

École Doctorale Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de L'univers

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

Institut National de recherche et d'analyse physico-chimique

THÈSE EN COTUTELLE INTERNATIONALE présentée par :

Yosra ACHOUR

Soutenue le : 11 juillet 2022

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**
& de l'Université Tunis El Manar

Discipline/ Spécialité : Sciences de l'Univers (Géologie / Géochimie)

Etude de la mobilité des métaux (Pb, Zn, Cd) et des métalloïdes (As et Sb) dans les sols carbonatés contaminés par les rejets miniers

THÈSE dirigée par :

Mikael MOTELICA HEINO
Radhia SOUISSI

Professeur, Université d'Orléans – Directeur de thèse
Professeur, Institut National de recherche et d'analyse
physico-chimique

RAPPORTEURS :

Philippe le Coustumer

Maître de conférences, université de Bordeaux

Hafedh Rigane

Professeur, université de Sfax

JURY :

Arnaud GAUTHIER

Professeur, Université de Lille1, Président du jury

Mikael MOTELICA HEINO

Professeur, Université d'Orléans

Radhia SOUISSI

Professeur, INRAP, Tunisie

Philippe LE COUSTUMER

Maître de conférences, université de Bordeaux

Hafedh RIGANE

Professeur, université de Sfax

Fabienne BATTAGLIA-BRUNET

Chercheur, BRGM, Orléans

Foued SOUISSI

Professeur, Université de Tunis

Abdessatar Hatira

Professeur, Université de Tunis

AVANT PROPOS

Je commence par rendre grâce à **ALLAH** et sa volonté pour la
patience, le courage et la
Compétence qu'il m'a donnée pour réaliser ce travail

De plus profond de mon cœur, je dédie ce travail :

A mes chers parents : Wahid et Oulaya

Nulle dédicace ne peut exprimer ce que je vous dois pour la
confiance et la patience dont

Vous avez fait preuve.

Veillez trouver dans ce travail le fruit de vos sacrifices pour
mon éducation et de

Bienveillance avec laquelle vous m'avez toujours entouré.

Que ce travail soit le témoignage de mon profond et éternel
amour, de mon infinie

reconnaissance et de mon attachement indéfectible.

A mes frères Chiheb et Yassine et mes sœurs Oumaima et Chayma,

Pour votre amour et votre soutien que ce travail soit l'expression
de mes sentiments les plus

Sincères. Je vous souhaite un avenir radieux, beaucoup de
bonheurs dans votre vie et une
bonne santé.

REMERCIEMENTS

Remerciements

Le travail d'une thèse représente un gros investissement humain et financier, je ne suis pas convaincu d'avoir été à la hauteur de l'enjeu mais j'ai fait ce que j'ai pu. Je prends ici un peu d'espace pour dire merci aux personnes qui ont été à mes côtés pendant cette étape de ma vie qui a été très formatrice aussi sur le plan personnel.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire des Matériaux Utiles (LMU) de l'Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique (INRAP- Tunisie) et la plus grande partie dans le laboratoire de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO). Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Au terme de ce travail, ma première pensée va tout naturellement à mes encadreurs de Thèse **Mikael MOTELICA-HEINO** et **Radhia SOUISSI**, qui ont suivi fidèlement mon travail. Je tiens à les remercier pour leurs encadrements, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me confiant ce travail et pour m'avoir donné les moyens d'arriver au bout de ce projet. J'ai apprécié leurs grandes chaleurs humaines et leurs disponibilités quotidiennes.

Je remercie vivement **Fabienne BATTAGLIA-BRUNET** qui m'a magnifiquement dirigé au cours de mon stage au BRGM. Je la remercie pour son accueil, le temps passé ensemble et le partage de son expertise au quotidien. Ses qualités *scientifiques* et *humaines* m'ont parfaitement donné l'envie au travail.

Je tiens à adresser mes remerciements au Directeur Général de l'INRAP Pr **Mohamed HAMMAMI**, de m'avoir acceptée dans son Institut, ainsi qu'à la Cheffe du Laboratoire des Matériaux Utiles à l'INRAP.

Je tiens à adresser également mes remerciements au Directeur de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), Monsieur **Lionel MERCURY** et Monsieur le Directeur-adjoint **Mohamed AZAROUAL** qui m'ont accueilli au sein de l'Institut.



REMERCIEMENTS

J'adresse également tous mes remerciements au ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de Tunisie (MESRS) pour le soutien financier à la réalisation de ce doctorat en cotutelle avec l'Université d'Orléans (France).

Je voudrais aussi remercier les personnels du Laboratoire de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) **Sylvain JANIEC, Philippe PENHOUD, Marielle HATTON, Nathalie LOTTIER, Claude Le MILBEAU** pour m'avoir aidé lors des différentes expérimentations et lors du traitement des données.

J'exprime ma gratitude à **Laurent André** ingénieur recherche au BRGM de m'avoir donné de son temps pour des échanges au cours de cette thèse.

Je remercie également **Pascale GAUTRET** qui a contribué au volet expérimental de ce travail en mettant à ma disposition le microscope analytique à balayage .

Ma reconnaissance s'adresse aux rapporteurs, Monsieur **Hafedh Rigane** et Monsieur **Philippe Le COUSTUMER**, ainsi qu'aux membres du jury pour leurs commentaires scientifiques et leurs recommandations qui ont renforcé ce travail.

Je tiens, tout particulièrement, à témoigner une vive reconnaissance à tous mes amis du personnel administratif (Olivier, Julien).

Ma gratitude va également à tous mes amis **Amina ISMAILIA, Marzougui, Chaima et Chiraz, Olfa, Chokri, Haifa, Abdelkader, Mellissa** pour leurs aides et encouragements. Je leur dois un grand merci.

Mes sincères remerciements vont à mes chères amis **Nacir Saoudi, Mariem Taleb et Nihel Ben Jommaa** pour leur générosité et leur accueil dans les moments difficiles en France. Un grand merci à Mariem (pour son soutien et ses encouragements).

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude



Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I. CONTEXTE SCIENTIFIQUE.....	2
II. OBJECTIFS DE L'ETUDE ET DEMARCHE GENERALE DE LA THESE.....	3
CHAPITRE I	6
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	6
INTRODUCTION	7
I. LE SOL.....	7
I.1 DEFINITION	7
I.2 CONSTITUANTS DU SOL	7
I.2.1 Fraction liquide.....	7
I.2.2 Fraction gazeuse	7
I.2.3 Fraction solide.....	8
I.2.3.1 CONSTITUANTS MINERAUX	8
I.2.3.2 CONSTITUANTS ORGANIQUES	9
II. CONTAMINANTS INORGANQUES DANS LES SOLS	10
II.1 Les métaux	10
II.2 Les métalloïdes	11
II.3 ORIGINES DES METAUX ET DES METALLOÏDES	11
II.4 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ELEMENTS ETUDIES (Pb, Zn, Cd, As, Sb)	12

TABLE DES MATIERES

II.4.1 Les métaux	13
II.4.1.1 PLOMB.....	13
II.4.1.2 ZINC	14
II.4.1.3 CADMIUM.....	14
II.4.2 Les métalloïdes	15
II.4.2.1 ARSENIC	15
II.4.2.2 ANTIMOINE	15
II.5 LOCALISATION DES ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES DANS LES SOLS.....	16
II.5 1 Les argiles	16
II.5 2 Les carbonates	16
II.5 3 Les oxydes-hydroxydes de Fe et de Mn.....	17
II.5 4 La matière organique.....	17
III. MOBILITE ET BIODISPONIBILITE DES METAUX ET DES METALLOÏDES	17
III.1 MECANISME DE RETENTION INFLUENÇANT LA MOBILITE DES METAUX ET DES METALLOÏDES DANS LE SOL	18
III.1.1 Précipitation et co-précipitation.....	18
III.1.2 Adsorption non spécifique (physisorption)	19
III.1.3 Adsorption spécifique (chimisorption)	19
III.1.4 Échange ionique.....	19
III.1.5 Complexation	20
III.2 FACTEURS INFLUENÇANT LA SPECIATION ET LA MOBILITE DES METAUX.....	20
III.2.1 pH du sol.....	21
III.2.2 Potentiel d'oxydoréduction.....	21
III.2.3 Température et humidité du sol.....	22
III.2.4 Effet cationique.....	22
III.2.5 Activité microbiologique	22
III.3. METHODE D'EVALUATION DE LA MOBILITE, LA SPECIATION ET DE LA BIODISPONIBILITE DES ELEMENTS TRACES DANS LE SOL	23
III.3.1 Les techniques analytiques	24
III.3.2 les extractions chimiques	24

TABLE DES MATIERES

III.3.2.1 L'EXTRACTION SEQUENTIELLE	25
III.3.2.2 EXTRACTIONS SIMPLES.....	26
III.3.3 La technique du gradient diffusif en couche mince (DGT)	27
IV. TRANSPORT DES EPT DANS LES MILIEUX POREUX SOUS DES CONDITIONS DE SATURATION EN EAU	30
IV.1. Le milieu poreux	30
IV.1.1 la texture	30
IV.1.2 la porosité	30
IV.1.3 la perméabilité.....	31
IV.2. Les processus du transfert	31
IV.3 Caractérisation de l'écoulement à l'aide de traceurs	32
IV.4 Module de Calcul de la spéciation chimique	32
CHAPITRE II.....	34
PRESENTATION DES ZONES D'ETUDE	34
I. HAMMAM ZRIBA.....	35
I.1 PRESENTATION GEOGRAPHIQUE	35
I.2 CADRE LITHOSTRATIGRAPHIQUE	35
I.3 PRESENTATION MINIERE.....	37
I.4 HISTORIQUE MINIER	38
II. JEBEL GHOZLANE.....	39
II.1 PRESENTATION GEOGRAPHIQUE	39
II.2 PRESENTATION LITHOSTRATIGRAPHIQUE.....	40
II.3 PRESENTATION MINIERE	41
II.4 HISTORIQUE MINIER.....	42
III. JEBEL RESSAS	43
III.1 PRESENTATION GEOGRAPHIQUE	43
III.2 PRESENTATION LITHOSTRATIGRAPHIQUE	43
III.3 PRESENTATION MINIERE.....	44
III.4 HISTORIQUE MINIER	44
IV. JEBEL HALLOUF – SIDI BOUAOUANE	46
IV.1 PRESENTATION GEOGRAPHIQUE	46

TABLE DES MATIERES

IV.2 PRESENTATION LITHOSTRATIGRAPHIQUE	47
IV.3 PRESENTATION MINIERE.....	48
IV.4 HISTORIQUE MINIER	49
V. JALTA	51
V.1 PRESENTATION GEOGRAPHIQUE	51
V.2 PRESENTATION LITHOSTATIGRAPHIQUE	52
V.3 PRESENTATION MINIERE	53
V.4 HISTORIQUE DES TRAVAUX	54
VI. SYNTHESE DU CHOIX DES SITES	55
CHAPITRE III.....	56
ECHANTILLONNAGE & METHODES ANALYTIQUES.....	56
I. INTRODUCTION	57
II. COLLECTE DES ECHANTILLONS DE SOLS	57
III. PREPARATION DES ECHANTILLONS	58
IV. METHODES INSTRUMENTALES : ANALYSE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS.....	59
IV.1 ÉTUDE GRANULOMETRIQUE	59
IV.2 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS	60
IV.2.1 pH, CONDUCTIVITE	60
IV.2.2 CALCIMETRIE ET DOLOMIMETRIE	60
IV.2.3 CAPACITE D'ÉCHANGE CATIONIQUE	61
IV.2.4 CARBONE, HYDROGENE, AZOTE ET SOUFRE (C, H, N, S)	62
IV.2.5 CARBONE ORGANIQUE TOTAL / MATIERE ORGANIQUE	62
V CARACTERISATION CHIMIQUE DES SOLS	63
V.1. ELEMENTS MAJEURS : MICROSCOPE ANALYTIQUE A RAYONS X XGT-9000	63
V.2. ELEMENTS TRACES	64
V.2.1 DIGESTION DANS UN SYSTEME DE MICRO-ONDE	64
V.2.2 SPECTROMETRIE DE MASSE A PLASMA INDUCTIF COUPLEE (ICP-MS)	65
V.2.3 SPECTROMETRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE (ICP-AES)	66
VI CARACTERISATION MINERALOGIQUE	67
VI.1 DIFFRACTION DES RAYONS X.....	67

TABLE DES MATIERES

VI. 2 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE COUPLE A UN SYSTEME EDS (MEB-XEDS).....	69
VII. SPECIATION, MOBILITE ET BIODISPONIBILITE DES ELEMENTS TRACES	69
VII.1 EXTRACTIONS SIMPLES ET SEQUENTIELLES	69
VII.1.1 TEST CINETIQUE	69
VII.1.2 EXTRACTION BCR.....	70
VII.1.3 EXTRACTION MAIZ ET AL. (2000)	71
VII.2 TECHNIQUE DU GRADIENT DIFFUSIF EN COUCHE MINCE (DGT).....	72
VII.2.1 TESTS DE CULTURE DE VEGETAUX INDICATEURS	72
VII.2.2 EAUX INTERSTITIELLES DES SOLS	72
VII.2.2.1 CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD).....	73
VII.2.2.2 ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS : CATIONS ET ANIONS.....	74
VII.2.3 MESURE DGT	75
VIII EXPERIENCES DE PERCOLATION EN COLONNES DE SOL SATURE EN EAU	76
VIII.1 APPAREILLAGE	76
VIII.2 ETAPES DE L'EXPERIENCE	77
VIII.3 DETERMINATION DES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES EN REGIME SATURE	78
VIII.4 PRELEVEMENT DES EAUX DE PERCOLATION	78
VIII.5 pH, CONDUCTIVITE, POTENTIEL REDOX ET ALCALINITE	79
VIII.5.1 pH, CONDUCTIVITE	79
VIII.5.2 POTENTIEL REDOX	79
VIII.5.3 ALCALINITE.....	79
VIII.6 SPECIATION DE L'AS	80
VIII.7 ANALYSES MICROBIOLOGIQUES : NPP.	81
IX ANALYSE STATISTIQUE	82
CHAPITRE IV.....	84
ECODYNAMIQUES DES ELEMENTS.....	84
POTENTIELLEMENT TOXIQUES ;	84
SPECIATION, MOBILITE ET PHYTODISPONIBILITE	84
CHAPITRE IV.2	103

