolérance** (synonyme de résistance) qui fait référence aux réactions permettant de limiter les effets néfastes des métaux dans l'organisme (Remon, 2006).

La tolérance aux métaux est définie comme étant la capacité d'une plante à survivre et se reproduire sur des milieux toxiques pour la plupart des autres plantes, en raison de la présence dans ces milieux d'un ou plusieurs métaux en concentration importante (Antonovics et al, 1971 ; Macnair et Baker, 1994).

### I.4.3. Effets toxiques des métaux chez les végétaux

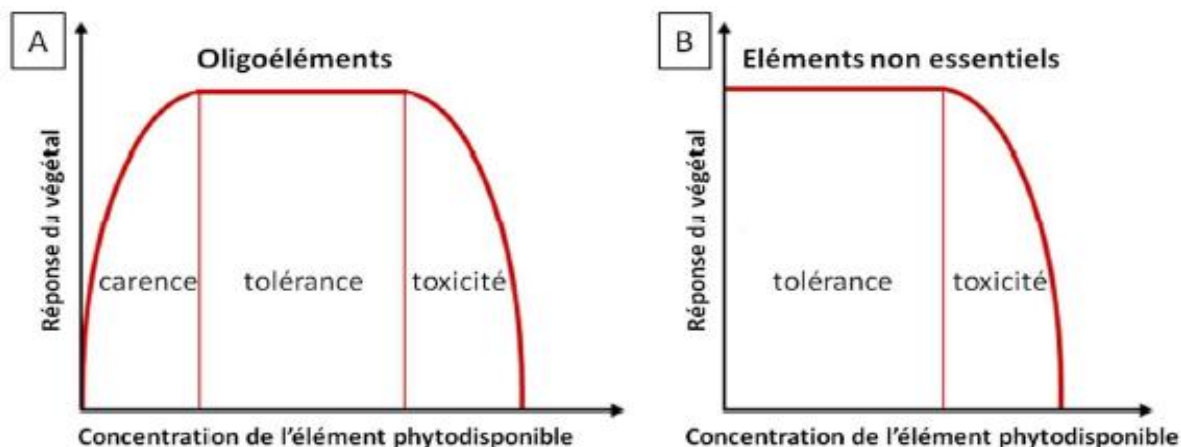
La toxicité des métaux dans les plantes peut comprendre plusieurs effets comme l'inhibition de la photosynthèse, la chlorose (inhibition de la synthèse de chlorophylle), la faible croissance des plantes et une diminution du rendement des cultures qui peuvent être accompagnés d'une réduction de l'absorption d'eau et des nutriments et des troubles du métabolisme des plantes (Assad, 2017). La phytotoxicité de certains métaux est établie depuis longtemps (Foy et al, 1978). La toxicité des métaux est attribuée à trois raisons principales. (i) l'interaction directe avec des protéines en raison de leurs affinités pour les groupes thioyl-, histidyl- et carboxyle, entraînant les métaux aux sites cibles de structure, catalytiques et de transport de la cellule; (ii) la stimulation de la production d'espèces oxygénées réactives (ROS) qui modifient les défenses antioxydantes et génère un stress oxydatif; et (iii) le déplacement des cations essentiels à partir des sites de liaison spécifiques, ce qui provoque l'effondrement de fonctions cellulaires. Les effets les plus néfastes des métaux pour la cellule sont indirects et liés à la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), à l'origine d'un stress oxydatif pour la cellule (Assad, 2017). Le premier effet des métaux lourds observable chez les végétaux est une inhibition de la croissance. Celle-ci s'accompagne très souvent de nombreux autres indices de dysfonctionnement : chlorose foliaire, importantes lésions nécrotiques, jaunissement progressif, repliement ou dessèchement du feuillage... A l'heure actuelle, les bases moléculaires de ces perturbations sont encore mal connues, mais on admet généralement qu'elles résultent d'un stress oxydatif, dû à la production d'espèces réactives de l'oxygène ou « Réactive Oxygen Species » (ROS). Le stress oxydant est une situation où la cellule ne contrôle plus la présence excessive de radicaux oxygénés toxiques. Les agents responsables du stress oxydant font partie de la famille des espèces réactives de l'oxygène qui regroupe des radicaux libres (radical anion superoxyde  $O_2^\bullet$ , radical hydroxyle  $OH^\bullet$ ...) et des espèces oxygénées comme le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  (Beddou, 2015). Le premier cas est observé au sein de cellules qui ont subi une intoxication aux métaux lourds. La production excessive de radicaux libres provoque des lésions directes de molécules biologiques (Favier, 2003, Dickinson et al, 2002). Les ROS altèrent toute une série de substrats biologiques importants, avec comme conséquence la modification des domaines fonctionnels des biomolécules : inhibition de l'activité enzymatique, perturbation du métabolisme végétal (notamment la photosynthèse et la respiration), oxydation de protéines, altération des membranes cellulaires via l'induction de phénomènes de peroxydation lipidique, apparition de cassures au sein de l'ADN, pouvant conduire à la mort cellulaire (Dietz et al, 1999 ; Cheng, 2003). Pour éviter ces inconvénients, des systèmes de stockage ou de détoxification des métaux accumulés ont été sélectionnés chez certains végétaux. D'efficacité variée selon les espèces, il semble à l'heure actuelle que trois mécanismes, encore mal compris, soient largement prépondérants : la

modification de la perméabilité membranaire, qui permet de réduire l'entrée des métaux dans la cellule, le système antioxydant, qui limite les dégâts des espèces réactives de l'oxygène et la chélation intracellulaire, qui empêche l'activité de l'ion métallique (Belabed, 2018).

#### I.4.3.1 Réponses doses-effets et stratégies d'adaptation

La réponse des plantes à la toxicité des métaux peut être représentée par des courbes de réponse « dose/effet biologique » de deux types (Deneux-Mustin et al, 2003) (Figure I.8). Si l'élément est essentiel, la réponse de la plante suivra une courbe « en cloche » dont les trois phases observées seront la carence, la tolérance puis la toxicité (Figure I.8 A). Et si l'élément n'a pas de fonction physiologique établie, seules les deux dernières phases de la courbe (tolérance et toxicité) sont observées (Figure I.8 B). Lorsque la concentration phytodisponible d'un élément atteint le seuil de toxicité de la plante, les symptômes les plus souvent observés sont un ralentissement de la croissance racinaire et/ou aérienne, une perturbation des fonctions physiologiques, une nécrose ou une chlorose des feuilles.

Les symptômes sont liés à la nature de l'élément en cause et à sa spéciation. En général, la phytotoxicité des métaux est soit liée à une carence en fer causée par l'excès d'un autre élément, soit liée à la génération de ROS dans la cellule végétale (Nagajyoti et al, 2010).

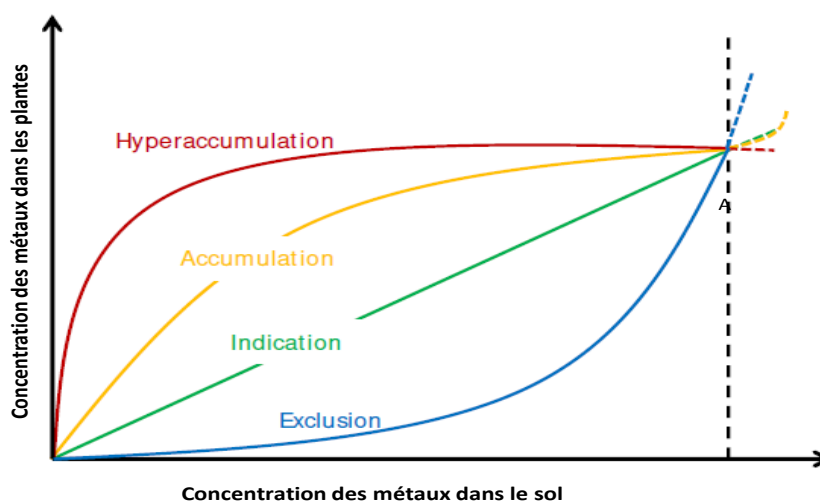


**Figure I.8** Courbes de réponses « dose-effet biologique » illustrant les effets des changements de concentrations phytodisponibles en oligoéléments (A) ou en éléments non essentiels (B) sur la vitalité de la plante (d'après Deneux-Mustin et al, 2003).

Les végétaux ont développé des stratégies d'adaptation à la contamination du sol par les métaux, qui se traduisent par 4 modalités de réponses à l'exposition aux métaux (Figure I.9) (Robinson et al, 2009; Sheoran et al, 2011) :

- l'exclusion : la majorité des métalophytes adopte cette stratégie d'exclusion par restriction de la translocation des métaux dans leurs parties aériennes, la concentration en métal dans les racines étant importantes, c'est le cas par exemple chez *Festuca rubra* ;

- l'indication : ces plantes accumulent les métaux dans leurs parties aériennes à des concentrations reflétant le niveau de contamination du sol comme par exemple *Rumex acetosa* ;
- l'accumulation : certaines plantes ont la capacité d'accumuler les métaux même non essentiels dans leurs parties aériennes, les plantes de la famille des Salicacées (peupliers, saules...) ont notamment cette particularité ;
- l'hyperaccumulation : dans certains cas, les plantes sont capables d'accumuler les métaux dans leurs parties aériennes dans des quantités jusqu'à cent fois supérieures par rapport à des plantes non accumulatrices poussant dans les mêmes conditions. En général, une plante est considérée comme hyperaccumulatrice lorsque la concentration en un élément donné dans les parties aériennes dépasse 0,1 % de la masse sèche. Les genres de plantes hyperaccumulatrices les plus connus sont *Alyssum* et *Thlaspi* respectivement pour le nickel et le zinc.



**Figure I.9** Différentes réponses des plantes à l'accroissement de la quantité des métaux dans le sol (d'après **Robinson et al, 2009**). Les concentrations en métaux supérieures au point A correspondent aux concentrations phytotoxiques.

#### I.4.3.2. Réponses cellulaires aux métaux chez les végétaux

Les principales étapes de l'entrée des métaux dans les cellules sont :

- l'absorption au niveau de la membrane plasmique ;
- l'association aux ligands pour transport entre tissus et stockage.

##### a. Absorption au niveau de la membrane plasmique

La plupart des métaux pénètrent dans les cellules grâce à des transporteurs situés au niveau de la membrane plasmique. Certains cations métalliques n'étant pas indispensables pour les végétaux,

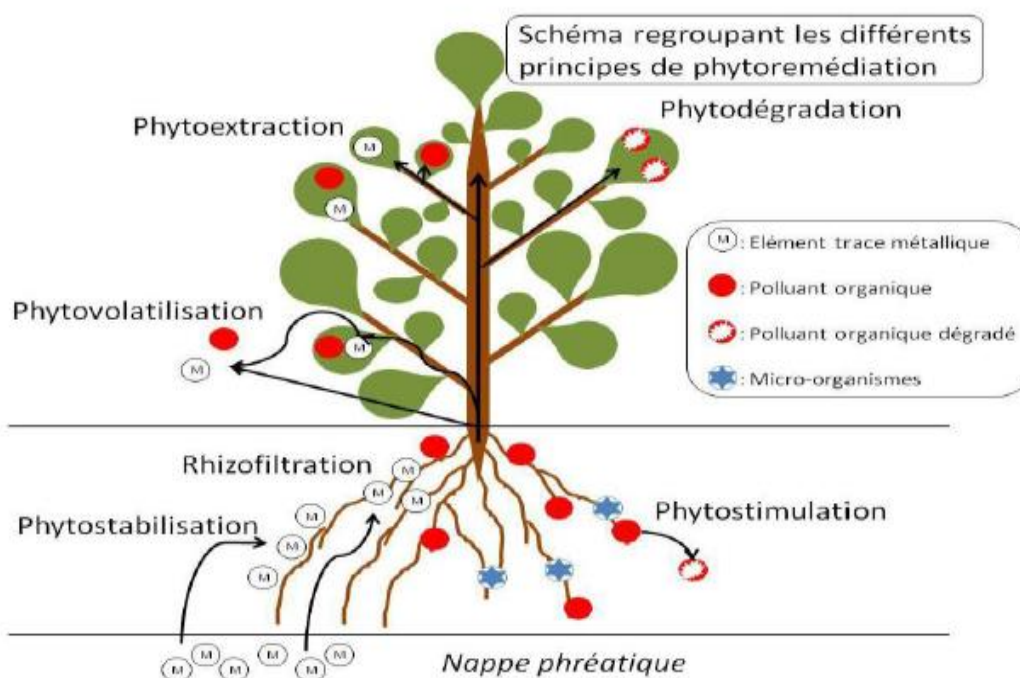
ils entrent en compétition avec des éléments essentiels (métalliques ou non) de structure et/ou de charge proche(s) afin d'être pris en charge par des transporteurs qui ne leur sont pas spécifiques.

### b. Association aux ligands pour stockage et transport entre tissus

Une fois absorbés, les métaux ne sont pas toujours transportés sous forme libre. Ils peuvent être rapidement complexés dans le cytoplasme à différentes molécules en fonction du composé métallique. Le transport peut se faire sur une courte distance à l'intérieur de la cellule et sur une distance plus longue vers d'autres cellules et tissus de l'organe d'absorption ou vers d'autres organes de la plante (Assad, 2017).

#### I.4.4. La phytoremédiation

La phytoremédiation consiste à utiliser des plantes et des microorganismes qui leur sont associées (Mench et al, 2010). La phytoremédiation est subdivisée suivant le mécanisme de remédiation appliqué auprès des polluants : on retrouve la phytostabilisation, la phytoextraction, la Phytodégradation, la Phytovolatilisation et la rhizofiltration (Figure.I.10). Ces trois dernières notions concernent exclusivement les sols contaminés avec des éléments organiques. Leurs principes se basent sur une dégradation des polluants en composés plus simples et moins toxiques qui pourront ensuite être utilisés par la plante elle-même ou par des microorganismes qui leur sont associés (Bert et al, 2012).



**Figure I.10** Différentes techniques de phytoremédiation

**Phytostimulation** : localisée essentiellement dans la rhizosphère, c'est la stimulation par les plantes des activités microbiennes favorables à la dégradation des polluants. Cet aspect, quand il a été étudié, a été constaté chez tous les hyperaccumulateurs.

**Phytodégradation** : les plantes utilisées dans cette technique n'ont pas la capacité de stocker les polluants dans leurs organismes. Cependant, elles sont capables de dégrader les polluants organiques à l'intérieur des cellules de leurs appareils aériens et racinaires.

**Phytovolatilization** : utilise les plantes pour transférer les ETM du sol vers l'atmosphère. En effet, certains éléments (As, Hg et Se) peuvent être présents sous forme gazeuse dans l'environnement. Dans ce procédé, les ETM sont absorbés par les racines, transférés dans les parties aériennes où ils sont transformés sous leur forme volatile avant d'être émis dans l'atmosphère. Cette technique a tout d'abord été utilisée pour la remédiation des sols contaminés au mercure, les ions  $Hg^{2+}$  et le Hg organique pouvant être transformés en Hg (**Kabata-Pendias 2011**)

**Phytoextraction** : Lors de la phytoextraction (appelée également phytoaccumulation), la plante absorbe par ses racines les contaminants et les concentre dans ses parties aériennes (tiges et feuilles). Cette technique ne permet que de réaliser une extraction partielle puisqu'elle se limite à la fraction biodisponible des contaminants et n'interagit qu'avec une partie du sol, la rhizosphère (**Bert et al, 2012**). Elle peut être couplée à l'ajout de chélateurs pour augmenter la mobilité et l'absorption des éléments dans la plante (**Huang et al, 1997**). De récentes observations soulignent l'importance du choix des plantes qui doivent notamment respecter certains critères: (i) avoir une croissance rapide et une forte production de biomasse, (ii) être tolérantes aux métaux et (iii) pouvoir accumuler une grande quantité de métaux dans leurs parties aériennes, (iv) posséder un système racinaire profond et étendu, (v) s'adapter aux caractéristiques du sol à traiter (plantes natives ou adaptées), (vi) et nécessiter peu d'entretien. Peu ou pas de plantes répondent à l'ensemble de ces critères (**Phielor et al, 2013**).

On peut noter l'utilisation de plantes hyperaccumulatrices (*Noccaea caerulea*, *Berkeyacodii* et *Alyssum murale*) présentant des capacités d'accumulation et un facteur de bioconcentration important, et l'utilisation de plantes à fort rendement de biomasse mais à plus faible accumulation. Les parties aériennes concentrées en métaux sont ensuite retraitées par combustion, pyrolyse ou gazéification.

**Phytostabilisation**: vise à végétaliser un sol pollué dans le but d'immobiliser les ETM dans le sol. Cette technique permet la diminution du transfert des polluants vers les nappes phréatiques et vers l'atmosphère. Les ETM sont immobilisés dans la rhizosphère grâce à différents mécanismes dont l'adsorption au niveau des racines, la précipitation dans la rhizosphère, la complexation ou le changement de l'état de valence du métal (**Bolan et al, 2011**). Le choix de la plante et l'apport d'un amendement (agents alcalins, phosphates, matière organique) sont deux critères importants dans la réussite de la remédiation.

**I.5. Conclusion**

Le sol se situe donc au confluent de la lithosphère, de l'atmosphère, de l'hydrosphère et de la biosphère. Milieu complexe et extrêmement diversifié, il occupe une place centrale dans l'équilibre des écosystèmes. La pollution des sols, à travers les plantes, mais également à travers la contamination des nappes phréatiques par lessivage, a des effets potentiels sur la santé de l'homme et est donc un sujet de préoccupation majeur à (très) court terme aussi bien qu'à (très) long terme. Aujourd'hui tous les compartiments de l'environnement sont potentiellement concernés par ce problème ; il importe donc d'identifier les sources de pollution, de comprendre les interactions des substances toxiques avec les constituants du sol, d'être capable d'évaluer son degré de pollution ainsi que le risque écologique de la contamination, et de savoir prendre les mesures nécessaires pour traiter le sol, ou, à défaut, protéger les êtres vivants.

Partout dans le monde, l'exploitation minière a revêtu longtemps un caractère prédateur, dévastateur pour l'environnement sans retenue des ressources naturelles. 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.

***Chapitre II :***  
***Site d'étude, Prélèvements,***  
***Matériels et méthodes***

## Introduction

Ce chapitre décrit la démarche méthodologique des travaux présentés. Dans un premier temps, nous décrirons le site d'étude, puis les prélèvements des échantillons, ensuite les trois méthodes utilisées ; chimique, physique et biologique, afin de bien présenter les impacts environnementaux de notre site d'étude.

### II.1. Sites d'études

#### II.1.1. La mine abandonnée de Sidi Kamber

##### a. Situation géographique et Historique

La mine abandonnée de Zn/Pb de la région de Sidi Kamber (Figure II.1) est située dans le nord-est de l'Algérie; 60 km de Skikda et 70 km de Constantine. Le climat de la région méditerranéenne de Sidi Kamber est semi-aride avec des étés secs et chauds et des hivers humides, avec une pluviométrie annuelle moyenne d'environ 600 mm et une couverture végétale clairsemée (Boukhalfa, 2007). Le relief contient des montagnes dont les altitudes varient entre 200 et 500 m. Les pentes varient entre 2 et 25% (Gherib et al, 2017).



**Figure II.1** La mine abandonnée de Sidi Kamber

Le début des activités minières remonte à l'époque romaine, mais les opérations d'exploitation industrielle ont commencé en 1890, avec une production limitée et des interruptions assez fréquentes. À partir de 1913, la mine a commencé à avoir une activité régulière. En 1938, la mine de Sidi Kamber a produit 678 tonnes de galène et 146 tonnes de blende, occupant une superficie d'environ 2271 ha. En 1976, l'exploitation des gisements de Pb et de Zn a été arrêtée, mais la production minière à ciel ouvert de barytine s'est poursuivie jusqu'en 1984, la date de la mise en eau du barrage de Guénitra, qui a limité l'expansion de ce gisement et la fermeture définitive de la mine de Sidi Kamber (Oumedjbeur 1986). La nature géologique de la zone,

composée de grès et d'argile, donne une faible perméabilité au sol. Il existe plusieurs filons métallifères dans la région, notamment les mines de Sidi Kamber et Djebel dar El-Debbar (Figure II.2). Les gisements de la mine de Sidi Kamber se composent d'une série de filons à minéralisation sulfurée, La composition des minerais est indiquée ci-dessous:

- Galène PbS (Pb 86,6%, S 13,4%, Ag 1%, Cr, Zn, Se, Bi, Sb, Mo);
- Sphalérite ZnS (Zn 67,1%, S 9%, Fe jusqu'à 20%);
- Baryte BaSO<sub>4</sub> + Cd, In, Ca, Mn, Sn, Hg. Rarement marcasite, pyrite, chalcopryrite, pyrrhotite et parfois de petits cristaux de quartz et de calcite (Beddai 1976).

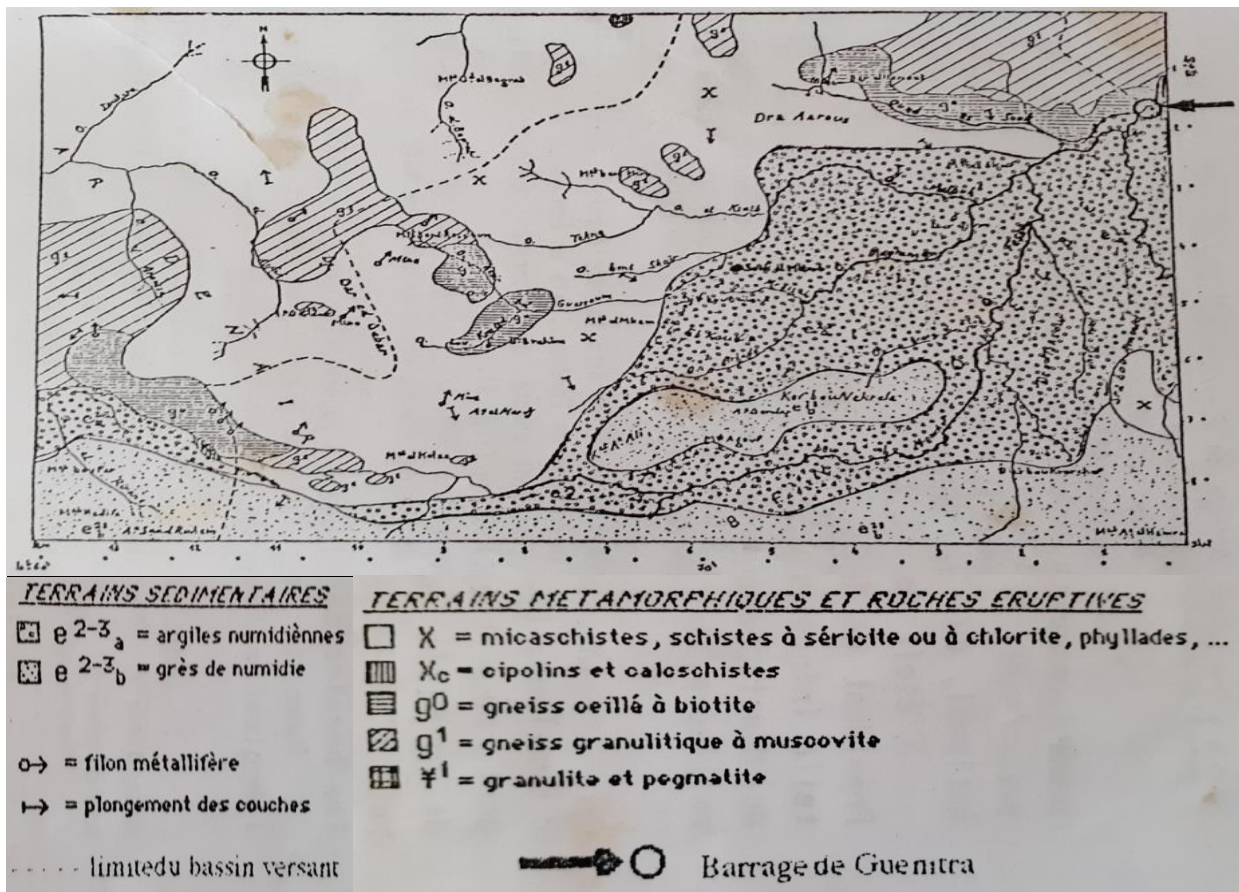


Figure II.2 Carte géologique de la partie nord du bassin versant de l'oued Fessa (Oumedjbeur 1986)

### b. La procédure de traitement du minerai dans la mine de Sidi Kamber

Le traitement du minerai extrait consiste à séparer les espèces minéralogiques recherchées (concentré de minerai) des espèces inutiles (gangue ou stériles). Le traitement se fait en plusieurs étapes successives:

#### Étape 1: Concassage

Le minerai brut est un mélange de morceaux de différentes tailles (300 à 400 mm). Le concassage permet de fractionner ces gros morceaux jusqu'à 10 mm de dimension.

**Étape 2 : Broyage**

Il permet de réduire la dimension des particules jusqu'au maximum de libération du minéral.

**Étape 3 : Classification**

Cette étape établit une séparation des particules selon leur taille en classes granulométriques.

Pour des tailles supérieures à 0,5 mm, on utilise des cribles, et les grains sont renvoyés au broyage ;

Pour des tailles inférieures à 0,5 mm, on utilise un classificateur à eau (ou à air) ; la suspension eau-particules est envoyée à l'étape suivante.

**Étape 4 : Séparation**

C'est l'étape de la séparation proprement dite des minéraux. Les particules sont subdivisées en 3 catégories:

- Les concentrés: espèces minéralogique recherchés, obtenus en autant d'étapes successives qu'il y a de minéraux à séparer ;
- Les produits mixtes: particules non libérées qui sont réinjectées dans le circuit du traitement ;
- Les stériles: ce sont les minerais de gangue, sans valeur, à rejeter.

Il existe plusieurs méthodes de séparation: magnétique, électrostatique, gravimétrique, triage, flottation, lixiviation, etc, la plus répandu est la flottation, méthode utilisée dans la mine de Sidi Kamber. Elle se base sur la différence des propriétés de surface des minéraux. Son principe est le suivant:

Le minerai est en suspension dans l'eau, on injecte de l'air sous forme de bulles. En ajoutant des réactifs appropriés, certains minéraux s'accrochent aux bulles d'air, et l'ensemble particule/bulle d'air flotte sur l'eau, alors que les autres minéraux non fixés sédimentent.

Plusieurs réactifs de flottation sont nécessaires:

- Les collecteurs : produits organiques permettant d'augmenter l'hydrophobie du minéral (la molécule est constituée d'une partie polaire, qui fixe la particule, et d'une partie non polaire, qui repousse l'eau et fixe les bulles d'air). Les plus utilisées sont les Xanthogénates et les Dithiophosphates ;
- Les moussants : servent à diminuer la tension superficielle de l'eau pour permettre la formation d'une écume stable (les huiles du pin ou Flotol, les savons, ...) ;
- Les déprimants : électrolytes fortement polaires utilisés pour des minerais composés afin d'empêcher ou de retarder la flottation de certains minéraux (sulfate de zinc, sulfate de sodium, cyanure de sodium,...) ;

- Les activateurs : électrolytes servant à modifier la surface des particules peu flottables afin d'annuler l'action du déprimant et permettre celle du collecteur (sulfate de cuivre,...) ;
- Les régulateurs : servent à ajuster le pH à une valeur convenant à chaque minerai (chaux, carbonate de sodium,...) (**Oumedjbeur 1986**).

Les principaux réactifs chimiques utilisés pour le traitement du minerai sont :

- La chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la soude caustique  $\text{NaOH}$  ;
- Sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$ , sulfate de zinc  $\text{ZnSO}_4$  ;
- Cyanur de sodium  $\text{NaCN}$ , éthyle xanthate de potassium ;
- Amine xanthate de potassium, huile de pin ou flotol.

### II.1.2. Le barrage de Guénitra

Le barrage de Guénitra (Figure II.3) est situé à environ 2 km en aval de la mine abandonnée, avec une superficie de 900 hectares, une capacité brute de 125 millions de  $\text{m}^3$  et une capacité utile de 115,5 millions de  $\text{m}^3$ . Ce barrage a un double objectif: il alimente en eau potable la ville de Skikda (37000  $\text{m}^3$  et 199 921 habitants), ses zones urbaines environnantes et sa zone industrielle (16000  $\text{m}^3$ ). Il est également destiné à assurer l'irrigation des périmètres Emdjez-Edechich et de la vallée de Saf-Saf, d'une superficie de 5650 hectares (**Medjram et Malika 2014**).

Les caractéristiques générales du barrage Guénitra sont:

- Les travaux ont été entamés en juillet 1978 et terminés fin 1984 ;
- Le barrage de Guénitra est construit à un point de cote 110 m ;
- La digue est en terre et son noyau central en argile, la hauteur du dessus du lit est de 58m, la largeur à la base de 350m et la longueur de 480m ;
- La capacité brute de retenue est de 125  $\text{hm}^3$  d'eau ;
- La capacité utile de retenue est de 115,5  $\text{hm}^3$  d'eau ;
- Le volume annuel régularisable est de 48  $\text{hm}^3$  ;
- La cote de retenue normale 164 ;
- La cote de retenue minimal 133 ;
- La cote de retenue maximum 167,70 ;
- Les cotes de prises d'eau : 134,15 m, 144,6 m, 154,5 m ;
- Superficie du bassin versant 202  $\text{km}^2$  ;
- Altitude du bassin 1364m à 110m.



**Figure II.3** Le barrage de Guénitra

Les différents oueds qui alimentent le barrage de Guénitra sont :

- Oued Fessa;
- Oued Charfa;
- Oued Magramen ;
- Oued Malouh ;
- Oued Es-souk (Sidi kamber) : parcourant la zone minière de Sidi Kamber et dont la pente est plus élevée (**khelfaoui, 2010**).

La rivière (Oued) El-souk (Figure II.4) qui parcourt la zone minière de Sidi-Kamber et l'un des affluents du barrage de Guenitra, il est encore affectée par le ruissellement des déchets miniers ; stériles et résidus.



**Figure II.4** Oued Es-souk (en été 2017)

## II.2. Evaluation de l'impact environnemental dans les déchets miniers, sol et sédiments

### II.2.1. Prélèvement et préparation des échantillons de déchets miniers, sol et sédiments

Les échantillons ont été prélevés dans la mine de Sidi Kamber à proximité de chaque source de pollution et aussi, les échantillons de sédiments de barrage Guenitra (Figure II.5). Selon les recherches approfondies et l'inspection du site minier, nous avons remarqué que la pollution par les métaux des sols, des eaux et des sédiments dans la région de la mine abandonnée de Sidi Kamber est due aux trois sources de pollution suivantes: les tas de résidus, les roches stériles et DMA résultant de lixiviation de métaux d'eaux souterraines qui s'écoulent à travers l'exhaure de mine.

Au total, 24 échantillons ont été étudiés. Il comprend 12 échantillons de produits d'altération des déchets miniers (6 pour les résidus ST et 6 pour les stériles SW), 6 échantillons représentatifs du sol pollué par le drainage minier acide SH et 6 échantillons représentatifs des sédiments de barrage Guenitra SD (Figure II.6). Les différents échantillons ont été prélevés au printemps 2016 dans quatre sites différents ST, SH, SW et SD dans six emplacements proches pour chaque site. La période du printemps a été choisie pour prélever les échantillons car elle connaît des conditions météorologiques différentes; pluvieuses et sèches. L'échantillonnage de chaque site est effectué approximativement aux quatre positions suivantes:

- **ST** (36 ° 43'04.19 "N, 6 ° 35'15.83" E) les échantillons de produits d'altération des tas de résidus (tailing).
- **SH** (36 ° 43'00.44 "N, 6 ° 35'20.68" E) les échantillons de sol affectés par la DMA près d'une infiltration d'eau souterraine de l'exhaure de mine.
- **SW** (36 ° 42'57,56 "N, 6 ° 35'31,53" E) les échantillons de produits d'altération des stériles (waste rock).
- **SD** (36 ° 42'41.01 "N, 6 ° 36'55.40" E) les échantillons de sédiments de barrage de Guénitra (Figure II.5).

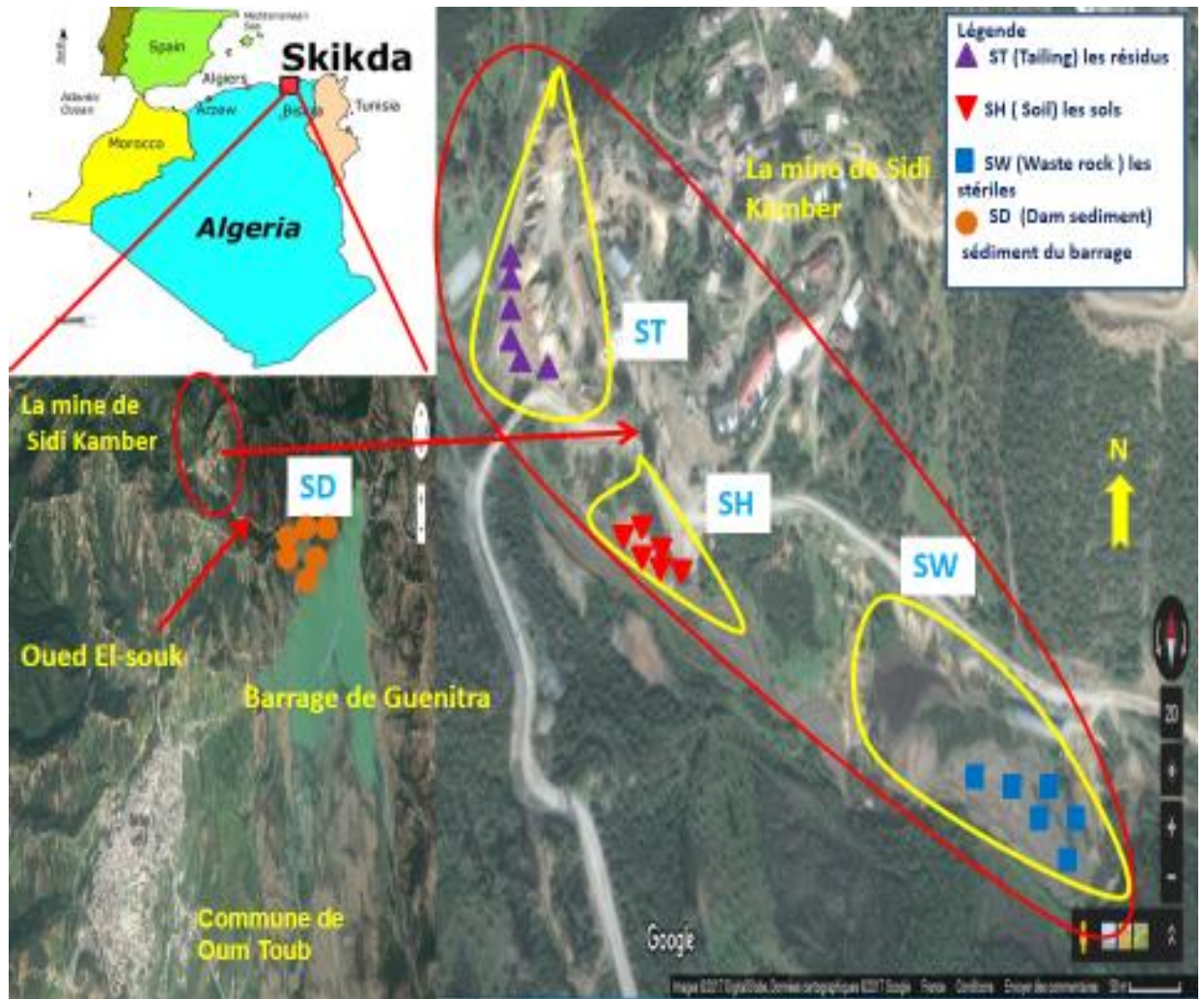


Figure II.5 Carte présente l'emplacement de la zone d'étude et les points d'échantillonnage

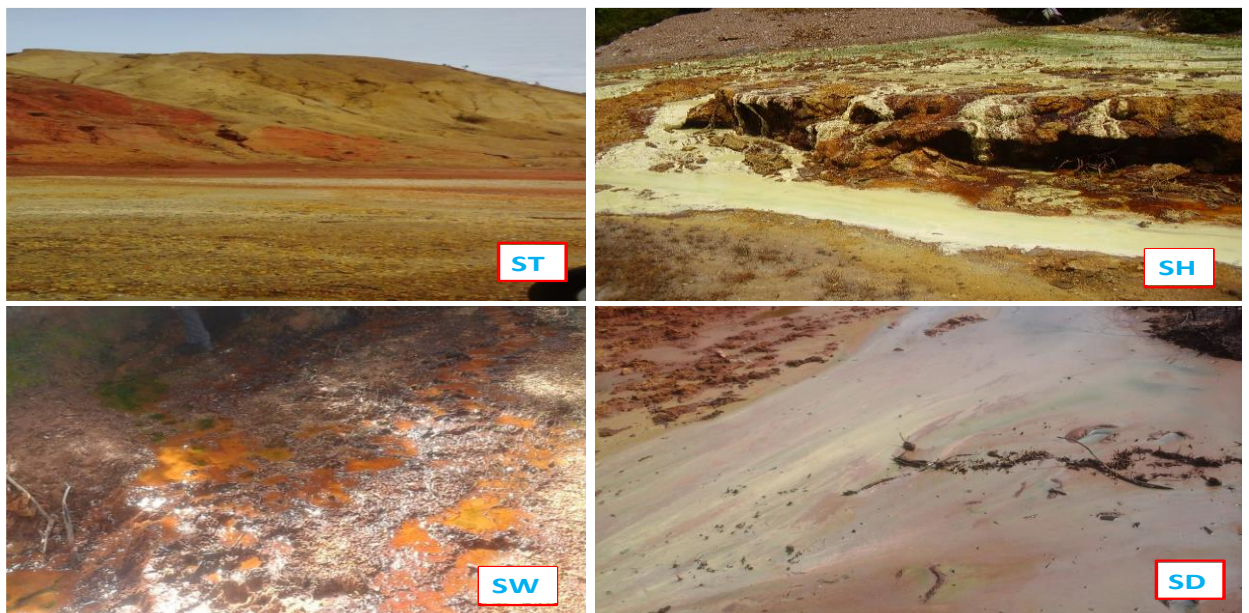


Figure II.6 Les sites de prélèvement des échantillons

La profondeur variait de 0 à 5 cm en utilisant un échantillonneur à grappin après cela, les échantillons rangés dans des sacs en plastique propres, tous les échantillons étaient ensuite conservés à 4 ° C avant l'analyse.

Les échantillons de 500 g de chaque type d'échantillons, à savoir des produits d'altération des résidus et des stériles, des sols pollués par DMA et des sédiments du barrage de Guenitra ont été collectés sur chaque site pour réaliser plusieurs expériences telles que les compositions minéralogiques et chimiques. Tous les échantillons ont été séchés à température ambiante, les pierres, les matériaux biologiques et autres impuretés ont été retirés. Après séchage, les échantillons ont été broyés avec un mortier en agate pour passer à travers un tamis en nylon de 250 µm afin de déterminer la concentration des métaux lourds et la caractérisation minéralogique des échantillons (Figure II.7).



**Figure II.7** Préparation des échantillons, déchets miniers, sols et sédiment

## II.2.2. Procédures d'analyse physico-chimique des échantillons déchets miniers, sols et sédiment

L'humidité résiduelle, la conductivité, le pH et la perte au feu sont des paramètres physico-chimiques réalisés afin de caractériser les produits d'altération de déchets miniers, le sol et les sédiments.