TABLE DES MATIERES

EVALUATION DE LA SPECIATION, MOBILITE ET PHYTODISPONIBILITE DES ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES	103
I. CARACTERISATION DES SOLS.....	104
I.1 ANALYSE GRANULOMETRIQUE	104
I.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	104
I.2.1 PH DU SOL.....	105
I.2.2 CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.....	105
I.2.3 CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE	105
I.2.4 TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE	105
I.3 TENEURS EN CARBONATES.....	106
I.4 CARACTERISATION MINERALOGIQUE	107
I.4.1 ANALYSE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	107
I.4.2 ANALYSES AU MEB-XEDS	108
I.5 ANALYSE ELEMENTAIRE : MICROSCOPE ANALYTIQUE A RAYONS X (MICRO-XRF)...	111
I.5.1 ELEMENTS MAJEURS (COMPOSITION MOYENNE).....	112
I.5.2 CARTOGRAPHIE DES DISTRIBUTIONS DES ELEMENTS CHIMIQUES (MAJEURS, MINEURS ET TRACES)	113
I.6 COMPOSITION CHIMIQUE TOTALE DES SOLS EN ELEMENTS METALLIQUES.....	118
I.7 CORRELATION ENTRE LES EPT.....	120
II. SPECIATION ET MOBILITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES	120
II.1 FRACTIONNEMENT DES EPT PAR DEUX TECHNIQUES D'EXTRACTION SEQUENTIELLE	121
II.1.1 EXTRACTION SEQUENTIELLE : MAIZ ET AL. 2000	121
II.1.2 BCR	123
II.2 CONCLUSION.....	126
II.3 APPLICATION DE GRADIENTS DIFFUSIFS EN COUCHES MINCES, PRELEVEMENTS DE L'EAU INTERSTITIELLE DU SOL ET PLANTES INDICATRICES.....	127
II.3.1 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX INTERSTITIELLES DES SOLS EN CULTURE	127
II.3.2 CONCENTRATIONS ET DISTRIBUTIONS DES EPT DANS LES EAUX INTERSTITIELLES DES SOLS	130

TABLE DES MATIERES

II.3.3 CONCENTRATIONS EFFECTIVE MESUREES PAR DGT ET LE RATIO R	135
II.3.4 ACCUMULATION DES EPT DANS LES FEUILLES DES PLANTES.....	136
II. 4 DISCUSSION	138
II.4.1 EXTRACTIONS SEQUENTIELLES.....	138
II.4.1.1 BCR	138
II.4.1.2 MAIZ.....	140
II.4.2 EAUX INTERSTITIELLES ET DGT	140
II.4.3 BIODISPONIBILITE DES EPT.....	144
II.4.4 RELATION ENTRE LES PROPRIETES DU SOL ET LA PHYTODISPONIBILITE DES METAUX POUR LES VEGETAUX	148
II.4.5 PREDICTION DE L'ACCUMULATION DES EPT DANS LES PLANTES PAR LES METHODES UTILISEES.....	150
III. CONCLUSION.....	155
CHAPITRE IV.3.....	157
ECODYNAMIQUES DES ELEMENTS.....	157
POTENTIELLEMENT TOXIQUES DANS UNE	157
COLONNE DE SOL SATUREE EN EAU	157
INTRODUCTION.....	158
A. CARACTERISATION DES PROFILS.....	159
IV.3.A. I DESCRIPTION DES PROFILS SUR LE TERRAIN.....	159
IV.3.A. II. TEXTURE DES PROFILS	160
IV.3.A. III CARACTERISATION MINERALOGIQUE	161
IV.3.A. IV PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	163
IV.3.A. IV.1 TENEURS EN CARBONATES ET PH DES PROFILS DE SOL.....	163
IV.3.A. IV.2 CONDUCTIVITE ELECTRIQUE (EC).....	164
IV.3.A. IV.3 CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT).....	164
IV.3.A.IV.4 LA MATIERE ORGANIQUE (MO)	165
IV.3.A.IV.5 CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (CEC).....	165
V. TENEURS TOTALES EN EPT DANS LES PROFILS DES SOLS	166
B. DYNAMIQUE DES ELEMENTS TRACES EN CONDITION SATUREE	168
IV.3.B.I PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES DANS LES COLONNES DES SOLS : CARACTERISTIQUES DES EAUX DE PERCOLATION	168

TABLE DES MATIERES

IV.3.B.I.1 VARIATIONS DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	169
IV.3.B.I.1.1 PH.....	169
IV.3.B.I.1.2 POTENTIEL REDOX (EH)	170
IV.3.B.I.1.3 CONDUCTIVITE (EC).....	171
IV.3.B.II VARIATIONS DES CONCENTRATIONS EN ESPECES CHIMIQUES	171
IV.3.B.II.1 LES IONS MAJEURS	171
IV.3.B.II.1.1. LES ANIONS.....	171
IV.3.B.II.1.2 LES CATIONS MAJEURS.....	175
IV.3.B.II.1.3 CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD)	177
IV.3.B.II.2. COMPORTEMENT DES EPT DANS LES COLONNES DES SOLS	177
IV.3.B.II.2.1 LES METAUX : ZN, CD ET PB	177
IV.3.B.II.2.2 LES METALLOÏDES AS ET SB	179
IV.3.B.III. SPECIATION DE L'AS.....	180
IV.3.B.IV ANALYSE MICROBIOLOGIQUE.....	181
IV.3.B.V SPECIATION THEORIQUE DES ELEMENTS TRACES (PB, ZN, CD, AS ET SB) DANS LES SOLUTIONS DES SOLS DE P-SB ET P-JRS	182
IV.3.B.V.1. SPECIATION DU CADMIUM ET DU ZINC.....	183
IV.3.B.V.2 SPECIATION DU PLOMB.....	185
IV.3.B.V.3 SPECIATION DE L'ARSENIC ET L'ANTIMOINE	185
IV.3.B.VI. EVOLUTION DE LA MINERALOGIE DES PROFILS AU COURS DE LA PERCOLATION	187
IV.3.B.VI. DISCUSSION ET ANALYSES STATISTIQUES	188
C. CONCLUSION	191
CONCLUSION GENERALE.....	194
& 194	
PERSPECTIVES.....	194
I. CONCLUSION GENERALE.....	195
II. PERSPECTIVES.....	200
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	202
ANNEXES.....	229
I-1 SCHEMA DE TRAÇAGE	258
I-2 RESOLUTION ANALYTIQUE	260

LISTES DES FIGURES

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I. 1 : SCHEMA D'ACQUISITION DES TENEURS TOTALES DES ET DANS LES SOLS (BAIZE, 1997).....	12
Figure I. 2 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide liquide (Manceau et al. 2002).	20
Figure I. 3 : Dispositif expérimental de la composition de la technique DGT (Bennett <i>et al.</i> , 2010 (modifié))	29

CHAPITRE II

Figure II. 1 : Localisation des points d'échantillonnage du sol dans le secteur de Hammam Zriba (Photo Satellitaire, Google Erat).....	35
Figure II. 2 : Photo de la digue III de Hammam Zriba	35
Figure II. 3 : Localisation du secteur minier de jebel ghozlane et des points d'echantillonnage de sol (photo satellitaire, google earth).	40
Figure II. 4 : Photo de la digue de rejet minier de Jebel Ghozlane	40
Figure II. 5 : Localisation des points d'échantillonnage de sol dans le secteur de Jebel Ressas ("Photo Satellitaire, Google Earth).	43
Figure II. 6 : Photo de la Digue de Jebel Ressas	43
Figure II. 7 : localisation des points d'échantillonnage de sol dans le secteur de Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane (photo satellitaire, Google Earth).....	46
Figure II. 8 : Photos de la digue a stérile de Jebel Hallouf (a) et Sidi Bouaouane (b).....	47
Figure II. 9 : Localisation géographique du site minier de jalta et les points d'échantillonnage des sols dans ce secteur (photo satellite, google earth)	51
Figure II. 10 : Photo de la digue de jalta.....	52

CHAPITRE III

LISTES DES FIGURES

Figure III. 1 : Photo des échantillons de surface (1, 2 et 3 : 20 cm de profondeur) et des profils (4 et 5 environ 1 m de profondeur) des sites Jebel Hallouf - Sidi Bouaoune (2 , 3, 5) et Jebel Ressas (1 et 4)	58
Figure III. 2 : calcimetre de bernard	61
Figure III. 3 : Analyseur élémentaire (Flash 2000 (Thermo)) équipé de deux passeurs d'échantillons distincts pour l'analyse distincte de CHNS et Oxygène.....	62
Figure III. 4 : Pyrolyseur Rock-Eval (X2).....	63
Figure III. 5 : Microscope analytique à rayons X XGT-9000 et son principe de l'XGT	64
Figure III. 6 : Système de micro-ondes CEM de type Mars 6.....	65
Figure III. 7 : Schémas récapitulatif d'un spectromètre ICP-MS (Dunnivant et Ginsbach, 2008)	66
Figure III. 8 : Schémas récapitulatif d'un spectromètre ICP-AES.	67
Figure III. 9 : Principe de la diffraction des Rayons X	69
Figure III. 10 : Schéma descriptif de la méthode d'extraction séquentielle BCR.....	71
Figure III. 11: Photo des pots (a) orge, (b) petit pois,	72
Figure III. 12 : (a) (c) Echantillonneur rhizons placé dans les pots des sols (b) eaux interstitielles prélevées	73
Figure III. 13 : Appareil de mesure de COD (Shimadzu) (photo de l'ISTO).....	74
Figure III. 14 : Photo des dispositifs des DGT insérés dans les pots des sols.....	75
Figure III. 15 : Dispositif de DGT en cours d'ouverture et enlèvement du gel diffusif.....	75
Figure III. 16 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de percolation en colonnes de sol saturées (a) P-SB, (b) P-JRS	77
Figure III. 17 : Photo colonne avec résine de spéciation As	81
Figure III. 18 : Microplaques indiquant les puits positifs de la présence des bactéries réductrices d'As(V) (a) / Fe(III) (c) et oxydantes d'As(III) (b)	82

CHAPITRE IV.2

Figure IV.2 1 : Classes granulométriques des échantillons de sol.....	104
Figure IV.2. 2 : Spectres des diffractions des Rayons-X des échantillons de sol.....	108
Figure IV.2. 3 : Analyse MEB-XEDS de l'échantillon de sol JH(1).....	109



LISTES DES FIGURES

Figure IV.2.4 : Analyse MEB-XEDS de l'échantillon de sol JH (2).....	110
Figure IV.2.5 : Analyse MEB-XEDS de l'échantillon de sol SB.....	111
Figure IV.2.6 : Analyse MEB-EDS de l'échantillon de sol JRS	111
Figure IV.2.7 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol JH-SB(T) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm).....	114
Figure IV.2.8 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol jrs(t) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm)	115
Figure IV.2.9 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol (SB) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm)	116
Figure IV.2.10 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol (JRS) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm).....	117
Figure IV.2.11 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol (JH(1)) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm).....	117
Figure IV.2.12 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol (JH(2)) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm).....	118
Figure IV.2.13 : Teneurs en E ⁺ PT dans la fraction mobile et mobilisable des différents échantillons des sols (extraction séquentielle d'après Maiz)	123
Figure IV.2.14 : Distribution chimique des EPT dans les différentes fractions de sol de surface à JRS et JH-SB (extraction par BCR) Echangeable (Fr1), réductible (Fr2), oxydable (Fr3) et résiduelle (Fr4).	124
Figure IV.2.15 : Concentrations totales dissoutes des EPT dans l'eau interstitielle ([] EI) collectée dans les pots cultivés par l'orge pour les différents échantillons de sol.....	131
Figure IV.2.16 : Concentrations totales dissoutes des EPT dans l'eau interstitielle ([] EI) collectée dans les pots cultivés par les petits pois pour les différents échantillons de sol	132
Figure IV.2.17 : Teneurs (mg.kg ⁻¹) des EPT (Zn, Pb, Cd, As, Sb) au niveau des feuilles des espèces végétales après 14 et 21 jours de croissance en pot de végétation respectivement, <i>Hordeum vulgare</i> (orge) et <i>Pisum sativum</i> (petit pois)	137
Figure IV. 2 18: Concentrations totales dissoutes des EPT dans les eaux interstitielles entre T0 et Tf dans les pots de l'orge: les groupes A et B sont statistiquement différents selon le test de Kruskal-Wallis et les groupes A et A signifient que la différence n'est pas significative.	142

LISTES DES FIGURES

Figure IV. 2.19: Concentrations totales dissoutes des EPT dans les eaux interstitielles entre T0 et T1 et T1 dans les pots de petit pois : les groupes A et B sont statistiquement différents selon le test de Kruskal-Wallis et les groupes A et A signifient que la différence n'est pas significative.	143
Figure IV. 2 20 : Concentrations totales dissoutes des EPT dans les eaux interstitielles à T1 dans les pots de l'orge et de petit pois : les groupes A et B sont statistiquement différents selon le test de Kruskal-Wallis et les groupes A et A signifient que la différence n'est pas significative.	144
Figure IV.2.21 : concentrations des EPT dans les tissus de l'orge et du petit pois : les groupes A et B sont statistiquement différents selon le test de Kruskal-Wallis et les groupes A et A signifient que la différence n'est pas significative.	147

CHAPITRE IV.3

Figure IV.3. 1 : Profil de sol du site de sidi Bouaouane (P-SB)	159
Figure IV.3. 2 : Profil de sol du site de Jebel Rerras (P-JRS)	160
Figure IV.3. 3 : Profil textural des sites miniers Sidi Bouaouane (a) et Jebel Rerras (b) ...	161
Figure IV.3. 4 : Profil de taux des carbonates : calcite (CaCO_3) et dolomite (CaMgCO_3) des sites Sidi Bouaouane (a) et Jebel Rerras (b)	163
Figure IV.3. 5 : Profils de pH des sols de sites sidi Bouaouane (a) et jebel rerras (b)	164
Figure IV.3. 6 : Profils de EC des sols de sites Sidi Bouaouane (a) et Jebel Rerras (b)	164
Figure IV.3. 7 : Profils de COT et MO des sols de Sidi Bouaouane (P-SB) (a) et Jebel Rerras (P-JRS) (b)	165
Figure IV.3. 8 : Profils de CEC des sols P-SB (a) et P-JRS (b)	166
Figure IV.3. 9 : Profils de teneurs totales en Zn, Pb, Cd, As, Sb dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)	166
Figure IV.3. 10 : Profils du pH dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)	170
Figure IV.3. 11 : Profils du potentiel redox dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)	170
Figure IV.3. 12 : Profils de la conductivité (EC) des sols de P-SB (a) et P-JRS (b)	171
Figure IV.3. 13 : Diagrammes de prédominance des espèces carbonatées en fonction du pH	172
Figure IV.3. 14 : Profils des carbonates dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)	173

LISTES DES FIGURES

Figure IV.3. 15 : Profils des sulfates dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)	174
Figure IV.3. 16 : Profils des sulfates dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)	174
Figure IV.3. 17 : Courbes de concentrations en Ca en fonction du temps et de la profondeur (a) P-SB, (b) P-JRS	175
Figure IV.3. 18 : Courbes de concentrations en Mg en fonction du temps et de la profondeur (a) P-SB, (b) P-JRS	176
Figure IV.3. 19 : Profils des ions Sodium en fonction du temps (prélèvements) P-SB (a), P-JRS (b).....	176
Figure IV.3. 20 : Profils des ions potassium en fonction du temps (prélèvements) P-SB (a), P-JRS (b).....	176
Figure IV.3. 21 : Profils du COD en fonction du temps (prélèvements) P-SB (a), P-JRS (b)	177
Figure IV.3. 22 : Evolutions des concentrations en Zn, Pb, Cd dissous (en $\mu\text{mol/L}$) dans les colonnes des sols de P-SB (a, b, c) et P-JRS (d, e, f)	179
Figure IV.3. 23 : Evolutions des concentrations en As et Sb dissous (en $\mu\text{mol/L}$) dans les colonnes des sols de P-SB (a, b) et P-JRS (c, d)	180
Figure IV.3. 24 : Concentration en Arsénite (As(III)) dans la colonne P- SB	181
Figure IV.3. 25 : nombre des bactéries oxydantes (a) et réductrices de l'arsenic entre t_0 et t_f (valeur manquante à t_0 pour la profondeur 90 cm en raison d'un problème expérimental). .	182
Figure IV.3. 26 : Nombre des bactéries réductrices du Fe entre t_0 et t_f . (Valeur manquante à T_0 pour la profondeur 90 cm en raison d'un problème expérimental).	182
Figure IV.3. 27 : Spéciation théorique de Zn et Cd calculée par PHREEQC dans les solutions du profil de sol de P-SB au début (P1=prélèvement 1) et à la fin de la saturation (P4 = Prélèvement 4 pour P-SB et P3 = Prélèvement 3 pour P-JRS)	184
Figure IV.3. 28 : Spéciation théorique de Pb calculée par PHREEQC dans les solutions du profil de sol de P-SB au début (P1=prélèvement 1) et à la fin de la saturation (P4 = Prélèvement 4 pour P-SB et P3 = Prélèvement 3 pour P-JRS)	185
Figure IV.3. 29 : Spéciation théorique de As calculée par PHREEQC dans les solutions du profil de sol de P-SB au début (P1=prélèvement 1) et à la fin de la saturation (P4 = Prélèvement 4 pour P-SB et P3 = Prélèvement 3 pour P-JRS)	186

LISTES DES FIGURES

Figure IV.3. 30 : Variation de l'indice de saturation des minéraux calcite et dolomite dans la solution de percolation P-SB entre le début (P1) et la fin (P4) de la saturation.....	187
Figure IV.3. 31 : Variation de l'indice de saturation des minéraux dans la solution de percolation de P-JRS entre le début (P1) et la fin (P3) de la saturation	188
Figure IV.3. 32 : ACP utilisant les paramètres biogéochimiques, la teneur totale en As dans les solutions de sol et en microorganismes oxydants de l'As(III) et réducteurs de l'As(V) et le Fe(III) de Sidi Bouaouane, profil P4.....	190

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I. 1 : Les valeurs des produits de solubilité Ks, mesurées à 25°C,	18
Tableau I. 2 : Exemples des methodes d'extraction séquentielles (RAURET, 1998).	25

CHAPITRE II

Tableau II. 1 : Caractérisation commune et différente des différents sites d'étude	55
---	----

CHAPITRE III

Tableau III. 1: liste des acides organiques utilisés dans l'extraction des sols.....	70
Tableau III. 2 : Masse des échantillons des deux profils dans les colonnes	76
Tableau III. 3 : Temps de prélèvements des eaux de lessivage des sols des profils	79

CHAPITRE IV.2

Tableau IV.2. 1 : Rappel des noms des échantillons	104
Tableau IV.2. 2 : Mesures des paramètres physico-chimiques de sol des secteurs d'étude .	104
Tableau IV.2. 3: pourcentages en matière organique, COT, soufre total et azote total dans le sol.	106
Tableau IV.2. 4 : Estimation de la teneur en CaCO_3	107
Tableau IV.2. 5 : Teneurs en éléments majeurs et mineurs des sols étudiés (%).	112
Tableau IV.2. 6 : Résultat des analyses des ET dans les sols étudiés (M.C: Matériau de référence européen ERM - CC141, sol carbonaté, a été produit et certifié sous la responsabilité de l'Institut des matériaux de référence et des mesures du Centre Commun de Recherche de commission européenne, nd : non détecté).	119
Tableau IV.2. 7 : Corrélation entre les éléments traces et majeurs dans les sols étudiés.	120
Tableau IV.2. 8 : pH et conductivité des eaux interstitielles des échantillons de sol de Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane après (Tf) la culture de petit pois et de l'orge.	128
Tableau IV.2. 9 : Concentration en COD, cations et anions majeurs des eaux interstitielles	129
Tableau IV.2. 10 : Concentrations mesurées par la DGT (C-DGT) et valeurs R calculées (nm : non mesuré).....	135
Tableau IV.2. 11 : Facteurs de bioaccumulations de l'orge et de petit pois dans les sols contaminés témoins de deux sites miniers	148
L'absorption des métaux et des métalloïdes par les différents végétaux semble être augmentée avec la diminution de la capacité d'échange cationique des sols, ce qui est mis en évidence par les coefficients de corrélation négatifs Tab.IV.2. 12. Il semble que les métaux dans les matériaux argileux avec une CEC plus élevée ne soient pas disponibles pour les plantes (Wang <i>et al.</i> , 2004).....	149
Tableau IV.2. 13 : Corrélation (test de Pearson $p < 0,05$) entre les propriétés du sol et la phytodisponibilité des métaux pour les végétaux	149

LSTES DES TABLEAUX

Tableau IV.2. 14 : Coefficients de corrélation (r) des concentrations des EPT dans les pousses d'orge avec les concentrations biodisponibles déterminées par différentes méthodes dans les sols..... 151

Tableau IV.2. 15 : Coefficients de corrélation (r) des concentrations des EPT dans les pousses de petit pois avec les concentrations biodisponibles déterminées par différentes méthodes dans les sols. 152

CHAPITRE IV.3

Tableau IV.3. 1: composition minéralogique des profils de sols de Sidi Bouaouane (P-SB) et Jebel Ressas (P-JRS) 162

Tableau IV.3. 2 : Temps de prélèvements des eaux de percolation des niveaux de sols des colonnes..... 169

Abréviations

ACP : Analyse à Composante Principale

As : Arsenic

As(III) : Arsenic de valence +3.

As(V) : Arsenic de valence +5.

BCR : Bureau Communautaire de Référence

BRGM : Bureau de Recherche Géologiques et Minières

Ca : Calcium

CaCl₂: Chlorure de Calcium

Cd : Cadmium

CEC : Capacité d'échange cationique

COD : Carbone organique dissous

Liste des Abréviations

DTPA : Acide diéthylène triamine penta acétique

EC : Conductivité

EDTA : Acide Ethylènediamine Trétraacétique

Eh : Potentiel Redox

ET : Eléments traces

EPT : Eléments potentiellement toxiques

H₂O₂ : Eau oxygénée

HCl : Acide chlorhydrique

HF : acide fluorhydrique

HNO₃ : Acide nitrique

ICP-MS : Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif

ICP-AES : Spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif

INRAP : Institut national de recherche et d'analyse physico chimique

ISTO : Institut des sciences de la Terre d'Orléans

JH : Jebel Hallouf

JRS : Jebel Ressas

KBr : bromure de potassium

LD : Limite de détection

Nd : Non détecté

NH₂OH : Hydroxylamine

NH₄⁺ : Ions Ammonium

NPP : Nombre le plus probable.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

P- JRS : Profil Jebel Ressas

P- SB : Profil Sidi Bouaouane

P1 : Prélèvement 1

P2 : Prélèvement 2

P3 : Prélèvement 3

P4 : Prélèvement 4

Pb : Plomb

Liste des Abréviations

PDC : Pyrrolidinedithiocarbamate.

Sb : Antimoine

SB : Sidi Bouaouane

TEA : Triéthanolamine

WHO : World Health Organization

Zn : Zinc

Fr1 : Fractions 1, échangeable ou acido-soluble.

Fr2 : Fractions 2, réductible.

Fr3 : Fractions 3, oxydable.

Fr4 : Fractions 4, résiduelle.

INTRODUCTION GENERALE

I. Contexte scientifique

La Tunisie septentrionale constituait une considérable province métallogénique qui avait produit environ 55 millions de tonnes (Mt) de fer, 2,3 Mt de plomb, 2,0 Mt de zinc et 0,8 Mt de fluorine ([Direction Générale des Mines, 2005](#)).

Dans le nord de la Tunisie la majorité des industries minières plombo-zincifères étaient encore en activité jusque dans les années 1900. L'exploitation et le traitement des sulfures métalliques ont conduit en fin de procédé à l'accumulation de quantités considérables de stériles, dit aussi déchets miniers, qui ont été stockés sous forme de digues, favorisant ainsi l'augmentation de teneur en métaux potentiellement toxiques comme Pb, Zn, Cd, As, Sb dans l'environnement. Ces dernières décennies les rejets et les sols miniers du nord de la Tunisie ont été étudiées par de nombreux scientifiques, à cause des fortes concentrations des éléments potentiellement toxiques (EPT) comme Pb, Zn, Cd, As, Sb qui peuvent contaminer la chaîne alimentaire ([Ben Arfa, 2003](#); [Chakroun, 2004](#); [Othmani, 2006](#); [Souissi, 2007](#); [Othmani et al., 2007](#); [Sebei, 2007](#); [Ghorbel, 2007](#); [Souissi et al., 2008](#); [Chakroun et al., 2009](#); [Ghorbel et al., 2010](#); [Souissi et al., 2012](#); [Othmani et al., 2012](#); [Chakroun et al., 2012](#); [Souissi et al., 2015](#) ; [Daldoul et al., 2015](#) ; [Haifa et al., 2016](#)). Leurs résultats sont convergents ; néanmoins leurs interprétations sont différentes d'un auteur à un autre.

En effet tous ces auteurs ont montré que les sols et les déchets miniers de la Tunisie septentrionale sont carbonatés avec une composition minéralogique globale formée essentiellement de quartz et de calcite. Les concentrations des EPT dépassent le fond géochimique local dans tous les sites étudiés.

Ces contaminants métalliques peuvent être remobilisés à partir du site minier vers les divers compartiments de l'environnement, l'air, l'eau et le sol, grâce à de nombreux mécanismes physico-chimiques de transport. Ainsi ces contaminants constituent une menace pour les sols aux alentours et pour les plantes et les animaux vivants à proximité ([Reeves et Brook, 1983](#); [Cooke et al., 1990](#)).

A l'interface entre l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère, le sol est un milieu vivant complexe en évolution permanente dans lequel de nombreux processus géochimiques, physiques et biologiques impactent profondément la spéciation, la toxicité et la disponibilité des EPT.

Un sol est considéré comme contaminé lorsque la teneur en un élément donné est significativement supérieure à sa concentration naturelle dans le sol étudié, ce qu'on appelle le fond pédogéochimique local.

Certaines études se sont intéressées au devenir des EPT dans les sols afin d'évaluer le risque de contamination de la chaîne alimentaire et le transport vers les eaux souterraines. En effet, l'estimation de fortes concentrations en EPT dans les sols contaminés sont mises en évidence par les tests de routine qui sont généralement considérés comme une première approche car elle donne une idée globale sur le niveau de contamination. Cependant cette approche analytique de base n'est pas suffisante et exhaustive car elle ne peut spécifier ni la spéciation, la mobilité, la biodisponibilité et les interactions des EPT avec les phases aqueuses et solides du sol.