### II.2.2.1. Détermination du pH et de la conductivité

Les mesures du pH et de la conductivité sont faites le plus fréquemment dans une suspension aqueuse, le rapport de la masse du sol/sédiments/déchets au volume d'eau varie suivant les méthodes ou suivant la texture du milieu. Le ratio le plus souvent rencontré est 1/2,5. Les valeurs

du pH obtenues par cette méthode de mesure (NF X31-103) sont considérées comme les plus proches du pH du milieu considéré. 10g d'échantillon à analyser est préparé dans un bêcher, on y ajoute 25ml d'eau distillée, on agite à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 60 min. Ce qui permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon. La suspension obtenue est laissée au repos pendant 2h puis le pH et la conductivité sont mesurés.

#### II.2.2.2. Détermination de l'humidité résiduelle

La méthode (NF X31-102) consiste à sécher le sédiment/sol/déchet à l'étuve à une température de  $103\pm 2^\circ\text{C}$ . Ensuite, peser les échantillons. L'humidité résiduelle  $H_R$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$H_R = (m_0 - m_1 / m_0) * 100$$

$m_0$  : masse de l'échantillon avant séchage ;

$m_1$  : masse de l'échantillon après séchage.

#### II.2.2.3. Détermination de la perte au feu

La méthode utilisée (NF EN 15169) consiste à faire peser une masse de l'échantillon dans une capsule en porcelaine préalablement nettoyée, sec et taré, ensuite procéder à une calcination à  $900^\circ\text{C}$  pendant quatre heures. La perte au feu  $P\%$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$P\% = (m_0 - m_1 / P_e) * 100$$

$m_0$  : la masse de la prise d'essai et la masse de la capsule avant calcination;

$m_1$  : la masse de la prise d'essai et la masse de la capsule après calcination;

$P_e$  : la prise d'essai du sédiment/sol/déchets.

### II.2.3. Procédures d'analyse chimique des métaux dans les déchets miniers, les sols et les sédiments

Pour évaluer le niveau de pollution environnementale causée par les métaux, tous échantillons de sols affectés par le DMA (SH), les sédiments de barrage Guenitra (SD) et les produits d'altération de déchets miniers (résidus ST et stériles SW) laissés en place depuis plus de 40 ans ont été analysés pour les concentrations de Pb, Zn, Fe, Ni, Mn et Cr en utilisant la spectrométrie d'absorption Atomique à flamme (SAAF). D'autre part, les concentrations d'autres métaux comme Hg, Cd et Cu, qui devraient être considérablement faibles, ont été déterminées en utilisant la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP/OES).

### II.2.3.1. La digestion des déchets miniers, sol et sédiment

Avant l'analyse chimique, les échantillons déchets miniers, sol et sédiment ont été digérés à l'aide d'une digestion pseudo-totale à l'eau régale. Cela a été fait en cuve fermée selon les normes françaises (NF EN 13346, 2000) avec de légères modifications. Cette méthode consistait à prélever 0,25 g d'échantillon pesé avec précision dans des bombes en téflon, auxquelles 6 ml de HCl et 2 ml de HNO<sub>3</sub> ont été ajoutés. Les récipients à pression moyenne ont ensuite été bouchés et soumis à une température de 110 °C pendant 2 heures. Les échantillons ont été filtrés, transférés quantitativement et complétés à 25 ml dans une fiole jaugée avec de l'eau ultra pure. Les métaux ont été analysés par étalonnage direct dans les mêmes conditions.

### II.2.3.2. Contrôle de la précision des concentrations de métaux

Afin de contrôler la précision des concentrations de métaux, les résultats analytiques ont été estimés en reproduisant l'analyse; chaque valeur est exprimée comme la moyenne de trois répétitions. Tous les équipements de laboratoire utilisés pour l'analyse sont en Pyrex, lavés avec 0,1 N de HNO<sub>3</sub>, puis rincés deux fois avec de l'eau bi-distillée et placés dans l'étuve jusqu'à ce qu'ils soient secs. Des échantillons analytiques de métaux lourds ont été analysés de la même manière que les échantillons, dans les mêmes conditions en utilisant les mêmes quantités de réactifs. Les concentrations de métaux lourds ont été déterminées en utilisant des solutions standards. Les concentrations ont été exprimées en mg/kg de matière sèche. La précision de l'erreur de mesure a été estimée à  $\pm 5\%$  pour tous les résultats des métaux analysés.

### II.2.3.3. Analyse par spectrométrie d'absorption à flamme (SAAF)

La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique est l'une des méthodes très sensible est largement utilisée pour doser plus de 70 éléments du tableau périodique. Elle sert à doser essentiellement les métaux à l'état de traces en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à des températures élevées (2000 à 3000 °C) pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie (SAAF) est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes, et donc proportionnelle aux concentrations des analytes à doser (El gaidoumi, 2017)

### II.2.3.3.1.Principe

La solution d'analyse est alors aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur, ensuite chauffée dans une flamme produite par la combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air), l'eau s'évapore et les atomes restent à l'état libre, les atomes ainsi portés à haute température dans la flamme, absorbe de l'énergie apportée soit par la flamme ou une source lumineuse (une lampe à cathode creuse) passent à l'état excités (Figure II.8).

Les mesures des dosages sont réalisées à des longueurs d'onde fixes choisies en fonction des éléments recherchés. Alors l'absorbance dépend du nombre d'atomes présent à l'état fondamental dans la flamme et sur le trajet optique du rayonnement lumineux (Cheballah, 2017).

La relation qui donne l'absorbance est semblable à celle de Beer Lambert :

$$A = K l C = \log I_0/I$$

A: absorbance

K: coefficient d'absorption pour une longueur d'onde  $\lambda$  choisie

l : longueur du chemin optique

C : concentration de l'élément à doser

$I_0$  : rayon lumineux incident

I : rayon lumineux transmit

Les instruments de base d'un dispositif de spectrophotomètre d'absorption atomique comportent quatre parties principales (Figure II.9):

- une source (lampe à cathode creuse) (Figure II.10) ;
- un brûleur et un nébuliseur ;
- d'un monochromateur ;
- un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

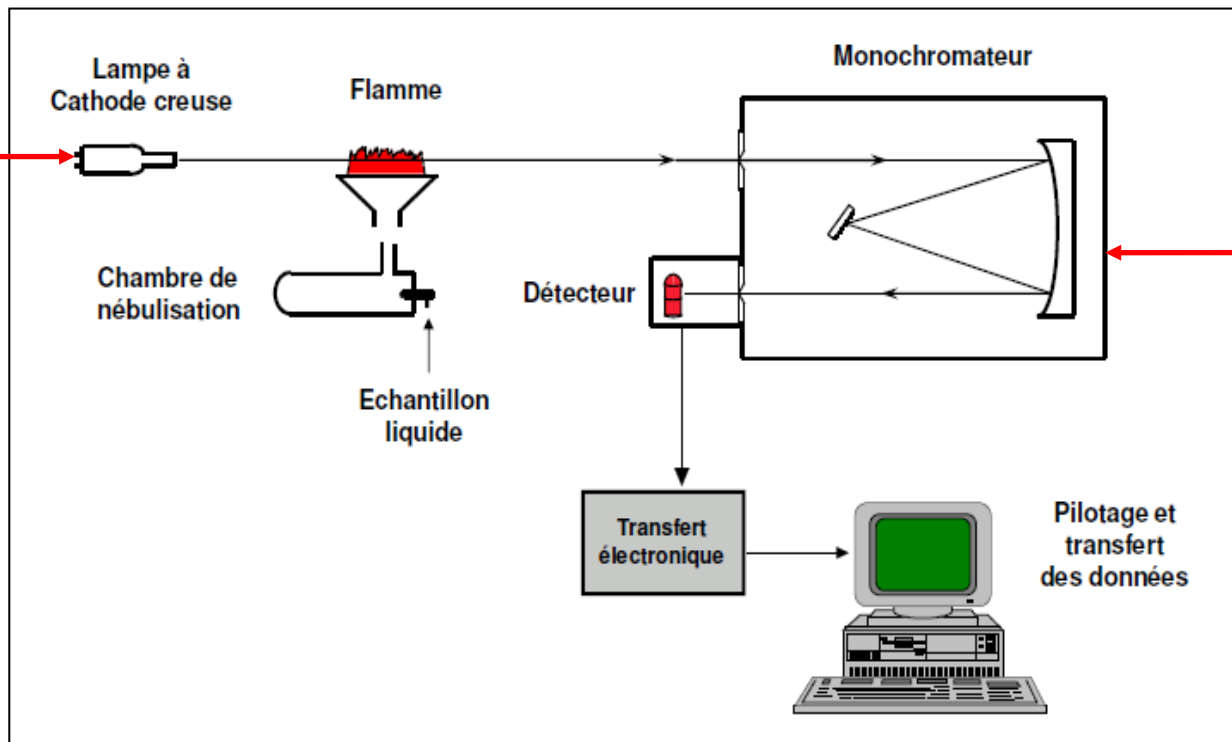


Figure II.8 Spectrométrie d'absorption de flamme (SAAF)

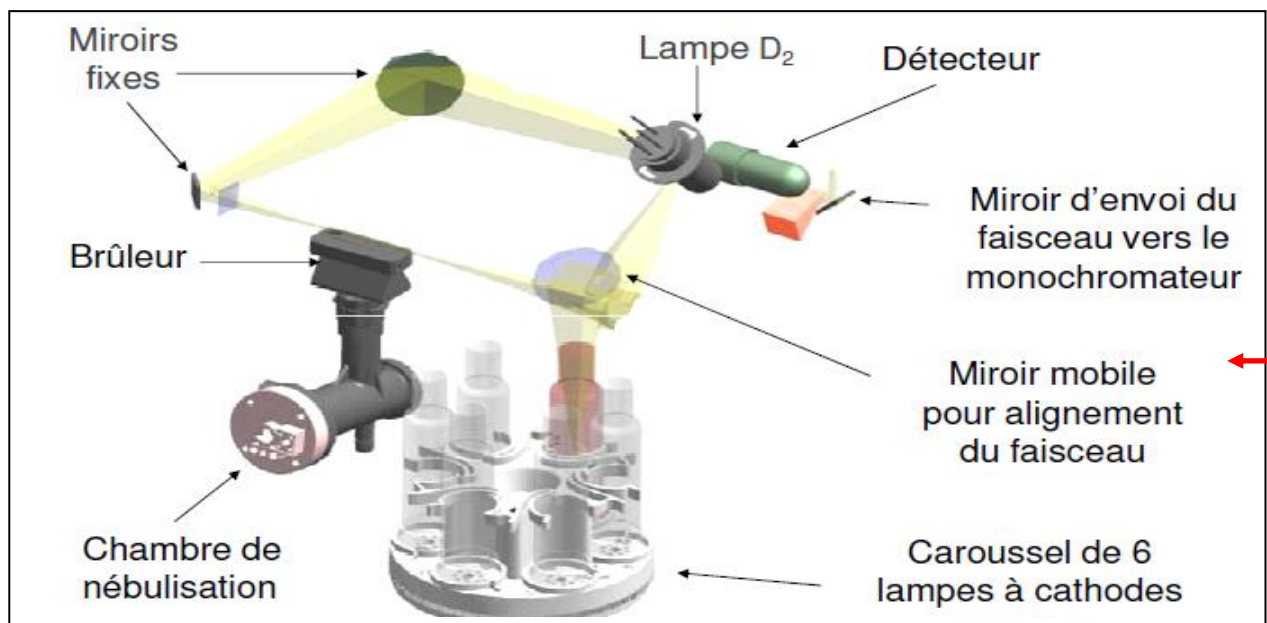


Figure II.9 Schéma de principe



Figure II.10 Lampe à cathode creuse

### II.2.3.3.2. Appareillages

Tous les échantillons ST, SH, SW et SD ont été analysés pour la concentration de Pb, Zn, Fe, Ni, Mn et Cr en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) équipée d'une correction de fond de deutérium (Thermo-scientific 3000) dans le laboratoire de méga train au complexe GL1K Skikda (Installation de gaz naturel liquéfié). Les conditions opératoires du dosage des métaux sont représentés dans le tableau suivant.

**Tableau II.1** Conditions opératoires du dosage des métaux.

Élément dosé	Longueur d'onde $\lambda$ en nm	Type de flamme
Fe	248,3	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cd	228,8	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Zn	213,9	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cr	357,9	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Pb	283,3	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cu	324,8	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Mn	279,5	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Ni	232,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Hg	253,7	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

### II.2.3.4. Analyse par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP / OES)

#### II.2.3.4.1. Principe

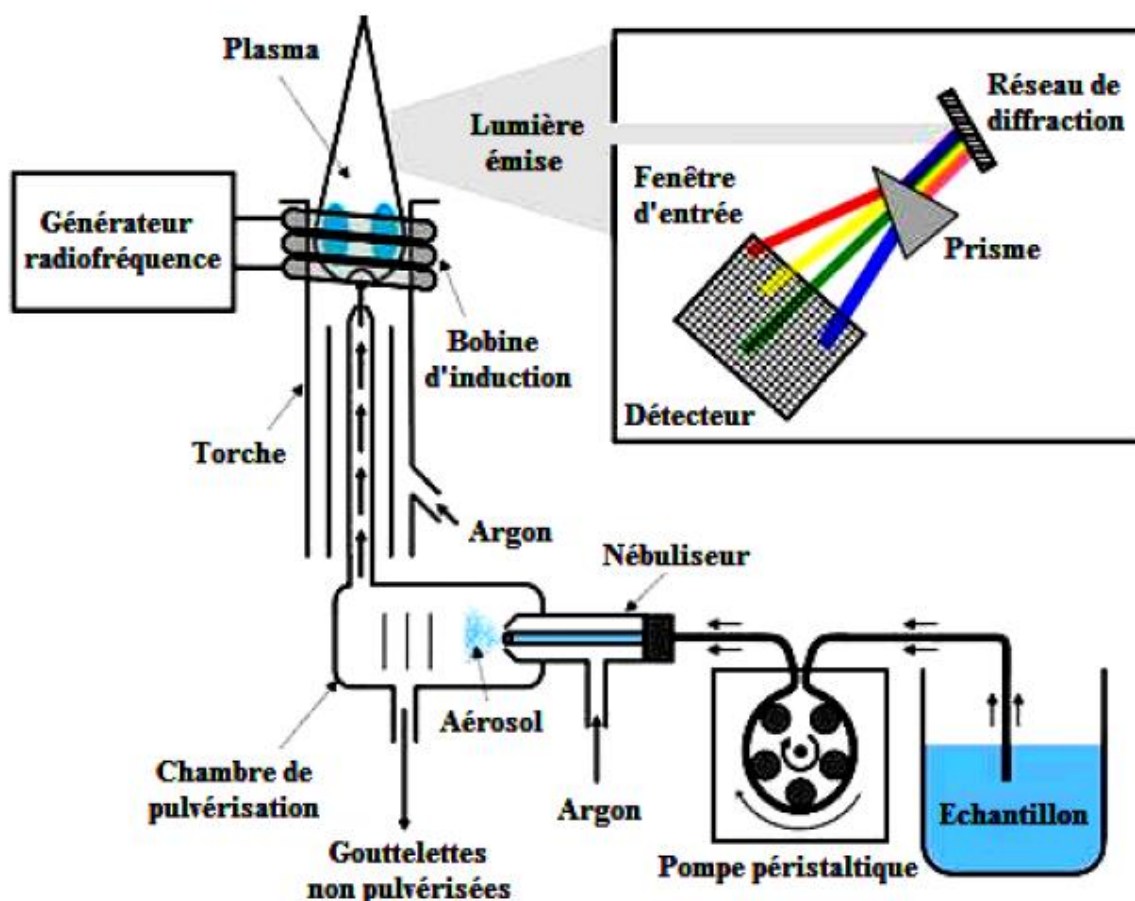
La technique ICP-OES a été utilisée pour l'analyse des métaux dans les échantillons de déchets, sols et sédiments. La technique d'ICP-OES est basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Elle permet l'obtention de limites de détection de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  en phase dissoute et inférieure au  $\text{mg.kg}^{-1}$  en phase solide (**Barbier, 2014**).

La spectrométrie d'émission optique à plasma par couplage inductif (ICP/OES) est une méthode qui consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, c'est à dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude (**Rekkab, 2010**).

Le plasma d'argon ionisé généré et entretenu par le champ magnétique induit par une bobine et d'un spectromètre (Optical Emission Spectroscopy) qui permet l'analyse de la lumière émise par les éléments contenus dans l'échantillon à analyser. La solution liquide à analyser est amenée par

une pompe péristaltique dans un nébuliseur traversé par un courant d'argon où elle est transformée en aérosol (mélange de gaz, de gouttelettes et de particules). Cet aérosol est filtré dans une chambre: les plus grosses gouttes sont éliminées dans un drain et ne servent pas à l'analyse, les plus petites gouttes sont entraînées vers la torche et introduites dans le plasma d'argon.

Au sein du plasma (un gaz macroscopiquement neutre) où la température est entre 6 000°C et 8000°C, le processus subi par l'aérosol est complexe : il y a d'abord désolvatation et vaporisation, puis dissociation des molécules et atomisation. L'énergie du champ magnétique créé par la bobine qui entoure la torche permet d'ioniser l'argon. Ce sont ces ions argon qui vont transmettre leur énergie aux atomes ainsi formés pour les exciter voire même les ioniser. En revenant à des niveaux d'excitation plus stables, les atomes et les ions ainsi obtenus émettent des photons qui sont caractéristiques de chacun des atomes constituant l'échantillon. Certains éléments dont l'énergie d'ionisation est trop élevée n'émettront que des raies atomiques. Chaque élément va émettre de nombreuses raies atomiques et parfois ioniques. Les spectres d'émission sont donc riches et complexes (Figure II.11).



**Figure II.11** Principe de spectromètre d'émission optique à plasma par couplage inductif.

#### II.2.3.4.2.Appareillage

Les métaux lourds à de faibles concentrations de Hg, Cd et Cu pour tous les échantillons ont été réalisés par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP/OES) Perkin Elmer précisément optima 21000 DV équipé d'un tube échantillonneur automatique, le logiciel WinLab32™ pour ICP version 4.0 pour la mesure simultanée de toutes les longueurs d'onde d'analyte d'intérêt et le système d'hydrures Hg by (ICP/OES) au laboratoire Greenlab, Tunisie.

#### II.2.3.5. Analyses statistiques

Pour développer l'objectif de cette étude, le logiciel IBM SPSS Statistics version 19 a été utilisé pour appliquer des approches statistiques aux données de 24 échantillons et pour les 9 métaux; L'analyse de la variance (ANOVA) et la matrice de corrélation (MC) de Pearson ont été utilisés pour identifier la relation des concentrations des métaux dans les (09) colonnes et l'ensemble d'échantillons. Une classification hiérarchique ascendante (CHA) et une analyse en composantes principales (ACP) ont également été utilisées pour identifier les sources possibles de métaux. Une analyse factorielle a été réalisée pour minimiser le nombre de variables avec une charge élevée sur chaque composant, facilitant ainsi l'interprétation des résultats de l'ACP.

#### II.2.3.6. L'analyse par fluorescence X

La fluorescence X a été utilisée pour la composition semi-quantitative des oxydes existants dans les quatre types des échantillons à analyser.

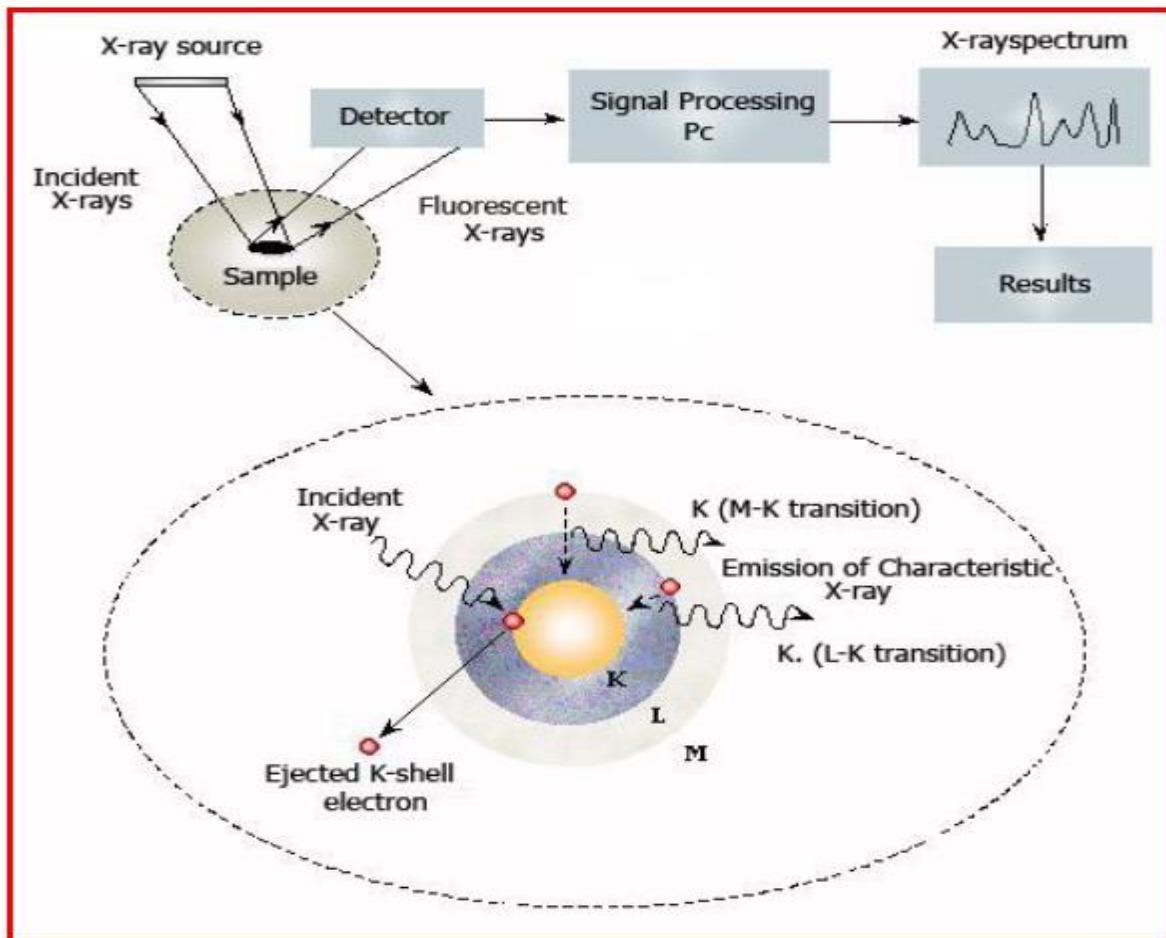
##### II.2.3.6.1. Principe

Au cours des dernières années, l'utilisation d'autres méthodes d'analyse directe a été développée pour résoudre les problèmes liés à la destruction de la matrice. Une de ces méthodes est la spectrométrie par fluorescence X (XRF) (Potts et al, 2004). C'est une méthode d'analyse utilisée pour la détection et la quantification des éléments présents dans des échantillons liquides, solides ou en poudre. Elle permet de doser tous les éléments dont le numéro atomique « Z » est supérieur ou égal à 13. La principale faiblesse de l'XRF est que les analyses se limitent généralement à des éléments plus lourds que le fluor.

Le rayon-X est un type d'ondes électromagnétiques telles que les rayons de la lumière visible, mais la différence principale est sa très courte longueur d'onde (de 100 à 0.1Å). En comparaison aux ondes électromagnétiques normales, les rayons X passent facilement à travers la matière et ils deviennent plus forts lorsque le nombre atomique du matériau diminue. En spectrométrie XRF, les photons primaires des rayons X qui possèdent une haute énergie sont émis à partir d'une source (tube à rayons X) et frappent la substance. Les électrons des couches (orbites)

externes K, L ou M vont être excités par l'énergie des photons primaires du tube à rayons X. Dans ce cas, les atomes deviennent des ions, qui sont instables.

Un électron d'une couche externe, L ou M, se déplace dans l'espace nouvellement vacant à la couche intérieure pour rétablir la stabilité. Une énergie connue comme un photon de rayon X secondaire émet quand l'électron de la couche extérieure se déplace dans l'espace interne de la couche. Ce phénomène s'appelle la fluorescence (Qasim, 2016).



**Figure II.12** Principe de la spectrométrie XRF

La spectrométrie XRF (Figure II.12) se compose de trois éléments de base qui affectent les performances et les capacités de la technique. Le premier, correspond à la source d'excitation qui peut être un tube à rayons X (généralement 40-60kV, 50-300W) qui émet un faisceau de rayons X dans l'échantillon en cours d'analyse. Le deuxième, le système de détection qui détecte l'énergie résultante (après avoir excité l'échantillon) qui est caractéristique de l'élément émis en tant que longueur d'onde. Le dernier composant est le système d'analyse, qui est basé sur les algorithmes développés pour des applications spécifiques et qui traite les informations collectées par le système de détection (Qasim, 2016).

### II.2.3.6.2. Appareillage

Pour cette analyse, les échantillons ont été traités par la méthode de fusion de borax (**Tertian, 1982**), qui implique une fusion à 1050 ° C dans un creuset nasal en platine de l'échantillon. Ce dernier est mélangé avec une très petite quantité d'iodure de sodium et un excès de tétraborate de di-lithium et coulé en une perle solide dans le four (XF FUSE 6 SOCACHIM) au laboratoire du complexe Sider El-Hadjar à Annaba, en Algérie.

Les échantillons ont été analysés par spectrométrie de fluorescence X en utilisant un spectromètre séquentiel de spectromètre de fluorescence X (XRF) thermo scientifique ARL PERFORM'X. Les résultats sont exprimés en pourcentage en poids pour les oxydes des éléments principaux dans chaque échantillon. La perte au feu à 1050 ° C pour chaque échantillon a également été déterminée dans le cadre du processus d'analyse. L'analyse XRF a été réalisée dans le laboratoire du complexe Sider El-Hadjar à Annaba, en Algérie.

### II.2.4. Procédures d'analyse physique (minéralogique) des déchets miniers, les sols et les sédiments

Diverses méthodes ont été utilisées pour identifier et caractériser la composition minéralogique des produits d'altération des déchets miniers (résidus et stériles), les sols pollués par le DMA et les sédiments de barrage Guenitra. Nous avons choisi un seul échantillon pour chaque site. Dans cette analyse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie à dispersion d'énergie ont été réalisés sur différentes surfaces aléatoires. Afin de bien présenter les spectres résultants de chaque techniques, on a traité tous les données obtenus par le logiciel ORIGIN 8.

#### II.2.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des corps cristallisés. Elle consiste à appliquer un rayonnement d'une longueur d'onde du domaine des rayons X sur un échantillon orienté ou non. L'analyse des phases cristallines est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Ainsi, lorsque le rayonnement pénètre le cristal, une partie de l'énergie est absorbée entraînant l'excitation des atomes et l'émission de radiations par les plans atomiques. Le faisceau diffracté (Figure II.13) mesuré résulte de l'ensemble des interactions constructives des rayons émis par les atomes d'un même plan, selon *la loi de Bragg*:  $2d \sin \theta = n \cdot \lambda$

**n** : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement

$d$  : distance réticulaire

$\theta$  : angle de diffraction.

Après diffraction on obtient un diffractogramme du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  ou de la distance réticulaire  $d$ . (Chaguer, 2013)

Cette méthode, ne permet d'identifier que les phases cristallines car leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques désignés par leurs coordonnées (hkl) dans un système de repérage de l'espace. L'identification des phases minérales (position angulaire et intensité des pics de diffraction) se fait par comparaison avec des diffractogrammes de phases connues disponibles dans des bases de données telles que l'ICDD Database. Les constituants d'une matrice sont alors identifiés en comparant les raies hkl d'un diffractogramme à celles de minéraux dont la structure est connue (Schneider, 2016).

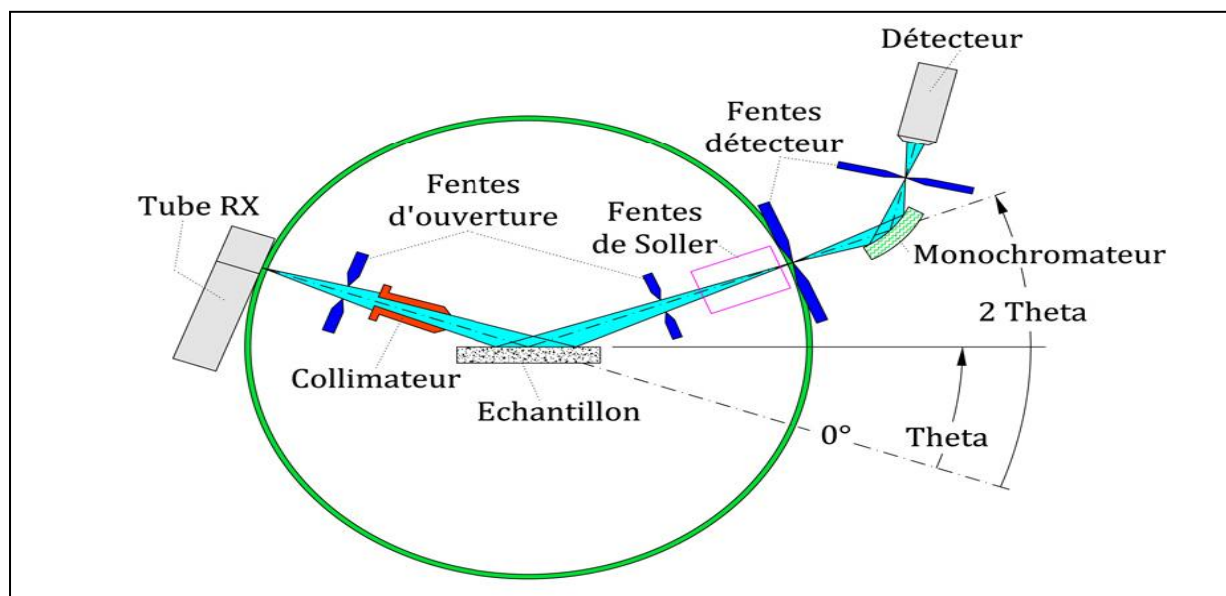


Figure II.13 Schéma de principe de la diffraction des rayons X (Aljerf, 2011)

Dans cette étude les minéraux de nos échantillons ont été identifiés par cette technique à partir de son diagramme de poudre. L'analyse a été réalisée par diffractomètre à rayons X (Inel Equinox 3000, Laboratoire LRPCSI, Skikda), une radiation  $\text{Cu-K}\alpha$  fonctionne en mode scan pas à pas entre 1 et  $100^\circ$  ( $2\theta$ ) avec des pas de  $0,05^\circ$  ( $2\theta$ ) et un temps de comptage de 1 minute par étape a été utilisée. L'identification et la quantification des phases minérales ont été effectuées à l'aide du logiciel Symphonix et la base de données ICDD (2017).

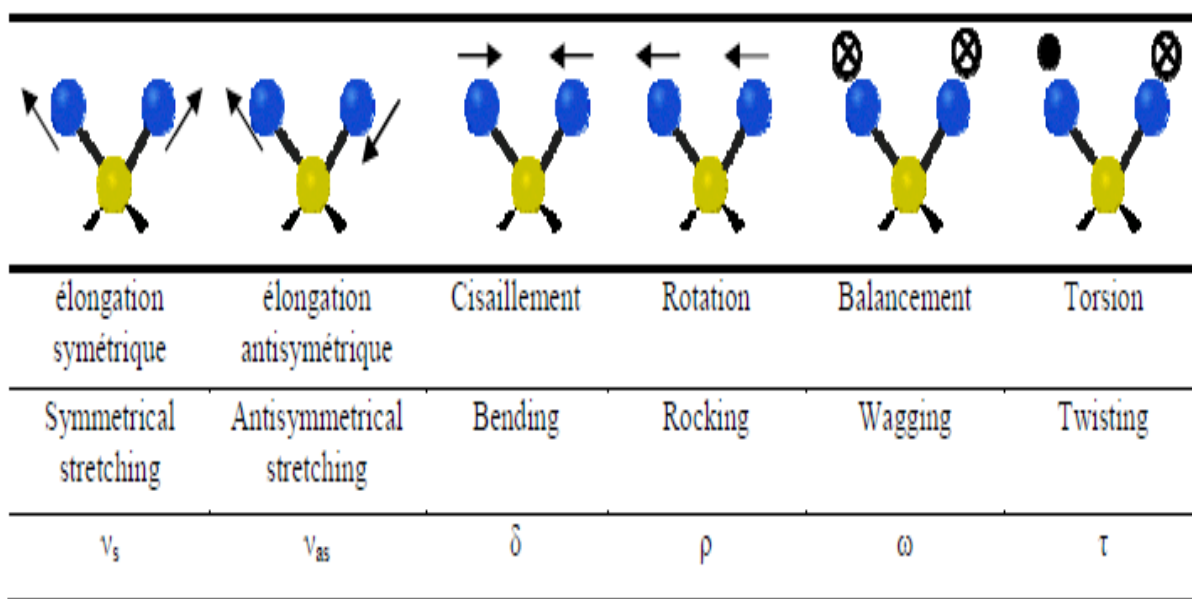
Les fractions cristallisées et amorphes sont mises en évidence et la nature des phases cristallisées sont identifiées en fonction de la limite de détection de la méthode. Cette technique est

qualitative et semi-quantitative. Le seuil de détection est de l'ordre de 5 %, mais peut largement varier en fonction de la nature des différentes phases.

**II.2.4. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Un spectre IR se constitue par le tracé de l'absorbance d'un photon en fonction de son nombre d'onde  $1/\nu$ . Le nombre d'onde, unité le plus couramment utilisé en spectrométrie IR, a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence et donc à l'énergie du rayonnement absorbé (Maechler, 2010).

Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Elles sont illustrées dans la Figure II. 14 en prenant par exemple la liaison C-H (Gueye, 2016).



**Figure II. 14** Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH (Soum-Glaude, 2006)

L'analyse IR des échantillons a été effectuée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier fonctionnant en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR). Le principe de l'ATR consiste à mettre en contact un cristal avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, le faisceau subit une réflexion totale au delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En ATR on travaille donc au delà de l'angle critique. En réalité une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon, sur des profondeurs de pénétration de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$  (Maechler, 2010).

Les groupes de liaison dans les échantillons sélectionnés ont été identifiés par spectroscopie FTIR (Spectromètre FTIR Thermo Scientific Nicolet iS5, Laboratoire LRPCSI de Skikda). Les spectres FTIR ont été collectés dans la plage de nombres d'ondes entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres FTIR ont été traités à l'aide du logiciel OMNIC en mode absorbance.

### II.2.4. 3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDS

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la matière utilisant un faisceau d'électrons. Les électrons primaires, issus du canon à électrons, impactent la surface de l'échantillon et sont diffusés de manière élastique et inélastique (Figure II.15), la zone d'interaction prenant la forme d'une poire d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Certains électrons sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique : ce sont les électrons dits « rétrodiffusés ». Au cours de la rencontre avec la matière, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit « secondaire » (Figure II.16). L'énergie des électrons secondaires étant faible (quelques électron-volts), seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. L'atome ainsi ionisé se désexcite, un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit celle d'un électron Auger (Gueye, 2016 ; Bentz et Stutzman, 1994). L'ensemble des transitions électroniques définit un spectre discret de raies X dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. La détection de ces rayons X est possible grâce à la Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS). Les rayons X nous renseignent alors sur la nature chimique des atomes constituant l'échantillon. Cette analyse semi-quantitative permet de mettre en évidence des associations entre éléments au sein d'un échantillon donné (Schneider, 2016).

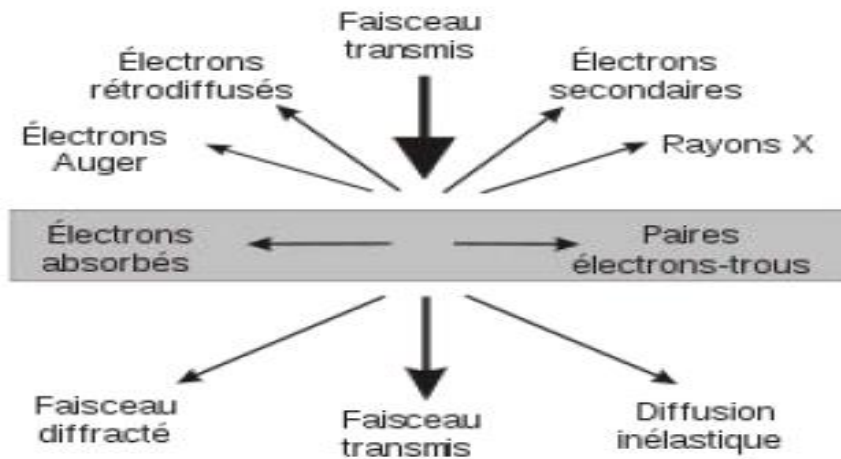


Figure II.15 Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.

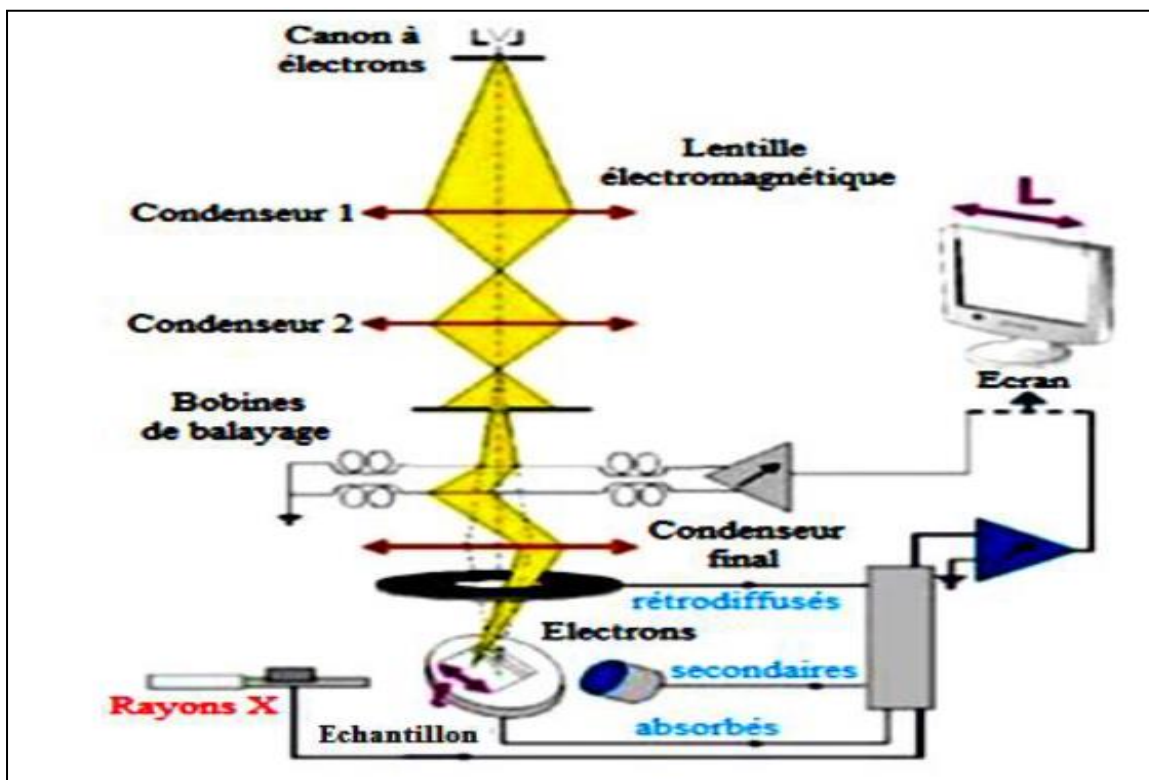


Figure II.16 Schéma principe de fonctionnement du MEB

La morphologie des particules des échantillons étudiés a été réalisée par microscope électronique à balayage d'émission (SEM, modèle: JEOL -JSM-6360LV, laboratoire CDTA, Algérie) et EDS Bruker Quantax 200 spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie au laboratoire CRAPC Algérie.