II. Objectifs de l'étude et démarche générale de la thèse

Dans le présent travail, nous nous proposons de caractériser le comportement géochimique des EPT (Pb, Zn, Cd, As, Sb) dans les sols contaminés par les déchets miniers du nord de la Tunisie (Jalta, Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane, Jebel Ressas, Jebel Ghozlane, Hammam Zriba), par l'évaluation de la mobilité de ces contaminants.

En se basant sur des approches minéralogiques et géochimiques couplées, cette étude a pour objectifs de :

Objectif 1 : La caractérisation des sols avoisinants les mines plombo-zincifères de six secteurs (Jebel Ghozlane, Jebel Hallouf - Sidi Bouaouane, Jalta, Jebel Ressas, Hammam Zriba) incluant la détermination des diverses phases porteuses des EPT et les dangers en termes de remobilisation.

Objectif 2 : Le second objectif de ce travail était d'étudier les processus liés à la rhizosphère sur l'écodynamique des EPT dans les sols rhizosphérique de 5 sites miniers (Jebel Ghozlane, Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane, Jalta, Jebel Ressas, Hammam Zriba) à l'aide de la méthode de lixiviation cinétique avec un mélange d'acides organiques (LMWAOs) ainsi que l'influence des facteurs de contrôle physico-chimiques (pH), de la concentration des ions majeurs (Ca, Mg) en solution et des phases minéralogiques porteuses des EPT. La rhizosphère correspond à un microenvironnement géochimique influencé par les activités des plantes (exsudats racinaires composés d'acides organiques et de sidérophores, respiration, etc.) et des microorganismes (Hiltner, 2004).

Objectif 3 : L'étude de la répartition géochimique des EPT dans les différentes fractions constituantes des sols de deux sites les plus contaminés parmi les 6 premiers secteurs (Jebel Hallouf - Sidi Bouaouane et Jebel Ressas) à l'aide de schémas d'extraction séquentielle et l'étude du transfert des EPT vers les plantes dans ce type de sols au moyen de cultures en pot

de quelques espèces végétales (orge et petit pois) pour évaluer leur phytotoxicité et phytodisponibilité.

Objectif 4 : Evaluer le risque de migration des EPT vers les nappes, lié au lessivage par les eaux de pluie, à travers des expériences en colonnes en régime d'écoulement permanent.

Ce mémoire est composé des chapitres suivants :

- **Le Chapitre I** est consacré à une synthèse bibliographique indiquant les définitions et les notions de base sur le sol et ses constituants, sur les métaux et métalloïdes et les mécanismes de leur mobilité dans les sols ainsi que l'écoulement d'eau et le transport réactif dans les sols saturés en eau.
- **Le Chapitre II** est dédié à la présentation géographique, géologique et minière des sites d'études.
- **Le Chapitre III** présente une description détaillée de la stratégie d'échantillonnage des sols et des différentes techniques de caractérisation et d'analyses employées pour accéder aux objectifs visés.
- **Le Chapitre IV** est consacré à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus pour chacune des problématiques correspondantes à l'évaluation de l'écodynamique des EPT dans les sols carbonatés contaminés. Il est subdivisé en 3 sous chapitres ;

Le Chapitre IV.1 expose les résultats de la caractérisation physico-chimique et minéralogique des sols rhizosphériques de 6 sites miniers. L'effet rhizosphérique des plantes sur la mobilité des métaux (Pb, Zn, Cd) et des métalloïdes (As, Sb) dans les 5 sols a été étudié à l'aide de tests de lixiviation cinétique utilisant des acides de faible poids moléculaire. Ces résultats ont été rédigés sous forme d'un article soumis dans *NOM DU JOURNAL*).

Le Chapitre IV.2 porte sur la distribution des EPT dans les différentes fractions des sols de deux sites miniers (Jebel Hallouf - Sidi Bouaouane et Jebel Ressas) au moyen de deux techniques d'extraction séquentielle (le schéma BCR et le schéma de Maiz). Il expose aussi les résultats obtenus pour la prédiction de la phytodisponibilité, de la mobilité et de la remobilisation dynamique des EPT à l'aide des extractions séquentielles, le prélèvement de l'eau interstitielle du sol et des gradients diffusifs en couches minces (DGT).

Le Chapitre IV.3 présente les résultats de l'effet de la saturation en eau sur la remobilisation des EPT le long des profils des sols des deux sites miniers (Jebel

Hallouf - Sidi Bouaouane et Jebel Ressas). Les réactions biogéochimiques se produisant dans ces profils (dissolution / précipitation des minéraux, absorption / désorption dans chaque horizon de profil) ont été étudiées à travers des tests de percolation en colonnes. Les données de géochimie collectées ont été ensuite traitées par le code de calcul thermodynamique « Phreeqc » pour déterminer les indices de saturation des minéraux ainsi que la spéciation de chaque élément (Cd, Zn, Pb, As et Sb).

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Cette première partie est consacrée à la présentation des bases théoriques sur lesquelles est basé ce travail. Dans un premier temps, nous détaillerons le milieu complexe « le sol » et ses constituants. Nous fournirons une définition détaillée des EPT, leurs propriétés, origines et distributions dans le sol, leurs toxicités et les mécanismes impliqués dans leur spéciation et mobilité dans les sols. Ensuite nous présenterons les différentes techniques d'estimation de la mobilité et de la biodisponibilité telles que les extractions chimiques simples et séquentielles ainsi que la technique dynamique Diffusive Gradients in Thin films (DGT). Vers la fin de cette partie, on exposera un code de calcul thermodynamique utilisé dans ce travail pour déterminer les différentes formes chimiques sous lesquelles les EPT se trouvent dans la solution de sol.

I. Le Sol

I.1 Définition

D'après [Razafindratandra et Seveque \(1998\)](#) le sol constitue une matrice hétérogène, complexe et multiphasique, formé de minéraux, de matières organiques et d'organismes vivants. Il existe des échanges dynamiques de matière et d'énergie entre les trois principaux compartiments macroscopiques du sol (solide, liquide et gazeux) qui lui donnent ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques.

I.2 Constituants du sol

Le sol est un système biogéochimique dynamique, par lequel les transformations sont régies par la nature et l'état de ses constituants. Les principaux constituants sont l'air, l'eau, les constituants minéraux et la matière organique (MO).

I.2.1 Fraction liquide

Elle est formée par la solution du sol, chargée d'ions, qui circulent dans les pores du sol. C'est le lieu des échanges des éléments chimiques entre les différentes phases et entre le système racinaires des plantes et des microorganismes du sol ([Duchaufour, 1970](#)).

I.2.2 Fraction gazeuse

C'est l'atmosphère du sol, composée de gaz. L'air occupe les vides non occupés par l'eau dans le sol. L'air du sol a une composition moins stable que celle du sol et similaire à celle de l'air atmosphérique pour l'oxygène et l'azote mais beaucoup plus riche en CO₂ provenant de la vie microbienne (respiration) et de la décomposition de la matière organique ([Duchaufour, 1970](#)).

I.2.3 Fraction solide

Elle est subdivisée en matière minérale qui est la plus abondante, et en matières organiques.

I.2.3.1 Constituants minéraux

Ils définissent la texture du sol. Dans la fraction inorganique, on distingue habituellement deux principaux types de constituants qui constituent le squelette du sol: les minéraux primaires et les minéraux secondaires (Duchaufour, 1997).

Les minéraux primaires : tels que quartz, mica, feldspaths..., provenant de la roche mère et abondants surtout dans les fractions grossières et moyennes.

Les minéraux secondaires : tels qu'argiles, oxydes ..., issus de l'altération des minéraux primaires et formant la majeure partie de la fraction fine.

➤ **Argiles :** Elles se présentent comme des particules extrêmement fines du sol, de l'ordre de 2 micromètres de diamètre ou moins. La formation des argiles est le résultat tardif qui fait suite à un certain nombre d'altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives et les minéraux primaires (feldspaths, micas, amphiboles, pyroxènes) (Duchaufour, 1970). Ce sont des silicates ou des aluminosilicates riches en alumine et plus ou moins hydratées de structure laminaire formée par des couches d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ et des couches de tétraèdres SiO_4 connectées par des atomes d'O et des groupes OH mis en commun. Cette structure feuilletée donne aux argiles une bonne plasticité. Les principales familles d'argiles qui se trouvent dans les sols sont les kaolinites, illites, smectites et chlorites. Les argiles confèrent aux sols des propriétés particulières qui sont dues à leur très petite taille, à leur structure en feuillets et à la charge négative qu'elles portent (colloïdes électronégatifs), telles que leurs capacités d'échange cationique et la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement pour certaines argiles(par exemple smectites). Sous l'effet de ces propriétés, les argiles sont des facteurs importants pour la rétention des métaux et métalloïdes dans le sol (Alloway, 1995). Le phénomène d'adsorption pour les cations métalliques se déroulent de deux manières différentes ; soit par des substitutions internes aux feuillets soit par des échanges entre cations avec les protons et les ions OH^- des sites actifs (Schindler *et al.* 1987).

➤ **Carbonates :** Ils sont présents dans les sols sous forme de calcite, dolomite, magnésite, carbonate de sodium et sidérite. Ils ont un rôle fondamental au niveau des sols grâce à leurs équilibres de dissolution qui contrôlent partiellement le pH. La présence d'une forte teneur en carbonates donne au sol le caractère alcalin permettant ainsi des diverses modes de fixation des métaux (précipitation, adsorption) (Duchaufour, 1997).

➤ **Oxydes et les oxy-hydroxydes** : les oxydes et les hydroxydes de fer (goethite, FeOOH), de manganèse (manganite MnOOH), et d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) sont les oxydes et les hydroxydes les plus couramment rencontrés dans le sol. Ils forment avec les argiles une importante fraction du complexe d'altération (Duchaufour, 1988).

Selon Soulier (1995), ce sont des minéraux de petite taille, finement dispersés, qui ont tendances à recouvrir d'autres particules de plus grande taille comme le quartz. D'une manière similaire aux argiles, les oxydes et les hydroxydes renferment une grande surface spécifique variant entre 10 et 100 m²/g (Tardy, 1980). Ils sont aussi considérés comme des ligands envers les ions métalliques.

I.2.3.2 Constituants organiques

Le terme « matières organiques du sol » désigne l'ensemble des composés organiques morts ou vivants, proviennent de la décomposition des débris soit des végétaux, soit animaux ou microbes, transformés ou non, présents dans le sol. Généralement leur teneur varie de 1 à 10% de la masse totale des sols. Elle est constituée essentiellement de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O) et azote (N) et accessoirement de soufre (S), phosphore (P), potassium (K) et calcium (Ca).

Elles peuvent exister dans le sol sous forme de quatre groupes : les Matières Organiques Vivantes (MOV), les débris d'origine végétale, les composés organiques intermédiaires issus de l'activité de la biomasse microbienne et des composés organiques stabilisés (« MO stable »).

Cette fraction organique du sol, malgré sa faible teneur qui représente seulement quelques % de la masse totale du sol, joue un rôle physico-chimique primordial aussi important dans la productivité et la fertilité des sols. Elle est formée par un ensemble de substances de nature et de propriétés très variées. Chamayou et Legros (1989) ont mis en évidence leur point commun : outre leur caractère organique, elles font partie de la chaîne des réactions chimiques ou biochimiques qui jalonnent la décomposition dans le sol des débris végétaux ou animaux préalablement incorporés. Elle est impliquée dans les phénomènes d'échange, de complexation, de réduction et d'oxydation grâce à leur réactivité chimique et physicochimique (Fernandez, 2007).

Notamment la matière organique dans le sol rassemble les argiles ; elle est également capable d'interagir avec les éléments traces par ses substances humiques à l'aide de leurs groupements fonctionnels (carboxyles: -COOH, alcools; -OH, carbonyles; -C=O,.....) susceptibles de former des complexes (Yong et al. 1992).

II. Contaminants inorganiques dans les sols

Parmi la variété des polluants du sol, les éléments potentiellement toxiques (EPT) (métaux et métalloïdes) posent un problème remarquable dans la mesure où ils sont non biodégradables : ils s'accumulent donc dans le sol tant que perdure la source de contamination ([Sirven, 2006](#)). Leur concentration est généralement inférieure à 0,1 %. L'ensemble des métaux et des métalloïdes représentent 0,6 % de l'intégral de la croûte terrestre et le 99,4 % restant sont représenté par les 12 éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, P, Mn, S et Ba) ([Alloway 1995](#); [Baize 1997](#)).

Les métaux et les métalloïdes sont des éléments naturellement présents dans les sols dont certains sont indispensables aux plantes. La croissance des activités anthropiques a conduit à des entrées intensives de ces éléments dans l'environnement entraînant ainsi des dangers et des risques pour la santé des êtres vivants et par conséquent pour l'homme en raison de leur toxicité, même à des teneurs faibles. De ce fait les éléments traces (ET) contenus dans le sol peuvent être subdivisés en deux groupes : les fonds géochimiques et les apports anthropiques. En effet, [Walker et al. 1996](#); [Defaye et al. 1998](#) ont classés ces EPT en 3 catégories selon leurs effets et leurs réactions avec les composantes vivantes du sol.

- 1) Les éléments « essentiels » qui sont indispensables aux plantes et qui ont un rôle primordial pour une bonne reproduction des organismes.
- 2) Les éléments « non essentiels » qui sont dangereux et considérés comme toxiques à une certaine teneur et peuvent provoquer des insuffisances en éléments essentiels, par compétition aux sites actifs des molécules importantes dans la physiologie des organismes.
- 3) Les éléments « indifférents » qui ont aucun effet ni bénéfique ni indésirable.

II.1 Les métaux

Les métaux sont les éléments du tableau de classification périodique situés à gauche de la diagonale définie par le Bore, le Silicium, Germanium, Arsenic, Antimoine, Tellure, Polonium. Ils ont en commun les propriétés suivantes : structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide, aspect brillant (éclat métallique), ductilité, malléabilité, électrons de conduction faiblement liés, d'où une tendance à former des cations et des liaisons ioniques.

[Miquel en 2001](#) a défini les métaux comme des matières provenant le plus souvent d'un minéral donnant un très bon éclat, bon conducteur de chaleur et d'électricité, possédant des

caractéristiques de dureté et de malléabilité, s'associent ainsi naturellement avec d'autres éléments pour établir des alliages utilisables dans l'industrie.

II.2 Les métalloïdes

Les métalloïdes sont des éléments qui se présentent, à l'état de corps simples et qui ne peuvent pas être classés ni dans les caractéristiques des métaux, ni dans les caractéristiques des non-métaux.

En général, ils présentent un éclat métallique mais sont mauvais conducteurs électriques. Contrairement aux métaux, ils conduisent mieux l'électricité si on les chauffe, si on ajoute des impuretés ou si on les excite à la lumière. Ils sont solides à température ambiante. Les métalloïdes sont : B, Si, Ge, As, Sb et Te et forment une diagonale dans le tableau périodique.

II.3 Origines des métaux et des métalloïdes

Ils sont naturellement présents dans les roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires, dont les teneurs sont sous des formes relativement faibles à très faibles. D'après [Chassin et al. \(1996\)](#) l'accumulation anormale des éléments traces (ET) dans un milieu est le résultat d'une activité anthropique et est désignée par deux expressions : la contamination et la pollution.

La contamination : désigne l'augmentation des teneurs totales par rapport à un fond géochimique, suite à des apports anthropiques, sans préjuger d'une évolution négative de la qualité.

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

➤ **Origine naturelle :** Ils sont issus de l'altération de la roche mère sur laquelle les sols se sont formés ce qui constitue un pool dit endogène appelé fond pédogéochimique (fig. I.2), défini par la teneur naturelle d'un élément chimique dans un horizon de sol. Cette dernière résulte de l'évolution géologique et pédologique, en dehors de toute activité anthropique ([Baize, 1997](#) ; [Alloway, 1995](#) ; [Wenzel et al. 2003](#) ; [Baize and Tercé 2002](#)).

Les sites miniers sont multiples et variés. Ils sont distribués sur l'ensemble du globe terrestre. Semblablement à tout minerai enterré dans les roches, les métaux et les métalloïdes deviennent accessibles et contaminants grâce au jeu des processus naturels tels que l'érosion, les prélèvements d'eau (des nappes profondes peuvent être contaminées par une roche riche en métaux) ... ([Miquel, 2001](#)).

A l'exception de la roche mère, qui est la première source d'éléments en trace, d'autres origines sont possibles mais leur contribution est faible par rapport à l'apport d'origine géologique notant les apports et les enrichissements liés aux phénomènes d'érosion, d'altération, d'éruption, et de retombées volcaniques (Bourrellet et Berthelin, 1998).

➤ **Origine anthropique** : L'activité anthropique a servi aux déplacements des métaux extraits du gisement d'un sol à un autre, ce qui constitue un second pool assez important dit pool exogène. Selon Alloway, (1995) et Evans, (1989) trois principales sources anthropiques peuvent être distinguées (fig. 1):

- Des sources directes représentées par l'activité agricole dont les amendements organiques, les engrais minéraux et les pesticides.
- Des sources indirectes comme le transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations) ou l'activité industrielle (activité minière, métallurgiques, déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères).
- Des sources dues aux ruissellements des eaux superficielles sur des surfaces imperméabilisées chargées.

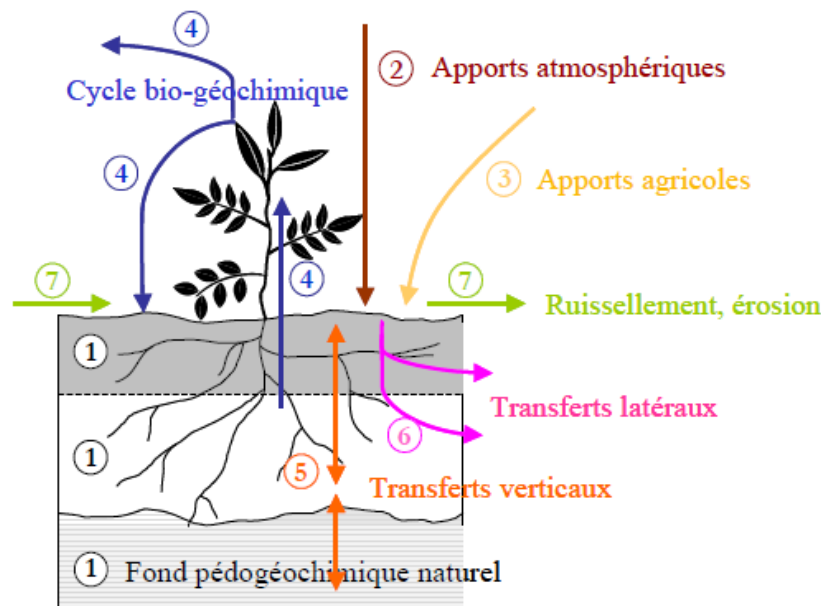


Figure I. 1 : Schéma d'acquisition des teneurs totales des EPT dans les sols (Baize, 1997).

II.4 Propriétés physico-chimiques des éléments étudiés (Pb, Zn, Cd, As, Sb)

Cette thèse s'intéresse plus particulièrement au Plomb, Zinc, Cadmium comme métaux et Arsenic et Antimoine comme métalloïdes. Ils ont été sélectionnés pour leur toxicité sur les êtres vivants et leurs concentrations fortes dans les déchets miniers et les sols agricoles avoisinants qui sont précisément étudiés ici.

II.4.1 Les métaux

II.4.1.1 Plomb

Le Plomb se trouve concentré dans les gisements de sulfures où il est couramment présent sous forme de galène (PbS). Il peut aussi se trouver sous la forme d'Anglésite (PbSO₄(s)) et de Cérusite (PbCO₃(s)).

Dans la croûte terrestre, la concentration moyenne du plomb est de l'ordre de 13 à 16 mg.kg⁻¹; dans les sols avec une teneur naturelle en moyenne de 32 mg.kg⁻¹ (Pais et Benton, 2000). En France, les teneurs naturelles en plomb dans le sol hors anomalies géochimiques varient entre 9 et 50 mg.kg⁻¹ (Baize, 1997). Selon Juste *et al.*, (1995), les sols sont considérés comme non contaminés pour des teneurs en plomb variant entre 10 et 30 mg.Kg⁻¹. Ces teneurs ne présentent pas une grande différence avec celle de la roche mère (légèrement supérieure). Les concentrations supérieures à 110 mg.Kg⁻¹ de plomb résultent en général de la présence d'une source de pollution à proximité (Juste *et al.* 1995).

Le Plomb peut être issu de sources naturelles telles que les volcans et aussi peut provenir de diverses activités anthropiques.

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

Ces interactions avec la phase solide participent à la faible solubilité et mobilité de cet élément (Santillan - Medrano and Jurinak, 1975 ; Eick *et al.* 1999 ; Badawy *et al.* 2002). De ce fait le plomb est le micropolluant le moins mobile dans le sol ; il est par exemple 100 fois moins mobile que le cadmium (Baize, 1997). Il est aussi l'un parmi les métaux les moins facilement transférés dans les parties aériennes des plantes ; en effet les plantes séquestrent le plomb dans les parties racinaires et limitent le transport interne, des racines vers les parties aériennes (Baize, 1997, Yoon *et al.*, (2006)). En fait, le coefficient de transfert du sol vis-à-vis des plantes est de l'ordre de 0,01 à 0,1 (Kloke *et al.* 1984) et le temps de résidence est estimé à une centaine voire à des milliers d'années (Benninger *et al.*, 1975 ; Heinrichs and Mayer, 1980).

D'après Alloway, (1990) les principaux paramètres influençant la rétention du plomb dans les sols sont le pH et la capacité d'échange cationique (CEC). En fait pour un pH d'un système donné supérieur à 6, le plomb a une aptitude à s'adsorber à la surface des minéraux argileux ou à former des précipités de carbonates (EPA, 1992). En conditions réductrices (i.e. anaérobies),

le plomb forme généralement un complexe avec des groupes fonctionnels « sulfures » pour former les complexes PbS ([Galvez Cloutier et LeFrançois, 2005](#)).

II.4.1.2 Zinc

Habituellement ce métal se trouve en association avec le plomb, le cuivre, l'or et l'argent. Les principaux gisements de minéraux de zinc sont constitués de sphalérite (blende) et de wurtzite (ZnS) et de smithsonite (ZnCO₃), aussi parmi les minerais de zinc les plus répandus dans la nature la willémite (silicate Zn₂SiO₄), et la franklinite ((Zn, Mn⁺², Fe⁺²) (Fe⁺³, Mn⁺³)₂O₄) ([Bihouix et Guillebon 2010](#)).

Dans la croûte terrestre, le zinc est présent avec une teneur moyenne comprise entre 70 et 132 mg.Kg⁻¹, et dans le sol sa teneur varie entre 10 et 300 mg.kg⁻¹ avec une concentration moyenne de l'ordre de 50 mg.Kg⁻¹ ([Adriano, 1986 ; Pais et Benton, 2000](#)).

Dans les sols français, les teneurs naturelles du Zinc au dehors des anomalies géochimiques, varient entre 10 et 100 mg.Kg⁻¹ ([Baize, 1997](#)).

La mobilité du zinc est assez importante et de ce fait son adsorption par les constituants du sol soit organiques ou minéraux est facile. Le principal facteur influençant cette mobilité est le pH ; plus le sol est acide, plus cet élément est mobile. L'abaissement d'une unité pH entraîne l'augmentation de la solubilité du zinc 100 fois.

Il possède une aptitude à s'adsorber sur la surface des minéraux argileux ainsi que sur la matière organique et à se complexer avec des carbonates et des oxydes hydratés de fer et de manganèse ([EPA, 1992, Alloway, 1990](#)).

La phytotoxicité de cet élément augmente d'une part par la pollution en Cd qui accompagne celle du Zn et d'autre part par l'acidité du milieu ([Fernandez, 2007](#)).

II.4.1.3 Cadmium

Il est fréquemment rencontré sous la forme de sulfure de cadmium (CdS) ; toutefois il peut également se trouver sous forme d'hydroxydes ou former des complexes avec les ions ammonium et cyanides ([Adriano, 2001](#)).

Dans les sols, les concentrations naturelles de cadmium sont comprises entre 0,06 et 1,1 mg.Kg⁻¹ ([Alloway, 1995 ; Pais & Benton, 2000](#)). En France ses teneurs naturelles, en dehors d'anomalies géochimiques sont comprises entre 0,05 et 0,45 mg.Kg⁻¹ ([Baize, 1997](#)).

Dans les sols, le cadmium peut être retenu par la matière organique et les hydroxydes de fer. Sa mobilité est supérieure à celle du zinc, bien qu'elle soit limitée par l'affinité de cet élément vis-à-vis de la matière organique et également par sa dépendance au pH ([Adriano, 2001](#)).

La biodisponibilité de cet élément pour les faunes et les flores du sol dépend d'un certain nombre de paramètres du sol tel que le pH, la CEC, le potentiel d'oxydoréduction et de la quantité de la matière organique.

Le cadmium est un élément toxique ; d'une manière générale les racines des plantes sont touchées par cette toxicité à partir du seuil de 1 mg Kg⁻¹ de cadmium dans le sol et les signes de toxicité apparaissent à partir de 5 mg. Kg⁻¹ ([Adriano, 2001](#)).

Dans le milieu naturel (sol et litière) la pollution en cadmium entraîne une inhibition des êtres vivants du sol (faune et flore).

Un sol contenant une teneur importante en CaCO₃ est capable d'adsorber efficacement le cadmium existant en faible concentration par le remplacement du calcium (Ca²⁺) par le cadmium (Cd²⁺) minimisant ainsi sa biodisponibilité ([Garin et al., 2004](#)).

II.4.2 Les métalloïdes

II.4.2.1 Arsenic

Dans la croûte terrestre l'arsenic est le 20^{ième} élément le plus abondant avec des concentrations variant de 1 à 5 mg.Kg⁻¹ ([Wedepohl, 1995](#); [Matschullat, 2000](#); [Mandal and Suzuki, 2002](#); [Smedley and Kinniburgh, 2002](#)). C'est un métalloïde qui entre dans la composition de plus de 245 minéraux ([Mandal et Suzuki, 2002](#)). Il est présent dans tous les milieux naturels tel que la lithosphère, la pédosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et la biosphère.

L'arsenic peut être rencontré sous différents degrés d'oxydation stables As (+V) par exemple dans l'ion arséniate (AsO₄³⁻), As (+III) comme dans l'ion arsénite (AsO₃³⁻). L'arsenic natif As (0) qui est rarement rencontré et As (-III) comme l'arsine (AsH₃) n'existe que dans les milieux très réducteurs.

C'est un élément chalcophile ; il a donc l'aptitude à se combiner facilement au soufre pour former divers sulfures et sulfosels. Il existe sous forme de trace dans certains sulfures comme la galène [PbS], la chalcopryrite [CuFeS₂], et parfois un peu dans la sphalérite [ZnS]. L'As est couramment associé à l'antimoine que dans certains types de gisements sulfurés ([Casiot et al. 2007](#)).