#### II.2.4. 4. Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction d'une source de lumière monochromatique (laser) de fréquence connue avec les molécules de l'échantillon. Une partie de

cette lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence (diffusion élastique ou Rayleigh), soit avec une fréquence différente (diffusion Raman) (Schneider, 2016). Cette méthode permet l'acquisition d'un spectre présentant des raies Raman caractéristiques d'une espèce chimique et de plus, l'intensité et la largeur des pics peuvent fournir une information sur la structure du composé solide analysé telle que le degré de cristallinité. Pour cela, un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu est focalisé sur l'échantillon à analyser. Une petite partie des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence représentant la diffusion Raman (diffusion inélastique) qui correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman (Bossy, 2010).

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés (nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, etc.). Un spectre Raman est donc l'empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes pour la molécule. La bibliothèque des spectres connus est encore incomplète et la préparation d'échantillon de référence est souvent nécessaire. L'utilisation de ces nombreuses techniques développées ou adaptées pour étudier la spéciation des ETM dans le sol et dans sa solution est souvent restreinte à cause d'interférences ou des concentrations trop faibles en ETM (limites de détection élevées). L'identification par plusieurs méthodes de caractérisation peut être utilisée pour compenser ces limitations (Figure II.17).

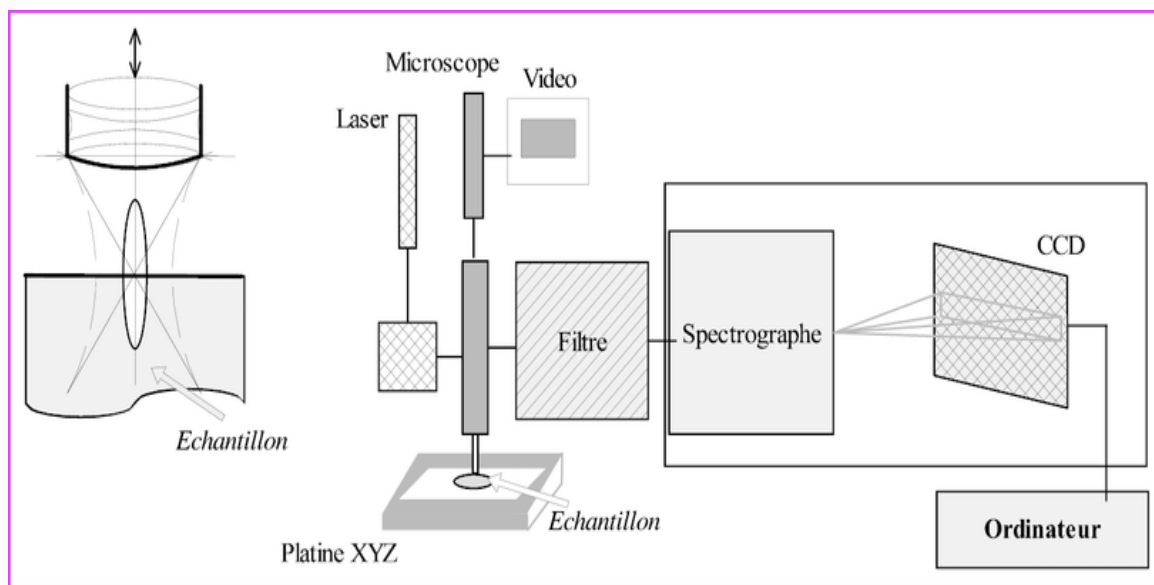


Figure II. 17. Schéma principe de fonctionnement de la technique Raman

Les analyses spectroscopiques Raman ont été effectuées à l'aide d'un équipement RAMAN-Horiba (Horiba Jobin Yvon Ltd., Laboratoire CDTA, Algérie) l'enregistrement et analyse des données finales effectuées à l'aide du logiciel propriétaire LabSpec (Horiba Jobin Yvon). Les échantillons ont été irradiés avec une longueur d'onde d'excitation de 633 nm

Les éléments de base formant le spectromètre Raman (Horiba Jobin Yvon) sont donc :

- une source laser fournissant une radiation monochromatique de fréquence stable et connue (514 nm pour le laser vert avec une source Ar<sup>+</sup>, 633 nm pour le laser rouge avec une source HeNe) ;
- un microscope focalisant le spot laser incident sur la surface de l'échantillon via l'objectif puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre ;
- un monochromateur permettant d'améliorer la résolution spectrale ;
- un détecteur multicanal de type CDD (Charge Coupled Device) permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé.

### **II.3. Evaluation de l'impact environnemental dans les échantillons biologique**

L'évaluation par la méthode biologique de l'impact environnemental de la mine abandonnée a été faite par l'analyse de la teneur en métaux dans la maîtrise biologique ; les plantes poussant dans la zone minière.

Les échantillons des plantes ont été prélevés dans la mine de Sidi Kamber (Figure II.18). Les Cinq espèces de plantes qui poussent dans les trois sites les plus polluées par les métaux dans la mine sont :

- Ciste de Montpellier (*Cistus monspeliensis*) ;
- Pistachier de l'Atlas (*Pistacia atlantica*) ;
- Pistachier lentisque (*Pistacia lentiscus*) ;
- La Consoude officinale (*Sumphytum officinale*) ;
- Les Chlorophytes (Algues vertes).

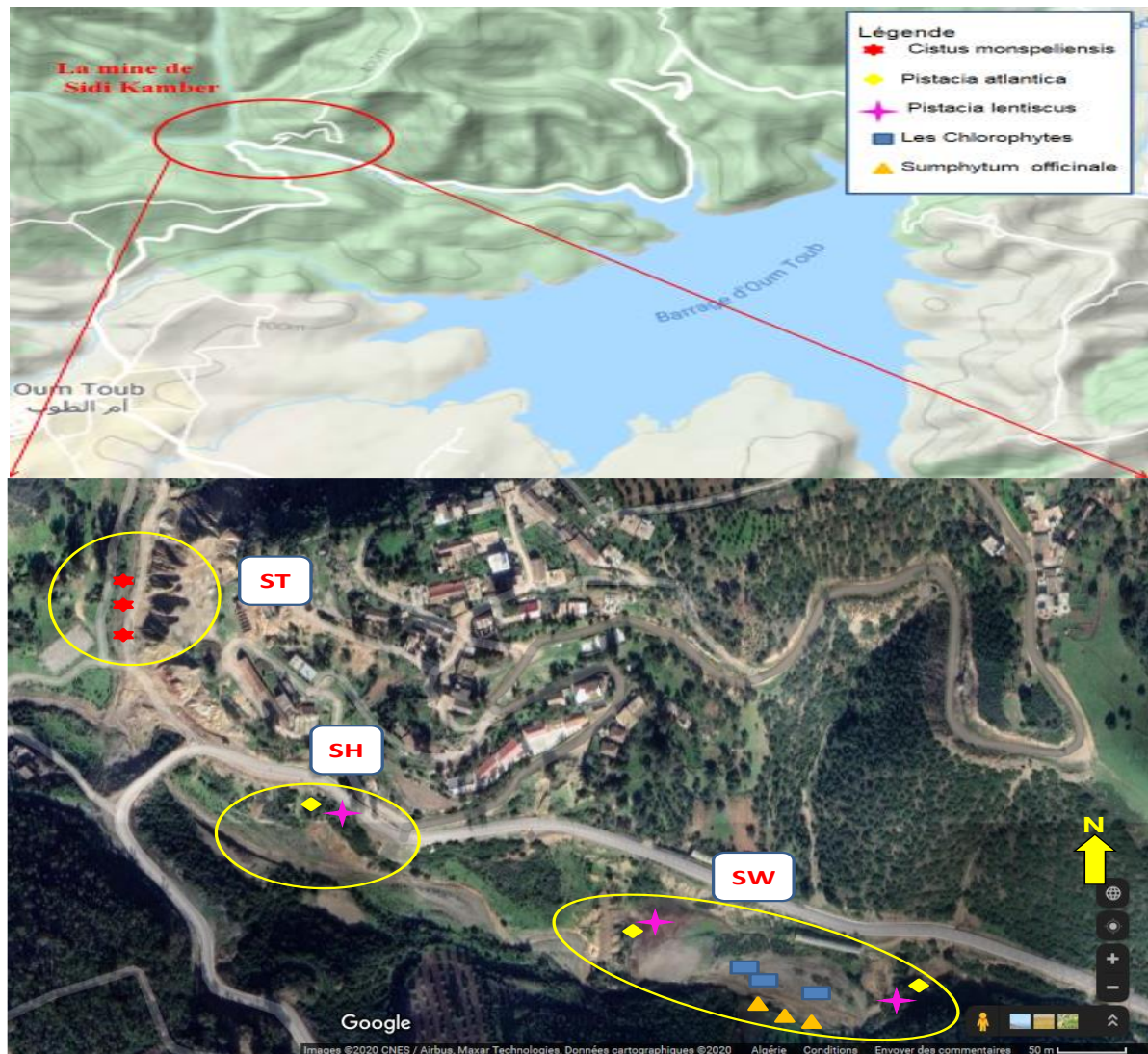


Figure II.18 Les sites des prélèvements des plantes étudiées

### II.3.1. Présentation des plantes étudiées

#### II.3.1.1. Présentation de *Cistus monspeliensis*

*Cistus monspeliensis* (Figure II.19) est un arbrisseau de la famille des cistacées de taille moyenne (entre 0,5 et 1,2 m de hauteur). Originaire du pourtour méditerranéen, il pousse dans des sols secs, rocailloux, calcaires et ensoleillés. Ce sont des plantes pyrophytes, ayant la particularité de se régénérer facilement et même de se multiplier après les incendies (**Robles et Garzino, 2001**).

Son feuillage persistant vert et tomenteux est composé de feuilles lancéolées, rugueuses, réticulées, simples, trinervées, et sans pétiole net. Plante remarquablement aromatique surtout par temps chaud. Sa floraison s'étale d'avril à juin et révèle une inflorescence en cyme unipare hélicoïde composée de fleurs formées par 5 pétales blancs parfois colorés de jaune à leur base. Les fleurs très parfumées et riches en pollen attirent papillons et autres insectes qui permettent ainsi une bonne pollinisation. Les fruits de *Cistus monspeliensis* sont des capsules ovales

déhiscentes à 5 valves contenant de nombreuses graines. La dissémination des fruits est favorisée par les oiseaux et les petits mammifères (**Tela botanica, 2011**).

### II.3.1.2. Présentation de *Pistacia lentiscus*

Le pistachier lentisque ou le *Pistacia lentiscus* (Figure II.19) est une espèce appartenant à la famille des Anacardiaceae (pistaciaceae). C'est une espèce forestière, originaire du sud européen qui s'est notamment répandue sur tout le pourtour du bassin méditerranéen, Asie, Europe, Afrique jusqu'aux canaries, (**Boullard, 2001 ; Brousse, 2005**).

Selon **Spichiger et al (2004)**, *Pistacia lentiscus* se classe comme suit :

Embranchement : Spermaphytes ;

Sous embranchement : Angiospermes ;

Classe : Eudicotylédones ;

Sous classe : Résidées ;

Ordre : Sapindales ;

Famille : Anacardiaceae ;

Genre : *Pistacia* ;

Espèce : *Pistacia lentiscus* L.

Selon **Brousse (2005)**, le pistachier lentisque est un arbrisseau d'environ trois mètres de haut, bien qu'il puisse atteindre cinq à six mètres sous certaines conditions climatiques ou édaphique. C'est un nanophanérophyte qui présente un port buissonnant et arrondi lorsqu'il est jeune, l'écorce est grisâtre et les branches les plus jeunes rougeâtres. Les feuilles de cette plante ligneuse sont persistantes, coriaces, composées, alternes, et paripennées de quatre à dix folioles elliptiques (**Boullard, 2001**), de deux à quatre cm de long sur cinq à dix mm de large, pourvues d'un pétiole ailé (**Hilmi, 2004 ; Brousse, 2005**). Les fleurs unisexuées sont portées par des plants différents (plantes dioïques), Elles sont apétales et ont de deux à trois mm de large. Elles sont groupées en épis courts, serrés et latéraux (**Bossard et Cuissance, 1984 ; Bayer et al, 1990**). Le fruit est une petite drupe charnue, globuleuse de quatre mm de large, rouge puis noire à maturité (**Bossard et Cuissance, 1984**). La floraison du lentisque se fait au printemps (Avril-Mai) et fructifie en octobre – novembre (**Brousse, 2005**).

### II.3.1.3. Présentation de *Pistacia atlantica*

Le pistachier de l'atlas ou *Pistacia atlantica* (Figure II.19) est encore appelé bétoum en arabe, à été décrit pour la première fois par Desfontaine en 1789. Elle appartient à la section *Butemella* et elle est subdivisée en quatre sous espèces: *latifolia*, *kurdica*, *kabulcia* et *atlantica*, cette dernière est la seule présente en Algérie (**Yaaqobi, 2009**), cette espèce est commune dans deux régions de la méditerranée et de l'irano-touranie. Cette espèce forestière, dite de resquillage, s'accommode

à tous les sols, excepté du sable. Elle se contente d'une faible pluviométrie de l'ordre de 150 mm et par fois moins (**Benhssaini et Belkhodja, 2004**). Elle est essentiellement un arbre de l'étage bioclimatique aride et accessoirement de l'étage semi-aride (**Ait Saïd, 2011**). *Pistacia atlantica* est un arbre à feuilles caduques, pouvant atteindre 15 à 25 m de haut, ils peuvent atteindre 300 ans. Ses racines sont très pivotantes pouvant atteindre 5 m de profondeur. Cependant leurs feuilles sont imparipennées de 3 à 4 paires de folioles. Elles ont une forme lancéolée à ovoïdes oblongue (**Zohary, 1987**). Elles ont environ 8 à 20 cm de longueur, leur pétiole est non ailé et mesure 3 à 5 cm de long (**Belhadj, 2007**).

Leur floraison débute le moins de février, le plus souvent 2 à 4 semaines avant la poussée des bourgeons végétatifs, le fruit est gros comme un pois d'une taille de 5 à 7 mm de diamètre, il est rougeâtre au début puis virant au bleu à maturité à partir de mois juillet (**Ziane, 2014**).

#### **II.3.1.4. Présentation de *Sumphytum officinal***

La Consoude ou *Sumphytum officinal* (Figure II.19) est le nom commun d'une plante du genre *Symphytum*, faisant partie de la famille des Boraginaceae (**Blamey et Grey-Wilson, 2003**). La Consoude affectionne particulièrement les lieux humides tels que les lisières et clairières forestières, les berges des ruisseaux et fossés, les prés humides et marécageux. Elle est typique des sols frais et profonds et peut aussi s'implanter dans des lieux de fortes sécheresses saisonnières à condition que ces critères soient remplis. Elle reste aussi un bon indicateur de la nature des sols où elle se développe, caractérisant un engorgement en eau et en matières organiques archaïques ainsi qu'un terrain riche en bases (**Ducerf, 2007**).

La Grande Consoude est une plante vivace herbacée de taille moyenne à assez grande, généralement de 60cm pouvant aller jusqu'à 1,20m. Elle est robuste, puissante et envahissante. La plante entière est couverte de poils hérissés riches en calcium, lui conférant un toucher rude, caractéristique commune aux plantes de la famille des Boraginaceae qui leur valut autrefois l'appellation d'« Aspérifoliées ». Les feuilles apparaissent au printemps sous forme d'une rosette à la base d'où émergent des tiges portant des feuilles longues plus étroites et se terminant par une ou plusieurs hampes florales ramifiées. La floraison s'observe de mai à juillet (**Recurt-Carrere, 2015**).

#### **II.3.1.5. Présentation des algues vertes (les Chlorophytes)**

Les algues, organismes photosynthétiques, sont conventionnellement définies comme des végétaux simples peuplant le milieu terrestres. On les rencontre aussi bien en eau de mer qu'en eau douce, sur les sols sur diverses végétations, au sein de communautés symbiotiques non négligeable de la biodiversité. Elles sont dépourvues de tige fleurs (**Guillaume, 2010**). Les algues sont des organismes chlorophylliens ayant besoin d'eau ou d'humidité, d'air, de lumière

et de sels minéraux. (Mekkaoui, 2013 ; Arzel et al 1992). Les algues regroupent un ensemble de l'appareil végétatif relativement simple dimensions très variables. Certaines plusieurs mètres de longueur (*Caulerpa*) (Morere et Pujol, 2002).

Il est difficile de déterminer le vrai nombre d'espèces (algues) vu leur diversité inconnue et leur recensement et classification. Dernièrement, le nombre d'espèces recensées est de 136207 (Guiry et Guiry, 2014).

Les algues vertes (Figure II.19), sont un ensemble d'algues dont les pigments essentiels à la photosynthèse sont les chlorophylles a et b. Les plastes de ces algues sont colorés en vert par ces pigments, auxquels des caroténoïdes sont quelquefois associés. Elles regroupent des organismes variés n'appartenant pas à un même groupe évolutif. Elles sont présentes en majorité dans les eaux douces et dans les mers et les océans cependant quelques espèces peuvent être retrouvées sur terre. Les algues vertes sont très riches en calcium et en protéines, possèdent un pouvoir nutritionnel élevé en plus de la présence de vitamines et d'antioxydants. Elles possèdent aussi un pouvoir gélifiant important (Zehlila, 2017).

Les algues sont utilisées comme des bioindicateurs dans le domaine de la recherche en écotoxicologie. Un bioindicateur désigne des espèces végétales ou animales qui par suite à leur particularités biologiques sont l'indice précoce (organismes sentinelles) de modifications abiotiques ou biotiques de l'environnement dues à tel ou tel type de l'action humaine (Ramade, 2002). Les algues sont des indicateurs biologiques car elles présentent plusieurs avantages intrinsèques:

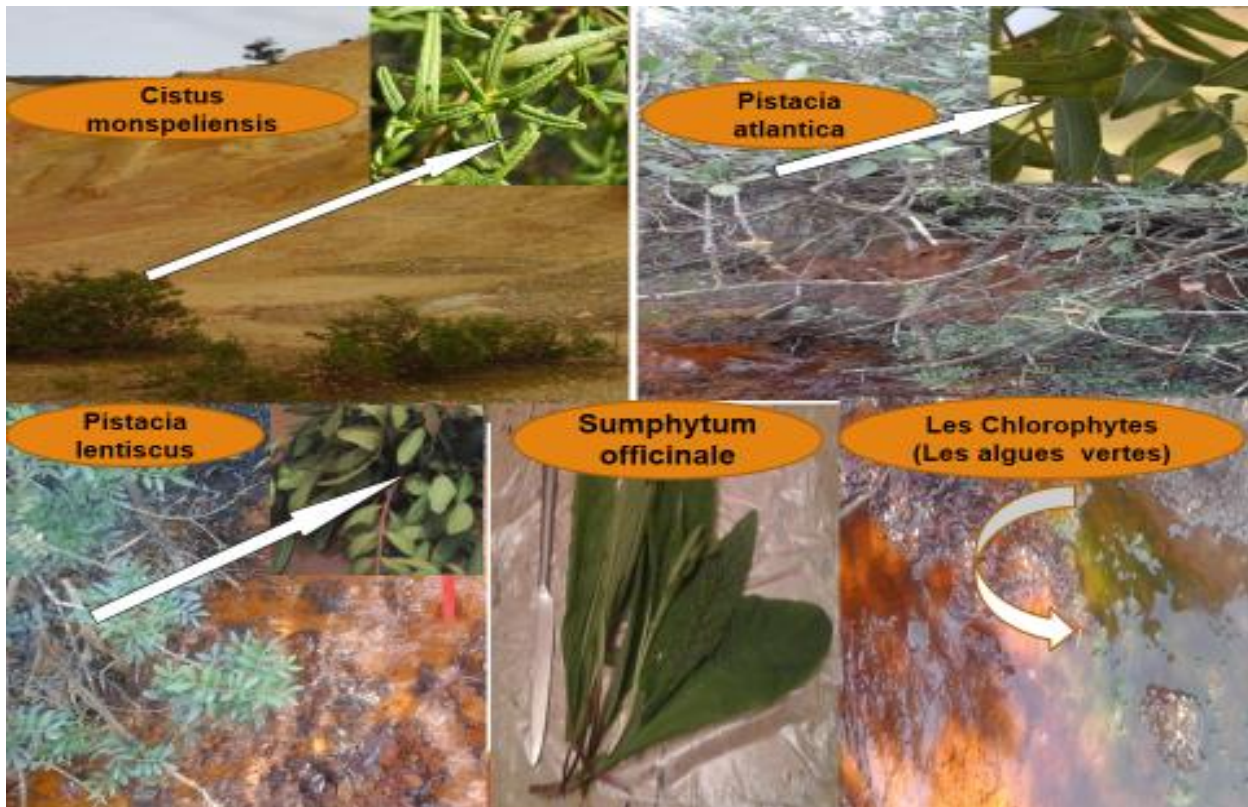
- Elles sont benthiques, elles peuvent donc servir à caractériser les conditions environnementales intégrées à un lieu pendant une période ;
- Il est généralement facile de cueillir des quantités suffisantes dans divers habitats ;
- Elles accumulent directement les composés présents dans l'eau ce qui fait de l'analyse des tissus un indicateur fiable de la qualité de l'eau.

L'étude fait par (Benkdad et al, 2011), a montré que les macroalgues peuvent être un outil puissant en biomonitoring pour évaluer les tendances spatiales et temporelles des métaux contaminants le secteur côtiers au Maroc. Selon Favero et Frigo (2002), des espèces des macroalgues ont été utilisées pour surveiller les concentrations des métaux (Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Co, Ni et Cd), dans les eaux de bassin sud de la lagune de Venise.

Les algues sont une source de biomarqueurs écologiques, Un biomarqueur est un changement observable et/ou mesurable au niveau moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique ou comportemental, qui révèle l'exposition présent ou passée d'un individu à moins une substance chimique à caractère polluant (Lagadic et al, 1997). Les algues sont capables de synthétiser des

metallothioneines (MTs) particulières (les phytochelatines) qui sont des protéines cytosoliques de faible poids moléculaire, riches en cystéine, thermostables, et pouvant s'associer avec les métaux divalents (Cd, Cu, Zn, Ag, Hg). De nombreux travaux ont montré l'induction de ces protéines par les métaux, ce qui a permis d'envisager leur utilisation comme biomarqueurs d'exposition aux polluants métalliques (Wariaghli et al, 2004).

L'étude de (Kumar et al, 2010), a montré que la concentration de 0,4 mM Cd<sup>+2</sup> induit la production des espèces oxygénées réactives (ROS) et établit un certain niveau d'effort oxydant chez l'algue *U. lactuca*. La tolérance contre le Cd<sup>+2</sup> induit l'effort oxydant est dû aux plus grandes activités de certains des enzymes antioxydantes et antioxydantes non enzymatiques qui sont impliquées dans la désintoxication du ROS. Par conséquent, les résultats obtenus et les enzymes détectées peuvent être considérés comme biomarqueurs possible pour surveiller les métaux lourds dans l'écosystème marin.



**Figure II.19** Les cinq plantes étudiées dans la mine abandonnée de Sidi Kamber

### II.3.2. Prélèvement, préparation des plantes étudiées

La récolte des plantes a été réalisée sur les trois sites les plus pollués dans la zone minière ST, SH et SW, trois échantillons le plus proches des déchets miniers ont été choisis pour les cinq espèces. Au total, 15 échantillons de plantes ont été étudiés, (3 échantillons de *Cistus monspeliensis* dans le site ST), (3 échantillons *Pistacia atlantica* et 3 échantillons *Pistacia*

*lentiscus* dans les sites SH et SW), (3 échantillons de *Sumphytum officinale* dans le site SW) et (3 échantillons des *les algues verts* dans la digue à rejets de la mine) (Figure II. 18)

Le prélèvement doit être effectué de façon à préserver l'information: ni pertes ni pollutions. Pour se préserver de risques de pollution, il faut éviter d'utiliser des outils ou des récipients susceptibles de contaminer l'échantillon: pas d'outil en acier inox, pas de récipient dont les parois contiennent des pigments à base d'éléments en traces (PVC pouvant contenir du zinc, du cadmium, etc). On évitera également le contact entre l'échantillon végétal et la terre (Baba Ahmed, 2012).

Une procédure possible est la suivante: utiliser des outils tranchants en céramique (ciseaux) ou avec des lames en carbure de titane ou de tungstène. Si ces outils ne sont pas disponibles, l'alternative est l'utilisation de matériels à base d'acier ordinaire, le risque étant une pollution par le fer. On peut également prélever certains organes (feuilles, fruits, épis, etc) par arrachage à la main. Après la récolte, l'échantillon sera placé dans un sac en polyéthylène. Entre le prélèvement et le transfert au laboratoire, l'échantillon sera placé dans un conteneur frais et à l'abri de la lumière, une glacière.

Dès son arrivée au laboratoire, l'échantillon va être l'objet d'une série d'opérations: identification de la demande analytique, lavage éventuel, stabilisation, broyage, homogénéisation, stockage, broyage, homogénéisation, stockage en flacon inerte. Les plantes ont été soigneusement lavées avec de l'eau désionisée a fin d'éliminer les fines particules de sol, les racines et les parties végétales aériennes ont été séparées. Les échantillons sont séchées dans une étuve à une température de 80°C pendant 72h jusqu'à obtention d'un poids constant. L'échantillon obtenu est écrasé à l'aide d'un mortier en porcelaine pour obtenir une poudre fine utile pour la minéralisation.

### II.3.2.1. Minéralisation et dosage des métaux dans les plantes étudiées

#### II.3.2.1.1. Principe

Cette méthode s'adresse à tout matériel végétal ou ligneux. La minéralisation est l'opération par laquelle la matière organique est détruite libérant ainsi les matières minérales que l'on peut alors mettre en solution. Il existe deux grands types de procédures: la minéralisation par voie sèche et celle par attaque acide oxydante.

- Minéralisation par voie sèche: l'échantillon est placé dans un four à moufle et chauffé progressivement jusqu'à 480°C. La matière organique est détruite par combustion. Le résidu est constitué par la cendre minérale. L'opération de minéralisation doit être complétée par mise en solution en milieu acide des cendres obtenues. Cette méthode peut s'appliquer à l'ensemble des

éléments en traces mais est inadaptée pour le dosage des éléments volatils (mercure, sélénium, arsenic, etc.).

•Minéralisation par attaque acide oxydante: l'échantillon est placé dans une solution acide et oxydante puis chauffé jusqu'à destruction de la matière organique. La mise en solution est concomitante de la minéralisation. Cette méthode est utilisable pour les éléments volatils moyennant certaines précautions: attaque en milieu fermé (bombes utilisées notamment par chauffage par micro ondes) ou semi fermé (ballons munis de réfrigérants). Cette méthode permet le dosage de l'ensemble des éléments en traces minéraux. Dans notre étude on a utilisé la minéralisation par voie sèche (Allen, 1986).

#### **II.3.2.1.2. Mode opératoire**

1000 mg de matériel végétal préalablement séché, sont introduits dans une capsule. La capsule est placée dans un four dont la température est augmentée progressivement jusqu'à 500°C et qui est ainsi maintenue pendant 2 heures. Un palier est effectué aux alentours de 200°C jusqu'à la fin du dégagement de fumées. Après refroidissement, la mise en solution en vue du dosage des métaux lourds a été réalisée par attaque acide de la quantité de cendres obtenu après la calcination des plantes séchées par 2 ml d'eau régale (un mélange de HCl et HNO<sub>3</sub> (3 :1)), le tout est porté à ébullition sur une plaque chauffante pendant 3 heures. Après refroidissement, on filtre dans une fiole jaugée de 25 ml puis on complète avec de l'eau désionisée au trait de jauge. L'ensemble des analyses ont été réalisées trois fois par spectrophotomètre atomique à flamme (SAAF) équipée d'une correction de fond de deutérium (Thermo-scientific 3000) dans le laboratoire GL1K Skikda (Installation de gaz naturel liquéfié). L'expression des résultats en mg/kg par rapport à la matière sèche (Ms) est donnée par la formule suivante:

$$C \text{ (mg/kg)} = C \text{ (mg/L)} \cdot V \text{ (L)} / \text{Masse de prise d'essai (Kg)}$$

#### **II.4. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu général sur le site d'étude et l'exploitation minière dans cette zone, ainsi les méthodes de prélèvements et de préparations des échantillons à analyser. Par la suite on a bien détaillé ; les procédures d'analyse et la digestion des échantillons, les équipements utilisés et les méthodes chimiques, physiques et biologiques utilisées.

***Chapitre III :***  
***Résultats et discussions***

## Introduction

Ce chapitre est réservé aux résultats et discussion, il présente les analyses chimiques des métaux Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni et Hg dans les échantillons de résidus (ST), les stériles (SW), le sol affecté par AMD (SH) et les sédiments de barrage Guénitra (SD) basées sur les analyses statistiques par le logiciel SPSS. Ainsi que les caractérisations minéralogiques des échantillons par différentes techniques physique de caractérisation ; la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). En plus l'analyse des métaux (Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn et Ni) dans les cinq tissus végétaux affectées par la pollution ; *Pistacia atlantica*, *Pistacia lentiscus*, *Cistus monspeliensis*, *Sumphytum officinale* et les algues vertes.

### III.1. Analyse chimique des produits d'altération des déchets miniers résidus (ST) et stériles (SW), sol affecté par AMD (SH), et les sédiments (SD)

#### III.1.1. Caractérisations physico-chimiques

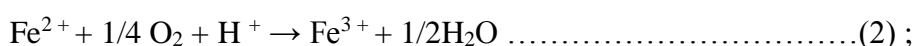
Le Tableau (III.1) suivant résume les paramètres physico-chimiques ; pH, conductivité, humidité et perte au feu caractérisés les échantillons des quartes sites étudiés.

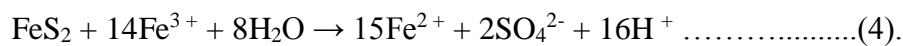
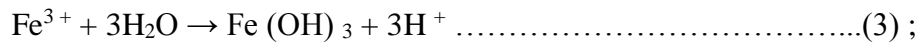
**Tableau III.1** Caractérisation physico-chimique des échantillons de déchets, sols et sédiments

	ST	SH	SW	SD
<b>pH</b>	2.54	2.70	3.40	5.94
<b>Conductivité (µs/cm)</b>	2060	1860	574	424
<b>L'humidité (%)</b>	28.30	19.98	52.24	32.5
<b>Pert au feu (%)</b>	4.02	27.20	15.00	6.10

## Discussion

Les échantillons des sites ST, SH, SW sont fortement acides avec une faible variation du pH est observée entre les échantillons de ces trois sites, par contre les échantillons de sédiment SD sont moins acide à neutre. Cela est dû à l'oxydation des sulfures métalliques, c'est un processus complexe qui comprend plusieurs réactions redox, qui sont contrôlées par la géologie, la microbiologie et le climat de chaque zone (Acero et al, 2006 ; Iakovleva et al, 2015 ; Rios et al, 2008).





Ces réactions de décomposition de la pyrite se produisent en parallèle et durent tant qu'il y aura accès de l'air et l'eau, elles sont souvent accélérées par la présence de bactéries, produisent des ions  $\text{H}^+$  qui acidifient l'eau et favorisent la mise en solution de divers éléments.

La conductivité des échantillons de site ST et SH est très élevée par rapport aux valeurs observées dans les échantillons de SW et SD. L'humidité et le pourcentage en matières organiques, évalués par les pertes au feu à 900°C, varient sensiblement d'un échantillon à l'autre.

### III.1.2. Analyse des métaux dans les échantillons des sites ST, SH, SW et SD

#### III.1.2.1.L'analyse par (SAAF) et (ICP/OES)

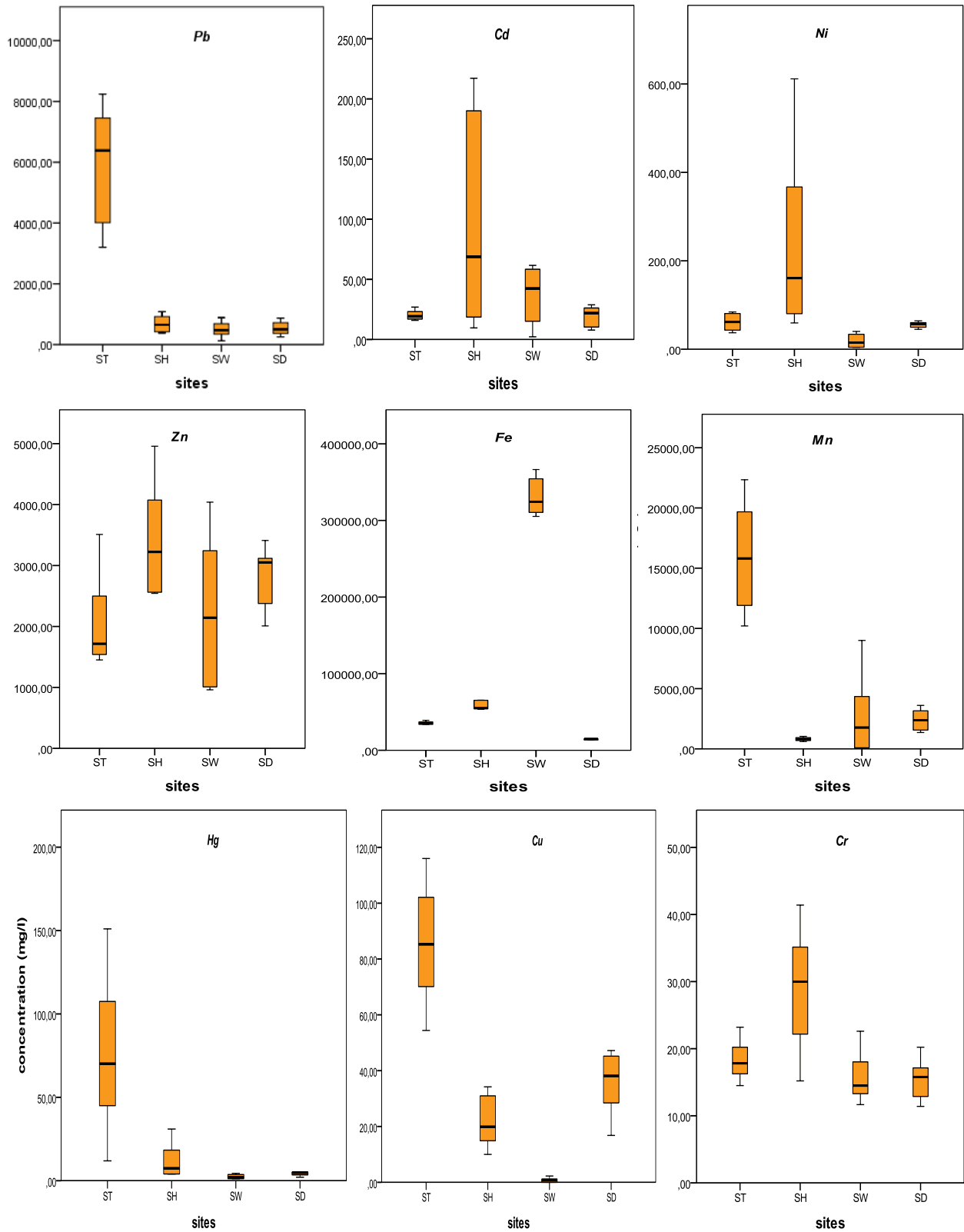
Les variations des teneurs en métaux Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni et Hg dans des échantillons des sites ST, SH, SW et SD basées sur les analyses statistiques sont rapportées dans la Figure.

III.1. Les paramètres statistiques de tous les échantillons et la comparaison par les deux seuils de niveau de pollution par les métaux fixés par la loi italienne sont présentés dans le Tableau III.2; nous utilisons ces normes italiennes vu le manque de normes algériennes. La comparaison du fer et du manganèse par la loi italienne n'a pas été prise en compte.

#### Discussion

Selon la Figure III.1, nous remarquons une différence entre les valeurs de concentration du même métal dans le même site; cela est dû à deux raisons. La première est; l'effet du climat et des précipitations sur l'année, tandis que le second; est la petite variation spatiale de l'échantillonnage, qui a un effet déductif malgré les distances rapprochées entre les échantillons. En comparant les diagrammes de boîte de chaque élément avec d'autres métaux, on constate que les métaux Fe, Mn, Zn et Pb dans la région se sont révélés avoir les concentrations les plus élevées, suivies par Cd et Ni qui avaient des concentrations modérées, tandis que Cr, Hg et Cu avaient des concentrations minimales.

Les concentrations les plus élevées des métaux Pb, Mn, Cu et Hg ont été trouvées dans les produits d'altération des échantillons de résidus ST, les métaux Zn, Cd, Ni et Cr ont été trouvés dans le sol affecté par (DMA) SH et le Fe a été trouvé dans les stériles SW.



**Figure III.1** Diagrammes en boîte de la concentration des métaux Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni et Hg (mg / kg) dans les quatre sites (ST, SH, SW et SD), (N = 6).

**Tableau III.2** Statistiques descriptives des éléments chimiques sélectionnés des déchets miniers (ST et SW), des sols (SH) et des sédiments de barrage Guenitra (SD). Toutes les valeurs sont en (mg/kg), (N = 6), IL: lois italiennes pour les sols (niveaux A \* et B \*).