II.4.2.2 Antimoine

L'antimoine est le 65^{ième} élément constitutif de l'écorce terrestre, à une concentration de 0,2 mg.Kg⁻¹ en moyenne ([Hamilton, 2000](#)). Ses propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux. L'antimoine est un métalloïde; il a un aspect blanc argenté et cassant,

il ne ternit pas à l'air à température ambiante et il est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. L'antimoine est présent à l'état natif pur ou associé à des nombreux minéraux, souvent associé au plomb, sous forme d'oxyde ou de sulfure.

L'antimoine ne réagit pas avec l'air sec mais se combine directement avec l'oxygène et les halogènes. Son état de valence de l'antimoine comme pour l'arsenic, Sb (III) et Sb (V), affecte considérablement sa mobilité dans les milieux géochimiques, c'est-à-dire que sa spéciation influe fortement sa rétention et les processus de transport dans les sols.

Ce métalloïde est un élément non indispensable pour les végétaux ; il se trouve dans les sols sous forme de traces ($0.3 - 8.4 \text{ mg.Kg}^{-1}$) ([Murciego et al., 2007](#)). Toutefois de fortes concentrations (500 mg.Kg^{-1}) de cet élément peuvent être rencontrées dans certains sols ; elles sont dû à une d'origine anthropogénique principalement du fait de l'activité minière et métallurgique ou lié à la combustion du charbon ([Hammel et al., 2000](#); [Gebel et al., 1998](#)).

II.5 Localisation des éléments potentiellement toxiques dans les sols

Dans les sols, les EPT sont présents sous différents états et formes chimiques, et distribués entre les divers constituants solides et liquide du sol. Les EPT existants dans la solution du sol sont en quantité négligeable en comparaison avec la totalité du polluant ([Juste, 1995](#)). Ils occupent donc essentiellement la phase solide du sol, dans laquelle ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales, parmi lesquelles les argiles, les carbonates, les oxyde-hydroxydes de Fe et de Mn, les sulfures et la silice.

II.5 1 Les argiles

Ces sont des aluminosilicates de taille très fine selon l'Association Internationale de la Science du Sol (AISS) et ne dépassent pas $2 \mu\text{m}$. Ils possèdent une réactivité chimique et physique importante ainsi ils ont des propriétés spécifiques colloïdales, notamment des propriétés d'absorption et d'adsorption importantes ([Alloway, 1995](#)). Les mécanismes de fixation des ions métalliques sur les argiles sont l'échange ionique, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II.5 2 Les carbonates

Dans les sols calcaires les carbonates de calcium sont les composés majeurs du sol et ont un rôle primordial. Leur dissolution influence partiellement le pH ; les teneurs fortes en carbonates expriment un sol alcalin et conduisent ainsi au déroulement de différents processus de fixation. Aussi la surface de ces constituants joue le rôle de siège pour les phénomènes de sorption des ions métalliques ([Plassard, 1999](#)), tels que la précipitation, l'adsorption et l'absorption.

L'adsorption de surface n'a pas lieu dans ce type de sorption ; cependant l'incorporation des cations métalliques dans le réseau de CaCO_3 est possible (Bourg, 1988).

II.5 3 Les oxydes-hydroxydes de Fe et de Mn

Dans la plupart des sols, les oxydes de fer et de manganèse constituent la phase de rétention privilégiée de nombreux métaux ; ils jouent un rôle important dans la sorption des ions métalliques (Sposito, 1989).

Ces oxydes ont été classés sur la base de leur capacité d'adsorption comme suit : oxydes de Mn > oxydes de Fe > oxydes d'Al Trivedi *et al.*, (2001).

II.5 4 La matière organique

La source de la matière organique est principalement la décomposition des produits végétaux. Comme les argiles, la matière organique des sols se caractérise par une grande surface spécifique et par son pouvoir gonflant qui permet la fixation de l'eau et la libération de molécules de petite taille qui peuvent donc se regrouper avec les substances humiques (Choudhry, 1984).

Ces derniers, grâce à leurs divers groupements réactifs, sont capable de fixer les ions métalliques par complexation et formation de liaisons de coordination. Ainsi la liaison métallique à la matière organique peut être considérée comme un processus d'échange ionique qui se produit entre le proton H^+ et les ions métalliques sur les groupes fonctionnels acides. Toutefois, l'élévation de degré de sélectivité entre la matière organique et quelques métaux conduit à une coordination directe (par formation de complexes de sphère interne) avec les groupes fonctionnels (McBride, 1989).

III. Mobilité et biodisponibilité des métaux et des métalloïdes

- La mobilité d'un élément désigne son aptitude à être transféré d'un compartiment du sol où il est fortement retenu à un autre où il sera moins énergétiquement retenu (Baize, 1997 ; Juste 1988 ; McLaughlin *et al.*, 2000).
- La biodisponibilité est la capacité d'un élément à passer d'un compartiment du sol vers un organisme vivant (Newman and Jagoe 1994). Dans le cas où l'être vivant correspond à des plantes on parle de la phytodisponibilité (Baize *et al.*, 2002).
- En plus le terme spéciation signifie la distinction entre les différentes formes chimiques d'un élément dans un milieu donné (Bourg, 1988).

III.1 Mécanisme de rétention influençant la mobilité des métaux et des métalloïdes dans le sol

III.1.1 Précipitation et co-précipitation

La précipitation se déroule soit par une augmentation de la surface des phases solides soit par la création d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel (Sposito, 1989).

Les métaux précipitent dans le milieu naturel sous forme de carbonates, d'hydroxydes, de sulfures ou de phosphates. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (Ks) (Deschamps *et al.*, 2006) :

$$K_s = (A)^x \cdot (B)^y$$

avec (A) et (B) indiquant les activités des espèces chimiques dans la solution et x et y leurs stœchiométries respectives.

La précipitation se produit lorsque le produit de solubilité est dépassé (McBride, 1989). La quantité de métal soluble dans la solution doit être suffisamment élevée pour qu'un nouveau solide se forme. Sur la surface des particules, les phénomènes de précipitation s'effectuent quand le transfert de solutés à partir de la phase aqueuse vers l'interface solide/liquide se fait par la formation d'une nouvelle phase solide (Yong *et al.* 1992).

Selon les produits de solubilité (Tab.1), dans le cas des carbonates, l'ordre de précipitation est le suivant:



Tableau I. 1 : Les valeurs des produits de solubilité Ks, mesurées à 25°C,

Métal	Composé	Formule	Ks
Cadmium	Carbonate de cadmium	$CdCO_3$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Nickel	Carbonate de nickel	$NiCO_3$	$1,3 \cdot 10^{-25}$
Plomb	Carbonate de plomb	$PbCO_3$	$7,4 \cdot 10^{-14}$
Zinc	Carbonate de zinc	$ZnCO_3$	$1,0 \cdot 10^{-10}$

La précipitation est contrôlée par une augmentation du pH ainsi que par la forte teneur en solutés, puisque la concentration en solution des ions d'hydroxyde ou de carbonate croît avec l'augmentation du pH (Hlavackova, 2005). D'autres paramètres influencent la précipitation tels que la température et les conditions d'oxydoréduction (Pagotto, 1999).

La précipitation a un rôle important dans la rétention des métaux (Hlavackova, 2005). Ce mécanisme de rétention peut s'établir efficacement quand le système possède un pH basique et une forte teneur en carbonates (>20%).

Cette forte rétention a d'ailleurs été démontrée dans le cas du zinc, du cadmium et du plomb (Dubé, 1997).

La co-précipitation est définie comme une précipitation d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments, qui peuvent co-précipiter avec des oxydes de fer, de manganèse et des phyllosilicates (Alloway, 1995 ; Sposito, 1989).

III.1.2 Adsorption non spécifique (physisorption)

L'adsorption non spécifique est définie par la fixation d'un soluté sur une surface adsorbante polarisée mettant en jeu des forces électrostatique faibles de type Van Der Waals ou coulombiennes, sans modification de la structure moléculaire. Les cations de charge positive sont attirés par ce type de force vers les charges négatives de la surface du sol telles que les composantes argileuses (exp :chlorite, illite, smectite) (Majone *et al.*, 1996), les oxydes (Martinez *et McBride*, 1998) et les substances humiques (Hatira *et al.*, 1990). Elle est dite adsorption non spécifique ou adsorption physique également physisorption (Yong *et al.*, 1992) et couramment échange ionique (Fig. I.2).

C'est une réaction généralement facilement réversible (Manceau *et al.*, 2002), dépendante de la diffusion, de la stœchiométrie et de l'aptitude des ions à l'adsorption.

III.1.3 Adsorption spécifique (chimisorption)

L'échange des ions (cations et anions) avec des ligands de surface pour établir des liaisons ioniques ou covalentes, en absence d'intercalation des molécules d'eau entre les groupes fonctionnels de surface et les ions, conduit à la génération de complexes de sphère interne. Ces derniers reposent sur la participation des liaisons ioniques, covalentes ou l'intervention de ces deux liaisons ensembles, qui sont plus stables que la liaison électrostatique de sphère externe.

L'adsorption spécifique dite aussi adsorption chimique ou la chimisorption (Yong *et al.*, 1992) est largement dépendante du pH et est fortement liée à l'hydrolyse des ions métalliques.

Les métaux capables de créer des hydroxy-complexes sont plus spécialement adsorbés sur les surfaces actives chargées négativement d'oxydes ou d'hydroxydes de fer d'aluminium ou de manganèse (Alloway, 1995) (Fig. I.2).

III.1.4 Échange ionique

L'échange ionique est défini comme étant un échange réversible entre une espèce ionique d'un composé solide et une autre espèce provenant d'une solution aqueuse en contact avec le solide. Il s'agit d'un échange qui se déroule sans aucune modification substantielle de la structure du solide (Fig.I.2). Les ions en considération doivent être de même charge (Sigg *et al.*, 1992 in

Hlavackova, 2005). Dans le sol la matière organique et les argiles sont les échangeurs d'ions primordiaux.

III.1.5 Complexation

Ce mécanisme se définit par la complexation des ions métalliques avec la matière organique constituant du sol par groupement des cations métalliques et les groupes fonctionnels des substances humiques (Fig.I. 2).

D'après la théorie acide-base de Lewis l'acide (cation métallique) est le récepteur d'un couple d'électron fournit par la base. Ce dernier est généralement nommé ligand (ce sont des atomes ayant une paire d'électrons comme O, N et S) et il est capable d'établir des liaisons de coordination avec les « acides » métalliques. Deux types de ligands existent dans les sols : les ligands organiques (les acides humiques et les acides fulviques) et les ligands inorganiques (carbonates, phosphates et sulfates). Les complexes formés par le premier type de ligand sont des complexes solubles par contre ceux formés par les ligands inorganiques sont peu solubles. Les métaux (Pb, Zn, Cd) et les métalloïdes (As, Sb) peuvent former des complexes avec différents ligands organiques et inorganiques présents dans la phase aqueuse du milieu (Evans, 1989).

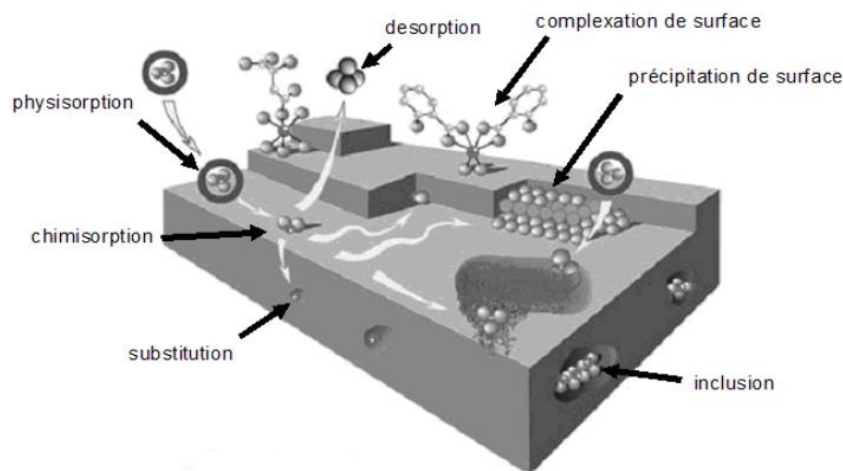


FIGURE I. 2 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide liquide (Manceau *et al.* 2002).

III.2 Facteurs influençant la spéciation et la mobilité des métaux

Le sol est constitué par une alliance de divers constituants avec des propriétés très différentes (Dère, 2006). De nombreux processus chimiques et biochimiques contrôlant la mobilité et la biodisponibilité des ET tels que précipitation-dissolution, adsorption-désorption, complexation-dissociation et oxydation-réduction (Zhenli *et al.*, 2005) et la spéciation (forme

chimique) sous laquelle ces éléments se trouvent : échangeable, adsorbé, complexé à la surface des constituants du sol, ou co-précipité (Kabata-Pendias, 1993 ; McBride, 1994).

Plusieurs facteurs influencent et modifient la mobilité des EPT, parmi lesquels on peut citer :

III.2.1 pH du sol

Le pH est un facteur crucial pour la mobilité des métaux car il contrôle le nombre de charges négatives qui peuvent être mises en solution (McLaughlin *et al.*, 2000) et par conséquent la spéciation aqueuse d'un métal varie avec le pH. Par exemple à pH élevé, l'hydrolyse des ions métalliques tend à augmenter la sorption car les espèces hydrolysées possédant des énergies de solvation moins importante pour la surface que pour les ions libres. L'augmentation du pH conduit également à la réduction du potentiel de surface ; ainsi les anions sont plus solubles alors que les cations sont moins solubles (Blanchard, 2000). Cette élévation de pH contribue à la formation d'espèces précipitées en diminuant également la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques (Deneux-Mustin *et al.*, 2003) alors que la diminution de pH donne au milieu des protons dont la fixation est beaucoup plus compétitive sur les sites d'échange et de sorption (Pickering, 1986). Aussi dans les conditions acides deux phénomènes peuvent avoir lieu tels que la dissolution des sels métalliques ou la destruction de la phase de rétention.