Sites		Pb	Cd	Fe	Zn	Mn	Ni	Cr	Hg	Cu
<b>Les résidus (ST)</b> pH= 2 ,54	<b>Min</b>	3200,33	15,90	33700,00	1451,0	10203,20	37,15	14,50	11,90	54,40
	<b>Max</b>	8240,16	26,90	39100,00	3510,0	22340,60	84,20	23,20	151,0	116,0
	<b>Moyenne</b>	5945,46	20,23	35709,16	2072,16	15958,46	61,33	18,30	75,95	85,52
	<b>Médian</b>	6386,42	19,26	35326,50	1716,5	15810,50	61,40	17,81	70,16	85,25
	<b>SD</b>	1975,03	4,17	2074,566	798,19	4703,70	20,21	3,09	48,90	22,18
<b>Sols (SH)</b> pH= 2 ,70	<b>Min</b>	380,00	9,60	53428,0	2543,20	611,60	59,4	15,2	3,98	10,0
	<b>Max</b>	1083,20	217,2	65425,00	4957,80	1037,00	611,6	41,40	30,98	34,20
	<b>Moyenne</b>	684,52	95,5	58036,16	3430,10	815,16	239,91	28,97	12,03	21,64
	<b>Médian</b>	650,83	68,75	54978,00	3221,60	808,90	160,57	29,97	7,43	19,90
	<b>SD</b>	286,32	89,58	5712,72	999,30	163,3	215,52	9,27	10,81	9,477
<b>Les stériles (SW)</b> pH= 3 ,40	<b>Min</b>	125,80	2,20	305270,00	960,20	58,80	4,20	11,66	1,18	0,00
	<b>Max</b>	889,00	61,60	366467,00	4040,00	9001,80	40,20	22,60	4,40	2,26
	<b>Moyenne</b>	499,32	37,00	330824,83	2257,00	2839,83	18,63	15,76	2,41	0,81
	<b>Médian</b>	473,75	42,35	324172,50	2144,70	1770,50	14,58	14,49	2,00	0,72
	<b>SD</b>	267,02	24,85	25106,11	1218,04	3519,14	15,48	3,95	1,34	0,85
<b>Sédiment (SD)</b> pH= 5 ,94	<b>Min</b>	253,60	7,80	13400,00	2009,00	1358,80	45,00	11,40	2,07	16,80
	<b>Max</b>	871,20	28,80	15062,00	3411,20	3609,00	64,20	20,22	5,20	47,20
	<b>Moyenne</b>	536,98	19,47	14426,50	2836,80	2411,26	55,30	15,53	4,22	35,64
	<b>Médian</b>	503,43	21,89	14809,00	3052,80	2391,10	56,41	15,79	4,79	38,12
	<b>SD</b>	228,34	8,63	781,66	529,25	907,94	7,19	3,18	1,22	11,42
<b>Référence</b>	<b>ILA</b>	<b>100</b>	<b>2</b>	<b>-</b>	<b>150</b>	<b>-</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>1</b>	<b>120</b>
	<b>ILB</b>	<b>1 000</b>	<b>5</b>	<b>-</b>	<b>1 500</b>	<b>-</b>	<b>500</b>	<b>800</b>	<b>5</b>	<b>600</b>

**Niveau A:** limites supérieures pour les zones résidentielles;

**Niveau B:** limites supérieures pour les zones industrielles.

**SD:** écart type.

Selon le Tableau III.2, les valeurs moyennes de Pb des échantillons de chaque site d'échantillonnage variaient entre 499,32 mg/kg et 5945,46 mg/kg, où les échantillons de site ST ont enregistré le niveau le plus élevé de Pb et la concentration minimale de Pb trouvée dans les échantillons de site SW. Nous considérons que tous les échantillons de produits d'altération dans les résidus et les stériles, le sol et les sédiments sont pollués par le Pb. Ceci est lié à la nature des gisements de la zone minière riche en plomb.

La teneur maximale en Cd est trouvée dans les échantillons de sol SH pollué par le DMA fortement chargée par les métaux avec une concentration moyenne de 95,5 mg/kg. La valeur minimale est enregistrée dans les échantillons des sédiments SD de 19,47 mg/kg, tandis que dans les échantillons ST; la teneur en Cd n'a pas dépassé 20,23 mg/kg. Cela reflète une contamination par le Cd très élevée même pour les sédiments de barrage de Guenitra.

Les concentrations moyennes de Fe détectées dans tous les échantillons sont très élevées avec une valeur moyenne maximale de 330824,83 mg/kg dans les stériles SW et une faible valeur moyenne de 14426,50 mg/kg trouvée dans le site SD.

Les niveaux de Zn trouvés dans les différents échantillons ont montré des valeurs maximales de 3430,10 mg/kg au site SH. La concentration moyenne minimale du Zn trouvée dans les échantillons de site ST de 2072,16 mg/kg. Des niveaux considérables du Zn de 2836,80 mg/kg se trouvent dans les sédiments de barrage Guenitra SD, cela est dû aux eaux de ruissellement qui aboutissent au barrage Guenitra.

La concentration moyenne maximale de Mn trouvée dans les échantillons ST était de 15958,46 mg/kg; ce contenu provient des déchets de tas de résidus. Le niveau minimum était de 815,16 mg/kg aux échantillons de site SH.

Les concentrations moyennes de Ni détectées dans les échantillons SH du sol pollué par le DMA fortement chargé en métaux montrent une valeur maximale de 239,91 mg/kg. Les autres échantillons ont de faibles concentrations de ; 61,33 mg/kg pour les échantillons de site ST, 55,30 mg/kg pour les sédiments de barrage de Guenitra SD et 18,63 mg/kg pour les échantillons SW des stériles.

Les valeurs moyennes de Cr variaient de 28,97 mg/kg dans les échantillons de site SH à 15,53 mg/kg dans les échantillons de sédiments SD.

Le métal lourd Hg est un métal hautement toxique généralement présent en petites quantités. En effet, les niveaux trouvés dans tous les échantillons sont considérables avec ; 75,95 mg/kg dans les échantillons de ST à 4,22 mg/kg pour les sédiments de barrage Guenitra SD.

Les niveaux de Cu trouvés dans les échantillons des sites SD, ST, SH et SW sont respectivement de 35,64 mg/kg, 85,52 mg/kg, 21,64 mg/kg et 0,81 mg/kg.

Dans cette étude, les concentrations moyennes totales de métaux dans les échantillons de quatre sites ST, SH, SW et SD suivent l'ordre:

ST: Fe> Mn> Pb> Zn> Cu> Hg> Ni> Cd> Cr ;

SH: Fe> Zn> Mn> Pb> Ni> Cd> Cr> Cu> Hg ;

SW: Fe> Mn > Zn > Pb> Cd> Ni > Cr > Hg> Cu ;

SD: Fe> Zn> Mn> Pb> Ni> Cu> Cd> Cr> Hg.

Le métal le plus abondant dans tous les échantillons était Fe, suivi de Zn, Mn et Pb. Les moins abondants étaient le Cr et le Cu.

Le degré de pollution dans les échantillons a été évalué en comparant les valeurs de concentration obtenues pour les métaux analysés aux normes de la loi italienne. Cette loi considère deux niveaux de pollution:

Niveau A: limites supérieures pour les zones résidentielles;

Niveau B: limites supérieures pour les zones industrielles.

Toutes les limites statistiques de Pb, Cd, Zn et Hg des produits d'altération des résidus ST dépassaient le niveau B. Cependant, les valeurs de Ni, Cr et Cu étaient inférieure au niveau A. Pour les échantillons de site SH, les éléments Cd, Zn et Hg dépassaient le niveau B, Pb et Ni dépassaient le niveau A, mais les métaux Cr et Cu étaient inférieurs au niveau A. Dans les échantillons de site SW les métaux sont classés dans le même ordre que les échantillons de site SD, les valeurs de Ni, Cr et Cu; étaient inférieurs au niveau A. Cependant, Pb et Hg, enrichis les sédiments de barrage Guenitra, dépassent le niveau A, mais seules les limites statistiques les plus élevées de Zn et de Cd dépassent le niveau B. Ces comparaisons peuvent être résumées dans le Tableau III.3 suivant.

**Tableau III.3** Comparaison des paramètres statistiques des déchets miniers ST et SW, les sols SH et les sédiments de barrage Guenitra SD, par les deux niveaux de pollution (A et B) conférés par la loi italienne.

ST	SH	SW	SD
Pb, Cd, Zn, Hg > niveau B	Cd, Zn, Hg > niveau B	Cd, Zn > niveau B	Cd, Zn > niveau B
	Pb, Ni > niveau A	Pb, Hg > niveau A	Pb, Hg > niveau A
Ni, Cr, Cu < niveau A	Cr, Cu < niveau A	Cr, Cu, Ni < niveau A	Cr, Cu, Ni < niveau A

### III.1.2.2. L'analyse par fluorescence X

La composition chimique des oxydes des éléments majeurs par spectrométrie de fluorescence X pour tous les échantillons est donnée dans le Tableau III.4.

**Tableau III.4** Analyse XRF de l'élément majeur dans les échantillons ST, SH, SW et SD (% en poids)

échantillons	ST <sub>1</sub>	ST <sub>2</sub>	SH <sub>1</sub>	SH <sub>2</sub>	SW <sub>1</sub>	SW <sub>2</sub>	SD <sub>1</sub>	SD <sub>2</sub>
FeO (Tot)	8,368	7,868	30,367	30,043	49,170	49,098	5,300	5,219
CaO	0,578	0,641	0,266	0,254	0,200	0,158	1,030	1,029
SiO <sub>2</sub>	43,898	47,827	3,634	3,102	2,002	1,207	65,001	65,180
MgO	0,622	1,087	0,186	0,236	0,122	0,138	1,186	1,397
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,963	19,362	1,259	1,431	0,192	0,142	15,741	15,813
MnO	0,014	0,027	0,001	0,001	0,001	0,001	0,080	0,071
ZnO	0,565	0,278	0,265	0,260	0,504	0,319	0,310	0,300
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,103	0,036	4,348	4,232	0,001	0,001	0,048	0,053
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	0,008	0,008	0,009	0,001	0,001	0,005	0,006
K <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,553	3,708	3,348	3,005	0,098	0,074	2,541	2,607
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,345	0,888	1,608	0,710	0,190	0,101	5,522	5,589
SO <sub>3</sub>	7,284	3,438	14,233	14,259	6,050	5,344	1,089	1,095
TiO <sub>2</sub>	0,797	0,822	0,056	0,053	0,022	0,023	1,018	1,020
LOI*	13,307	10,627	27,364	29,486	20,380	22,281	-0,600	-1,622

**LOI** = loss on ignition at 1050 °C (perte au feu à 1050 ° C)

### Discussion

Il existe des variations importantes dans les concentrations d'oxydes majeurs dans tous les échantillons ST, SH, SW et SD. L'analyse de fluorescence X révèle la présence des portions élevées de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les échantillons ST et SD et FeO (Tot) dans les échantillons SW et SH, où les pourcentages des trois oxydes sont (43 - 65%), (15-19%) et (30-49%) respectivement. Des pourcentages plus élevés de SiO<sub>2</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> démontrent la dominance des minéraux aluminosilicates dans les échantillons ST et SD. Pour FeO (Tot), les pourcentages élevés montrent clairement la forte dominance de l'oxyhydroxyde ferrique dans les échantillons SW et SH. Cependant, d'autres oxydes importants sont également observés dans certains échantillons, tels que le SO<sub>3</sub> (14%) et le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4%) dans les échantillons SH, ce qui indique une teneur élevée en sulfate et phosphate de ce sol.

### III.1.2.3. Description statistique des concentrations de métaux dans ST, SH, SW et SD

#### III.1.2.3.1. L'analyse de variance (ANOVA)

Les résultats obtenus par ANOVA de l'analyse des métaux des échantillons dans les différents sites de la mine abandonnée de Sidi Kamber sont présentés dans le [Tableau III.5](#) et la [Figure III.2](#).

**Tableau III.5** Comparaison des concentrations des métaux traces par l'analyse de la variance ANOVA dans les différents sites

métaux	F	P
Fe	791.978	<0.001
Cr	7.963	0.001
Pb	42.203	<0.001
Cd	3.539	0.033
Mn	33.471	<0.001
Ni	5.011	0.009
Zn	2.663	0.076
Hg	11.782	<0.001
Cu	43.692	<0.001

$P < 0,05$ : obtenir des différences significatives entre les moyennes du groupe déterminées par l'ANOVA unidirectionnelle.

#### Discussion

Le test d'analyse de la variance (ANOVA) a été effectué pour évaluer la variation des emplacements inter-échantillons des concentrations de métaux Fe, Pb, Cu, Ni, Mn, Zn, Hg, Cd et Cr dans les sites ST, SH, SW et SD. L'analyse unidirectionnelle ANOVA a montré que tous les métaux examinés dans les quatre sites diffèrent significativement (à un intervalle de confiance à 95%) sauf le Zn ( $F = 2,663$ ,  $P = 0,07$ ).

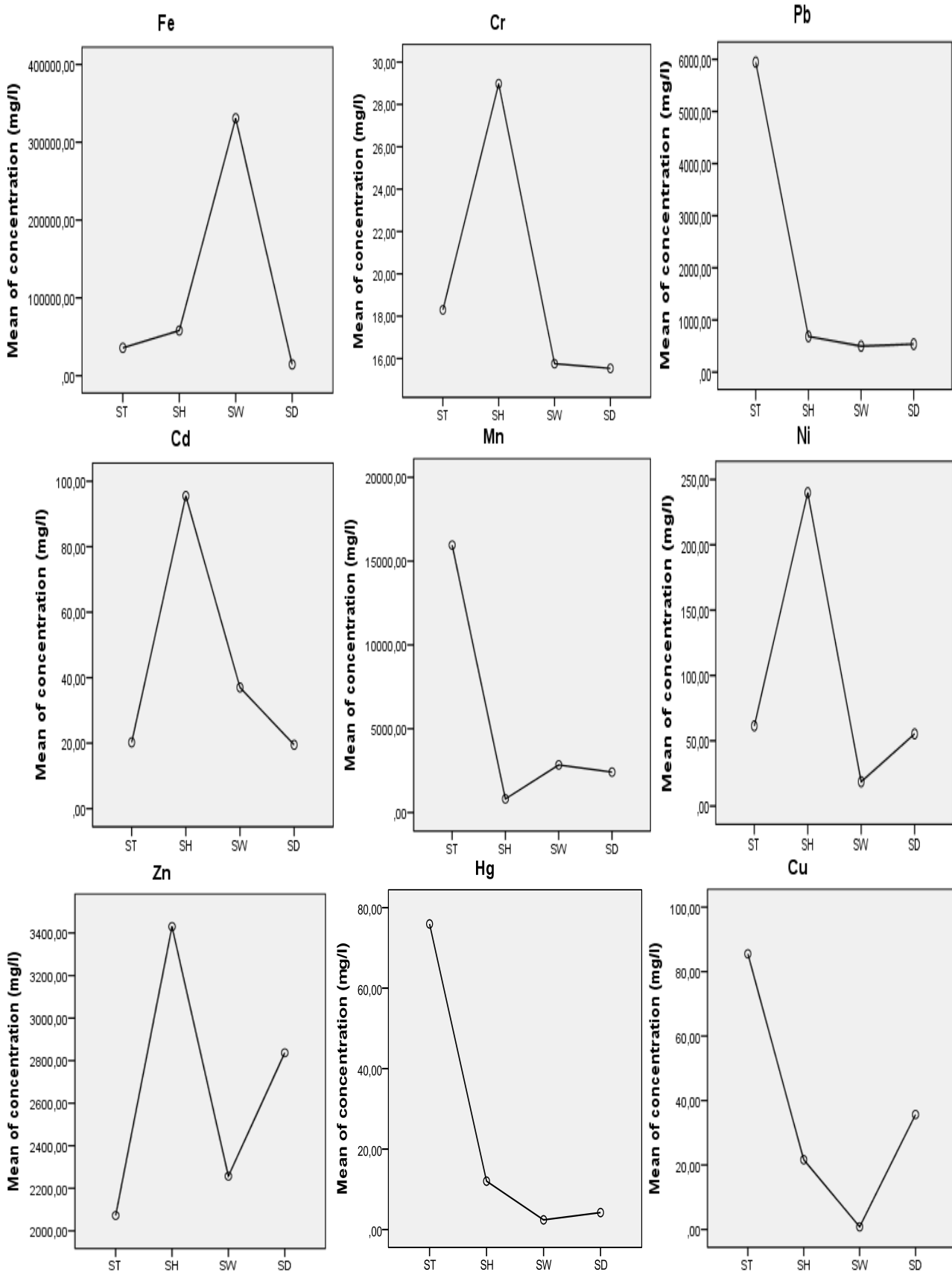


Figure III.2 Diagramme de la concentration moyenne des métaux étudiés par ANOVA

**III.1.2.3.2. Matrice de corrélation de Pearson**

Le Tableau.III.6 présente la matrice de corrélation de Pearson pour les métaux analysés. Les relations entre les paramètres soutiennent les résultats obtenus à partir de l'ACP, elles ont également révélé une nouvelle association de métaux qui n'avait pas été correctement analysée par l'ACP.

**Tableau III.6** Matrice de corrélation de Pearson pour les métaux analysés pour tous les échantillons de différents sites

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Hg</b>	<b>Cu</b>
<b>Pb</b>	1,000								
<b>Cd</b>	-0,399	1,000							
<b>Fe</b>	-0,348	-0,007	1,000						
<b>Zn</b>	-0,604	0,787**	-0,374	1,000					
<b>Mn</b>	0,988**	-0,523	-0,264	-0,713	1,000				
<b>Ni</b>	-0,189	0,914**	-0,410	0,848**	-0,337	1,000			
<b>Cr</b>	-0,112	0,937**	-0,301	0,753**	-0,260	0,983**	1,000		
<b>Hg</b>	0,996**	-0,322	-0,391	-0,534	0,970**	-0,101	-0,024	1,000	
<b>Cu</b>	0,921**	-0,428	-0,665	-0,392	0,895**	-0,098	-0,091	0,925**	1,000

\* La corrélation est significative au niveau de 0,05.

\*\* La corrélation est significative au niveau 0,01.

**Discussion**

Une corrélation significative a été observée dans tous les échantillons. Le Pb est significativement et positivement corrélé avec le Mn ( $r = 0,98$ ), le Cu ( $r = 0,92$ ) et le Hg ( $r = 0,99$ ). Le Cd montre également des corrélations significatives avec le Cr ( $r = 0,93$ ), le Ni ( $r = 0,91$ ) et le Zn ( $0,787$ ). Les paires de métaux Zn – Ni, Zn – Cr et Ni – Cr sont en corrélation significative avec les valeurs respectives du coefficient de corrélation ( $r$ ) de  $0,84$ ,  $0,75$  et  $0,98$ . Le Mn est en corrélation avec le Hg ( $r = 0,97$ ) et Cu ( $r = 0,89$ ). Il existe une corrélation significative entre le Hg et le Cu ( $r = 0,92$ ). Cependant, le Fe n'avait aucune corrélation avec d'autres métaux.

**III.1.2.3.3. Classification hiérarchique ascendante (CHA) et l'analyse en composantes principales / analyse factorielle (ACP/FA)**

L'analyse multivariée de tous les échantillons a été réalisée à l'aide des techniques d'analyse de classification hiérarchique ascendante (CHA) et l'analyse en composantes principales / analyse

factorielle (ACP / FA). Les Figures III.3a et b montrent un graphique de charge de composants principaux (PCs) et le dendrogramme des éléments métalliques obtenus par analyse de grappe hiérarchique.

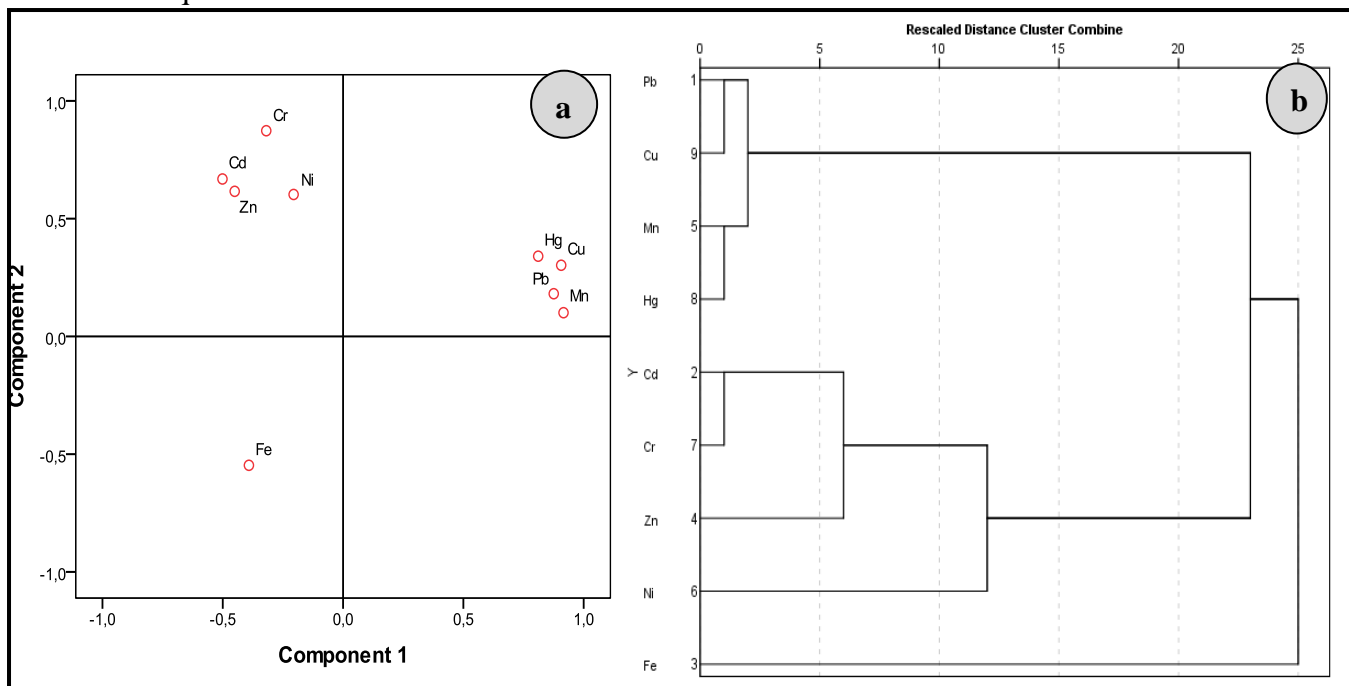


Figure III.3 (a) graphique de la charge du composant principal dans les résultats de l'ACP et (b) dendrogramme des éléments métalliques obtenus par classification hiérarchique ascendante

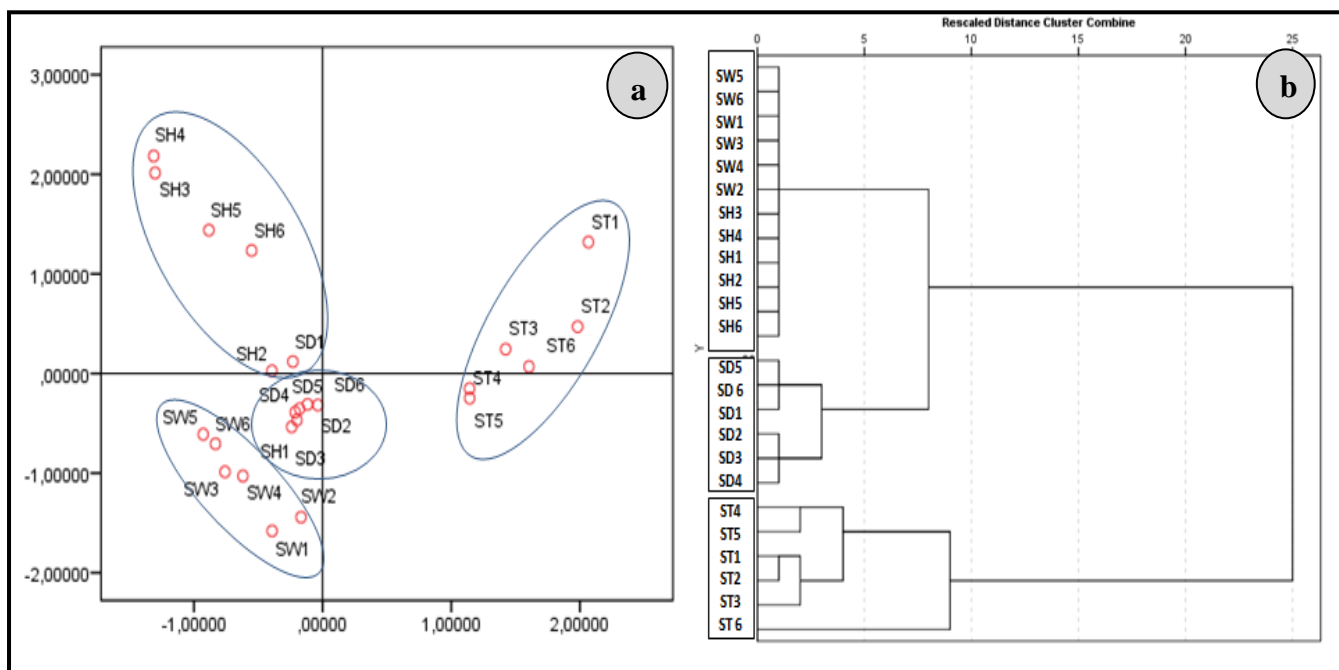


Figure III.4 (a) graphique de la charge des composants principaux dans les résultats de l'ACP et (b) dendrogramme des sites d'étude obtenu par classification hiérarchique ascendante

Tableau III.7 Charges factorielles de l'analyse ACP

Variable	F1	F2
Pb	0,876	0,181
Cd	-0,501	0,668
Fe	-0,391	-0,547
Zn	-0,450	0,616
Mn	0,916	0,101
Ni	-0,206	0,603
Cr	-0,319	0,873
Hg	0,811	0,341
Cu	0,907	0,302
<b>Valeur propre</b>	3,837	2,502
<b>Variance (%)</b>	42,634	27,800
<b>Variance cumulée (%)</b>	42,634	70,434

### Discussion

L'analyse en composantes principales est une technique statistique multivariée qui a été réalisée pour définir la source et les groupes d'échantillons. Dans cette étude ACP, le calcul était limité à deux facteurs; le pourcentage total de la variance exprimée par ces facteurs est d'environ 70%. Le facteur F1 (42% de la variance totale) est corrélé positivement avec Pb, Mn, Hg et Cu et négativement avec Fe, Cd, Zn, Ni et Cr (Tableau III.7). Elle présente la première source de métaux (tas de résidus), dans ce cas et selon plusieurs études (Ma et al.2015; Kumar et al, 2015), cette source anthropique est fortement concentrée en métaux qui dépassent largement le contexte géologique. Ces déchets miniers proviennent principalement des activités humaines lors de l'exploitation et du traitement des minéraux. Le facteur F2 (28% de la variance totale) est corrélé positivement avec Cd, Zn, Ni, Cr et négativement avec le Fe (Tableau III.7). Ce facteur peut être considéré comme une deuxième source de métaux avec des concentrations très élevées, car ces métaux proviennent de sols très pollués par le drainage minier des eaux souterraines de l'exhaure de l'ancienne mine. Ce facteur représente une source mixte de contamination des sols par les métaux (lithogénique et anthropique). Il convient de noter que la contamination du sol par les métaux a également été affectée par les principales propriétés du sol (Tian et al. 2016; Zhang et al. 2018).

D'autre part, la classification hiérarchique ascendante (CHA) de tous les échantillons a été réalisée en utilisant la méthode de Ward avec des distances euclidiennes au carré comme mesure de similitude. Le dendrogramme généré à partir de CHA est illustré sur la Figure (III.3b). Ces métaux pourraient être classés en trois groupes distincts. C1 se composait de Pb, Mn, Hg et Cu, d'origine anthropique provenant principalement de tas de résidus lors des activités minières. C2 pourrait être associé à Cd, Zn, Ni et Cr, ce qui pourrait être défini comme une combinaison d'origines naturelles et anthropiques. Cela confirme la conclusion de l'analyse ACP. Fe groupé en C3, ce groupe n'est pas très clair dans l'analyse (ACP /FA), était différent des autres éléments, ce qui signifie que l'origine naturelle de Fe ne provenait pas seulement des matériaux parentaux, les teneurs en Fe sont essentiellement associées à l'oxydation de pyrite (FeS<sub>2</sub>) et l'altération des particules de stériles. Dans ce domaine en général, il n'y avait probablement pas de sources naturelles importantes, où les déchets miniers provenant des activités humaines étaient les principaux responsables de la forte teneur en métaux. Les différences de facteurs sont liées à l'environnement sédimentaire et aux composants chimiques (Lu et al.2019).

De plus, la Figure III. 4a et b montre également la projection d'individus sur le plan factoriel F1 – F2 et le dendrogramme des sites d'étude qui révèle l'existence de quatre groupes d'échantillons différents avec des profils de pollution et une localisation spécifiques:

- Le groupe 1 (ST1, ST2, ST3, ST4, ST5 et ST6) comprend tous les échantillons prélevés sur le site ST qui ont des caractéristiques similaires;
- Le groupe 2 comprend les échantillons SW1, SW2, SW3, SW4, SW5 et SW6. Ce groupe contient les échantillons SW contenant de fortes concentrations en Fe;
- Le groupe 3 composé de SH1, SH2, SH3, SH4, SH5 et SH6 indique les échantillons dans le site SH avec des concentrations élevées de métaux et des niveaux élevés de pollution;
- Le groupe 4 comprend SD1, SD2, SD3, SD4, SD5, SD6, avec des concentrations modérées, c'est les échantillons de sédiments de barrage Guénitra qui se caractérisent relativement par une faible concentration de métaux.

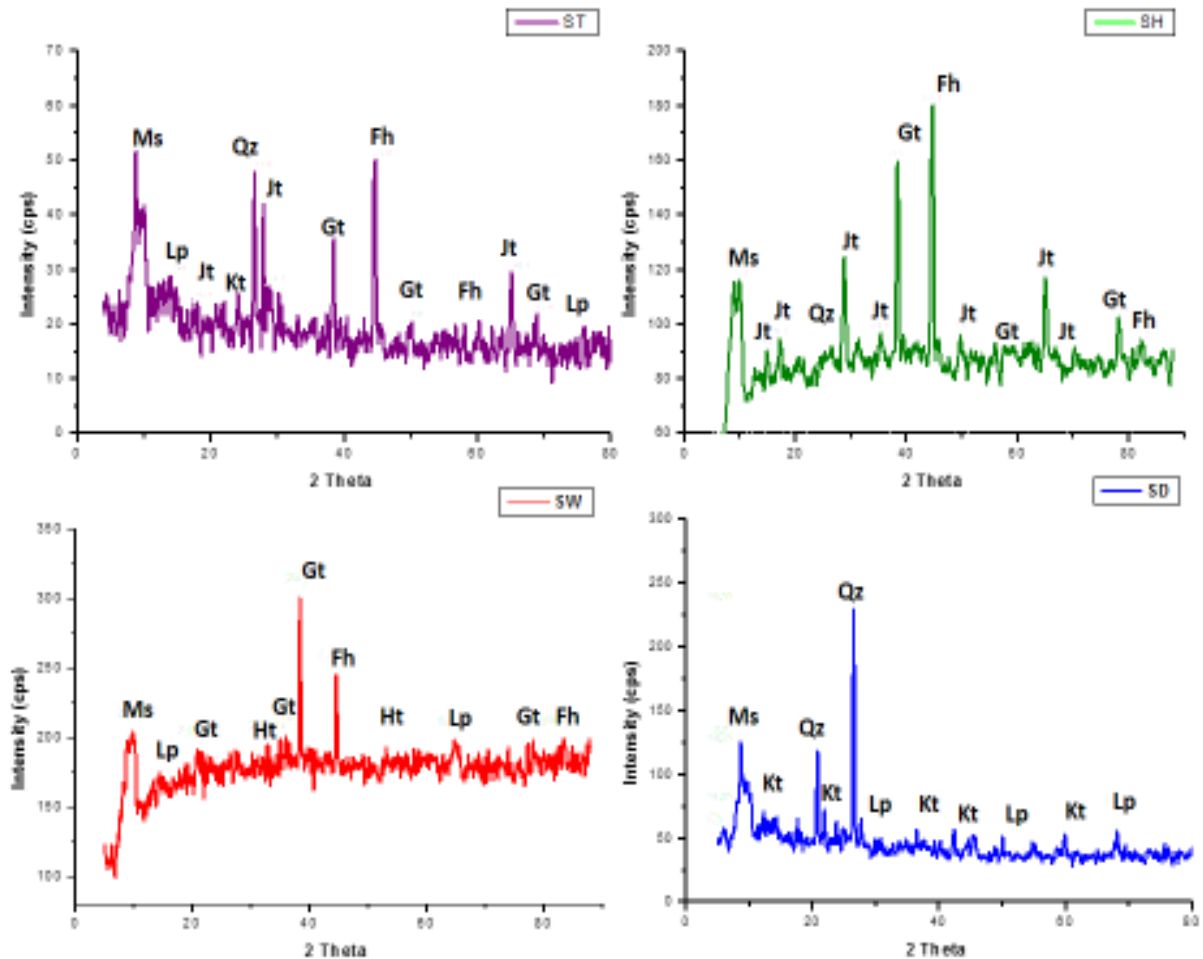
L'analyse par CHA (Figure III. 4b) nous donne les mêmes résultats que l'analyse par ACP. Seuls les groupes 2 et 3 sont regroupés dans le même cluster, en raison de la source commune de pollution métallique.

## III.2. Analyse physique (caractérisation minéralogique) des échantillons ST, SH, SW et SD

### III.2.1. Analyse DRX

Les analyses de diffraction des rayons X des échantillons des sites ST, SH, SW et SD ont été effectuées pour identifier les phases minérales et la cristallinité dans chaque échantillon. La Figure III.5 montre distinctement la minéralogie des rayons X pour tous les échantillons et ils contiennent plusieurs phases. L'évaluation des pics minéralogiques DRX pour la présence de minéraux dans les échantillons a été réalisée à l'aide de la littérature disponible (**Lukasz et al, 2011; Saikia et al, 2015, 2016**), par comparaison avec le fichier de diffraction des poudres de composés inorganiques (PDF) base de données du Centre International pour les Données de Diffraction (**ICDD 2017**) et les résultats FRX.

Des proportions significatives de muscovite ( $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$ ) sont présentes avec des intensités des pics modérées dans tous les échantillons, ainsi que des proportions mineures de kaolinite ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) et de lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) avec de faibles intensités des pics dans les échantillons ST et SD. La ferroxahydroxide ( $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ) et la goéthite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) sont les minéraux communs et les pics le plus importants présent dans les échantillons ST, SH et SW. Cependant, le quartz ( $SiO_2$ ) est le minéral commun présent dans les échantillons ST et SD et le pic le plus important dans l'échantillon SD. Les pics présents dans le modèle de l'échantillon SH montrent clairement que la jarosite ( $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) est le composant principal. L'analyse minéralogique des échantillons SW provenant des stériles montre la présence de ferroxahydroxide ( $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ), de goéthite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) et d'une proportion significative d'hématite de matière amorphe ( $Fe_2O_3$ ) à faible cristallinité présentée dans l'analyse DRX par de faibles intensités. L'analyse par DRX de tous les échantillons collectés a montré la présence de minéraux primaires tels que le quartz, la muscovite, ainsi que de minéraux secondaires tels que les oxyhydroxydes de fer (goéthite), la jarosite et la ferroxahydroxide. Les minéraux silicatés trouvés dans cette étude appartiennent à des roches de dépôts de minerai et les minéraux secondaires apparaissent généralement à partir de la transformation des minéraux primaires existants, contrôlée par plusieurs paramètres, tels que les variations à court et à long terme du pH, la spéciation aqueuse, l'activité bactérienne, Eh et la saturation des minéraux. (**Marescotti et al. 2012; El Amari et al. 2014**).



**Figure III. 5** DRX résultats des échantillons ST, SH, SW et SD

(Gt: Goethite, Fh: Ferroxahydrate, Jt: Jarosite, Kt: Kaolinite, Lp: Lepidocrocite, Qz: Quartz, Ht: Hematite, Ms: Muscovite)

### III.2.1. Analyse FTIR

L'identification du minéral par spectroscopie infrarouge et la reconnaissance de sa présence dans les mélanges sont de plus en plus sûres lorsque ses bandes d'absorption sont nombreuses et fortement caractérisées et s'il apparaît une région distinctive du spectre. Une bande d'absorption nette reflète pour la plupart un niveau élevé de cristallinité et de régularité dans la structure, de sorte que la substitution isomorphe aléatoire, une caractéristique commune aux silicates, tend à élargir les bandes d'absorption et à réduire les détails du spectre (Aroke et al 2013). Une comparaison des spectres FTIR dans la région  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  pour tous les échantillons a été effectuée, et les spectres respectifs sont présentés sur la Figure III. 6. L'interprétation des spectres IR est basée sur de nombreuses études et comparée aux résultats précédents des techniques FRX et DRX. Le petit pic à  $3618\text{--}3619\text{ cm}^{-1}$  dans les échantillons ST et SD est attribué à la vibration de la liaison Si-OH trouvée dans les composés contenant de la silice Si (Marel et Beutelspacher

1996). La présence de bandes d'étirement OH pour les trois échantillons ST, SH et SW peut également être due à la présence de l'oxyhydroxyde ferrique et de l'hydroxysulfate, qui peuvent avoir contribué à l'apparition de cette bande dans les régions  $3377\text{ cm}^{-1}$  dans l'échantillon ST,  $3372\text{ cm}^{-1}$  en SH et une très large bande à  $3151\text{ cm}^{-1}$  dans l'échantillon SW. Ce résultat a déjà été confirmé par le DRX. La même raison mentionnée ci-dessus est à l'origine de l'existence des deux pics de moindre intensité à  $882\text{ cm}^{-1}$  et  $591\text{ cm}^{-1}$  de l'échantillon SW qui correspond aux vibrations de l'oxyhydroxyde ferrique (**Bigham et al.1990**). Les quatre échantillons de minéraux ST, SH, SW et SD montrent des bandes d'absorption proches de  $1632\text{ cm}^{-1}$  et  $1646\text{ cm}^{-1}$  et sont dues à la vibration de déformation de la liaison O-H d'eau, mais l'intensité de ces bandes dans le spectre des quatre échantillons sont faibles. La bande large et intense apparaissant dans la région  $1001\text{--}1019\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la vibration d'étirement asymétrique du Si-O-Si dans tous les échantillons ST, SH, SW et SD (**Brian 1999**). Les bandes d'absorption pour S-S et S-O dans les sulfates se produisent à  $627\text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations d'étirement et à  $1082\text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations de déformation respectivement dans l'échantillon SH (**Baruah et al. 2003**). Il est à noter que les échantillons ST et SD sont très similaires pour toutes les bandes d'absorption avec quelques différences d'intensité. Ce résultat indique qu'ils ont la même structure chimique de base et se caractérisent par l'apparition d'une bande intense à  $3377\text{ cm}^{-1}$  dans l'échantillon ST qui peut correspondre à des vibrations d'étirement de la liaison O-H des oxyhydroxydes ferriques. Les spectres confirment la présence de liaisons caractérisant particulièrement le type d'argile. La plupart des pics dans les spectres FTIR entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués à des minéraux argileux tels que les groupes de quartz et de kaolinite (**Baruah et Khare 2007**). En revanche, il existe une série de bandes entre  $911$  et  $520\text{ cm}^{-1}$  qui sont détectables dans le spectre de la silice hydratée  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  dans les échantillons ST et SD. Cette absorption est attribuable aux vibrations Si-O des argiles de quartz et de minéraux. Nous avons également noté la déformation de la liaison survenant à  $911\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre des échantillons ST et SD impliquant la présence de Al-OH dans ces échantillons (**Kalt et Wey 1968; Louhi et al. 2012**).

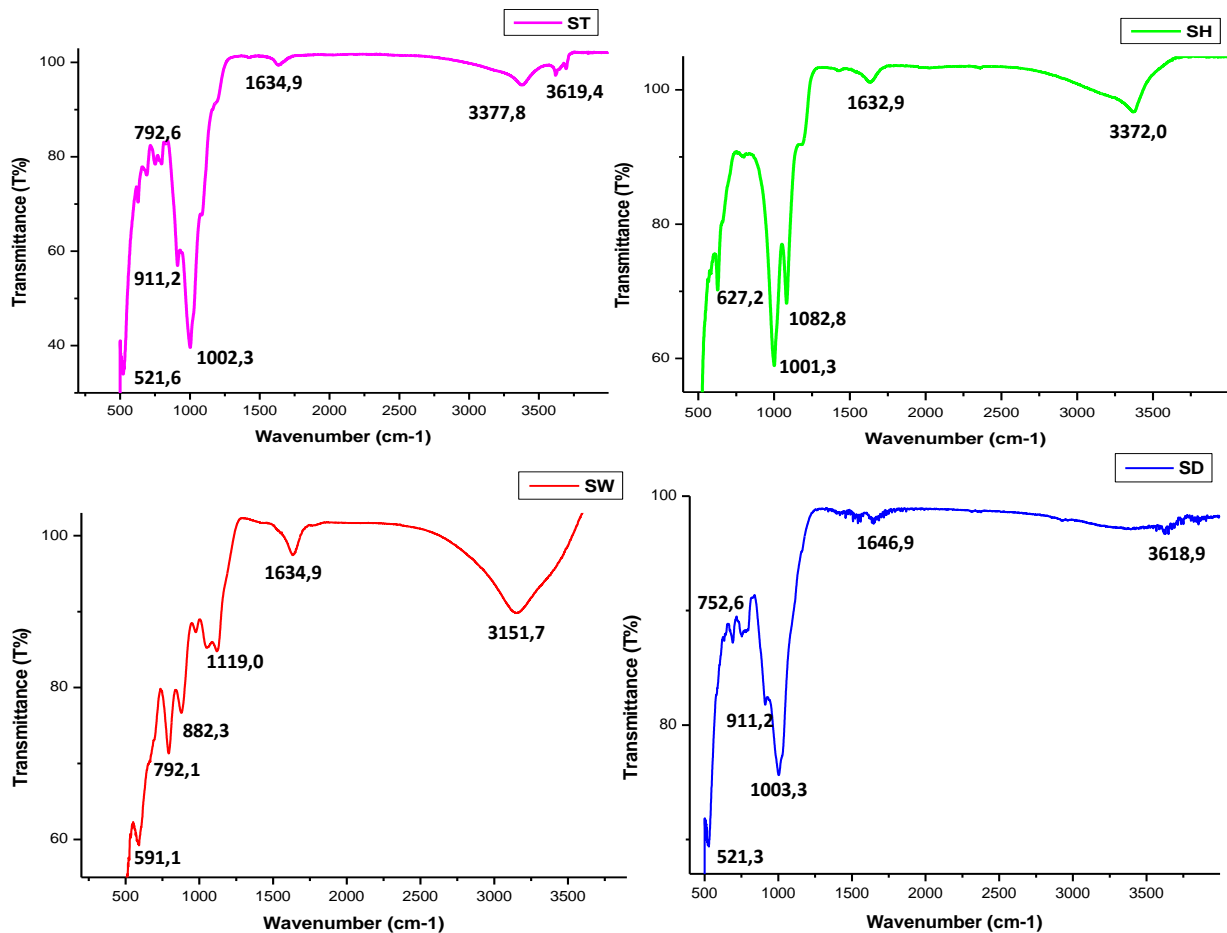


Figure III. 6 Spectres Infrarouges de Transmittance des échantillons ST, SH, SW et SD

### III.2.3. Analyse Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive rapide et efficace qui donne des informations moléculaires sur la composition de la minéralogie sans aucun traitement préalable des échantillons. **Goienaga et al (2011)** identifier les phases minérales naturelles et leurs produits d'altération d'une mine abandonnée de Zn/Pb. La Figure III. 7 montre les bandes Raman des échantillons ST, SH, SW et SD respectivement. Les spectres Raman de ces quatre échantillons différents de la mine abandonnée de Sidi Kamber ont été comparés aux pics des spectres Raman obtenus à partir de la base de données en ligne RRUFF (**Lafuente et al, 2015**). En général, les investigations Raman qualitatives pour la présente étude ont révélé quatre phases distinctes avec différentes compositions et structures ont été observées pour chaque échantillon; dans l'échantillon ST, la géothite est le composant principal, pour l'échantillon SH, c'est la jarosite, les autres phases principales n'apparaissent que dans l'analyse spectrale Raman, c'est l'hématite dans l'échantillon SW et l'oxyde de titane dans des échantillons SD.

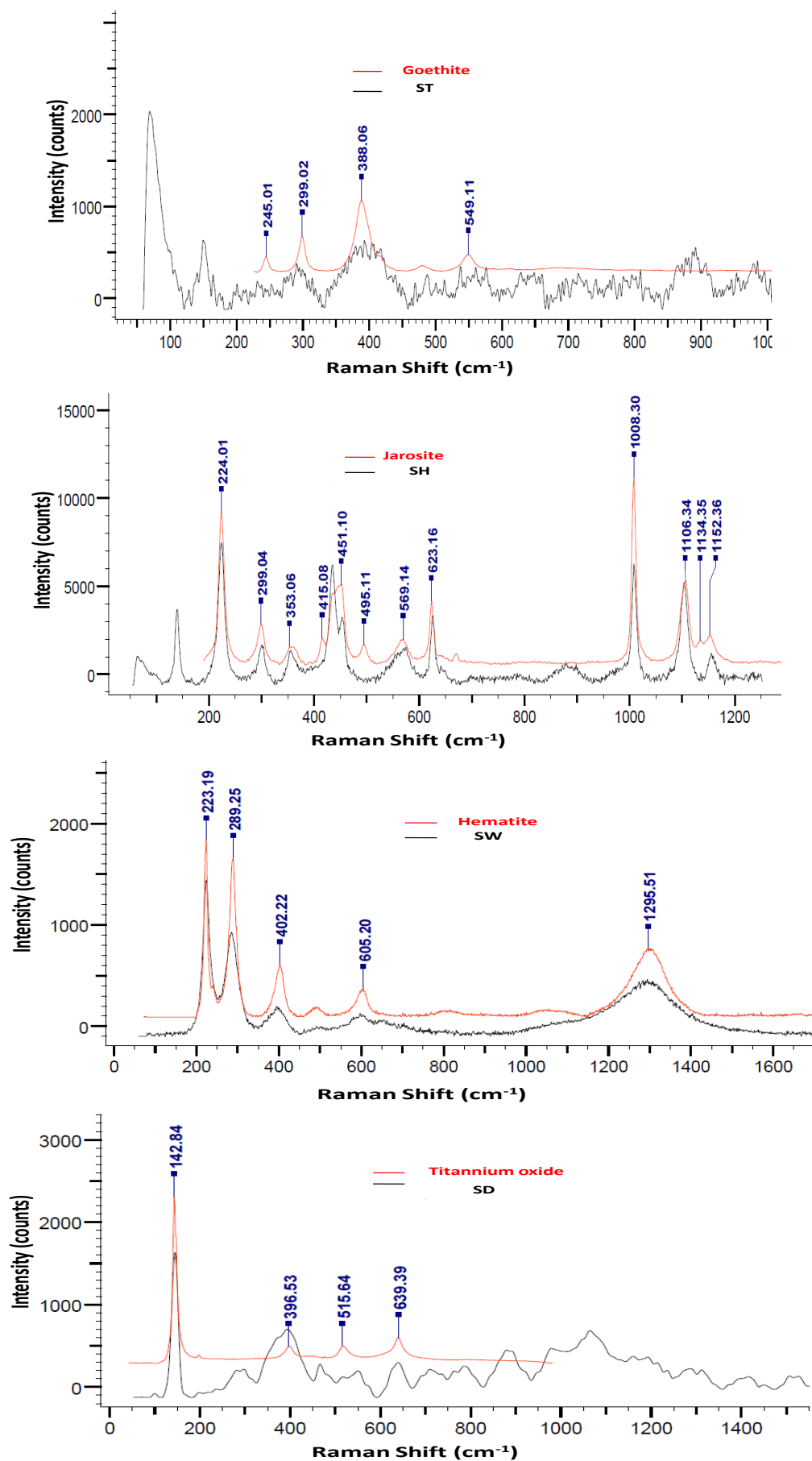
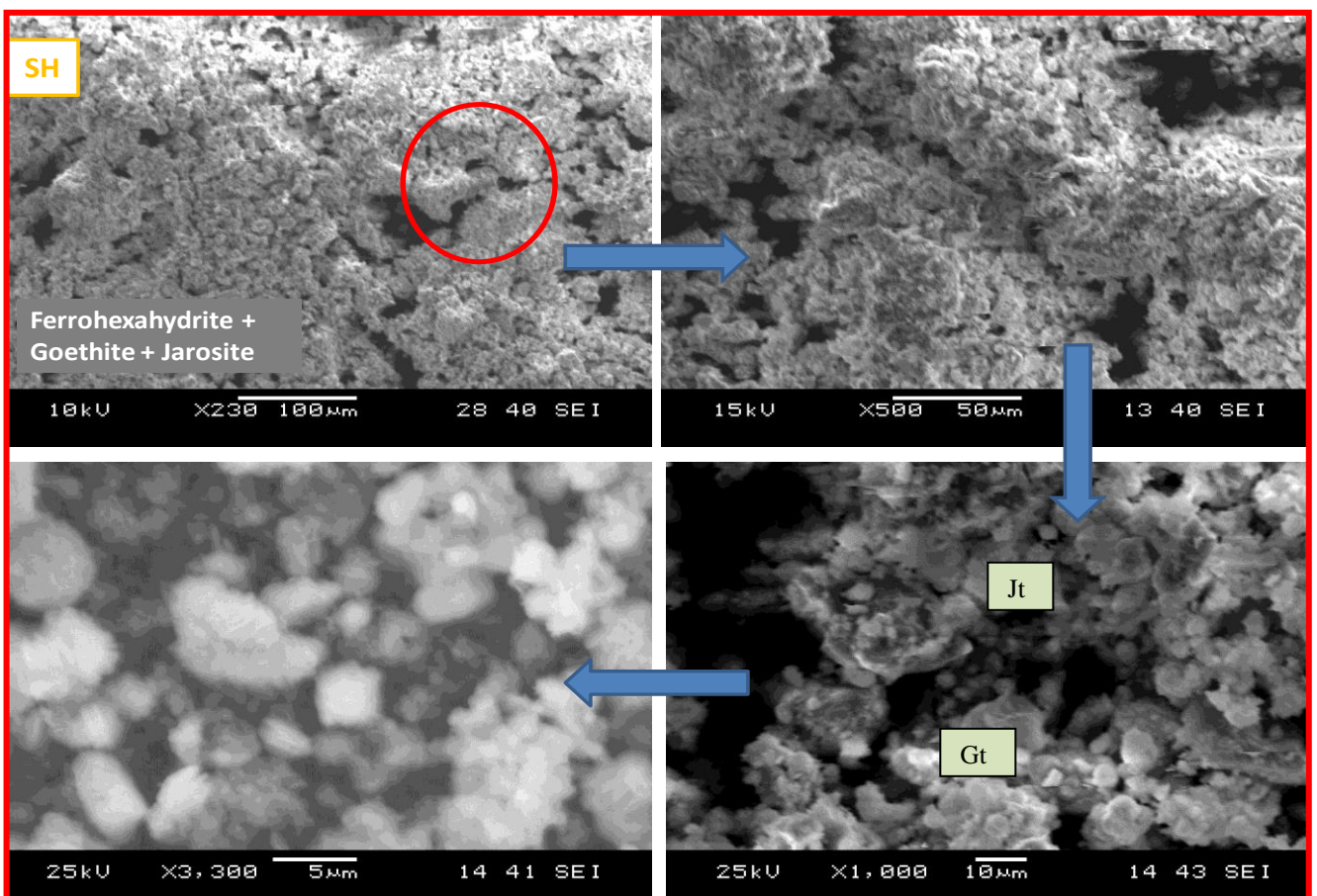
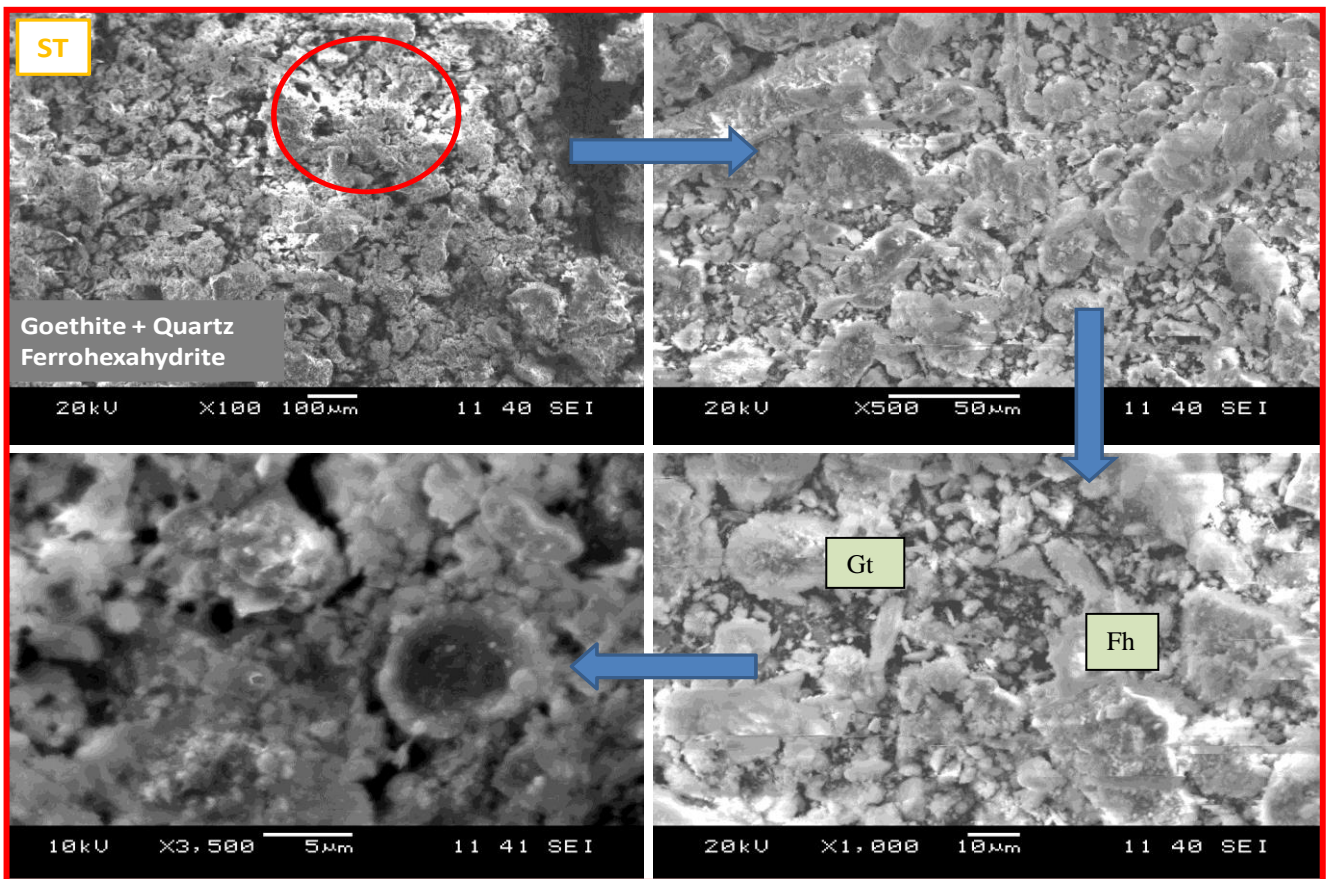


Figure III. 7 Analyse Raman des échantillons ST, SH, SW et SD.

#### III.2.4. Observation par analyse MEB -EDS

Les photomicrographies MEB et les analyses EDS des produits d'altération des déchets miniers (résidus et roches stériles), les sols affectés par DMA et les sédiments de barrage Guenitra sont présentés dans les Figure III.8 et III.9. Les investigations MEB et EDS pour la présente étude ont révélé de nombreuses phases avec une morphologie différente et une taille de particules variable. Les résultats obtenus des analyses EDS ont montré la composition hétérogène des quatre échantillons. Les résultats MEB pour certains échantillons présentent des agrégats et des fibres complexes, avec des formes plus sphéroïdales et symétriques, tandis que les autres échantillons ont indiqué une apparence plus dense reflétant son pourcentage élevé de phases amorphes. Les interprétations des résultats MEB sont basées sur certaines études de la caractérisation et de la morphologie minéralogiques des minéraux naturels (**Saikia et al.2009, 2015; Oliveira et al.2014; Pérez-Sirvent et al.2016; Xie et al.2018**). Par exemple, l'étude de **Saikia et al (2015)** montre que le quartz est de forme euhédrique et hexagonale.

Le spectre EDS des échantillons ST indique la présence de phases d'aluminium, de silicium et de fer en quantité significative en plus du potassium, du soufre, du sodium, du magnésium et du titane. Des photographies MEB d'échantillons ST ont montré que certaines des compositions suggèrent la présence de ferroxahydrate et de goéthite. Les résultats obtenus des analyses EDS des échantillons SH ont montré la même composition apparente dans les échantillons ST, avec une différence remarquable dans la quantité du soufre qui est très élevée dans les échantillons SH; ce dernier contient également une teneur élevée en phosphore et une quantité importante de fer. Des photographies MEB d'échantillons SH révèlent la prédominance de la jarosite et de la ferroxahydrate. Les résultats EDS des échantillons SW confirment la présence de fer en quantité importante, d'aluminium, de silicium et de soufre. Les résultats de la microscopie électronique à balayage des échantillons SW ont révélé la prédominance de l'oxyhydroxyde de fer, en particulier la goéthite et l'hématite, qui représentent le caractère amorphe (**Pérez-Sirvent et al, 2016**). Les échantillons SD contiennent également du silicium et des minéraux de fer avec de l'aluminium. En général, les microphotographies MEB représentatives d'échantillons SD contiennent du quartz et de la kaolinite.



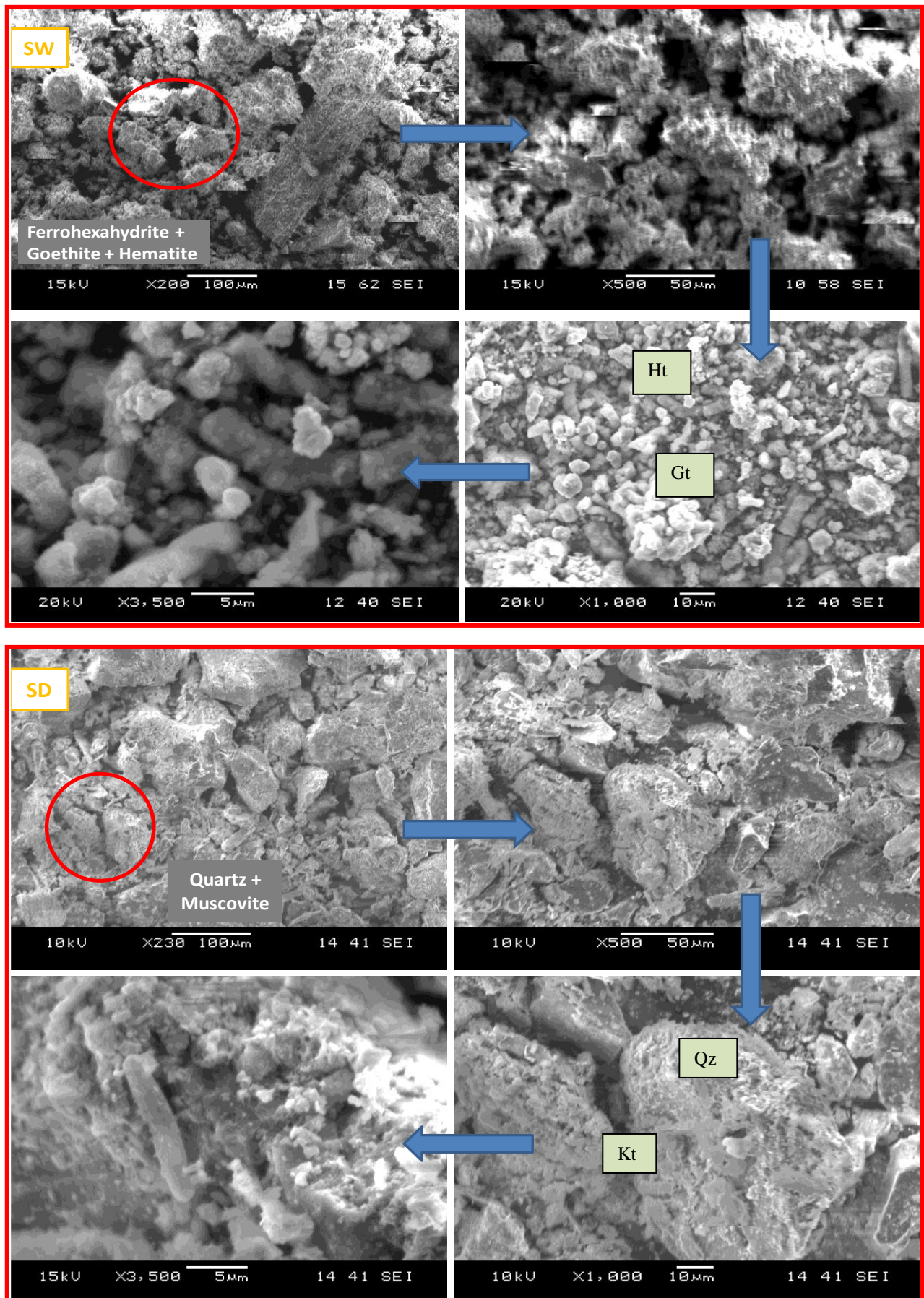


Figure III. 8 Image MEB pour les échantillons ST, SH, SW et SD

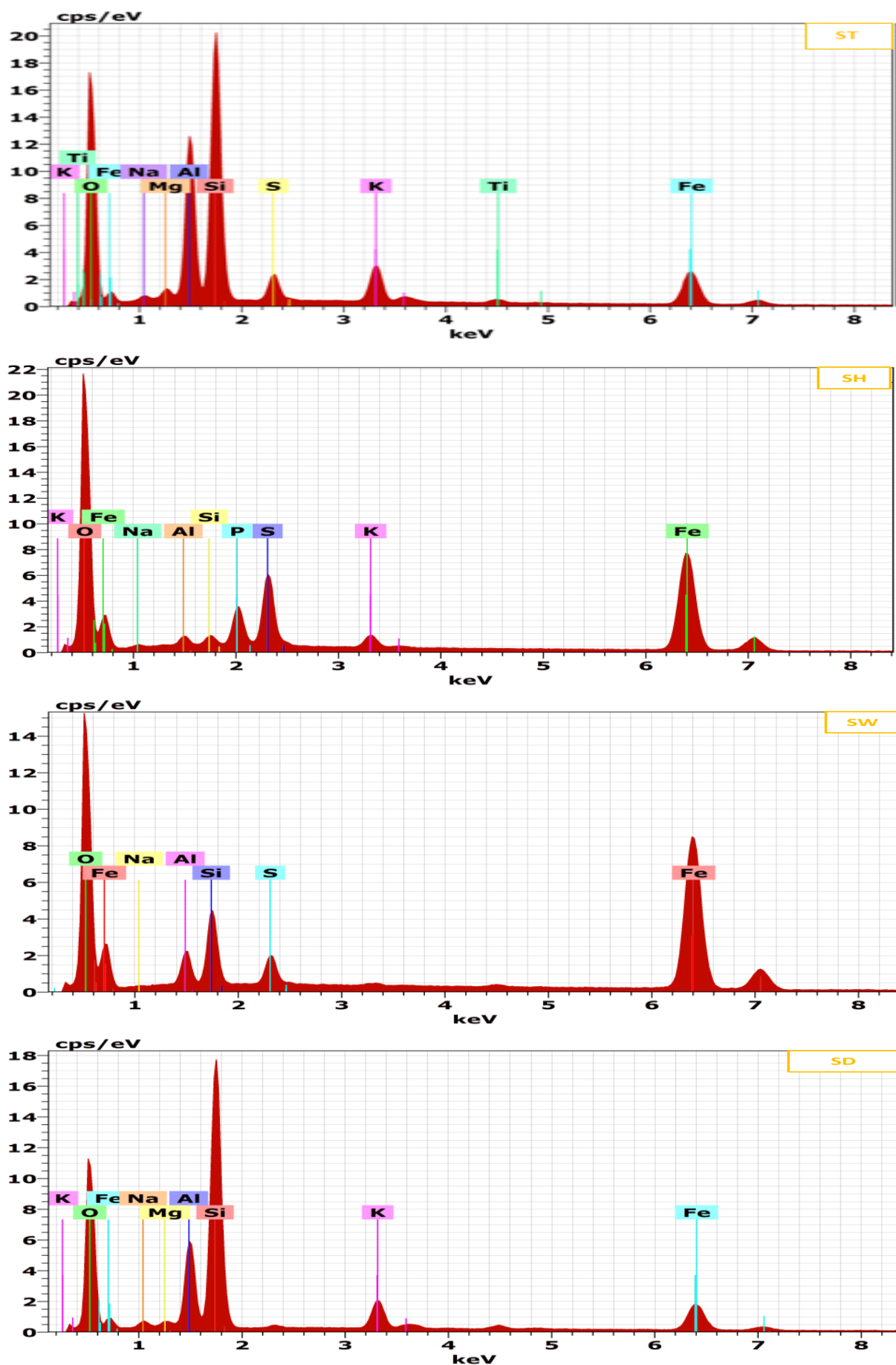
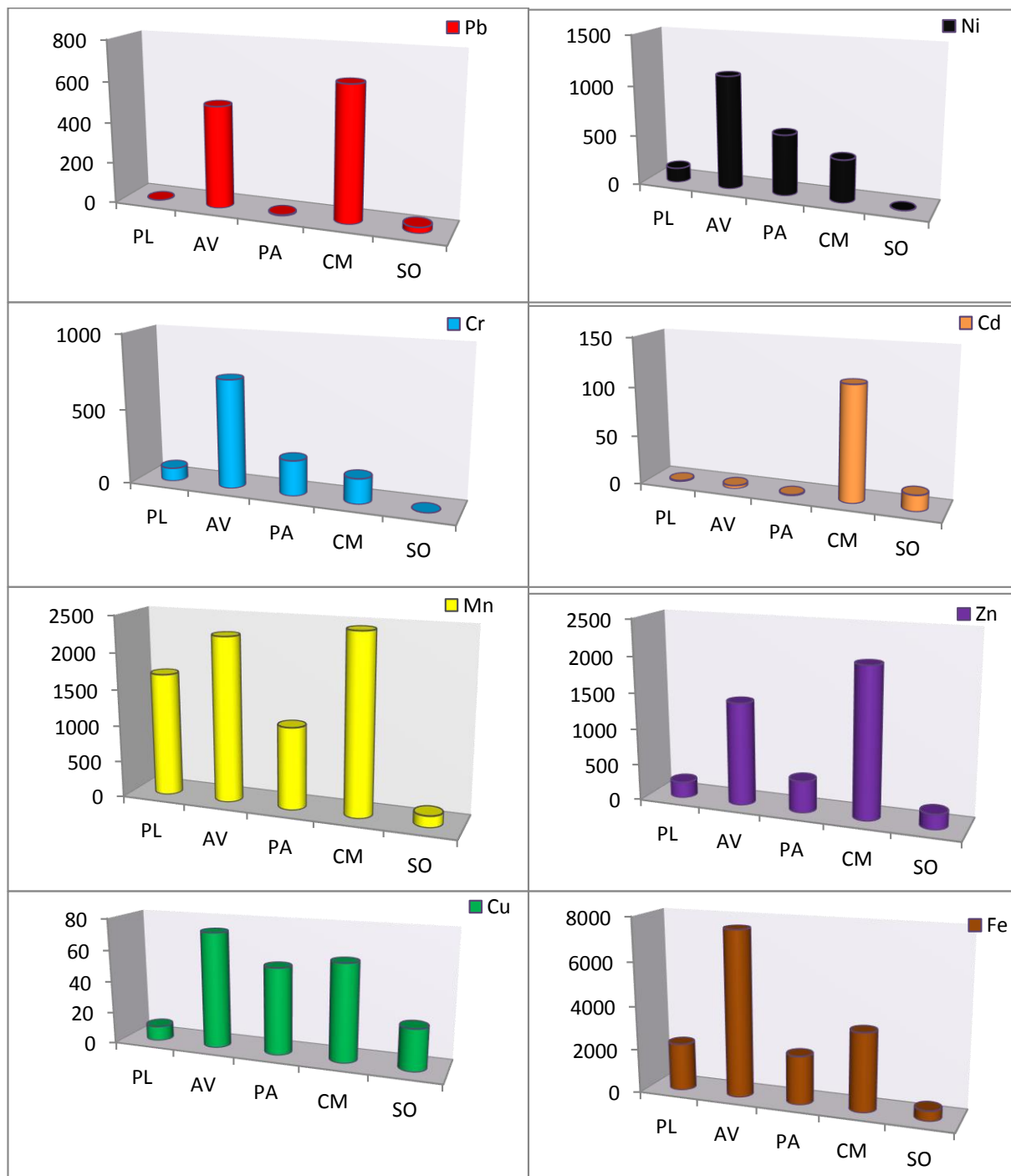


Figure III. 9 Spectres EDS pour les échantillons ST, SH, SW et SD

III.3. Analyse des métaux dans la matrice biologique (Les plantes)

III.3.1. Analyse des métaux dans les cinq plantes étudiées

La Figure III.10 montre les résultats de la valeur moyenne des analyses de métaux lourds (Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn et Ni) dans les cinq tissus végétaux de *Pistacia atlantica*, *Pistacia lentiscus*, *Cistus monspeliensis*, *Sumphytum officinale* et les algues vertes.



**Figure III. 10.** La concentration moyenne (N=3) des métaux Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn et Ni dans les cinq plantes étudiées. ***Pistacia lentiscus* (PL), Les algues vertes (AV), Pistacia atlantica (PA), Cistus monspeliensis (CM) et Sumphytum officinale (SO).**

### Discussion

Les résultats obtenus montrent que les teneurs en métaux dans les plantes étudiées varient considérablement d'une espèce à l'autre et généralement dans l'ordre d'abondance suivant: Fe > Mn > Zn > Ni > Cr > Cu > Pb > Cd.

Les plantes *Cistus monspeliensis* et les algues vertes accumulent dans leurs tissus des niveaux très élevés des métaux Fe, Mn, Cu, Pb et Zn, les teneurs les plus élevées en métaux Fe, Cu, Ni, et Cr sont détectées dans les algues avec des valeurs de 7542.30 mg/kg (DW), 72.73 mg/kg (DW), 1122.84 mg/kg (DW) et 722.10 mg/kg (DW) respectivement, de plus, des considérables concentrations de Cr et Ni sont enregistrées chez la plante *Pistacia atlantica*. Les résultats montrent aussi un maximum d'accumulation chez *Cistus monspeliensis*, du Mn avec une concentration de 2432 mg kg<sup>-1</sup> DW, du Zn avec une concentration de 2041 mg/kg (DW), du Pb avec une concentration de 650 mg/kg (DW) et du Cd avec une concentration de 115 mg/kg (DW). Ces niveaux sont beaucoup plus élevés que les valeurs normales rapportées dans le Tableau (III.9) par **Pugh et al. (2002)** et **Kabata-Pendias et al, (2001)**, et peuvent montrer des signes de phytotoxicité.

Ce résultat peut être attribué, au contenu initial en métaux du sol, à la biodisponibilité du métal lui-même en fonction des propriétés physicochimiques du sol, au rôle biologique de chaque métal et à la bioaccumulation des plantes. La teneur élevée en métaux Zn, Fe Mn et Cu est attribuée à sa grande mobilité et disponibilité dans le sol et à sa fonction biologique comme micronutriment essentiel au développement des plantes (**Gherib et al, 2017**).

Les résultats obtenus sont comparés avec ceux de **Kabata-Pendias et al, (2001)**, qui définissent les plantes hyperaccumulatrices comme des plantes contenant plus de 1000 mg/kg DW (Pb, Cu et Ni) et plus de 10 000 mg/kg DW (Zn et Mn) et plus de 100 mg/kg DW de (Cd). Il a été constaté que les plantes étudiées, *Pistacia atlantica*, *Pistacia lentiscus*, *Cistus monspeliensis*, *Sumphytum officinale* et les algues vertes ne sont pas des hyper-accumulatrices. De plus, les valeurs élevées de métaux Fe, Mn, Cu, Pb et Zn qui se trouvent dans les tissus des parties aériennes de *Cistus monspeliensis* et les algues vertes, confirment les résultats de l'étude **d'Abreu et al. (2012)**, qui ont démontré la grande tolérance de ces espèces aux métaux lourds et leur aptitude à être utilisées dans le processus de phyto-extraction dans leurs tissus. Les résultats montrent une grande capacité d'accumulation, de tolérance et d'adaptation à des conditions défavorables de *Pistacia atlantica*, *Pistacia lentiscus*, *Cistus monspeliensis*, *Sumphytum officinale* et les algues vertes par rapport aux autres espèces, donc on peut utiliser ces plantes pour la réhabilitation des sols pollués par les métaux dans cette zone minière.

**Tableau III.8.** Plages communes pour les éléments Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn et Ni dans les plantes (mg/kg) DW.

Elément	Normal	Phyto-toxique	Hyper-accumulatrice
<b>Pb</b> <sup>a</sup>	5-100	30-300	>1000
<b>Cd</b> <sup>a</sup>	0.05-0.2	5-30	>100
<b>Cu</b> <sup>a</sup>	5-30	20-100	>1000
<b>Fe</b> <sup>b</sup>	30-300	>500	
<b>Zn</b> <sup>a</sup>	27-150	100-400	>10 000
<b>Mn</b> <sup>a</sup>	30-300	400-1000	>10 000
<b>Ni</b> <sup>a</sup>	0.1-0.5	10-100	>1000
<b>Cr</b> <sup>a</sup>	0.1-0.5	5-30	

<sup>a</sup> Kabata-Pendias A, 2001.

<sup>b</sup> Pugh RE, et al, 2002.

DW Poids sec (Dry weight)

### III.3.2. Matrice de corrélation (CM)

La matrice de corrélation était utile car elle peut mettre en évidence des associations entre variables qui peuvent montrer la cohérence globale de l'ensemble de données et identifier les facteurs d'influence, ce qui permet d'identifier les sources de différents éléments (**Chen et al.2007; Rakotondrabe et al. 2018**). Le Tableau (III.10) présente la matrice de corrélation des 08 métaux pour les cinq plantes étudiées. Seuls ceux avec des valeurs de corrélation supérieures à 0,50 ont été pris en compte.

#### Discussion

La matrice de corrélation des métaux montre que différentes paires de métaux ont de fortes et positives corrélations comme le Pb-Cd ( $r = 0,719$ ), Pb-Zn ( $r = 0,987$ ), Pb- Mn ( $r = 0,784$ ), Pb-Cu ( $r = 0,728$ ), Cr-Ni ( $r = 0,954$ ), Cr-Cu ( $r = 0,717$ ), Cr-Fe ( $r = 0,938$ ), Cd-Zn ( $r = 0,770$ ), Ni-Mn ( $r = 0,867$ ), Ni -Fe ( $r = 0,914$ ), Zn-Mn ( $r = 0,800$ ), Zn-Cu ( $r = 0,752$ ), Mn-Fe ( $r = 0,756$ ) et Cu-Fe ( $r = 0,739$ ). De même, la matrice de corrélation montre que certaines paires de métaux ont des corrélations positives modérées comme Pb- Ni( $r = 0,542$ ), Cr-Mn( $r = 0,515$ ), Ni-Mn( $r = 0,586$ ), Ni-Zn( $r = 0,532$ ), Zn-Fe( $r = 0,645$ ) et Mn-Cu( $r = 0,528$ ).

Tableau III.9. Matrice de corrélation

	Pb	Cr	Cd	Ni	Zn	Mn	Cu	Fe
Pb	1,000							
Cr	0,452	1,000						
Cd	<b>0,719**</b>	-0,278	1,000					
Ni	0,542*	<b>0,954</b>	-0,103	1,000				
Zn	<b>0,987**</b>	0,398	<b>0,770**</b>	0,532*	1,000			
Mn	<b>0,784**</b>	0,515*	0,459	0,586*	<b>0,800**</b>	1,000		
Cu	<b>0,728**</b>	<b>0,717</b>	0,303	<b>0,867**</b>	<b>0,752**</b>	0,528*	1,000	
Fe	<b>0,695*</b>	<b>0,938</b>	0,018	<b>0,914**</b>	0,645*	<b>0,756**</b>	<b>0,739**</b>	1,000

\* La corrélation est significative au niveau de 0,05.

\*\* La corrélation est significative au niveau 0,01.

#### III.4. Conclusion

D'après les résultats obtenus le Fe, Mn, Zn et Pb dans la région se sont révélés avoir les concentrations les plus élevées, suivies par Cd et Ni qui avaient des concentrations modérées, tandis que Cr, Hg et Cu avaient des concentrations minimales. Les concentrations les plus élevées des métaux Pb, Mn, Cu et Hg ont été trouvées dans les produits d'altération dans les échantillons de résidus ST, les métaux Zn, Cd, Ni et Cr ont été trouvés dans le sol SH affecté par DMA et Fe a été trouvé dans les stériles SW.

Dans cette étude, les concentrations moyennes totales de métaux dans les quatre échantillons ST, SH, SW et SD suivent l'ordre:

ST: Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Hg > Ni > Cd > Cr.

SH: Fe > Zn > Mn > Pb > Ni > Cd > Cr > Cu > Hg.

SW: Fe > Mn > Zn > Pb > Cd > Ni > Cr > Hg > Cu.

SD: Fe > Zn > Mn > Pb > Ni > Cu > Cd > Cr > Hg.

L'analyse de la variance ANOVA a montré que tous les métaux examinés dans les quatre sites diffèrent significativement (à un intervalle de confiance à 95%) sauf le Zn (F = 2,663, P = 0,07).

D'après la matrice de corrélation de Pearson pour les métaux analysés dans tous les échantillons, une corrélation significative a été observée dans ceux-ci. Le Pb est

significativement et positivement corrélé avec Mn ( $r = 0,98$ ), Cu ( $r = 0,92$ ) et Hg ( $r = 0,99$ ). Le Cd montre également des corrélations significatives avec Cr ( $r = 0,93$ ), Ni ( $r = 0,91$ ) et Zn ( $0,787$ ). Les paires de métaux Zn – Ni, Zn – Cr et Ni – Cr sont en corrélation significative avec les valeurs respectives du coefficient de corrélation ( $r$ ) de 0,84, 0,75 et 0,98. Mn est en corrélation avec Hg ( $r = 0,97$ ) et Cu ( $r = 0,89$ ). Il existe une corrélation significative entre Hg et Cu ( $r = 0,92$ ). Cependant, Fe n'avait aucune corrélation avec d'autres métaux.

Les résultats obtenus de l'analyse de CHA et ACP suggèrent deux origines principales de la pollution par les métaux: le Cu, le Mn, le Hg et le Pb provenant de sources anthropiques de déchets miniers provenant des tas de résidus, tandis que le Ni, le Zn, le Cr et même le Fe sont dérivés à partir de sources lithogéniques et anthropiques.

L'analyse par fluorescence X révèle la présence des pourcentages élevés de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les échantillons (ST, SD) et FeO (Tot) dans les échantillons (SW, SH), ces pourcentages élevés de  $\text{SiO}_2$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  démontrent la dominance des minéraux aluminosilicates dans les échantillons (ST, SD).

Les résultats de la caractérisation minéralogique des produits d'altération dans les déchets miniers, le sol et les sédiments ont mis en évidence la présence des minéraux suivants: quartz, muscovite, kaolinite, goethite, hématite, lépidocrocite, ferroxahydrate et jarosite.

Les résultats obtenus montrent que les teneurs en métaux dans les plantes étudiées sont variées considérablement d'une espèce à l'autre et généralement dans l'ordre d'abondance suivant: Fe > Mn > Zn > Ni > Cr > Cu > Pb > Cd.

Les plantes *Cistus monspeliensis* et les algues vertes accumulent dans leurs tissus des niveaux très élevés des métaux Fe, Mn, Cu, Pb et Zn, les teneurs les plus élevées en métaux Fe, Cu, Ni, et Cr sont dans les algues vertes avec des valeurs de 7542.30 mg/kg (DW), 72.73 mg/kg (DW), 1122.84 mg/kg (DW) et 722.10 mg/kg (DW) respectivement, en plus, de considérables concentrations de Cr et Ni sont enregistrées chez la plante *Pistacia atlantica*. Les résultats montrent aussi un maximum d'accumulation chez *Cistus monspeliensis*; du Mn avec une concentration de 2432 mg/kg (DW), du Zn avec une concentration de 2041 mg/kg (DW), du Pb avec une concentration de 650 mg/kg (DW) et du Cd avec une concentration de 115 mg/kg (DW).