En conclusion, le changement de pH a des conséquences complexes sur la mobilité et de la biodisponibilité des éléments traces, en particulier en présence de ligands organiques et inorganiques.

III.2.2 Potentiel d'oxydoréduction

Le degré d'aération du sol est identifié par les pratiques culturales (irrigation, tassement par passages répétés d'engin, apport de matière organique biodégradable donc consommatrice d'oxygène) et par les événements climatiques (précipitations massives entraînant des conditions hydromorphes). Tous ces facteurs conduits à l'anoxie, favorisant ainsi une modification de la mobilité des certains ET dont les formes réduites sont beaucoup plus mobiles dans les sols que les formes oxydées (Hlavackova, 2005). En effet, l'influence des conditions d'oxydo-réduction sur la mobilité des éléments traces (ET) peut agir de trois manières différentes Bourrelie *et Berthelin* (1998) et Blanchard (2000) :

- ✓ La modification de l'état d'oxydation de l'élément lui-même influençant ainsi sa solubilité et sa mobilité.
- ✓ La modification de l'état d'oxydation de l'élément pour former des complexes solubles : l'oxydation des sulfures en sulfates fournissant la solubilisation des éléments

associés et réciproquement la réduction des sulfates en sulfures génère la précipitation des ET en un produit dont la solubilité est très faible ([Alloway, 1995](#)).

- ✓ Les conditions oxydantes entraînent la rétention des ET dans les sols par le processus de précipitation, alors que les conditions réductrices favorisent leur mobilité grâce à la dissolution de complexes ([EPA, 1992](#)).

En conclusion, pour un potentiel redox élevé les formes oxydées prédominent, alors que les faibles valeurs favorisent l'apparition d'espèces réduites. En effet, le potentiel Redox peut aussi influencer indirectement la solubilité des ET en agissant sur le pH du sol : les conditions réductrices ont tendance à augmenter le pH alors que les conditions oxydantes diminuent le pH ([Alloway, 1995](#)).

III.2.3 Température et humidité du sol

Elles ont une influence indirecte sur la mobilité des ET favorisent l'activité biologique du sol et engendrent la production de substances acides ou complexantes provient de la biodégradation de matières organiques. Lorsque la température augmente la dissolution des composés fixant les ET est favorisée, ce qui facilite ainsi son adsorption par la flore. De même, l'humidité a une influence directe dans les processus de précipitation et de solubilisation ([Perrono, 1999](#)).

III.2.4 Effet cationique

Il se définit par la compétition qui s'effectue entre les diverses espèces cationiques. Cette dernière se produit habituellement quand les sites d'adsorption spécifique deviennent saturés, grâce à l'augmentation de la salinité du milieu, de l'acidification du milieu ou de l'apport ponctuel de contaminants ou de fertilisants inorganiques. Elle survient également lorsque les mécanismes d'échange cationique entrent en jeu ([Galvez Cloutier et al., 2005](#)).

III.2.5 Activité microbiologique

Les organismes présents dans le sol, en particulier les bactéries et les végétaux supérieurs, peuvent interagir avec les EPT par différents mécanismes ([Ledin, 2000](#)). Une transformation des métaux peut être observé par des processus d'oxydation/réduction ou d'alkylation. Ces réactions contribuent généralement à la modification de la toxicité et la mobilité du métal d'origine.

Une accumulation des métaux peut être aussi observée par des phénomènes d'adsorption passive (indépendante du métabolisme) ou par transport actif à l'intérieur de la cellule (dépendante du métabolisme). Également, une production a été observée par les microorganismes de substances comme des composés organiques ou des sulfures, qui peuvent

modifier la solubilité, et par conséquent la mobilité des métaux. Ces microorganismes par le biais de leur participation aux cycles biogéochimiques, peuvent modifier les caractéristiques de la matière organique dans leur environnement, ce qui génère la modification du comportement des métaux à travers des mécanismes de chélation ou complexation.

En effet les microorganismes ont une influence qui peut être soit directe ou indirecte sur la mobilité des EPT :

- ✓ Influence directe : d'après les études de [Berthelin *et al.*, \(1994\)](#) et [Bayard *et al.*, \(2002\)](#) les microorganismes, par différentes voies métaboliques, agissent sur la spéciation des EPT et peuvent entraîner soit leur solubilisation dans la phase liquide soit leur précipitation.
L'activité bactérienne a une influence directe sur la spéciation, en particulier d'As ; elle est capable de l'oxyder et de le réduire et par conséquent elle conditionne son degré de mobilité.
- ✓ Influence indirecte : les microorganismes ont le pouvoir de modifier les conditions physicochimiques du milieu ce qui va engendrer la libération de métabolites organiques ou inorganiques capable de modifier ainsi la solubilité des polluants ([Berthelin *et al.*, 1994](#) et [Bayard *et al.*, 2002](#)).

III.3. Méthode d'évaluation de la mobilité, la spéciation et de la biodisponibilité des éléments traces dans le sol

Les activités minières conduisent à l'enrichissement du sol en éléments traces. Comme il a été mentionné dans ce qui précède, la mobilité est définie par l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment du sol où il est retenu avec une certaine énergie à un autre avec moins d'énergie ([Baize, 1997](#)), ou par le changement de phase (passage de la phase solide à la phase liquide) ([Juste et Solda, 1988](#)).

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

La détermination de la spéciation chimique, de la mobilité et de la biodisponibilité des ET dans les sols peut être effectué par des méthodes analytiques et chimiques. Les techniques analytiques favorisent une estimation directe de l'échantillon solide alors que les méthodes chimiques comportent l'extraction simple (sélective) ([Salomons et Forstner 1980](#) ; [Lebourg](#)

1996), l'extraction séquentielle (Tessier *et al.* 1979), l'analyse de l'eau interstitielle du sol et la technique du gradient diffusif en couche mince (DGT) (Zhang and Davison, 1995).

L'extractibilité d'une espèce chimique présente dans un sol est définie comme la capacité des EPT à passer en solution ; elle dépend de certains facteurs pouvant influencer le comportement des matériaux à la lixiviation (Guillaume, 2008 ; Kitobo Samson, 2009) tels que la solution d'extraction (nature et concentration du réactif), la température, la pression et le type d'atmosphère, la durée, la surface spécifique (granulométrie), l'agitation, le rapport liquide/solide (L/S).

III.3.1 Les techniques analytiques

Deux classes de technique d'analyse du solide peuvent être distinguées :

Les techniques d'analyse de solide et les techniques de spectrométrie atomique (spectrométrie d'émission ou d'absorption atomique et la spectrométrie de masse).

L'important avantage des techniques analytiques de solide est la possibilité d'analyse spatiale en plus de l'analyse élémentaire. 3 types d'analyse sont à différencier ; l'analyse de surface, l'analyse localisée ou microanalyse et l'analyse en profondeur (profils).

L'analyse de surface peut être effectuée avec certaines techniques de spectrométrie du solide (GDMS, SIMS, SNMS), de spectroscopie électronique (ESCA, spectroscopie Auger) et de fluorescence X (XRF).

Selon Motelica-Heino 1999, certaines méthodes instrumentales du solide (ESCA, Xanes,...etc.) peuvent aussi caractériser la spéciation des analytes et apportent une information sur l'environnement chimique d'un élément.

III.3.2 les extractions chimiques

Les extractions chimiques se définissent comme des méthodes permettant de fournir des informations sur la spéciation des métaux dans les sols. Ce sont des techniques largement utilisées dans l'évaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux (Adriano, 2001).

Deux types d'extractions ont été définies : l'extraction séquentielle (Tessier *et al.*, 1979) et l'extraction simple dite aussi extraction sélective (Salomons *et Forstner*, 1980 ; Lebourg 1996).

L'extraction simple se définit par un seul couple, la solution d'extraction et l'échantillon, alors que l'extraction séquentielle consiste à l'utilisation successive de plusieurs solutions d'extractions sur un même aliquote de sol.

III.3.2.1 L'extraction séquentielle

Les différentes extractions chimiques séquentielles (Tab II. 2) sont basées sur l'utilisation d'un ensemble de réactifs appropriés pouvant extraire les ET retenus dans le sol. (Tessier *et al.*, 1979 ; Hlavackova, 2005 ; Pueyo *et al.*, 2008).

La pratique de cette méthode permet de fournir certaines informations utiles pour la compréhension du comportement des métaux lourds dans les sols, et par conséquent leur mobilité potentielle, la biodisponibilité et l'assimilation par les plantes (Cornu *et al.*, 2000).

Le premier protocole d'extraction séquentielle des métaux dans les sédiments a été proposé par Tessier *et al.*, (1979). Le protocole est basé sur l'extraction en cinq étapes pour distinguer l'élément se trouvant sous formes dites échangeable, liées aux carbonates, liées aux oxydes, liées à la matière organique et la fraction résiduelle.

Tableau I. 2 : Exemples des méthodes d'extraction séquentielles (Rauret, 1998).

Méthode	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4	Fraction 5
Tessier et al	MgCl ₂ 1 mol.L ⁻¹ pH7 Echangeable	NaOAc 1 mol.L ⁻¹ pH5 Carbonate	NH ₂ OH.HCl 0,04 mol.L ⁻¹ 25 % HO Ac Oxydes de Fe/Mn	H ₂ O ₂ 8,8 mol.L ⁻¹ HNO ₃ /NH ₄ OAc Matière organique+sulfure	HF/HClO ₄ Phase résiduelle
Förstner	NaOAc 1 mol.L ⁻¹ pH 5 Echangeable + carbonate	NH ₂ OH.HCL 0,1 mol.L ⁻¹ pH 7 Facilement réductible	NH ₄ O _x /HOx 0,1 mol.L ⁻¹ pH 3 Modérément réductible	H ₂ O ₂ 8.8 mol.L ⁻¹ pH7 NH ₄ OAc Matière organique + sulfure	HNO ₃ Phase résiduelle
Meguellati	BaCl ₂ 1 mol.L ⁻¹ pH7 Echangeable	H ₂ O ₂ 8,8 mol.L ⁻¹ HNO ₃ Matière organique + sulfure	NaOAc 1 mol.L ⁻¹ pH5 Carbonate	NH ₂ OH.HCl 0,1 mol.L ⁻¹ 25 % HOAc Oxydes de Fe/Mn	Calcination + HF/HCl Phase résiduelle

L'interprétation des résultats d'analyse est liée au type d'extraction utilisée. Certains problèmes gênent la bonne comparabilité des données, notamment le manque de matériaux de référence appropriés limitant le contrôle de la qualité des mesures.

La normalisation de la lixiviation et de l'extraction des régimes est importante. Du fait de l'obtention des résultats non comparables et le manque de contrôle de la qualité, le Bureau Communautaire de Référence (BCR) a proposé un programme ayant pour objectif l'harmonisation des régimes d'extraction séquentielle pour la caractérisation des métaux dans

les sédiments. BCR a proposé une technique d'extraction standard en 3-étapes ([BCR EUR 14763 EN](#)), destinée initialement pour l'étude des ET dans les sédiments. Actuellement cette procédure est utilisée et développée aussi pour l'extraction des sols ([Hlavay et al., 2004](#)).

III.3.2.2 Extractions simples

Les techniques d'extraction sélectives sont fondées sur le fait que les ET présents dans le sol (par exemple: les oxydes, hydroxydes, carbonates, liés par des matières organiques) peuvent être extraits, d'une manière sélective, par des réactifs appropriés. En fait cette méthode consiste à extraire un échantillon de sol avec un seul réactif (eau, solution saline, acide, ...).

Ces types d'extractions ont plusieurs avantages par rapport aux extractions séquentielles et permettent de s'affranchir de possibles changements de la spéciation d'un élément pendant les étapes successives d'extraction et de rinçage, et aussi de limiter les risques de contamination de l'échantillon par l'utilisation successive de réactifs. Aussi le protocole de manipulation est moins restrictif ; en effet s'il y a apparition d'un problème au cours d'une extraction, l'ensemble des résultats d'un même échantillon de sol ne sont pas perdus comme dans le cas des extractions séquentielles ([Soubrand-Colin, 2004](#)).

Cette méthode d'extraction simple est généralement utilisée dans les sciences du sol en vue de prédire la disponibilité des ET pour les plantes ([Hlavackova, 2005](#)).

Pareillement à l'extraction séquentielle, certains protocoles ont évolué pour ce type d'extraction au cours des dernières décennies.

Pour cette méthode, quatre types de solutions d'extractions sont essentiellement employées :

- **Eau déionisée** : L'eau déionisée est un extractant qui peut être utilisée pour la simulation des conditions naturelles du sol. La phase principalement extraite par l'eau déionisée refferme les formes solubles des métaux qui sont potentiellement mobiles et les plus disponibles, en contrepartie les quantités extraites sont très faibles et par conséquent une difficulté de dosage analytique ([Ure, 1996](#)).
- **Solutions salines** : La phase extraite par les solutions salines contient les métaux solubles, couramment échangeables et adsorbés non spécifiquement. La mise en solution peut être affectée par les capacités complexantes de l'anion accompagnant.

Les principales solutions utilisées sont les chlorures de calcium, de baryum et d'aluminium, puis les nitrates de sodium, de calcium et d'ammonium ou encore l'acétate d'ammonium qui fait l'extraction des fractions solubles et échangeables des

métaux. Les concentrations des solutions varient en fonction de la méthode de 0,01 M à 1 M.

La méthode d'extraction de chlorure de calcium est beaucoup plus répandue pour étudier la biodisponibilité du cadmium, du zinc et du nickel (Hlavackova, 2005).