## Conclusion générale

Après plus de quarante ans de la fermeture de la mine Sidi Kamber Pb / Zn dans le nord-est de l'Algérie, cette dernière reste une source importante de la pollution par les métaux. Dans cette étude, trois sources de pollution par les métaux ont été identifiées: les stériles, les tas de résidus et les eaux de l'exhaure de mine. Le ruissellement des tas de résidus, les grandes étendues de stériles riches en précipités de fer et le DMA de l'exhaure de mine impliquent souvent des interactions complexes entre eux et l'environnement, en particulier les sols les plus proches de ces sources et les sédiments de barrage Guenitra en aval de la mine abandonnée. Afin d'examiner l'impact environnemental de la mine abandonnée de Sidi Kamber Pb/Zn, des échantillons de produits d'altération des déchets miniers (résidus et stériles), sols affectés par le DMA de l'exhaure de mine, plantes poussants dans la zone minière et les sédiments de barrage Guenitra ont été collectés et soumis à une analyse chimique des métaux et une caractérisation minéralogique des échantillons.

Les distributions de métaux dans les trois échantillons, les produits d'altération des déchets miniers (résidus et stériles) et le sol affecté par le DMA, ont montré une contamination importante avec certains métaux tels que Zn, Fe, Pb, Mn, Hg et Cd en raison de la lixiviation des résidus et stériles riches en précipités de fer et le DMA de l'exhaure de mine fortement pollués par les sulfates et les métaux. En revanche, les sédiments de barrage Guenitra sont moins contaminés, avec des valeurs élevées pour certains métaux comme Zn, Fe et Cd.

La classification PCA/FA ainsi que la classification CHA ont montré que Cu, Mn, Hg et Pb sont dérivés de sources anthropiques de tas de résidus et que Ni, Zn, Cr et Fe sont très probablement dérivés de sources lithogéniques et anthropiques.

Selon les résultats de caractérisation minéralogique obtenus, les produits d'altération dans les déchets miniers, le sol et les sédiments étaient principalement composés de goethite, ferroxahydrate, jarosite, hématite, lépidocrocite. En plus, du quartz, de la muscovite et des silicates d'aluminium tels que la kaolinite ont également été identifiés. Les résultats confirment la nécessité d'utiliser simultanément l'analyse chimique et la caractérisation minéralogique par plusieurs techniques pour déterminer les risques potentiels et les impacts environnementaux dans ces zones minières.

Les résultats de la teneur en métaux dans les plantes ; *Pistacia atlantica*, *Pistacia lentiscus*, *Cistus monspeliensis*, *Sumphytum officinale* et les algues vertes étudiés montrent une grande capacité d'accumulation, de tolérance et d'adaptation aux conditions défavorables de ces espèces aux métaux lourds par rapport aux autres espèces. Par leur aptitude dans le processus de phyto-extraction des métaux dans leurs tissus, on peut les utiliser pour la réhabilitation des sols pollués par les métaux dans cette zone minière.

Sur la base des résultats obtenus, il est évident que l'ancienne mine abandonnée de Sidi Kamber présente un risque environnemental très grave, donc des actions, pour contrôler la pollution potentielle et des programmes de réhabilitation de ces zones fortement contaminées doivent être mises en œuvre. En outre, la remédiation des sols contaminés par des métaux toxiques est urgente pour préserver la santé de la population et la restauration de l'environnement, grâce aux technologies de traitement actuelles in situ, telles que l'utilisation d'amendement du sol par adsorption / précipitation, ainsi que la phytoremédiation, qui est basée sur les plantes hyper-accumulatrices de métaux, dont les résultats obtenus montrent que les plantes *Cistus monspeliensis* et les algues accumulent dans leurs tissus des niveaux très élevés des métaux Fe, Mn, Cu, Pb et Zn.

## Références bibliographiques

- Abreu MM, Santos ES, Magalhaes, MCF, Fernandes, E** (2012) Trace elements tolerance, accumulation and translocation in *Cistus populifolius*, *Cistus salviifolius* and their hybrid growing in polymetallic contaminated mine areas. *Journal of Geochemical Exploration*, 123: 52–60.
- Acero P, Ayora C, Torrento C, Nieto JM** (2006) The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim Acta* 70: 4130–4139
- Adriano DC** (2001) Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. SpringerVerlag, New York.
- Ait Said, S** (2011) Strategies adaptatives de deux especes du genre pistacia (p. *lentiscus* L. et p. *atlantica* Desf.) aux conditions d'altitude, de salinite et d'aridite:[texte imprimé]: approches morpho-anatomiques, phytochimiques et ecophysiologiques. Thèse de doctorat de l'université Mouloud Mammeri.
- Akcil A, Koldas S** (2006) Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*: 141139-1145.
- Aljerf, M** (2011) Propriété mécaniques des verres métalliques; mise en forme et applications (Doctoral dissertation)
- Allen SE, Grimshaw HM, Rowland AP** (1986) Chemical analysis. In P.D. Moore, S.B. Chapman (Eds.) *Methods in Plant Ecology*. Blackwell Scientific Publication, Oxford, London pp 285–344
- Alloway B J** (1995) Soil processes and the behaviour of heavy metals. In Alloway, B. J. (Ed.). *Heavy metals in soils*. Chapman & London.
- Alloway BJ, Ayres DC** (1997) *Chemical principles of environmental pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London 394 pp.
- Andreux F** (1997) La matière organique des sols: interactions avec les polluants. *Comptes rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, 83: 111-123.
- Antonovics J, Bradshaw AD, Turner RG** (1971) Heavy metal tolerance in plants. *Advances in Ecological Research* 7: 1-85.
- Aroke UO, Abdulkarim A, Ogubunka RO** (2013) Fourier-transform infrared characterization of kaolin, granite, bentonite and barite. *ATBU journal of environmental technology* 6: 42-53.
- Artignan D** (2003) Gestion de l'après-mine : structures et textes fondamentaux concernant la réglementation dans l'Union européenne et la France. BRGM/RP-52607-FR.
- Arzel P, Baud JP, Berthou P** (1992) Les algues et invertébrés marins des pêches françaises, 1<sup>ère</sup> partie. Ifremer. p : 115.
- Assad M** (2017) Transfert des éléments traces métalliques vers les végétaux : mécanismes et évaluations des risques dans des environnements exposés à des activités anthropiques. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne Franche-Comté.
- ATSDR** (1995) Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, USA, 487 p.
- Aubertin M, Bussière B, Bernier L** (2002) Environnement et gestion des rejets miniers. [Manuel sur CD-ROM] Les Presses Internationales de Polytechnique, Montreal, Qc.
- Baba Ahmed AR** (2012) Etude de contamination et d'accumulation de quelques métaux lourds dans des céréales, des légumes et des sols agricoles irrigués par des eaux usées de la ville de hammam boughrara. Thèse de doctorat de l'Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen.
- Babich H, Stotzky G** (1980) Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit. Rev. Microbiol.* 8 :99-145.

- Baghdad B, Naimi M, Bouabdli A, Sonnet P, Garcia AS, Bounakhla M, Inigo AC** (2009) Evaluation de la contamination et évolution de la qualité des eaux au voisinage d'une mine abandonnée d'extraction de Plomb (Zeïda- Haute Moulouya -Maroc). 13p.
- Baize D** (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris, 408p.
- Baker AJM** (1981) Accumulators and excluders – Strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition* 3: 643-654.
- Baker AJM, Walker PL** (1990) Ecophysiology of metal up take by tolerant plants. In J. Shaw (Ed). *Heavy Metal Tolerance in plants: Evolutionary aspects*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 155-178.
- Barbier Sophie** (2014) Etude des techniques de spectrométrie de plasma pour l'analyse de matériaux à spectres optiques complexes: application aux terres rares et aux matériaux plastiques. Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard, Lyon 1.
- Barceloux DG** (1999) *Clinical Toxicology*, 37(2) : 173-194.
- Baruah BP, Khare P** (2007) Pyrolysis of high sulfur Indian coals. *Energy Fuels* 21: 3346–3352
- Baruah MK, Kotoky P, Borah GC** (2003) Distribution and nature of organic/mineral bound elements in Assam coals, India. *Fuel* 82: 1783–1791
- Bayer E, Butler k, Finkenzeller X, Grau J** (1990) *Guid de la flore méditerranéennes*. Édition Del chaux et Nestlé. 287p.
- Beddai OF** (1976) Minéralisation de Sidi-Kamber. Rapport N°2, Laboratoire de Géologie appliquée, Université de Constantine.
- Beddou F** (2015) Etude phytochimique et activités biologiques de deux plantes médicinales sahariennes *Rumex vesicarius L.* et *Anvillea radiata Coss.* & Dur. These de doctorat de l'Université A.B.B Tlemcen. Algérie.
- Belabed B** (2010) La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques ». Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar – Annaba.
- Belabed S** (2018) Contribution à l'Etude de la Pollution Métallique du Sol et de la Végétation au Niveau des Décharges publiques non Contrôlées à Mostaganem. Thèse de Doctorat de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
- Belhadj S, Derridj A, Aigouy T, Gers C, Gauquelin T** (2007) Comparative morphology of leaf epidermis in eight populations of Atlas pistachio (*Pistacia atlantica* Desf. Anacardiaceae). *Microscopy Research & Technique* 70:837-846.
- Belzile N, Lecomte P, Tessier A** (1989) Testing readsorption of Trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environmental Science and Technology*. 23: 1015-1020.
- Bengoechea J, Aragon C, Aguilera JA** (2005) Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma. *Spectrochim. Acta Part B*, 60 : 897.
- Benguedda-Rahal, W** (2011) Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaîne trophique du littoral extrême Ouest Algérien. Thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen.
- Benhssaini H, Belkhodja M** (2004) Le pistachier de l'Atlas en Algérie entre la survie et disparition. *La feuille et l'aiguille* 54: 1-2.
- Benkdad A, Laissaoui A, Tornero MV, Benmansour M, Chakir E, Garrido IM, Moreno JB** (2011) Trace metals and radionuclides in macroalgae from Moroccan coastal waters. *Environ Monit Assess*, 182:317–324
- Bentz DP, Stutzman PE** (1994) Sem analysis and computer modeling of hydration of portland cement particles petrography of cementitious materials”, *American Society for Testing and Materials*, 60, p1215.

- Bert V, Hadj-Sahroui A, Leyval C, Fontaine J, Ouvrard S** (2012) Les phytotechnologies appliquées aux sites et sols pollués. État de l'art et guide de mise en oeuvre (ADEME Edit). Angers: EDP Sciences.
- Bigham JM, Murad E** (1997) Mineralogy of ochre deposits formed by the oxidation of iron sulfide. *Advances in GeoEcology* 30: 193–226
- Bigham JM, Schwertmann U, Carlson L, Murad E** (1990) A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(III) in acid mine waters. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 54: 2743–2758
- Bigham JM, Schwertmann U, Traina SJ, Winland RL, Wolf M** (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 2111–2121
- Blamey M, Grey-Wilson C** (2003) *La Flore d'Europe Occidentale*. Flammarion.
- 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
- Bolan NS, Park JH, Robinson B et al** (2011) Chapter four : Phytostabilization: A green approach to contaminant containment. *Advances in Agronomy* 112: 145–204.
- Bonnet C** (2000) Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de doctorat, Université de Metz, Metz: 326p.
- Bossard R, Cuisance P** (1984). Arbres et arbustes d'ornement des régions tempérées et méditerranéennes p829.
- Bossy A** (2010) Origines de l'arsenic dans les eaux, sols et sédiments du district aurifère de St-Yrieix-la-Perche (Limousin, France) : contribution du lessivage des phases porteuses d'arsenic. Thèse de doctorat de l'université de Limoges.
- Boukhalfa C** (2007) Heavy metals in the water and sediments of Oued Es-Souk, Algeria, a river receiving acid effluents from an abandoned mine. *African Journal of Aquatic Science* 32: 245–249
- Boukhalfa C, Chaguer M** (2012) Characterisation of sediments polluted by acid mine drainage in the northeast of Algeria. *International Journal of Sediment Research* 27: 402- 407
- Boullard B** (2001) *plante médicinales du monde : croyances et réalités*. Édition. ESTEM.636p
- Boussen S** (2010) Evolution de haldes plombo-zincifères dans le nord de la Tunisie : l'exemple d'un contexte carbonaté. Thèse de Doctorat de l'Université de Tunis el Manar.
- BRGM** (1999) Bureau de Recherches Géologiques et Minières. Les résidus miniers français : typologie et principaux impacts environnementaux potentiels. *Techniques de l'industrie minière* 3 : 3ème Trimestre, p 14.
- Briat J.F, Lebrun, M** (1999) Plant responses to metal toxicity. *Plant Biology and Pathology* 322: 43-54.
- Bril H, Floch JP** (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.
- Brooks RR** (1998) Biogeochemistry and hyperaccumulators. In: Brooks, R.R. (Ed.). *Plants that hyperaccumulate heavy metals*. CABI Publishing Wallingford, pp. 95-118.
- Brousse G** (2005) *Dictionnaire des Arbres et arbustes*. Larousse des arbres. Edition technique et documentation. Lavoisier.336p.
- Bussière B** (2008) Les sites miniers abandonnés au Québec: empreinte sur le territoire, problématique environnementale et options pour la restauration. Présentation aux 4 à 6 de la Chaire Desjardins 9 avril 2008, Montreal.

- Callender, E** (2003) Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67- 105.
- Calvet R** (2003) Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènesaux interfaces, Edition Dunod. Paris, p87.
- Casas S** (2005) Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu Méditerranée. Thèse de doctorat: Océanographie biologique et environnement marin. Université du Sud Toulon Var.
- Chaguer M** (2013) Analyse et Spéciation des Métaux dans un Oued en zone Minière Cas de l'Oued Essouk. Thèse de doctorat, Université de Constantine I.
- Chaignon V** (2001) Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas des sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse: Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement: Système Terre, Université d'Aix- Marseille. France
- Chaléard C, Mauchien P, Andre N, Uebbing J, Lacour JL, Geertsen C** (1997) Correction of matrix effects in quantitative elemental analysiswith laser ablation optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom*, 12 :183–188.
- Chang AC, Granato TC, Page AL** (1992) A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *Journal of Environmental Quality*, 21(4): 521-536.
- 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.
- Cheballah K** (2017) Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques. Thèse de Doctorat de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou.
- Chen K, Jiao JJ, Huang J, Huang R** (2007) Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China. *Environ. Pollut*, 147 : 771–780.
- Cheng, S** (2003) Effects of heavy metals on plants and resistance mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research* 10 (4) : 256-264
- Chevalier P** (1996) Technologies d'assainissement et prévention de la pollution, Télé-Université.
- Chiffolleau JF, Truquet L** (1994) Nouvelle méthode de dosage et quelques métaux traces dans les sédiments et les matières en suspension. Rapport interne, IFREMER DEL/98.08, Nantes, 14p.
- Choo CO, Lee JK** (2002) Mineralogical and geochemical controls on the formation of schwertmannite and goethite in the wetland at Dalseong tungsten mine, Korea. *Geosciences Journal* 6: 281-287
- Clevenger TE** (1990) Use of sequential extraction to evaluate the metals in mining wastes. *Water, Air and Soil Pollution*, 50 :241-254.
- Collon P** (2003). Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire a la modélisation in situ. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Courtin-Nomade A, Grosbois C, Bril H, Roussel C** (2005) Spatial variability of arsenic in some iron-rich deposits generated by acid mine drainage. *Appl. Geochem.* 20 : 383-396.
- Custer K** (2003) Cleaning Up Western Watersheds, Mineral Policy Center, Boulder
- Cuvier A** (2015) Accumulations et sources de l'uranium, de ses descendants et des éléments traces métalliques dans les zones humides autour des anciens sites miniers uranifères. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse.
- Davranche M, Bollinger JC, Bril H** (2003) Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids, an example from the Mortagne-du-Nord site (France). *Applied Geochemistry*, 18 : 383-394.
- Dawson JJC, Campbell CD., Towers W, Cameron CM, Paton GI** (2006) Linking biosensor responses to Cd, Cu and Zn partitioning in soils, *Environmental Pollution* 142 : 493–500.

- Deneux-Mustin S, Roussel-Debet S, Mustin C, Henner P, Munier-Lamy C, Colle C, Foy CD, Chaney RL, White MC** (1978) The Physiology of metal toxicity in plants, *J. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 29 : 511-566.
- Deneux-Mustin S, Roussel-Debet S, Mustin C, Henner P, Munier-Lamy C, Colle C, Berthelin J, Garnier-Laplace J, Leyval C** (2003) Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : (influence des micro-organismes du sol).
- Dickinson DA, Forman HJ** (2002) Cellular glutathione and thiols metabolism. *Biochemical Pharmacology* 64( 5-6) :1019-1026.
- Dietz KJ, Baier M, Kramer U** (1999) Free radicals and reactive oxygen species as mediators of heavy metal toxicity in plants. In: Prasad, M.N.V. & Hagemayer, J. (Eds.). *Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems*. Springer-Verlag, Berlin, 73-97.
- Dold B** (1999) Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting - implications for acid mine drainage and element mobility, Université de Genève, Genève, 229 pp.
- Ducercf G** (2007) *L'encyclopédie des Plantes bio-indicatrices alimentaires et médicinales*. Vol 1. Promonature.
- Duchaufour PH** (1995) *Pédologie : sol, végétation, environnement*. Masson, Paris, Milan, Barcelone.
- Dudka S, Adriano DC** (1997) Environmental impacts of metal ore mining and processing: A Review. *Journal of Environmental Quality* 26: 590–602
- El Amari K, Valera P, Hibti M, Pretti S, Marcello A, Essarraj S** (2014) Impact of mine tailings on surrounding soils and ground water: Case of Kettara old mine, Morocco. *Journal of African Earth Sciences* 100: 437–449
- El gaidoumi A** (2017) étude de l'élimination du phénol en milieu aqueux par procédés d'adsorption et oxydation catalytique. Thèse de doctorat de l'université Sidi Mohammed Ben Abdellah
- El Hachimi ML** (2006) Les districts miniers Aouli-Mibladen-Zeïda, abandonnées dans la Haute Moulouya (Maroc) : potentiel de pollution et impact sur l'environnement. Thèse de doctorat, Université. Ibn Tofail, F.S., Kenitra 201 p.
- El Hachimi ML** (2013) Abdelhak Bouabdli et Mohamed Fekhaoui « Les rejets miniers de traitement : caractérisation, capacité polluante et impacts environnementaux, mine Zeïda, mine Mibladen, Haute Moulouya (Maroc) », *Déchets sciences et techniques* 63 :32-42.
- Emsley J** (1991) *The elements*. Oxford University Press-Clarendon Press, New york, 264 pp.
- Environmental Programme: Chemicals, U.N., 2002. Regionally based assessment of persistent toxic substances: North America regional report, United Nations Organization, Geneva.
- Evans LJ** (1989) Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology* 23 : 1046-1056.
- Fageria NK, Baligar VC** (2005) Enhancing nitrogen use efficiency in crop plant. *Adv Agron* 88: 97-185.
- Favas PJC, Sarkar SK, Rakshit D, Venkatachalam P, Prasad MNV** (2017) Acid mine drainages from abandoned mines: hydrochemistry, environmental impact, resource recovery, and prevention of pollution. *Environmental Materials and Waste*. Academic Press 413-462
- Favero N, Frigo MG** (2002) Biomonitoring of metal availability in the southern basin of the lagoon of Venice (Italy) by means of macroalgae. Department of Biology, University of Padova, Padova, Italy.
- Favier A** (2003) Le stress oxydant : Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *L'actualité chimique* pp108-115.

- Fergusson JE** (1990) *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
- 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 de Doctorat. Institut National d'Agronomie. Paris-Grignon, p232.
- Förstner U** (1987) Sediment-associated contaminants – an overview of scientific bases for developing remedial options. *Hydrobiol* 149: 221-246.
- Förstner U, Müller G** (1981) The concentration of trace metals and polynuclear aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact. *GeoJournal* 5, 417-432.
- Foy CD, Chaney R L., White MC** (1978) The Physiology of Metal Toxicity in Plants. *Annu. Rev. Plant Physiol* 29 : 511–566.
- Garavan C, Breen J, Moles R, O'Regan B** (2008) A case study of the health impacts in an abandoned lead mining area, using children's blood lead levels. *International Journal Mining Reclamation Environnement* 22, 265-284
- Garnier-Laplace J, Fournier-Bidoz V, Baudin JP** (1997) Etat des connaissances sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés en eau douce par les centrales nucléaires. *Radioprotection* 32: 49-71.
- Gherib A, Djebaili H, Bouchaala L, Charchar N, Aissaoui A, Lehout A** (2017) Physiological and biochemical markers in the process of resistance and /or tolerance of heavy metals in the abandoned mining area of Sidi Kamber, Skikda, Algeria. *International Journal of Environmental Studies* 74: 275-289
- Ghorbel Ben Abid M** (2012) *Contamination métallique issue des déchets de l'ancien site minier de Jebel Ressas : modélisation des mécanismes de transfert et conception de cartes d'aléa post-mine dans un contexte carbonaté et sous un climat semi-aride. Evaluation du risque pour la santé humaine*. Thèse de doctorat de l'université de TOULOUSE III - Paul Sabatier.
- Giller KE, Witter E, Mcgrath SP** (1998) Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. *Soil Biology and Biochemistry* 30 (10/11) : 1389-1414.
- Gleyzes C, Tellierr S, Astruc M** (2002) Fractionation studies of traces elements in contaminated soils and sediments: review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry* 21 : 451- 467.
- Godt J, Scheidig F, Grosse-Siestrup C, Esche V, Brandenburg P, Reich A and Groneberg D** (2006) The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J Occup Med Toxicol* 1: 22-27
- Goienaga N, Arrieta N, Carrero JA, Olivares M, Sarmiento A, Martinez-Arkarazoa I, Fernández L.A, Madariaga JM** (2011) Micro-Raman spectroscopic identification of natural mineral phases and their weathering products inside an abandoned zinc/lead mine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 80 : 66– 74.
- Goyer, R.A** (1990) Transplacental transport of lead. *Environmental Health Perspectives*, 89: Pages: 101- 105.
- Goyer, RA, Clarkson, TW** (2001) Toxic effects of metals. In: D.C. Klassen (Ed.), *Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons*. Mc Graw-Hill, New York, pp 811–868.
- Grandjean P** (1984) Biological effects of organolead compound. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, United States pp288.
- Greger M** (1999) Metal availability and bioconcentration in plants. In: Prasad, M.N.V. & Hagemayer, J. (Eds.). *Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems*. Springer- Verlag, Berlin, pp 1-27.
- Grybos M, Davranche M, Gruau G, Petit jean P** (2007) Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science* 314 : 490-501

- Gueye M** (2016) Caractérisation par infrarouge a Transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-déchargés et précurseurs organosilicés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Thèse de doctorat de l'université de Lorraine.
- Guillaume P** (2010) Caractérisation biochimique d'exo-polymères d'origine algale du bassin de Marennes-Oléron et étude des propriétés physico-chimiques de surface de micro-organismes impliquées dans leur adhésion. Thèse pour l'obtention du grade de Docteur. Université de La Rochelle p : 25.
- Guiry MD, Guiry GM** (2014) Algae Base. World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway.
- Haddou A** (2017) Contamination des sédiments marins superficiels de la baie d'Oran par les métaux lourds et application au laboratoire de bioessais sur la toxicité potentielle d'un sédiment marin sur un outil biologique. Thèse de doctorat d'Université Ahmed BEN BELLA -Oran1.
- Herawati N, Suzuki S, Hayashi K, Rivai IF, Koyoma H** (2000) Cadmium, copper and zinc levels in rice and soil of Japan, Indonesia and China by soil type. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64:33-39
- Hilmi H** (2004) Les plantes naturelles en Algérie. 1<sup>ère</sup> Edition pp 168-169.
- Hochella MF, Moore JN, Putnis CV, Putnis A** (2005) Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for metal transport and bioavailability. *Geochim Cosmochim Acta* 69: 1651–1663
- Huang J, Chen J, Berti WR et al** (1997) Phytoremédiation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environ Sci Technol* 31:800–5.
- Huguet S** (2009) Etude du devenir du cadmium dans un sédiment de curage fortement contaminé et des mécanismes d'accumulation du cadmium chez *Arabidopsis halleri*. Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille 1.
- Hurlbut Jr CS, Klein C** (1982) *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, p 564.
- Huynh T.M.D** (2009) Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique. Thèse de doctorat de l'Université Paris Est.
- Iakovleva E, Mäkilä E, Salonen J, Sitarz M, Wang S, Sillanpää M** (2015) Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Ecological Engineering* 81: 30-40
- ICDD**. International Center for Diffraction Data. <http://www.icdd.com/> (Accessed 27 December 2017)
- Ivask A, Virta M, Kahru A** (2002) Construction and use of specific luminescent recombinant bacterial sensors for the assessment of bioavailable fraction of cadmium, zinc, mercury and chromium in the soil, *Soil Biol Biochem* 34:1439–1447.
- Jennings SR, Dollhopf DJ, Inskeep WP** (2000) Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry* 15(2): 247-255.
- Jiménez EM, Peñalosa JM, Manzano R, Carpena-ruiz RO, 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.
- Jonsson J, Jonsson J, Lovgren L** (2006) Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 21: 437–445
- Kabata-Pendias A, Pendias H** (2001) *Trace elements in soils and plants*. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C.
- Kalt A, Wey R** (1968) Composés interfoliaires d'une silice hydratée cristallisée. *Bulletin du Groupe français des Argiles* 20: 205–214

- Kashem MA, Singh BR** (2001) Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on change in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 6: 247-255
- Kebir T** (2012) Etude de contamination, d'accumulation et de mobilité de quelques métaux lourds dans des légumes, des fruits et des sols agricoles situent près d'une décharge industrielle de l'usine Alzinc de la ville de Ghazaouet. Thèse de doctorat de l'université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen.
- Keddy C, Greene JC, Bonnell MA** (1995) Review of whole-organism bioassays: soil, freshwater sediment, and freshwater assessment in Canada. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 30: 221-251.
- Khelfaoui M** (2010) Etude et évaluation du risque lie à la contamination des eaux du barrage Guenitra par les métaux lourds de la mine Sidi Kamber. Mémoire de magister université de Skikda.
- Kim JJ, Kim SJ, Tazaki K** (2002) Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and no-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. *Environmental Geology* 42:19-31
- Kirchner WB, Brabowski, S** (1972) Manganèse in lacustrine ecosystem: A review. *Water resources bulletin* - p.1259-1264.
- Koomen, I, Mc Grath, S.P. et Giller, K.E** (1990) Mycorrhizal infection of clover is delayed in soils contaminated with heavy metals from past sewage sludge applications. *Soil Biology & Biochemistry*, 22: 871-873.
- Krauskopf, K.B., Bird, D.K** (1995) Surface chemistry: the solution-mineral interface. In: *Introduction to geochemistry* (Ed M.G.-H.I. Editions) Mc Graw-Hill International Editions edn, Earth Sciences and Geology Series, ch.6, pp. 135-163.
- Kumar A, Maiti SK** (2015) Assessment of potentially toxic heavy metal contamination in agricultural fields, sediment, and water from an abandoned chromite-asbestos mine waste of Roro hill, Chaibasa, India. *Environ Earth Sci* 74: 2617–2633
- Kumar M, Kumari P, Gupta V, Anisha PA, Reddy CRK, Jha B** (2010) Differential responses to cadmium induced oxidative stress in marine macro algae *Ulvalactuca* (*Ulva*, Chlorophyta), *Biometals* 23 : 315–325.
- Lafuente B, Downs R T, Yang H, Stone N** (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter pp 1-30
- Lagadic L, Coquet T, Amard JC, Ramade F** (1997) Biomarqueurs en ecotoxicologie, aspects fondamentaux. Edition Masson, paris.
- Lamy I** (2002) Réactivité des matières organiques des sols vis-à-vis des métaux. Journées nationales de l'étude des sols.
- Lander M S** (2003) evaluation of selected heavy metal concentrations in soils of an urban stormwater retention basin, thesis of Florida University.
- Laurel AS, David BS, Emily RE, Daniel JB, James PS** (2014) Sources and fates of heavy metals in a mining-impacted stream: Temporal variability and the role of iron oxides. *J Science of the Total Environment* 490: 456–466
- Ledoux E** (1996) Données et concepts utiles pour la gestion optimale de l'environnement hydrogéologique, aspect méthodologique, *Les Techniques*, Vol. 96 – Numéro spécial "Mines & Carrières"
- Lee CG, Chon HT, Jung MC** (2001) Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea. *Applied Geochemistry* 16: 1377-1386
- Lespagnol G** (2003) Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de l'école Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet.

- Lesven L (2008)** Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Thèse de doctorat de l'université de Lille.
- Levitt J (1980)** Responses of plants to environmental stresses. Volume II: Water, radiation, salt, and other stresses. Academic Press, New York.
- Lghoul M (2014)** Apport de la géophysique, de l'hydrogéochimie et de la modélisation du transfert du drainage minier acide au projet de réhabilitation de la mine abandonnée de kettara (région de marrakech, maroc). Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie.
- Li YH, Burkhardt L, Teraoka H (1984)** Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48(10): 1879-1884.
- Liu C, Mao XL, Mao SS, Zeng X, Greif R, Russo R E (2004)** Nanosecond and femtosecond laser ablation of brass : Particulate and ICPMS measurements. *Anal. Chem* 76 :379–383
- Louhi A, Hammadi A, Achouri M (2012)** Determination of Some Heavy Metal Pollutants in Sediments of the Seybouse River in Annaba, Algeria. *Air, Soil and Water Research* 5: 91–101
- Lu J, Lu H, Lei K, Wang W, Guan Y (2019)** Trace metal element pollution of soil and water resources caused by small-scale metallic ore mining activities: a case study from a sphalerite mine in North China. *Environmental Science and Pollution Research* 26: 24630–24644
- Lukasz U, Stefan S, Michal S, Branimir S (2011)** Clay-mineral formation in soils developed in the weathering zone of pyrite-bearing schists: a case study from the abandoned pyrite mine in wies'ciszowice, lower silesia, sw poland. *J. Clays and Clay Minerals* 59: 581–594
- Ma L, Sun J, Yang Z, Wang L (2015)** Heavy metal contamination of agricultural soils affected by mining activities around the Ganxi River in Chenzhou, Southern China. *Environ Monit Assess* 187: 731
- Macnair MR, Baker AJM (1994)** Metal-tolerant plants: an evolutionary perspective. In: Farago, M.E. (Ed.), *Plants and the chemical elements*. VCH, Weinheim, pp 67–85
- Maechler L (2010)** Dépôts de films organosiliciés réalisés par Décharge à Barrière Diélectrique homogène à la Pression Atmosphérique -Applications aux films multicouches Thèse de doctorat, de l'Université de Toulouse.
- Mahan BH (1987)** Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A.
- Majone M, Petrangeli Papini M, Rolle E (1996)** Modeling Lead adsorption on clays by models with and without electrostatic terms, *The Journal of Colloid and Interface Science*, 179: 412–425.
- Manceau A, Hargé JC, Hazemann JL (1996)** Etude de la spéciation in-situ de métaux lourds dans des sols contaminés. Rapport final Convention de Recherche 93150, Ministère de l'Environnement, Paris, France.
- Marescotti P, Carbone C, Comodi P, Frondini F, Lucchetti G (2012)** Mineralogical and chemical evolution of ochreous precipitates from the Libiola Fe–Cu-sulfide mine (Eastern Liguria, Italy). *Appl. Geochem* 27: 77–589
- Marot, F (1997)** Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques, Thèse de doctorat spécialité « Génie Civil et Environnement », Université du Havre, Le Havre. p 245.
- Martinez CE, McBride MB (1998)** Solubility of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environmental Science & Technology* 32: 743–748.
- Maruszczak N (2010)** Etude du transfert du mercure et du méthylmercure dans les écosystèmes lacustres alpins docteur de l'université de Grenoble.
- McBride MB, Nibarger EA, Richards BK, Steenhuis T (2003)** Trace metal accumulation by red clover grown on sewage sludge amended soils and correlation to Mehlich 3 and calcium chloride-extractable metals. *Soil Sci* 168:29-38.

- McLaughlin MJ, Zarcinas BA, Stevens DP, Cook N** (2000) Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31: 1661-1700.
- Medjram S, Malika K** (2014) Study and evaluation of risk related to waters contamination of dam of Guenitra, by heavy metals, from mine of Sidi Kamber. *J Selcuk Univ Nat Appl Sci*, pp 268–274
- Mekkaoui T** (2013) Evaluation de l'accumulation métallique chez une espèce d'algue verte *Enteromorpha linza* sur le littoral de Ghazaouet (W.Tlemcen). Université de Tlemcen.
- Mench M, Lepp N, Bert V, Schwitzguébel JP, Gawronski SW, Schröder P, Vangronsveld J.** (2010) Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859. *Journal of Soils and Sediments* 10(6) : 1039–1070.
- 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. p 366.
- Morere JL, Pujol R** (2002) Dictionnaire raisonné de biologie, Editions Frison- Roche, p 1222.
- Nagajyoti PC, Lee KD, Srekanth, TVM** (2010a) Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 8, 199–216.
- Navarro MC, Perez-Sirvent C, Martínez-Sánchez, MJ, Vidal J, Tovar PJ, Bech J** (2008) Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. *J Geoche Explor* 96:183–93.
- NF EN 13346** (2000) Caractérisation des boues – Détermination des éléments traces et du phosphore- Méthodes d'extraction à l'eau régale
- NFEN15-169** AFNOR Qualité des sols : environnement, 1996. Recueil des normes françaises, 3<sup>ème</sup> Edition
- NFX 31-102** AFNOR Qualité des sols : environnement, 1996. Recueil des normes françaises, 3<sup>ème</sup> Edition
- NFX31-103** AFNOR Qualité des sols : environnement, 1996. Recueil des normes françaises, 3<sup>ème</sup> Edition
- Oliveira MLS, Marostega F, Taffarel SR, Saikia BK, Waanders FB, Daboit K, Baruah BP, Silva LFO** (2014) Nano-mineralogical investigation of coal and fly ashes from coal-based captive power plant (India): An introduction of occupational health hazards. *Science of the Total Environment* 468–469:1128–1137
- Otmani H** (2018) Evaluation de la toxicité de quelques métaux lourds sur le comportement d'un modèle animal du groupe des Coelomates. Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar – Annaba.
- Oumedjbeur A** (1986) Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux du bassin versant du barrage de Guénitra (wilaya de Skikda). Thèse de docteur de 3ème cycles de l'université de Savoie.
- Pabst T** (2011) Étude expérimentale et numérique du comportement hydro- géochimique de recouvrements placés sur des résidus sulfureux partiellement oxydés. Thèse de doctorat de l'Université de Montréal.
- Pérez-Sirvent C, Hernández-Pérez C, Martínez-Sánchez MJ, García-Lorenzo ML, Bech J** (2016) Geochemical characterisation of surface waters, topsoils and efflorescences in a historic metal-mining area in Spain. *Journal of soils and sediments* 16: 1238-1252.
- Phielor R, Voit A, Kothe E** (2013) Microbially supported phytoremediation of heavy metal contaminated soils: Strategies and applications. In: Schippers A, Glombitza F, Sand W (eds.). *Geobiotechnology I*. Springer Berlin Heidelberg 211–35.
- Plumlee GS, Ziegler, TL** (2003) The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp 264-310.

- Poitevin A** (2015) Caractérisation multi-échelles des phases porteuses des polluants métalliques Zn et Pb dans un sédiment mis en dépôt. De l'analyse de terrain au rayonnement synchrotron. Thèse de doctorat université d'Orléans.
- Potts PJ, Ellis AT, Kregsamer P, Marshall J, Strelci C, West M, Wobrauschek P** (2004) Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19: 1397 - 1419.
- Poulard F, Daupley X, Didier C, Pokryska Z, D'Hugues P, Charles N, Dupuy JJ, Save M** (2017) .Exploitation minière et traitement des minerais. Collection « La mine en France ». Tome 6.
- Power EA, Chapman PM** (1992) Assessing sediment quality, *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, MI, USA 1-18. In Burton, GAJ (Eds).
- Pugh RE, Dick DG, Fredeen AL** (2002) Heavy metal (Pb, Zn, Cd, Fe, and Cu) contents of plant foliage near the anvil range lead/zinc mine, faro, yukon territory. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 52:273–279.
- Qasim BH** (2015) Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans.
- Quevauviller PH, Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Rubio R, Ure A, Muntau H** (1997) Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) follow a three-step sequential extraction procedure, *The Science of the Total Environment* 205: 223-234.
- Rakotondrabe F, Ngoupayou JRN, Mfonka Z, Rasolomanana EH, Abolo AJN, Ako AA** (2018) Water quality assessment in the Bétaré-Oya gold mining area (East-Cameroon): Multivariate Statistical Analysis approach. *Science of the Total Environment*. 610–611, 831–844.
- Ramade F** (1998) Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau Paris, Ediscience p 800.
- Ramade F** (2002) Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement. Dunod, Paris p 1075.
- Rashed MN**(2010) Monitoring of contaminated toxic and heavy metals, from mine tailings through age accumulation, in soil and some wild plants at Southeast Egypt. *J Hazard. Mater* 178: 739–746
- Recurt-Carrere A** (2015) La grande consoude. Université Toulouse III Paul Sabatier
- Reference Notebook** (2004) U.S. Environmental Protection Agency Abandoned Mine Lands Team. EPA, US.
- Rekkab I** (2010) Synthèse du mélange cyclohexanol, cyclohexanone par oxydation du cyclohexane par les hydroperoxydes en présence de métaux supportés sur oxydes métalliques. Thèse de doctorat de l'université Aboubekr Belkaid de Tlemcen.
- Remon E** (2006) Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution. Thèse de doctorat de l'université Jean Monnet.
- Rengel Z** (1999) Heavy Metals as Essential Nutrients. In: Prasad, M.N.V. & Hagemayer, J. (Eds.). *Heavy metal stress in plants: From molecules to ecosystems*. Springer-Verlag, Berlin pp 231-251.
- Rios CA, Williams CD, Roberts CL** (2008) Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *J Hazard. Mater* 156: 23–35
- Robinson BH, Bañuelos G, Conesa HM, Evangelou MWH, Schulin R** (2009). The Phytomanagement of Trace Elements in Soil. *Crit. Rev. Plant Sci.* 28: 240–266.
- Robles C, Garzino S** (2000) Intraspecific variability in the essential oil composition of *Cistus monspeliensis* leaves. *Phytochemistry* 53: 71–75.
- Rose S, Elliott WC** (2000) The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 15: 27-34

- Rowe RK, Hosney MS** (2013) Laboratory investigation of GCL performance for covering arsenic contaminated mine wastes. *Geotext. Geomembr* 39: 63–77
- Rykaart M, Hockley D, Noel M, Paul M** (2006) Findings of international review of soil cover design and construction practices for mine waste closure. In *Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, 1473-1482, Louis, MI.
- Sahli L** (2012) Etude du comportement de quelques espèces floristiques et faunistiques des écosystèmes aquatiques vis-à-vis des éléments traces métalliques par des bioessais. Thèse de doctorat de l'Université Mentouri de Constantine.
- Saikia BK** (2009) Scanning Electron Microscopy of Assam Coals, India. *Journal Geological Society of India* 74: 749-752
- Saikia BK, Arpita S, Sahu OMP, Bimala PB** (2015) Study on Physico-chemical Properties, Mineral Matters and Leaching Characteristics of Some Indian Coals and Fly Ash. *Journal Geological society of India* 86: 275-282
- Saikia BK, Banashree M, Upendra NG, Sahu OMP, Saikia P, Bimala PB** (2016) Mineralogical Composition and Ash Geochemistry of Raw and Beneficiated High Sulfur Coals. *Journal Geological Society of India* 88: 339-349
- Saikia BK, Wang P, Saikia A, Gupta UN, Song H, Liu JW**(2015) Mineralogical and elemental composition of some high sulfur Indian tertiary coals: statistical analysis of the oxides and elements. *Energ Fuel*. 29: 1407–1420
- Salvarredy-Arangren, M.M** (2008) Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. PhD thesis, University of Toulouse 3, France
- Sanita Di Toppi L, Gabrielli R** (1999) Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany* 41, 105-130.
- Schneider A R** (2016) Comportement et mobilité des éléments traces métalliques dans des sols environnant une usine de seconde fusion du plomb. Approches expérimentales et modélisation. Thèse de doctorat de l'université de Reims Champagne-Ardenne
- Schwartz C, Echevarria G, Morel JL** (2003) Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens*. *Plant and Soil*, 249: 27-35.
- Sheoran V, Sheoran AS, Poonia P** (2011) Role of Hyperaccumulators in Phytoextraction of Metals From Contaminated Mining Sites: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41:168–214.
- Shuman LM** (1985) Fractionation method for soil micro elements. *Soil Sci* 140:11 – 22.
- Silva LFO, Fdez- Ortiz de Vallejuelo S, Martinez-Arkarazo I, Castro K, Oliveira MLS, Sampaio CH, Irineu AS de Brum, Felipe B de Leão, Taffarel SR, Madariaga JM** (2013) Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. *Sci. Total Environ* 447:169–178
- Singh AN, Zeng DH, Chen FS** (2015) Heavy metal concentrations in redeveloping soil of mine spoil under plantations of certain native woody species in dry tropical environment, India. *Journal of Environmental Sciences* 17: 168–174
- Singh BR, Steinnes E** (1994) Soil and water contamination by heavy metals. In *Soil Processes and Water Quality. Advances in Soil Science 1994*. R. Lal and B.A. Stewart, (eds.). Lewis Publishers, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida pp 233-270.
- Sirven JB** (2006) Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux 1.
- Smith B** (1999) *Infrared spectral interpretation a systematic approach*, CRC press, London New York washington, DC

- Soum-Glaude A** (2006) Analyse expérimentales et simulation numérique d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique", Thèse de doctorat, Université de Perpignan.
- Spichiger RE, Figeat VM, Momod DJ** (2004) Botanique systématique des plantes à fleurs. Une approche phylogénétique nouvelle des Angiospermes des régions tempérées et tropicales. 3<sup>ème</sup> Édition : presses polytechnique.
- Sposito G** (1989) The chemistry of soils. Edition Oxford University Press, p 277.
- Stone M, Marsalek J** (1996) Trace metal composition and speciation in street sediment: Sault Ste. Marie, Canada. *Water Air Soil Pollution* 87: 149 – 169.
- Stumm W, & Morgan JJ** (1996) Aquatic chemistry – Chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons, New York, pp 1022.
- Tauriainen S, Karp M, Chang W, Virta M** (1998) Luminescent bacterial sensor for cadmium and lead, *Biosens Bioelectron* 13:931–938.
- Tela botanica** (2011) *Cistus monspeliensis*. L.Projet de numérisation de la flore de L'Abbé Coste par le réseau
- Tertian R, Claisse F** (1982) Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis, Heyden
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M** (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem*, 51: 844-851.
- Tessier A, Fortin D, Belzile N, DeVitre RR, Leppard GG** (1996) Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(3): 387-404.
- Tian K, Hu W, Xing Z, Huang B, Jia M, Wan M** (2016) Determination and evaluation of heavy metals in soils under two different greenhouse vegetable production systems in eastern China. *Chemosphere* 165:555–563
- Tonkin JW, Balistrieri LS, Murray JW**(2002) Modeling metal removal onto natural particles formed during mixing of acid rock drainage with ambient surface water. *Environ Sci Technol* 36: 484–92
- Toulhoat P** (1996) Evolution chimique des eaux profondes et de surface, *Les Techniques Vol. 96 – Numéro spécial "Mines & Carrières"* p. 26-29
- Toulhoat. P** (1996) Evolution chimique des eaux profondes et de surface, *Les Techniques Vol. 96 .Numéro spécial "Mines & Carrières"*.
- Van der Marel, H W, Beutelspacher H** (1976) Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Elsevier Publishing Company.
- Wang J, Chen C** (2006) Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnol. Adv.* 24: 427–451.
- Wang J, Zhang CB, Jin ZX** (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.
- Wang QR, Cui YS, Liu XM, Dong YT, Christie P** (2003) Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. *J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ Eng* 38: 823-838.
- 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.
- Wariaghli F, El ghzaoui G, Al amouri, M** (2004) Les algues et leur Intérêt en écotoxicologie. Université Mohamed V, UFR, biodiversité du littoral marocain, Module, Ecotoxicologie, pp 92
- Webster JG, Nordstrom DK, Smith KS** (1994) Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. In : Alpers, C.N.,

- Blowes, D.W., (Eds.), Environmental geochemistry of sulphide oxidation. Washington DC : Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 550. ACS, pp 244-260.
- Wedepohl HK** (1995) The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(7): 1217-1232.
- 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.
- Xie Y, Lu G, Yang C, Qu L, Chen M, Guo C, Dang Z** (2018) Mineralogical characteristics of sediments and heavy metal mobilization along a river watershed affected by acid mine drainage. *PloS one*, 13:1-17.
- Xie Y, Lu G, Yang C, Qu L, Chen M, Guo C, Dang Z** (2018) Mineralogical characteristics of sediments and heavy metal mobilization along a river watershed affected by acid mine drainage. *PloS one* 13:1-17
- Yaaqobi A, El Hafid L, Haloui B** (2009) Etude biologique de *Pistacia atlantica* Desf, de la région orientale du Maroc. *Biomatec Echo* 3: 39-49.
- Yoboue, KKM** (2017) La question de la remédiation environnementale résultant de l'exploitation artisanale, à petite échelle du diamant: cas de l'Union du fleuve Mano. Doctorat de l'université de Toulouse.
- Yong RN, Mohamed AMO, Warkentin BP** (1993) Principles of Contaminant Transport in Soils. Elsevier Science Publishers, Amsterdam pp 327.
- Zanuzzi A, Arocena JM, Mourik V, Faz Cano JMA** (2009) Amendments with organic and industrial wastes stimulate soil formation in mine tailings as revealed by micromorphology. *Geoderma* 154: 69–75
- Zehlila A** (2017) Caractérisation structurale et fonctionnelle des métabolites de l'algue verte *Ulva rigida* au moyen d'une approche protéomique. Thèse de doctorat de l'université Tunis El manar.
- Zhang X, Tian Y, Shen M, Zeng G** (2018) Heavy metals in soils and sediments from Dongting Lake in China: occurrence, sources, and spatial distribution by multivariate statistical analysis. *Environmental Science and Pollution Research* 25(14):13687-13696
- Ziane N** (2014) Contribution à l'étude de l'activité hypoglycémiant des extraits de *Pistacia atlantica* Desf de la réserve nationale d'El-Mergueb (M'sila) –Algérie. Mémoire de Magister de l'université de Ferhat abbes sétif 1.
- Zohary M** (1987) Flora Palaestina. Platanaceae to Umbelliferae. Second printing. Israel Academy of Sciences and Humanities 2: 296-30.
- Zorrig W** (2011) Recherche et caractérisation de déterminants contrôlant l'accumulation de cadmium chez la laitue "*Lactuca sativa*" Thèse de doctorat Tunisie.



# Chemical and mineralogical characterization of weathering products in mine wastes, soil, and sediment from the abandoned Pb/Zn mine in Skikda, Algeria

Malika Khelfaoui<sup>1,2</sup> · M. S. Medjram<sup>1,2</sup> · Abdenour Kabir<sup>3</sup> · Daoiya Zouied<sup>2</sup> · Karima Mehri<sup>2</sup> · Olfa Chikha<sup>4</sup> · Malika Ayadi Trabelsi<sup>4</sup>

Received: 11 June 2019 / Accepted: 1 June 2020  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

## Abstract

The Sidi Kamber Zn/Pb mine located 60 km from Skikda is one of the abandoned mining areas of northeastern Algeria for more than 40 years. Currently, this mining area is considered as a real environmental problem. The purpose of this work is to identify and characterize different sources of polymetallic pollution and their impact on the Guénitra dam sediments quality by analyzing the metal content of the weathering products in mine wastes (tailings and waste rock), soil affected by acid mine drainage and Guénitra dam sediments. Moreover, this study aims to determine the mineralogical composition of new compounds occurring in the fine-grained sediments (less than 250  $\mu\text{m}$ ) of the mining area. The chemical analysis and the concentration of Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni, and Hg metals of the studied samples were performed using atomic absorption spectroscopy analysis, inductively coupled plasma optical emission spectrometer, and X-fluorescence ray analysis. The mineralogical composition of all samples was characterized by several techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. The obtained data were analyzed using multivariate statistical analysis, correlation matrix, hierarchical cluster analysis (HCA), and principal component analysis (PCA). The results showed very high content of Pb, Zn, Cd, Cr, and Hg toxic metals in all samples and suggest taking corrective measures should be taken to reduce the spread of these hazardous elements into the environment. A rehabilitation of the abandoned Sidi Kamber mine should be recommended, as well. The obtained results of HCA and PCA suggest two principal origins of metals pollution: Cu, Mn, Hg, and Pb are derived from anthropogenic sources of mine wastes from the tailings piles, while, Ni, Zn, Cr, and even Fe are derived from lithogenic and anthropogenic sources. Mineralogical characterization results of weathering products in mine wastes, soil, and sediment highlighted the presence of the following minerals: quartz, muscovite, kaolinite, goethite, hematite, lepidocrocite, ferroxahydrate, and jarosite.

**Keywords** Metals · Soil · Sediment · Mine wastes · Mineralogical characterization

✉ Malika Khelfaoui  
m.khelfaoui@univ-skikda.dz

<sup>1</sup> Laboratory LGCES, Faculty of Technology, 20 Août 1955 University, El-Hadaeik Road, P.O. Box 26, 21000 Skikda, Algeria

<sup>2</sup> Department of Petrochemistry and Process Engineering, Faculty of Technology, 20 Août 1955 University, P.O. Box 26, 21000 Skikda, Algeria

<sup>3</sup> Laboratory LRCSI, Faculty of Sciences, 20 Août 1955 University, El-Hadaeik Road, P.O. Box 26, 21000 Skikda, Algeria

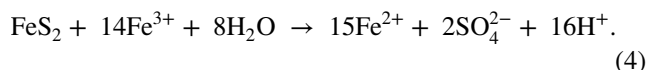
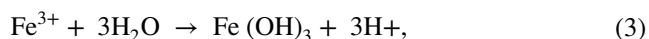
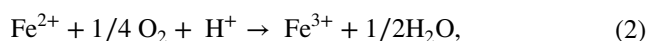
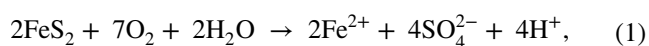
<sup>4</sup> Laboratory (LACReSNE), Faculty of Sciences of Bizerte, 7021 Zarzouna, Tunisia

## Introduction

The mining industry and the extraction of metal ores constitute a significant source of environmental contamination by heavy metals (Dudka and Adriano 1997; Singh et al. 2015; Navarro et al. 2008); mining activities affecting sulfide minerals usually result in the excavation of a huge amount of anoxic subsoil rock which can be exposed to the surface oxic environment (Hochella et al. 2005; Silva et al. 2013). The exposition of waste rock to water, oxygen, and bacteria may cause metal leaching and the formation of acid mine drainage (AMD).

Metal sulfide oxidation is a complex process that includes several redox reactions (1–4), which are controlled by the

geology, microbiology, and climate of each area (Acero et al. 2006):



These reactions occur in parallel and last as long as there is access to air and water. Rios et al. explained in detail this phenomenon of pyrite decomposition (Rios et al. 2008; Iakovleva et al. 2015).

The closure of any mine requires, as a last step, necessary and special measures to reduce AMD generating processes that are the main sources of pollution, with levels being even more significant than in their period of activity. In abandoned mines, AMD can be produced by oxidation of sulfides occurring in underground and open-air excavations, as well as in tailings and waste rock dumps (Favas et al. 2016). Tailings are solid wastes that are produced by the mining procedure; they contain dangerous and toxic elements that tend to seep into the surrounding environment by water runoff (Zanuzzi et al. 2009; Rowe and Hosney 2013). Unfortunately, these tailings are most often left without treatment or management in the mining areas. Their unseemly management may cause heavy metal migration in the surrounding area, causing soil and water contamination, as well as landscape degradation and a decrease in biological diversity (Rashed 2010). Besides, groundwater rich in oxygen circulating in the abandoned mine may trigger and/or accelerate the oxidation process of metal sulfides, thus generating AMD and causing extensive precipitation of sulphates and Fe oxides and/or oxyhydroxides; it should be noted that the precipitates of hydroxysulfates and Fe oxyhydroxides are abundant minerals in AMD. According to several studies, these latter retain  $\text{SO}_4^{2-}$  at low pH (Rose and Elliott 2000; Kim et al. 2002; Choo and Lee 2002), and can also be influenced by the presence of metal ions and other complexing ligands. Jarosite can form at  $\text{pH} < 3$  and high concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ . As pH increases, ferrihydrite, schwertmannite, and goethite are known to precipitate. Lepidocrocite was precipitated at pH 7; while at a pH below 5.5, a mixture of goethite, schwertmannite, ferrihydrite, and lepidocrocite have formed (Bigam and Murad 1997; Bigam et al. 1996; Jonsson et al. 2006).

Additionally, runoff from tailings piles and waste rocks can carry large amounts of metal as precipitation infiltrates the piles and promotes geochemical weathering of primary

minerals containing metal (Tonkin et al. 2002; Laurel et al. 2014). These phenomena are noticed in Sidi Kamber (Pb/Zn) mine, located in Skikda (northeast Algeria) at about 2 km upstream of Guenitra dam. Although this mine has been abandoned, its harmful effects on water and soils have remained till our day. Only two studies have been carried out in this region. The first study (Bouhkalfa 2007) showed a significant level of waters and sediments' pollution of El-souk river by Fe, Mn, Zn, Pb, and Cd metals, whereas the second one (Bouhkalfa and chaguer 2012) dealt with the sediments characterization of this river. However, no previous studies have been tackled on the different sources of pollution by Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni, and Hg metals and their impact on the surrounding soil and Guénitra dam sediments.

The purpose of this study is threefold: (1) identifying the different sources of environmental pollution by heavy metals in the area, (2) determining the concentration of metals in weathering products in mine wastes (tailings and waste rocks), soil affected by AMD and Guenitra dam sediments to assess their environmental impacts, and (3) characterizing the mineralogical composition of the very fine compounds less than 250  $\mu\text{m}$  occurring in mine wastes, soil affected by AMD, and sediments of Guenitra dam.

## Materials and methods

### Study area and sampling procedures

The Sidi Kamber abandoned Zn/Pb mine is located north-east of Algeria, 60 km from Skikda and 70 km from Constantine. The climate of the Mediterranean region of Sidi Kamber is a semi-arid with dry and hot summers and wet winters, with a mean annual rainfall of about 600 mm and a sparse vegetation cover (Bouhkalfa 2007). The relief contains mountains with altitudes varying between 200 and 500 m. The slopes vary between 2 and 25% (Gherib et al. 2017). The beginning of mining activities goes back to the Roman time, but industrial exploitation operations began in 1890, with a limited production and quite frequent interruptions. Starting from 1913, the mine began to have a regular activity. In 1938, the Sidi Kamber mine produced 678 tons of galena and 146 tons of blende, occupying an area of about 2271 ha. In 1976, the exploitation of Pb and Zn deposits was stopped, but the open-cast mining production of barite was continued until 1984, when the Sidi Kamber mine was closed (Oumedjbeur 1986). The geological nature of the area, composed of sandstone and clay, gives low permeability to the soil. There are several metalliferous grounds in the region, including the Sidi Kamber and the Djebel dar El-Debbar mines.

The deposits of the Sidi Kamber mine consist of a series of metalliferous veins with sulfide mineralization. The composition of the ore minerals is as follows:

- Galena PbS (Pb 86.6%, S13.4%, Ag 1%, Cr, Zn, Se, Bi, Sb, Mo);
- Sphalerite ZnS (Zn 67.1%, S 9%, Fe up to 20%);
- Barite BaSO<sub>4</sub> + Cd, In, Ca, Mn, Sn, Hg. Rarely marcasite, pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, and, sometimes, small crystals of quartz and calcite (Beddai 1976).

El-souk river, one of the tributaries of the Guenitra dam, is still affected by runoff from mining waste (waste rocks and tailings) (Oumedjbeur 1986).

The Guénitra dam is located in the Skikda province—Algeria, about 60 km south from the province chief town, with a surface area of 900 ha, a gross capacity of 125 million m<sup>3</sup>, and a useful capacity of 115.5 million m<sup>3</sup>. This dam has a dual purpose: it supplies drinking water supply to the Skikda city (37,000 m<sup>3</sup> and 199,921 people), its surrounding urban areas, and industrial area (16,000 m<sup>3</sup>). Also, it is intended to ensure the irrigation of Emdjez–Edechich

perimeters and the Saf–Saf valley, with an area of 5650 ha (Medjram and malika 2014).

ST, SH, and SW Samples were collected from the Sidi Kamber mine (Fig. 1), close to each source of pollution, and sediment samples SD from the Guenitra dam. According to the extensive research and inspection of the mine site, metal pollution of soils, waters, and sediments in the Sidi Kamber abandoned mine region was noticed to be induced by the three following sources of pollution: tailings piles, waste rock rich in iron oxide and oxyhydroxide, and AMD resulting from leachate of metals and sulphates by groundwater flowing through the former drilling site of the ore during the mining period.

A total of 24 samples have been studied, including 12 samples of weathering products from mine wastes (6 in tailings ST and 6 in waste rocks SW), 6 samples in SH representative of soil affected by AMD, and 6 samples in SD representative of Guenitra dam sediments. The different samples were collected during the spring period of 2016 from four different sites: ST, SH, SW, and SD, in six locations close to each site. The spring period has been chosen to take samples, because it experiences different weather



Fig. 1 Map with the location of the study area showing sampling points SW, SH, ST, and SD

conditions, rainy and dry. A sampling of each site is carried out approximately to the following four positions:

- ST (36°43'04.19" N, 6°35'15.83" E) samples of weathering products in tailings piles.
- SH (36°43'00.44" N, 6°35'20.68" E) samples of soil affected by AMD near a groundwater seepage.
- SW (36°42'57.56" N, 6°35'31.53" E) samples of weathering products in waste rocks.
- SD (36°42'41.01" N, 6°36'55.40" E) samples of sediment from the Guénitra dam (Fig. 1).

The depth varying from 0 to 5 cm was determined using a grab sampler. After that, the samples were put in clean plastic bags and then kept at 4 °C for the analysis. 500 g samples of each type of material, namely, weathering products in tailings and waste rocks, soil affected by AMD, and Guenitra dam sediment, were collected at each site to realize several experiments such as mineralogical and chemical compositions. All samples were dried at room temperature, and stones, biological materials, and other impurities were removed. After drying, the samples were ground with agate mortar, so as to pass through a 250 µm nylon sieve to determine metals' concentrations and the mineralogical characterization.

To control the accuracy of metals concentrations, the analytical results were estimated by replicating analysis; each value is expressed as the mean of three replicates. All laboratory equipment used for the experiments are from Pyrex, washed with 0.1 N of HNO<sub>3</sub>, then rinsed twice with bi-distilled water, and placed in a stove until dry. Analytical blanks of heavy metal were run similarly as the samples, in the same conditions using the same quantities of reagents. All metal concentrations were determined using standard solutions. The concentrations were expressed in mg/kg dry matter. The precision of measurement error was estimated at ±5% for all results of the analyzed metals.

### Chemical analysis procedures

To evaluate the level of environmental pollution caused by metals and semi-quantitative composition of oxides, soil affected by AMD, Guenitra dam sediments SD, and mine wastes (tailings ST and waste rock SW) left in place for more than 40 years were studied. All samples ST, SH, SW, and SD were analyzed for concentration of Pb, Zn, Fe, Ni, Mn, and Cr, using Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), equipped with deuterium background correction (Thermo-scientific 3000), at a laboratory owned by GLIK (Liquefied Natural Gas facility, Algeria). On the other hand, the concentrations of metals like Hg, Cd, and Cu, expected to be considerably low, were determined using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP/OES)

Perkin Elmer precisely optima 21000 DV, equipped with a tubes autosampler. Hg was determined by (ICP/OES) hydrides system in Greenlab laboratory, Tunisia. Samples pH was measured using a 2, 5:1 ratio of water to mine wastes, soil, or sediment. Prior to chemical analysis, samples were digested using pseudo-total aqua regia digestion. This was done in closed vessel according to the French standards (NF EN 13346 2000) with slight modifications. This method involved taking 0.25 g of accurately weighed sample in Teflon bombs, to which 6 ml of HCl and 2 ml of HNO<sub>3</sub> were added. Medium pressure vessels were then capped and subjected to a temperature of 110 °C for 2 h. Samples were filtered, quantitatively transferred, and made up to 25 ml in a volumetric flask with ultrapure water. Metals were analyzed using direct calibration under the same conditions as the samples.

The X-ray fluorescence (XRF) was used for semi-quantitative analyses. For this purpose, the samples were treated by the borax fusion method (Tertian and Claisse 1982), which involves fusion at 1050 °C in a platinum nasal crucible of the sample. The latter is mixed with a very small amount of sodium iodide and an excess of di-lithium tetraborate and casting into a solid bead in the oven (XF FUSE 6 SOCACHIM). The samples were analyzed by XRF spectrometry using a thermo-scientific ARL PERFORM'X XRF sequential spectrometer. The results were expressed as weight percent for the major element oxides in each sample. The loss on ignition at 1050 °C for each sample was also determined as part of the analysis process. The XRF analysis was carried out at the laboratory of the Sider El-Hadjar Complex in Annaba, Algeria.

### Statistical analysis

To develop the purpose of this study, IBM SPSS Statistics software version 19 was used to apply statistical approaches to the data for 24 samples. Pearson correlation matrix (CM) was used to identify the relationship of the elements, with the concentrations of metals in the columns (09) and the set of samples (24). Hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA) were also used to identify the possible sources of metals. Factor analysis (FA) was performed to minimize the number of variables with a high load on each component, thus facilitating the interpretation of the PCA results.

### Mineralogical analysis procedures

Various methods were used to identify and characterize the mineralogical composition of weathering products in mine wastes (tailings and waste rocks), soil polluted by AMD, and Guenitra dam sediments' samples. We have chosen only one sample for each site. The analysis using Fourier

transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive spectroscopy (EDX) was carried out on different random surfaces.

The minerals in the samples were identified by X-ray powder diffraction (XRD) technique. The analysis was carried out by X-ray diffractometer (Inel Equinox 3000, LRPCSI Laboratory, Skikda), using Cu-K $\alpha$  radiation and operating in step scan mode between 1° and 100° (2 $\theta$ ), with 0.05° (2 $\theta$ ) steps, and a counting time of 1 min per step was used. The identification and quantification of mineral phases was performed using Symphonix software and ICDD Database (2017).

The binding groups in the selected samples were identified using FTIR spectroscopy (Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR Spectrometer, LRPCSI Laboratory-Skikda). FTIR spectra were analyzed in the wave numbers range between 4000 and 400 cm<sup>-1</sup> and were processed using OMNIC software in absorbance mode.

The particle morphology of the studied samples was performed by emission scanning electron microscope (SEM, Model: JEOL -JSM-6360LV, CDTA Laboratory, Algeria), and EDX Bruker Quantax 200 energy-dispersive X-ray spectrometer at the CRAPC Laboratory, Algeria.

## Results and discussion

### Chemical analysis

Variations of Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni, and Hg metal contents in ST, SH, SW, and SD samples based on statistical analyses are reported in (Fig. 2). The statistical parameters of all samples and the comparison by the two thresholds of pollution levels by metals, fixed by the Italian law are presented in (Table 1); these Italian standards have been used given the lack of Algerian standards. The comparison of iron and manganese by Italian law has not been taken into account. According to (Fig. 2), the concentration values of the same metal in the same site have been noticed to be different; this is due to two reasons, namely, the effect of climate and rainfall in the year and the small spatial variation in sampling, which has a deductive effect despite the close distances between the samples.

Comparing the box plots (Fig. 2) of each element with other metals, Fe, Mn, Zn, and Pb in the region were found to have the highest concentrations, followed by Cd and Ni that had moderate concentrations, whereas Cr, Hg, and Cu had minimal concentrations.

According to Table 1, the mean Pb values of samples for each sampling site ranged between 499.32 and 5945.46 mg/kg, where ST samples recorded the highest level of Pb. The minimum concentration of Pb found in SW samples was

499.32 mg/kg. All samples of weathering products in tailings and waste rock, soil, and sediments were considered to be polluted by Pb; this is probably related to the nature of the deposits, rich in lead, in the mining area. The maximum Cd content was found in SH samples, polluted by AMD heavily loaded with metals and with an average concentration of 95.50 mg/kg. The minimum average value of 19.47 mg/kg was recorded in SD samples, while in ST samples, the content did not exceed 20.23 mg/kg. This reflects very high contamination even for sediments. The average Fe concentrations detected in all samples were very high, with a maximum value of 330,824.83 mg/kg in SW samples. The Zn levels found in the different samples showed maximum average values of 3430.10 mg/kg at SH points. The minimum average concentration of Zn found in ST samples was 2072.16 mg/kg. Considerable Zn levels of 2836.80 mg/kg were found in SD samples; this is due to runoff waters that end up at the Guenitra dam. The maximum average concentration of Mn found in ST samples was 15,958.46 mg/kg; this content comes from tailings piles. The minimum level was 815.16 mg/kg at SH points. Average concentrations of Ni detected in SH samples, polluted by AMD, heavily loaded with metals, showed a maximum value of 239.91 mg/kg. The other samples had low Ni concentrations: 61.33 mg/kg for ST samples, 55.30 mg/kg for SD samples, and 18.63 mg/kg for SW samples. The Cr amount ranged from 28.97 mg/kg at SH points to 15.53 mg/kg in SD samples. Hg is a highly toxic metal generally present in small quantities. In fact, the levels found in all samples are considerable, with 75.95 mg/kg in ST samples and 4.22 mg/kg in SD samples. The Cu levels found in SD, ST, SH, and SW samples were 35.64, 85.52, 21.64, and 0.81 mg/kg, respectively.

The highest concentrations of Pb, Mn, Cu, and Hg metals were found in weathering products in ST samples. In addition, Zn, Cd, Ni, and Cr were found in SH samples affected by AMD, and Fe was found in SW samples. In this study, the total metal average concentrations in the four samples ST, SH, SW, and SD follow the order:

ST: Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Hg > Ni > Cd > Cr.

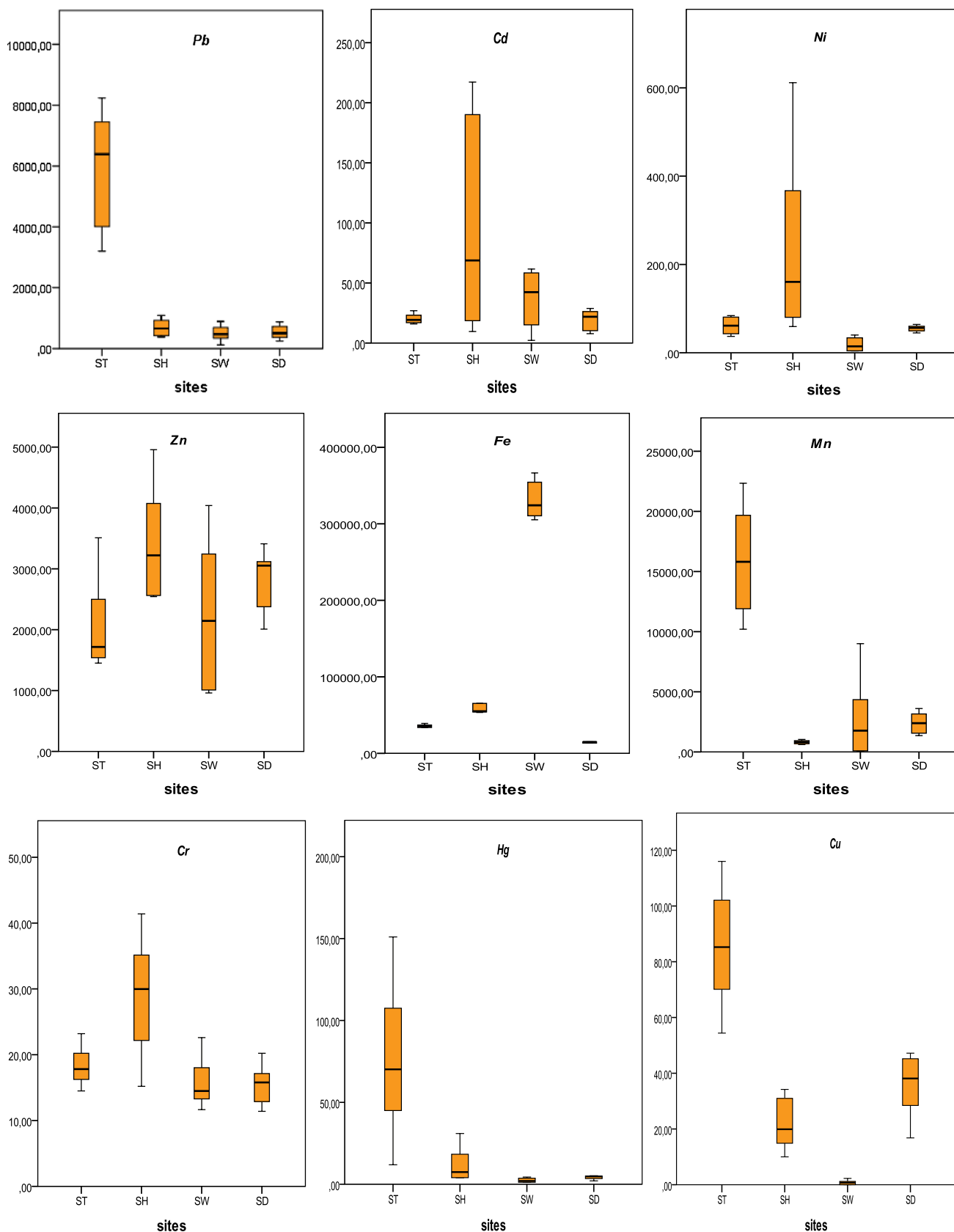
SH: Fe > Zn > Mn > Pb > Ni > Cd > Cr > Cu > Hg.

SW: Fe > Mn > Zn > Pb > Cd > Ni > Cr > Hg > Cu.

SD: Fe > Zn > Mn > Pb > Ni > Cu > Cd > Cr > Hg.

The most abundant metal in all samples was Fe, followed by Zn, Mn, and Pb. The least abundant was Cr and Cu.

The degree of pollution in the samples was assessed by comparing the concentration values obtained for the analyzed metals to Italian law standards. This law considers two levels of pollution: level A: upper limits for residential areas; level B: upper limits for industrial areas. All statistical boundaries of Pb, Cd, Zn, and Hg concentrations in ST samples exceeded level B. However, the Ni, Cr, and Cu values were lower than level A. For SH samples, Cd, Zn, and Hg exceeded level B. Pb and Ni exceeded level A, but Cr and Cu



**Fig. 2** Box plots of Fe, Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni, and Hg metal concentration (mg/kg) at the four sites ST, SH, SW, and SD (N=6)

**Table 1** Descriptive statistics of selected chemical elements of mine wastes (ST and SW), soil (SH), and Guenitra dam sediments (SD)

Sites	Pb	Cd	Fe	Zn	Mn	Ni	Cr	Hg	Cu
Tailings (ST)									
pH 2.54									
Min	3200.33	15.90	33,700.00	1451.0	10,203.20	37.15	14.50	11.90	54.40
Max	8240.16	26.90	39,100.00	3510.0	22,340.60	84.20	23.20	151.0	116.0
Mean	5945.46	20.23	35,709.16	2072.16	15,958.46	61.33	18.30	75.95	85.52
Median	6386.42	19.26	35,326.50	1716.5	15,810.50	61.40	17.81	70.16	85.25
SD	1975.03	4.17	2074.566	798.19	4703.70	20.21	3.09	48.90	22.18
Soil (SH)									
pH 2.70									
Min	380.00	9.60	53,428.0	2543.20	611.60	59.4	15.2	3.98	10.0
Max	1083.20	217.2	65,425.00	4957.80	1037.00	611.6	41.40	30.98	34.20
Mean	684.52	95.5	58,036.16	3430.10	815.16	239.91	28.97	12.03	21.64
Median	650.83	68.75	54,978.00	3221.60	808.90	160.57	29.97	7.43	19.90
SD	286.32	89.58	5712.72	999.30	163.3	215.52	9.27	10.81	9.477
Waste rock (SW)									
pH 3.40									
Min	125.80	2.20	305,270.00	960.20	58.80	4.20	11.66	1.18	0.00
Max	889.00	61.60	366,467.00	4040.00	9001.80	40.20	22.60	4.40	2.26
Mean	499.32	37.00	330,824.83	2257.00	2839.83	18.63	15.76	2.41	0.81
Median	473.75	42.35	324,172.50	2144.70	1770.50	14.58	14.49	2.00	0.72
SD	267.02	24.85	25,106.11	1218.04	3519.14	15.48	3.95	1.34	0.85
Sediments (SD)									
pH 5.94									
Min	253.60	7.80	13,400.00	2009.00	1358.80	45.00	11.40	2.07	16.80
Max	871.20	28.80	15,062.00	3411.20	3609.00	64.20	20.22	5.20	47.20
Mean	536.98	19.47	14,426.50	2836.80	2411.26	55.30	15.53	4.22	35.64
Median	503.43	21.89	14,809.00	3052.80	2391.10	56.41	15.79	4.79	38.12
SD	228.34	8.63	781.66	529.25	907.94	7.19	3.18	1.22	11.42
Ref									
ILA	100	2	–	150	–	120	150	1	120
ILB	1000	5	–	1500	–	500	800	5	600

All values are in mg/kg, (N=6), IL: Italian laws for soils (level A\* and B\*). Level A: upper limits for residential areas. Level B: upper limits for industrial areas  
SD standard deviation

were lower than level A. SW samples are classified into the same order as SD samples; the Ni, Cr, and Cu values were lower than level A. However, Pb and Hg exceeded level A, but only the highest statistical limits of Zn and Cd exceeded level B. These comparisons can be summarized in Table 2.

The chemical composition of major element oxides by XRF spectrometry for all samples is given in Table 3. There are significant variations in the concentrations of major

oxides in all samples. XRF analysis reveals the presence of high portions of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ST and SD samples and FeO (Tot) in the SW and SH samples, where the percentages of the three oxides are (43–65%), (15–19%), and (30–49%), respectively. Higher percentages of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstrated the dominance of aluminosilicate minerals in ST and SD samples. For FeO (Tot), the high percentages clearly showed a strong dominance of ferric oxyhydroxide in the

**Table 2** Metal concentration comparison of ST, SW, SH, and SD by the two pollution level values (A and B) imparted by the Italian law

ST samples	SH samples	SW samples	SD samples
Pb, Cd, Zn, Hg > level B	Cd, Zn, Hg > level B	Cd, Zn > level B	Cd, Zn > level B
Ni, Cr, Cu < level A	Pb, Ni > level A	Pb, Hg > level A	Pb, Hg > level A
	Cr, Cu < level A	Cr, Cu, Ni < level A	Cr, Cu, Ni < level A

**Table 3** XRF analysis of major element in ST, SH, SW, and SD samples (wt%)

Samples	ST <sub>1</sub>	ST <sub>2</sub>	SH <sub>1</sub>	SH <sub>2</sub>	SW <sub>1</sub>	SW <sub>2</sub>	SD <sub>1</sub>	SD <sub>2</sub>
FeO (tot)	8.368	7.868	30.367	30.043	49.170	49.098	5.300	5.219
CaO	0.578	0.641	0.266	0.254	0.200	0.158	1.030	1.029
SiO <sub>2</sub>	43.898	47.827	3.634	3.102	2.002	1.207	65.001	65.180
MgO	0.622	1.087	0.186	0.236	0.122	0.138	1.186	1.397
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.963	19.362	1.259	1.431	0.192	0.142	15.741	15.813
MnO	0.014	0.027	0.001	0.001	0.001	0.001	0.080	0.071
ZnO	0.565	0.278	0.265	0.260	0.504	0.319	0.310	0.300
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.103	0.036	4.348	4.232	0.001	0.001	0.048	0.053
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.005	0.008	0.008	0.009	0.001	0.001	0.005	0.006
K <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.553	3.708	3.348	3.005	0.098	0.074	2.541	2.607
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.345	0.888	1.608	0.710	0.190	0.101	5.522	5.589
SO <sub>3</sub>	7.284	3.438	14.233	14.259	6.050	5.344	1.089	1.095
TiO <sub>2</sub>	0.797	0.822	0.056	0.053	0.022	0.023	1.018	1.020
LOI*	13.307	10.627	27.364	29.486	20.380	22.281	-0.600	-1.622

LOI loss on ignition at 1050 °C

SW and SH samples. However, other significant oxides are also observed in some samples, such as SO<sub>3</sub> (14%) and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4%) in SH samples, which indicate a high sulphate and phosphate contents of this soil.

### Statistical description of the metals concentrations

Table 4 shows a Pearson CM for analyzed metals. The parameters relationships support the results obtained from PCA and they also revealed a new metal association that had not been properly analyzed by PCA. A significant correlation has been observed in the samples. Pb significantly and positively correlates with Mn ( $r=0.98$ ), Cu ( $r=0.92$ ), and Hg ( $r=0.99$ ). Cd also shows significant correlation with Cr ( $r=0.93$ ), Ni ( $r=0.91$ ), and Zn ( $r=0.787$ ). Zn–Ni, Zn–Cr, and Ni–Cr metal pairs correlate significantly with respective correlation coefficient ( $r$ ) values of 0.84, 0.75, and 0.98. Mn correlates with Hg ( $r=0.97$ ) and Cu ( $r=0.89$ ). A significant

correlation exists between Hg and Cu ( $r=0.92$ ). However, no correlation was found for Fe with other metals.

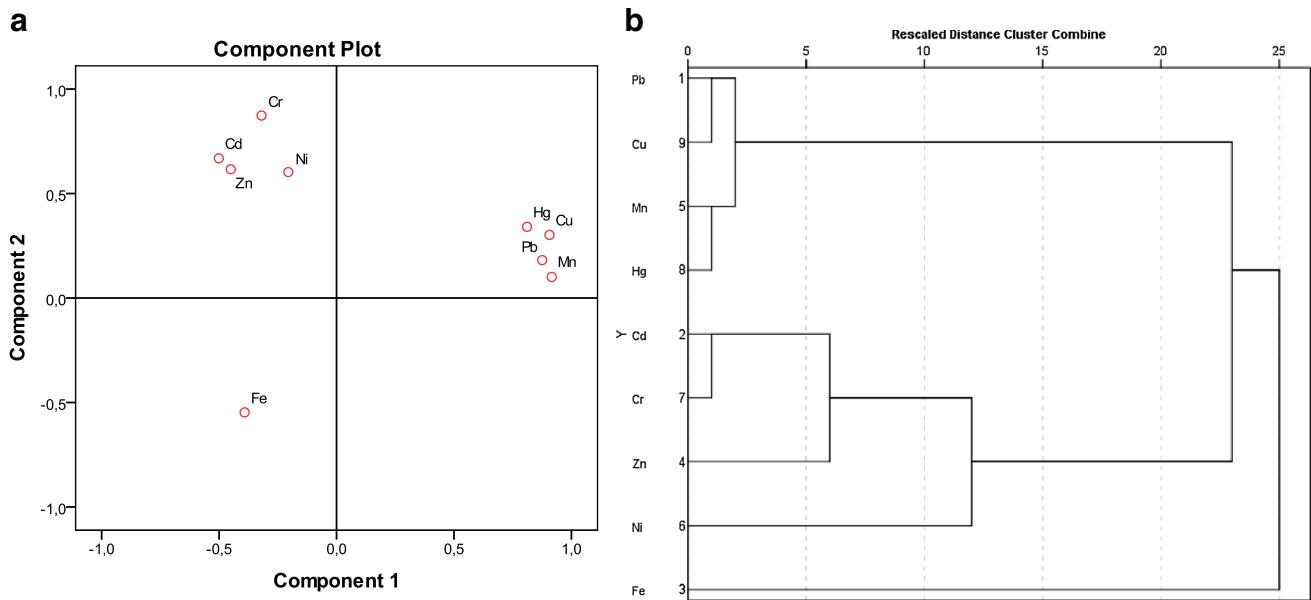
Multivariate analysis of all samples was performed using HCA and PCA/FA techniques. Figure 3a, b shows a load graph of the principal components (PCs) and the dendrogram of metal elements obtained by HCA. PCA is a multivariate statistical technique that was performed to define the sources and groups of samples. In this PCA study, the calculation was limited to two factors; the total percentage of the variance expressed by these factors is about 70%. Factor F1 (42% of the total variance) is positively correlated with Pb, Mn, Hg, and Cu and negatively with Fe, Cd, Zn, Ni, and Cr (Table 5). It presents the first source of high concentration metals (tailing piles), in this case, and according to several studies (Ma et al. 2015; Kumar and Maiti 2015), this anthropogenic source is highly concentrated in metals that exceed largely geological background. This mining waste comes mainly from human activities during the exploitation and processing of minerals. Factor F2 (28% of the total variance)

**Table 4** Correlation matrix of metals obtained using Pearson coefficients in all samples

	Pb	Cd	Fe	Zn	Mn	Ni	Cr	Hg	Cu
Pb	1.000								
Cd	-0.399	1.000							
Fe	-0.348	-0.007	1.000						
Zn	-0.604	0.787**	-0.374	1.000					
Mn	0.988**	-0.523	-0.264	-0.713	1.000				
Ni	-0.189	0.914**	-0.410	0.848**	-0.337	1.000			
Cr	-0.112	0.937**	-0.301	0.753**	-0.260	0.983**	1.000		
Hg	0.996**	-0.322	-0.391	-0.534	0.970**	-0.101	-0.024	1.000	
Cu	0.921**	-0.428	-0.665	-0.392	0.895**	-0.098	-0.091	0.925**	1.000

\*Correlation is significant at the 0.05 level

\*\*Correlation is significant at the 0.01 level



**Fig. 3** Multivariate statistical analyses of metals: **a** principal component loading plot in PCA results and **b** dendrogram of the metal elements obtained by hierarchical cluster analysis

**Table 5** Factor loadings of PCA analysis

Variable	F1	F2
Pb	0.876	0.181
Cd	-0.501	0.668
Fe	-0.391	-0.547
Zn	-0.450	0.616
Mn	0.916	0.101
Ni	-0.206	0.603
Cr	-0.319	0.873
Hg	0.811	0.341
Cu	0.907	0.302
Eigenvalues	3.837	2.502
% Variance explained	42.634	27.800
% Cumulative variance	42.634	70.434

is correlated positively with Cd, Zn, Ni, and Cr, and negatively with Fe (Table 5). This factor can be considered as a second source of high concentration metals, these metals come from soils highly polluted by AMD from old mining. This factor represents a mixed source of soil contamination by metals (lithogenic and anthropogenic). It should be noted that soil contamination by metals was also affected by the primary soil properties (Tian et al. 2016; Zhang et al. 2018).

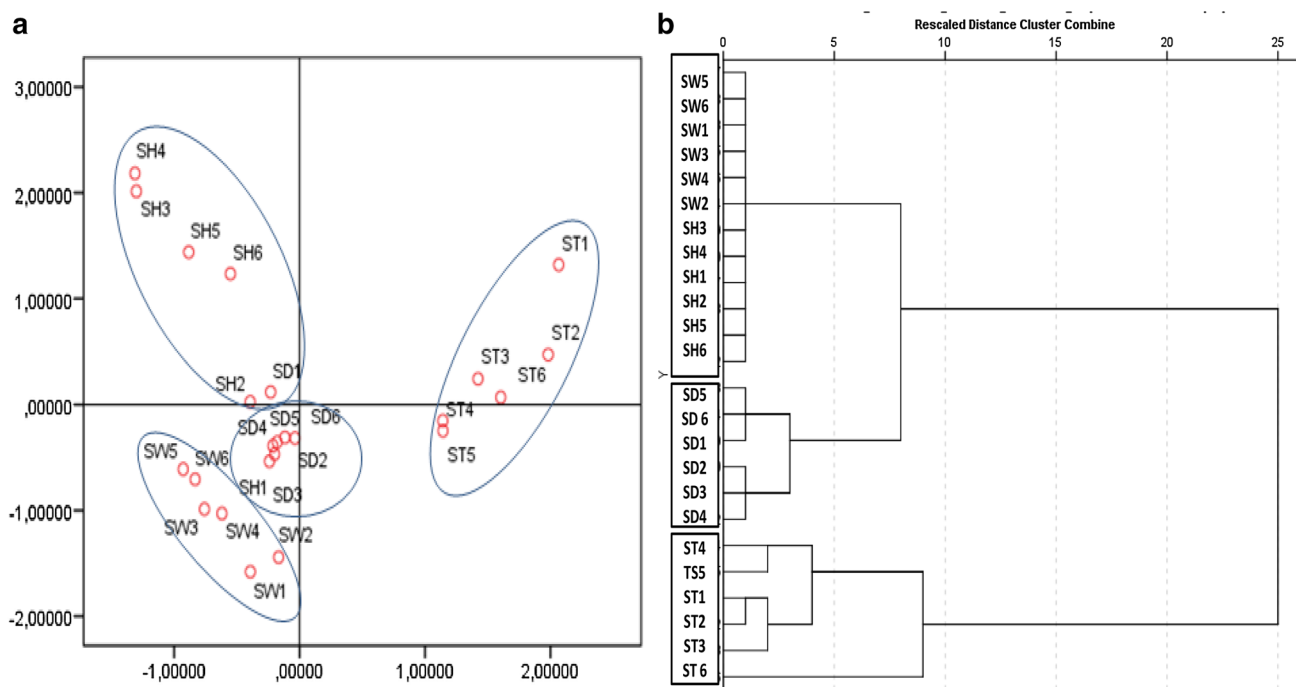
On the other hand, HCA of all samples was performed using Ward’s method with squared Euclidean distances as a measure of similarity. The dendrogram generated from HCA is illustrated in Fig. 3b. These metals could be classified into three distinct groups. C1 consisted of Pb, Mn, Hg, and

Cu, with anthropogenic origins mainly from tailings piles during mining activities. C2 including Cd, Zn, Ni, and Cr could be defined as a combination of natural and anthropogenic origins. This confirms the findings of PCA analysis. Fe clustered as C3; this group was not very clear in PCA/FA analysis and was different from other elements, which means that the source of Fe was not only from the parent materials, and Fe contents are essentially associated with the oxidation of pyrite (FeS<sub>2</sub>) and the weathering of waste rock particles (lithogenic and anthropogenic).

In this area, generally, there were probably no significant natural sources, where mining waste from human activities was the main responsible for the high content of metals. The differences in factors are linked to the sedimentary environment and the chemical components (Lu et al. 2019).

Furthermore, Fig. 4a, b shows also the projection of individuals on the factorial plan F1–F2 and dendrogram of the study sites which revealed the existence of four different groups of samples with specific pollution profiles and localization:

- Group 1 contains ST1, ST2, ST3, ST4, ST5, and ST6 includes all samples collected at ST site which have similar characteristics;
- Group 2 consists of SW1, SW2, SW3, SW4, SW5, and SW6 samples, this group contains SW samples containing high concentrations of Fe;
- Group 3 is composed of SH1, SH2, SH3, SH4, SH5, and SH6; it indicates samples in SH site, with high concentrations of metals and high levels of pollution;



**Fig. 4** Multivariate statistical analyses of the study sites: **a** principal component loading plot in PCA results and **b** dendrogram of the study sites obtained by hierarchical cluster analysis

- Group 4 includes SD1, SD2, SD3, SD4, SD5, and SD6, with moderate concentrations, which is a characteristic of the Guénitra dam sediment samples that are relatively characterized by a weak concentration of metals.

HAC analysis (Fig. 4b) gives us the same results as PCA analysis. Only groups 2 and 3 were regrouped in the same cluster due probably to the common source (lithogenic and anthropogenic) of metal pollution.

## Mineralogical characterization

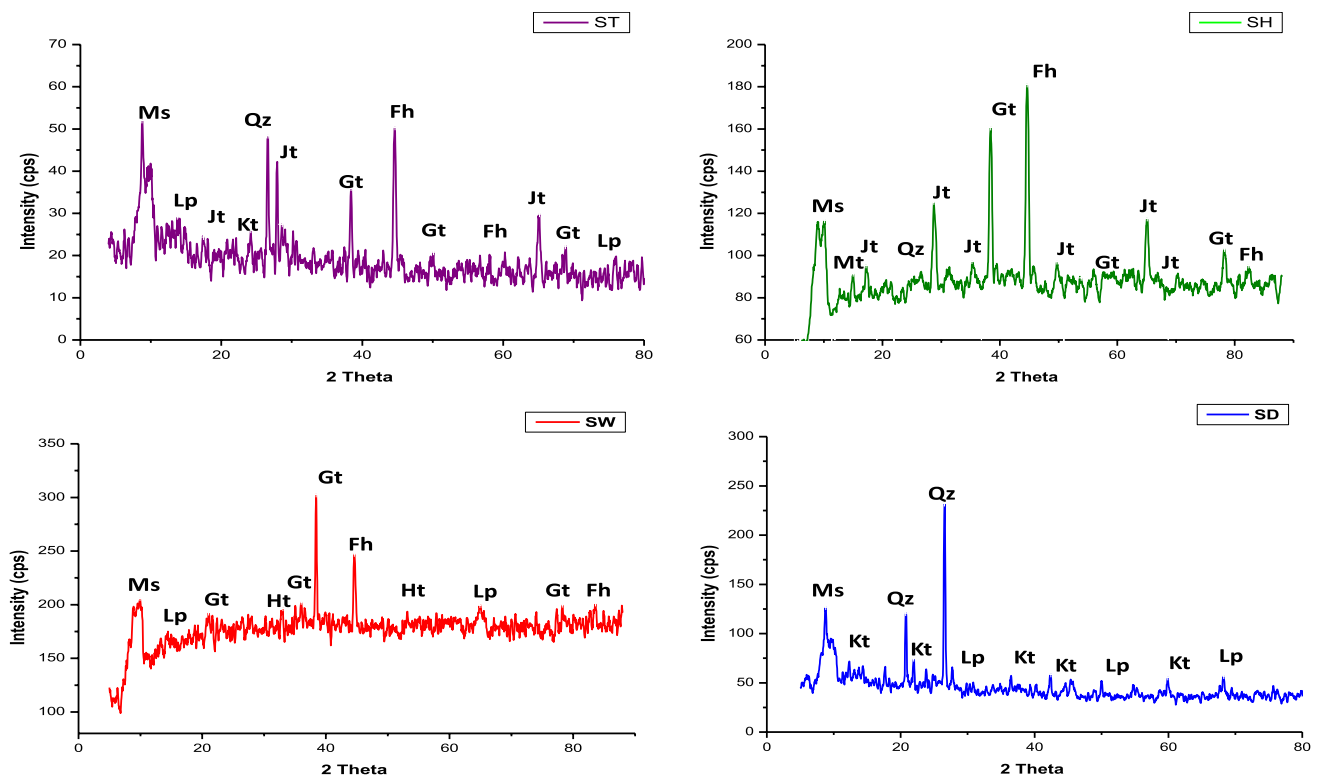
### XRD mineralogical analysis

XRD analyses of ST, SH, SW, and SD samples were carried out to identify the mineral phases and crystallinity in each sample. Figure 5 shows X-ray mineralogy distinctly for all samples; and these latter contain several phases. The assessment of XRD mineralogical peaks for the presence of minerals in the samples was carried out with the help of the literature available (Lukasz et al. 2011; Saikia et al. 2015a, b, 2016), by comparison with inorganic compound powder diffraction file (PDF) database of the International Center for Diffraction Data (ICDD 2017). Significant proportions of muscovite ( $\text{KA}_{12}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$ ) are present with moderate peak intensities in all samples, along with minor proportions of kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) and lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) with low-peak intensities in ST and SD samples.

Ferrohexahydrite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) are the common minerals and the most prominent peak present in ST, SH, and SW samples. However, quartz ( $\text{SiO}_2$ ) was the common mineral present in both ST and SD samples and the most prominent peak in the SD sample. The peaks present in the pattern of SH sample show clearly that jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) was the major component. Mineralogical analysis of the SW samples from waste rock showed the presence of ferrohexahydrite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) and a significant proportion of amorphous material hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) with low crystallinity presented in XRD analysis by low peaks intensities. XRD analysis of all collected samples showed the presence of primary minerals such as quartz, muscovite, as well as secondary minerals such as iron oxyhydroxides (goethite), jarosite, and ferrohexahydrite. Silicate minerals found in this study belong to rocks of ore deposits and secondary minerals appear usually from existing primary minerals transformation, controlled by several parameters, such as short and long term variations in pH, aqueous speciation, bacterial activity, Eh, and mineral saturation (Marescotti et al. 2012; El Amari et al. 2014).

### FTIR analysis

The identification of a mineral by infrared spectroscopy and the acknowledgment of its presence in mixtures are increasingly sure when its absorption bands are numerous and sharply characterized and if there appears a distinctive



**Fig. 5** XRD patterns of ST, SH, SW, and SD samples (Gt: Goethite, Fh: Ferroxahydrate, Jt: Jarosite, Kt: Kaolinite, Lp: Lepidocrocite, Qz: Quartz, Ht: Hematite, Ms: Muscovite)

region of the spectrum. A sharp absorption band for the most part reflects a high level of crystallinity and regularity in the structure, so that the random isomorphous substitution, a characteristic common to silicates, tends to widen the absorption bands and reduce the details in the spectrum (Aroke et al. 2013). A comparison of FTIR spectra in the 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  region for all samples was carried out and the respective spectra are shown in Fig. 6. The interpretation of FTIR spectra is based on many studies and compared with the previous results of XRF and XRD techniques. The small peak at 3618–3619  $\text{cm}^{-1}$  in ST and SD samples is assigned to the vibration of the Si–OH band found in the compounds containing Si silica (Van der Marel and Beutelspacher 1976). The presence of O–H-stretching bands for the three samples ST, SH, and SW may also be due to the presence of ferric oxyhydroxide and oxyhydroxysulfate, which may have contributed to the appearance of this band in the regions 3377  $\text{cm}^{-1}$  in ST samples, 3372  $\text{cm}^{-1}$  in SH samples, and a very broad band at 3151  $\text{cm}^{-1}$  in SW samples. These results have already been confirmed by XRD. The same above-mentioned reason is behind the existence of the two peaks of less intensity at 882 and 591  $\text{cm}^{-1}$  in SW samples, which corresponds to the vibrations of ferric oxyhydroxide (Bigham et al. 1990). All mineral samples ST, SH, SW, and SD show absorption bands close to 1632

and 1646  $\text{cm}^{-1}$ , and are due to bending vibration of O–H bands of water, but the intensity of these bands in the spectra of all four samples is low. The broad and intense band appearing in the 1001–1019  $\text{cm}^{-1}$  region has been assigned to the asymmetrical-stretching vibration of Si–O–Si in all ST, SH, SW, and SD samples (Smith 1999). The absorption bands for S–S and S–O in sulphates occur at 627  $\text{cm}^{-1}$  for stretching vibration and 1082  $\text{cm}^{-1}$  for bending vibration, respectively, in the SH sample (Baruah et al. 2003). It should be noted that ST and SD samples were very similar for all absorption bands with some differences in intensity. This result indicated that they have the same basic chemical structure and are characterized by the appearance of an intense band at 3377  $\text{cm}^{-1}$  in the ST sample that may correspond to stretching vibrations of the O–H band of ferric oxyhydroxides. The spectra confirm the presence of bands particularly characterizing clay type. Most peaks in FTIR spectra between 4000 and 400  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to clay minerals such as the quartz and kaolinite groups (Baruah and Khare 2007). In contrast, there is a series of bands between 911 and 520  $\text{cm}^{-1}$ , which are detectable in the spectrum of  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  hydrated silica in ST and SD samples; this absorption is attributable to Si–O vibrations of quartz and mineral clays. A band bending occurring at 911  $\text{cm}^{-1}$  in the spectrum of ST and SD samples was also noted, which implies the

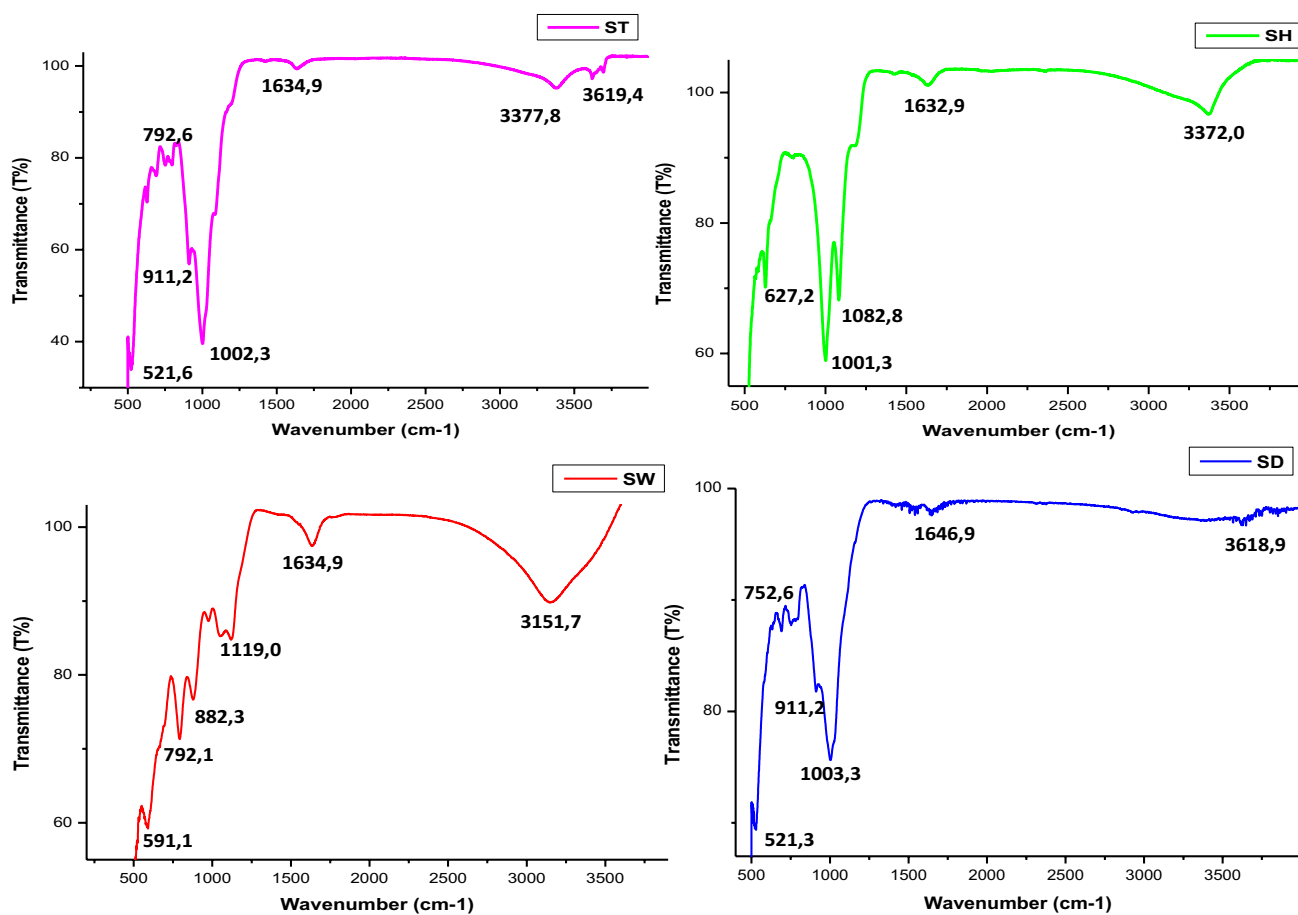


Fig. 6 Transmittance infrared spectra of ST, SH, SW, and SD samples

presence of Al–OH in these samples (Kalt and Wey 1968; Louhi et al. 2012).

### Observation from SEM–EDX analysis

The SEM photomicrographs and EDX analyses of weathering products in mine wastes (tailings and waste rocks), soil affected by AMD, and Guenitra dam sediments are shown in (Fig. 7). SEM and EDX investigations for the present study have revealed many phases with different morphology and varying particle size. The obtained results from EDX analyses showed the heterogeneous composition of the four samples. The SEM results for some samples present complex aggregates and fibers, with more spheroidal and symmetrical forms, while the other samples indicated a more dense appearance reflecting its high percentage of amorphous phases. The interpretations of SEM results are based on certain studies of the mineralogy characterization and morphology of natural minerals (Saikia 2009; Saikia et al. 2015a, b; Oliveira et al. 2014; Pérez-Sirvent et al. 2016; Xie et al. 2018), for example, the study by Saikia et al. (2015a, b) shows that quartz is

euhedral and hexagonal in shape. EDX spectrum of ST samples indicates the presence of aluminium, silicon, and iron phases with significant quantity in addition to potassium, sulphate, sodium, magnesium, and titanium. SEM photographs of ST samples showed that some of the compositions suggest the presence of ferroxahydrate and goethite minerals. The obtained results from EDX analyses of SH samples showed the same apparent composition in ST samples, with a remarkable difference in the amount of sulphate that is higher in SH samples; this latter also contains a high content of phosphorus and a significant amount of iron. SEM photographs of SH samples reveal the predominance of jarosite and ferroxahydrate. EDX results of SW samples confirm the presence of iron with significant quantity, aluminium, silicon, and sulphate. SEM results of SW samples revealed the predominance of iron oxy-hydroxide, particularly goethite and hematite, which represent the amorphous character (Pérez-Sirvent et al. 2016). The SD samples also contain silicon and iron minerals with aluminium. In general, the representative SEM microphotographs of SD samples contain quartz and kaolinite.

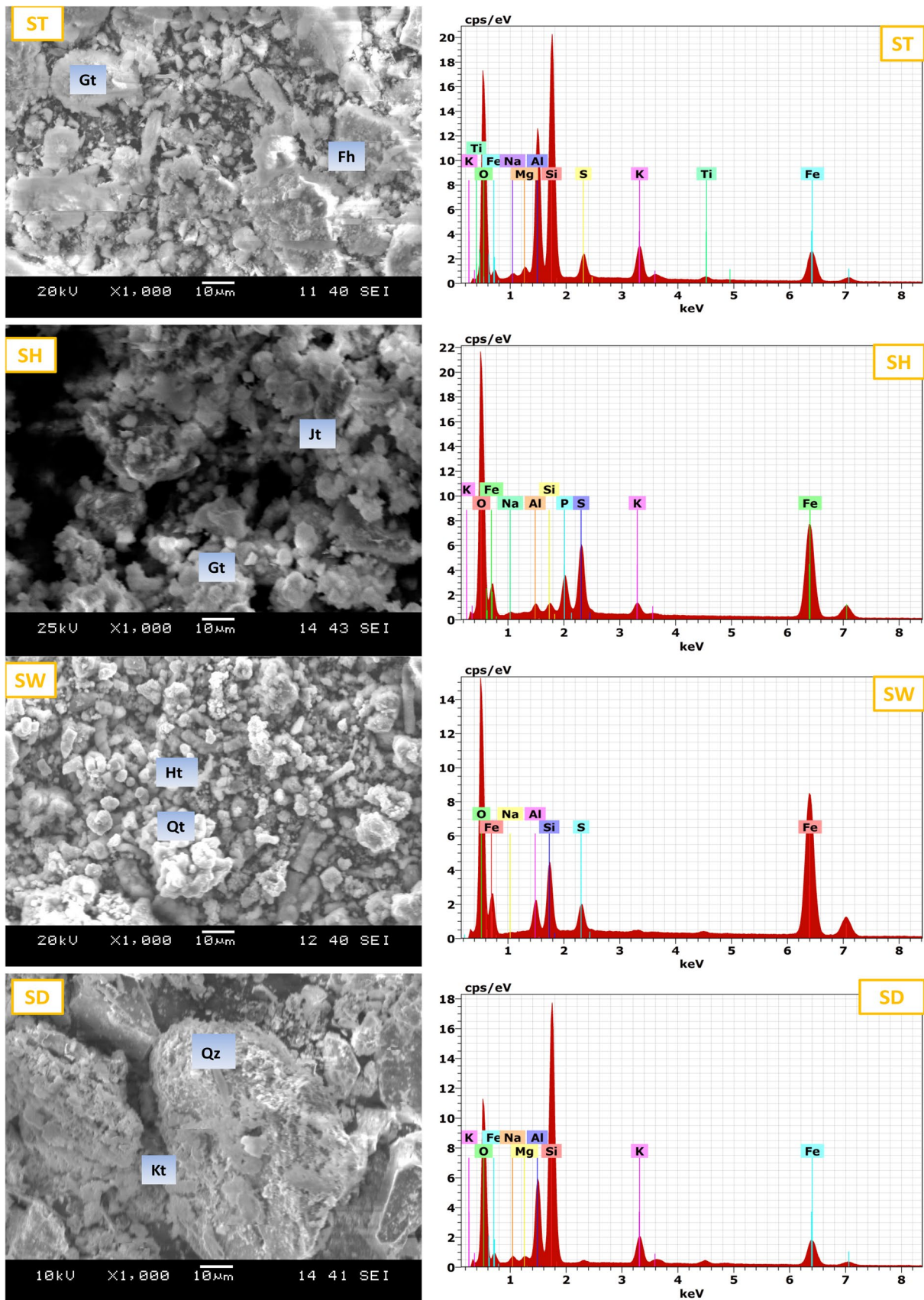


Fig. 7 SEM image and EDS spectra for ST, SH, SW, and SD samples

## Conclusion

After more than 40 years from the closure the Sidi Kamber Pb/Zn mine in northeast Algeria, this latter remains a serious source of pollution by metals. In this study, three sources of pollution by metals have been identified: waste rock, tailing piles, and AMD of old mine water. Runoff from tailing piles, large expanses of waste rock rich in iron precipitate, and AMD often involve complex interactions between them and the surrounding environment, especially the closest soils to these sources and sediments of Guenitra dam downstream of the abandoned mine. To examine the environmental impact of the abandoned Sidi Kamber Pb/Zn mine, samples from weathering products in mine wastes, soil affected by AMD, and Guenitra dam sediments were collected and subjected to a detailed chemical analysis of metals and mineralogical characterization at each site. Distributions of metals in the three samples, weathering products in mine wastes (tailings and waste rock) and soil affected by AMD, showed serious contaminations with some metals such as Zn, Fe, Pb, Mn, Hg, and Cd due to the leaching of tailing and waste rock rich in iron precipitate and AMD of groundwater mine heavily polluted by sulphates and metals. On the other hand, Guenitra dam sediments are less contaminated with high values for certain metals such as Zn, Fe, and Cd. PCA/FA, as well as HCA classification showed that Cu, Mn, Hg, and Pb are derived from anthropogenic sources of tailings piles and that Ni, Zn, Cr, and Fe are most likely derived from lithogenic and anthropogenic sources.

According to the obtained mineralogical characterization results, weathering products in mine wastes, soil, and sediments were mainly composed of goethite, ferroxahydrate, jarosite, hematite, and lepidocrocite. In addition, quartz, muscovite, and aluminium silicates such as kaolinite were also identified. The results confirm the need for using simultaneously chemical analysis and mineralogical characterization by multiple techniques to determine the potential risk and environmental impacts in these mining areas. Based on the obtained results, it is evident that the old abandoned Sidi Kamber mine exhibits a very serious environmental risk; therefore, actions to control the potential pollution and rehabilitation programs for these highly contaminated areas should be implemented. In addition, the remediation of contaminated soil by toxic metals is urgent to preserve the population health and the environmental restoration, through current in situ treatment technologies, such as the use of soil amendments by adsorption/precipitation, as well as phytoremediation, which is based on hyper-accumulative plants of metals.

**Acknowledgements** We thank Djareddir Tahar for his great help mostly with sample collection; Djareddir Zohir from Sider El-Hadjar Complex (Annaba) for XRF analysis; F. Djazy, for XRD and FTIR

analyses. The authors are also grateful to the GLIK managers and all the team members of the reputable laboratory, especially: Mebirouk A., Balaska N., Brahimi A., and Boucherkha A. Many thanks to Professor Malika Ayadi Trabelsi, Nadjla Chaib, Fares Innal, Riad Bendib, Youghorta Belhocine, and Elbahi Azizi for their help and helpful discussions.

## References

- Acero P, Ayora C, Torrento C, Nieto JM (2006) The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim Cosmochim Acta* 70:4130–4139
- Aroke UO, Abdulkarim A, Ogubunka RO (2013) Fourier-transform infrared characterization of kaolin, granite, bentonite and barite. *ATBU J Environ Technol* 6:42–53
- Baruah BP, Khare P (2007) Pyrolysis of high sulfur Indian coals. *Energy Fuels* 21:3346–3352
- Baruah MK, Kotoky P, Borah GC (2003) Distribution and nature of organic/mineral bound elements in Assam coals, India. *Fuel* 82:1783–1791
- Beddai OF (1976) Minéralisation de Sidi-Kamber. Rapport N°2, Laboratoire de Géologie appliquée, Université de Constantine
- Bigham JM, Murad E (1997) Mineralogy of ochre deposits formed by the oxidation of iron sulfide. *Adv Geocol* 30:193–226
- Bigham JM, Schwertmann U, Carlson L, Murad E (1990) A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(III) in acid mine waters. *Geochim Cosmochimica Acta* 54:2743–2758
- Bigham JM, Schwertmann U, Traina SJ, Winland RL, Wolf M (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim Cosmochim Acta* 60:2111–2121
- Bouhkalfa C (2007) Heavy metals in the water and sediments of Oued Es-Souk, Algeria, a river receiving acid effluents from an abandoned mine. *Afr J Aquat Sci* 32:245–249
- Bouhkalfa C, Chaguer M (2012) Characterisation of sediments polluted by acid mine drainage in the northeast of Algeria. *Int J Sedim Res* 27:402–407
- Choo CO, Lee JK (2002) Mineralogical and geochemical controls on the formation of schwertmannite and goethite in the wetland at Dalseong tungsten mine, Korea. *Geosci J* 6:281–287
- Dudka S, Adriano DC (1997) Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review. *J Environ Qual* 26:590–602
- El Amari K, Valera P, Hibti M, Pretti S, Marcello A, Essarraj S (2014) Impact of mine tailings on surrounding soils and ground water: case of Kettara old mine, Morocco. *J Afr Earth Sci* 100:437–449
- Favas PJC, Sarkar SK, Rakshit D, Venkatachalam P, Prasad MNV (2016) Acid mine drainages from abandoned mines: hydrochemistry, environmental impact, resource recovery, and prevention of pollution. *Environ Mater Waste* 413–462
- Gherib A, Djebaili H, Bouchaala L, Charchar N, Aissaoui A, Lehout A (2017) Physiological and biochemical markers in the process of resistance and/or tolerance of heavy metals in the abandoned mining area of Sidi Kamber, Skikda, Algeria. *Int J Environ Stud* 74:275–289
- Hochella MF, Moore JN, Putnis CV, Putnis A (2005) Direct observation of heavy metal–mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: implications for metal transport and bioavailability. *Geochim Cosmochim Acta* 69:1651–1663
- Iakovleva E, Mäkilä E, Salonen J, Sitarz M, Wang S, Sillanpää M (2015) Acid mine drainage (AMD) treatment: neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Ecol Eng* 81:30–40

- ICDD (2017) International center for diffraction data. <http://www.icdd.com/>. Accessed 27 Dec 2017
- Jonsson J, Jonsson J, Lovgren L (2006) Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage. *Appl Geochem* 21:437–445
- Kalt A, Wey R (1968) Composés interfoliaires d'une silice hydratée cristallisée. *Bulletin du Groupe français des Argiles* 20:205–214
- Kim JJ, Kim SJ, Tazaki K (2002) Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and no-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. *Environ Geol* 42:19–31
- Kumar A, Maiti SK (2015) Assessment of potentially toxic heavy metal contamination in agricultural fields, sediment, and water from an abandoned chromite-asbestos mine waste of Roro hill, Chaibasa, India. *Environ Earth Sci* 74:2617–2633
- Laurel AS, David BS, Emily RE, Daniel JB, James PS (2014) Sources and fates of heavy metals in a mining-impacted stream: temporal variability and the role of iron oxides. *J Sci Total Environ* 490:456–466
- Louhi A, Hammadi A, Achouri M (2012) Determination of some heavy metal pollutants in sediments of the Seybouse River in Annaba, Algeria. *Air Soil Water Res* 5:91–101
- Lu J, Lu H, Lei K, Wang W, Guan Y (2019) Trace metal element pollution of soil and water resources caused by small-scale metallic ore mining activities: a case study from a sphalerite mine in North China. *Environ Sci Pollut Res* 26:24630–24644
- Lukasz U, Stefan S, Michal S, Branimir S (2011) Clay-mineral formation in soils developed in the weathering zone of pyrite-bearing schists: a case study from the abandoned pyrite mine in wies'ciszwice, lower silesia, SW poland. *J Clays Clay Min* 59:581–594
- Ma L, Sun J, Yang Z, Wang L (2015) Heavy metal contamination of agricultural soils affected by mining activities around the Ganxi River in Chenzhou, Southern China. *Environ Monit Assess* 187:731
- Maescotti P, Carbone C, Comodi P, Frondini F, Lucchetti G (2012) Mineralogical and chemical evolution of ochreous precipitates from the Libiola Fe–Cu-sulfide mine (Eastern Liguria, Italy). *Appl Geochem* 27:77–589
- Medjram S, Malika K (2014) Study and evaluation of risk related to waters contamination of dam of Guenitra, by heavy metals, from mine of Sidi Kamber. *J Selcuk Univ Nat Appl Sci*, pp 268–274
- Navarro MC, Perez-Sirvent C, Martinez-Sanchez MJ, Vidal J, Tovar PJ, 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
- NF EN 13346 (2000) Caractérisation des boues—Détermination des éléments traces et du phosphore- Méthodes d'extraction à l'eau régale
- Oliveira MLS, Marostega F, Taffarel SR, Saikia BK, Waanders FB, Daboit K, Baruah BP, Silva LFO (2014) Nano-mineralogical investigation of coal and fly ashes from coal-based captive power plant (India): an introduction of occupational health hazards. *Sci Total Environ* 468–469:1128–1137
- Oumedjbeur A (1986) Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux du bassin versant du barrage de Guénitra (wilaya de Skikda). Thèse de Docteur de 3ème cycle, Université de Savoie
- Pérez-Sirvent C, Hernández-Pérez C, Martínez-Sánchez MJ, García-Lorenzo ML, Bech J (2016) Geochemical characterisation of surface waters, topsoils and efflorescences in a historic metal-mining area in Spain. *J Soil Sedim* 16(4):1238–1252
- Rashed MN (2010) Monitoring of contaminated toxic and heavy metals, from mine tailings through age accumulation, in soil and some wild plants at Southeast Egypt. *J Hazard Mater* 178:739–746
- Rios CA, Williams CD, Roberts CL (2008) Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *J Hazard Mater* 156:23–35
- Rose S, Elliott WC (2000) The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. *Appl Geochem* 15:27–34
- Rowe RK, Hosney MS (2013) Laboratory investigation of GCL performance for covering arsenic contaminated mine wastes. *Geotext Geomembr* 39:63–77
- Saikia BK (2009) Scanning electron microscopy of Assam Coals, India. *J Geol Soc India* 74:749–752
- Saikia BK, Wang P, Saikia A, Gupta UN, Song H, Liu JW (2015a) Mineralogical and elemental composition of some high sulfur Indian tertiary coals: statistical analysis of the oxides and elements. *Energ Fuel* 29:1407–1420
- Saikia BK, Arpita S, Sahu OMP, Bimala PB (2015b) Study on physico-chemical properties, mineral matters and leaching characteristics of some indian coals and fly ash. *J Geol Soc India* 86:275–282
- Saikia BK, Banashree M, Upendra NG, Sahu OMP, Saikia P, Bimala PB (2016) Mineralogical composition and ash geochemistry of raw and beneficiated high sulfur coals. *J Geol Soc India* 88:339–349
- Silva LFO, Ortiz Fdez-, de Vallejuelo S, Martinez-Arkarazo I, Castro K, Oliveira MLS, Sampaio CH, de Brum Irineu AS, de Leão Felipe B, Taffarel SR, Madariaga JM (2013) Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. *Sci Total Environ* 447:169–178
- Singh AN, Zeng DH, Chen FS (2015) Heavy metal concentrations in redeveloping soil of mine spoil under plantations of certain native woody species in dry tropical environment, India. *J Environ Sci* 17:168–174
- Smith B (1999) Infrared spectral interpretation a systematic approach. CRC Press, London
- Tertian R, Claisse F (1982) Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis. Heyden
- Tian K, Hu W, Xing Z, Huang B, Jia M, Wan M (2016) Determination and evaluation of heavy metals in soils under two different greenhouse vegetable production systems in eastern China. *Chemosphere* 165:555–563
- Tonkin JW, Balistreri LS, Murray JW (2002) Modeling metal removal onto natural particles formed during mixing of acid rock drainage with ambient surface water. *Environ Sci Technol* 36:484–492
- Van der Marel HW, Beutelspacher H (1976) Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Publishing Company, Amsterdam
- Xie Y, Lu G, Yang C, Qu L, Chen M, Guo C, Dang Z (2018) Mineralogical characteristics of sediments and heavy metal mobilization along a river watershed affected by acid mine drainage. *PLoS ONE* 13:1–17
- Zanuzzi A, Arocena JM, Mourik V, Faz Cano JMA (2009) Amendments with organic and industrial wastes stimulate soil formation in mine tailings as revealed by micromorphology. *Geoderma* 154:69–75
- Zhang X, Tian Y, Shen M, Zeng G (2018) Heavy metals in soils and sediments from Dongting Lake in China: occurrence, sources, and spatial distribution by multivariate statistical analysis. *Environ Sci Pollut Res* 25(14):13687–13696