- **Les acides dilués** : La détermination de la totalité de la quantité des métaux existante dans le sol est couramment faite par l'utilisation d'une attaque par les acides forts. En revanche, l'extraction par les acides dilués est souvent utilisée pour l'évaluation de la biodisponibilité des EPT. Cette dernière facilite la solubilisation partielle des EPT liés aux fractions échangeables, carbonatés, oxydes de fer ou de manganèse et à la matière organique. Les principaux acides utilisés sont couramment l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou un mélange d'acides.
- **Les acides organiques** : Pour simuler le comportement des plantes et estimer les teneurs biodisponibles des EPT dans le sol, une extraction basée sur l'utilisation d'un mélange d'acides de faible poids moléculaire (LMWOAs) a été établi par Shan *et al.*, (2003) et modifié par Feng *et al.*, (2005). La solution d'extraction représente l'ensemble des acides organiques sécrétés naturellement par les plantes, préparée en mélangeant l'acide acétique ($C_2H_4O_2$), lactique ($C_3H_6O_3$), citrique hydraté ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), malique ($C_4H_6O_5$) et formique (CH_2O_2) (concentration molaire est de 4:2:1:1:1 avec un pH = 2,8).
- **Complexant organiques** : Les fractions mises en solution par les complexants organiques en plus de la fraction échangeable sont la fraction complexée par la matière organique et la fraction fixée sur les hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Les principales solutions employées sont l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) et le DTPA (acide diéthylène triamine pentaacétique). Les concentrations et le pH de ces solutions peuvent varier en fonction de la méthode utilisée (Rauret, 1998).

III.3.3 La technique du gradient diffusif en couche mince (DGT)

La DGT « gradient diffusif en couche mince (Diffusive Gradients in Thin films (DGT)) » est une technique récente qui a été initialement développé pour mesurer les espèces de métaux traces dans les eaux naturelles (Davison *et Zhang* 1994 ; Zhang *et Davison* 1995). Elle a été ensuite développée pour des déploiements dans le sol et les sédiments (Davison *et al.*, 2000 ; Zhang *et al.*, 1995). La technique DGT a l'aptitude de mesurer diverses espèces ioniques (par exemple les métaux cationiques, les métalloïdes anioniques, le phosphore, les sulfures) en fonction de l'agent de liaison utilisé. Certains exemples typiques incluent la résine Chelex 100 pour les métaux traces (Cusnir *et al.*, 2014; Dahlgvist *et al.*, 2002; Garmo *et al.*, 2003; Zhang

& Davison 1995), la ferrihydrite (FeOOH), Metsorb0 (TiO_2) et ZrO_2 pour As, Sb, Se, V, Mo, P, W (Bennett *et al.*, 2010; Ding *et al.*, 2010; Guan *et al.*, 2015; Luo *et al.*, 2010 ; Österlund *et al.*, 2010; Panther *et al.*, 2013; Panther *et al.*, 2008; Panther *et al.*, 2010; Price *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 1998a), l'iodure d'argent pour les sulfures (Teasdale *et al.*, 1999), le gel de silice fonctionnalisé au 3-mercaptopropyle pour As (III), Sb (III) et méthyl-Hg (Bennett *et al.* 2016b; Bennett *et al.*, 2011; Clarisse & Hintelmann 2006; Gao *et al.*, 2014) et des agents de liaison mixtes (par exemple Chelex-Metsorb, Chelex-Ferrihydrite, Chelex- ZrO_2) pour les cations et les anions (Huynh *et al.*, 2012; Mason *et al.*, 2005; Panther *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2017). La technique DGT a été appliquée à plusieurs types de matrices d'échantillons, notamment les eaux, les sols et les sédiments. Pour les métaux(loïdes), des exemples de certaines applications importantes du DGT sont l'étude de la spéciation des métaux dans l'eau (Davison et Zhang 1994; Zhang & Davison 2000), les processus biogéochimiques des sédiments (Bennett *et al.*, 2012a; Gao *et al.*, 2009; Stockdale *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2011b), la biodisponibilité dans les sédiments (Amato *et al.*, 2014; Simpson *et al.*, 2012) et dans les sols (Huynh *et al.*, 2010; Nolan *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2001).

La technique de DGT est constituée d'une base en plastique sous la forme d'un piston et d'un capuchon cylindrique sur laquelle se trouve une couche de résine échangeuse de cations et recouverte d'une couche de gel de diffusion (polyacrylamide) qui est recouverte d'une membrane filtrante pour la protection des particules. Le capuchon a une fenêtre de surface connue permettant aux éléments cibles d'entrer en contact avec la membrane filtrante (Fig I. 3). Une couche d'hydrogel imprégnée de résines ou de poudres de liaison pour les analytes cibles est souvent utilisée comme couche de gel de liaison et un gel de polyacrylamide est généralement utilisé comme couche de gel diffusant (Zhang & Davison 1995). La DGT est une technique d'échantillonnage passif *in situ* permettant de détecter la biodisponibilité des contaminants dont le principe repose sur la diffusion de l'éléments cible à travers le gel diffusif jusqu'à son adsorption sur la phase réceptrice.

Les principes de l'application du DGT pour les mesures des solutés dans les solutions, les sols et les sédiments sont décrits ci-dessous.

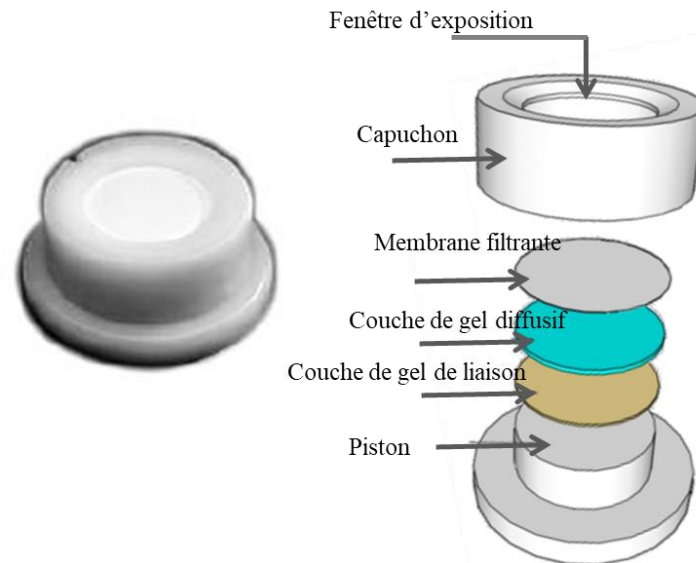


FIGURE I. 3 : Dispositif expérimental de la composition de la technique DGT (Bennett *et al.*, 2010 (modifié))

Les principes d'application du DGT diffèrent entre les différentes matrices (sédiments, sols et eaux). L'interprétation des mesures DGT dans les sédiments et les sols n'est pas aussi facile que dans les eaux. Les mesures DGT des ions métalliques dans les eaux peuvent être interprétées comme des concentrations en raison des conditions bien mélangées dans les solutions, tandis que les eaux interstitielles des sédiments et des sols ne sont pas bien mélangées ; les concentrations des ions métalliques dans les sédiments et les sols à proximité du dispositif de la DGT peuvent être diminuées.

La masse des éléments traces accumulés dans le gel de résine (M , μg) peut être calculée par l'équation suivante :

$$M = C_e (V_{\text{HNO}_3} + V_{\text{gel}}) / f_e$$

où

C_e : la concentration de l'élément mesurée analytiquement dans 1 ml HNO_3 ou HCl ($\mu\text{g m.L}^{-1}$)

V_{gel} est le volume de gel (0,15 mL)

f_e : est le coefficient d'élution de l'élément, généralement est de 0,8 pour tous les métaux sauf pour le cadmium (1) et le plomb et le fer (0,7).

La concentration moyenne dans le temps à l'interface de la couche diffusive du sol (C_{DGT} , $\mu\text{g L}^{-1}$) peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$C_{\text{DGT}} = M \Delta g / D t A$$

Où Δg est l'épaisseur de la couche de diffusion (0,094 cm),

D est le coefficient de diffusion du métal dans la couche de diffusion ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$),

t est le (s) temps (s) de déploiement,

A est la surface de la membrane de gel exposée au sol ($3,14 \text{ cm}^2$).

IV. Transport des EPT dans les milieux poreux sous des conditions de saturation en eau

IV.1. Le milieu poreux

Il s'agit de l'ensemble des matériaux formés d'une phase solide et d'un espace libre appelé « espace poreux ». L'interaction de ces deux phases favorisent divers phénomènes physiques (écoulement de fluide, propagation d'ondes...). Le sol (**décrit dans la section I**) est considéré comme un milieu poreux constitué par des agrégats solides (constituants minéraux et organiques) entre lesquels il y a des pores vides pouvant être remplis par des gaz ou des liquides. Si ces pores sont exclusivement remplis d'eau, le milieu poreux est dit saturé en eau.

Généralement trois paramètres caractérisent le milieu poreux, la granulométrie, la porosité et la perméabilité.

Dans cette étude la notion du transport est considérée comme la capacité des EPT à transporter vers la profondeur (profil des sols) pouvant atteindre ainsi les nappes d'eau souterraine.

IV.1.1 la texture

C'est le premier paramètre qui caractérise les propriétés d'un milieu poreux. Il permet de déterminer la distribution des tailles des particules des sols (composition granulométrique). L'analyse des fractions granulométriques fournit des informations sur la perméabilité ainsi que sur l'homogénéité du milieu poreux.

IV.1.2 la porosité

La porosité Totale « n »; représente la quantité des pores qui peut être remplie par un liquide ou un gaz. Elle est désignée par le ratio entre le volume des espaces vides et le volume total du milieu poreux : **$n = \text{Volume des vides} / \text{Volume total}$**

La porosité cinématique ; une quantité de l'eau retenue dans le milieu poreux est liée à ce type de porosité et ne peut pas se déplacer. La porosité cinématique « n_c » est exprimée par le rapport entre le volume des vides occupés par le fluide mobile sur le volume total du milieu poreux.

$$n_c = \text{Volume d'eau mobile} / \text{Volume total}$$

IV.1.3 la perméabilité

La perméabilité intrinsèque ($k [L^2]$) est définie par la caractéristique d'un milieu poreux de se laisser traverser par un fluide. Elle dépend essentiellement de la forme des grains et est liée à la porosité cinématique. Elle ne dépend pas donc des caractéristiques du fluide et elle n'est dépendante que de la structure et de la connectivité des pores.

La perméabilité ou conductivité hydraulique $K (L.T^{-1})$, est une grandeur reliant la vitesse d'écoulement au gradient hydraulique. Elle donne une idée sur la capacité d'un milieu à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de charge. Elle varie selon le milieu poreux considéré et liée à de différents paramètres tels que la perméabilité intrinsèque k , la viscosité dynamique et de la masse volumique du fluide qui y circule.

IV.2. Les processus du transfert

Différents processus physiques qui sont impliqués dans le transport de solutés non interactifs dans le sol sont la convection et la dispersion. Le premier phénomène caractérise l'entraînement des solutés par l'eau en mouvement. Le second, regroupe la diffusion moléculaire issue uniquement à l'agitation, ou mouvement Brownien, des molécules transportées au sein du fluide et la dispersion issue à l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans le milieu.

La convection pure est souvent nommée « écoulement piston ». Le nécessaire à une molécule pour parcourir la distance z est appelé temps convectif moyen est défini comme suit :

$$T_{conv} = Z / V$$

avec V est la vitesse de pore de la fraction d'eau mobile.

Dans le cas de l'absence d'écoulements, la diffusion moléculaire est le principal processus de transport des molécules. Il s'agit de la migration des solutés des zones de fortes concentrations vers les zones moins concentrées, décrite selon la loi de Fick, où le coefficient de diffusion moléculaire D_{mol} traduit la proportionnalité du flux massique au gradient de concentration.

Le coefficient de dispersion hydrodynamique D est défini comme la somme du coefficient de dispersion cinématique D_c et du coefficient de diffusion moléculaire D_{mol} . Le coefficient de dispersion cinématique peut être relié à la vitesse d'écoulement de l'eau dans les pores v ($m s^{-1}$) selon la relation :

$$D = l v^c$$

avec c une constante souvent fixée à 1 (Toride *et al.*, 2003) et le facteur l correspond à la dispersivité (en m), sa valeur est une propriété caractéristique du milieu poreux qui dépend de la structure du sol et de la géométrie de l'espace occupé par l'eau dans le réseau poral.

IV.3 Caractérisation de l'écoulement à l'aide de traceurs

Expérimentalement, la caractérisation de l'écoulement dans le sol s'établit par une expérience de traçage. Le traceur est une molécule inerte et non réactive, qui a un comportement identique en tout point à celui de la molécule d'eau qui s'écoule à travers le milieu poreux. Ce dernier permet de suivre le déplacement réel de l'eau dans le milieu poreux, entre un point de départ et un point de détection. Il doit donc obligatoirement être indifférent vis-à-vis des constituants de la colonne, ou du moins présenter un minimum d'interaction avec la matrice poreuse.

En pratique, deux principaux groupes de traceurs de l'eau dans les sols peuvent être utilisés :

- les traceurs isotopiques, comme le deutérium ($2\text{H}_2\text{O}$), le tritium ($3\text{H}_2\text{O}$) ou l'oxygène 18 ($\text{H}_2\ 18\text{O}$) ; leur coût est cependant élevé et leur utilisation lourde ;
- les traceurs anioniques, en particulier les halogénures, comme le chlorure (Cl^-) ou le bromure (Br^-), qui sont plus faciles d'utilisation et sont donc les plus utilisés en pratique car faciles à identifier par une mesure conductimétrique ((Comegna *et al.*, 1999 ; Schwartz *et al.*, 1999)).

La courbe qui présente la réponse de la colonne suite à l'injection du traceur s'appelle courbe d'élution ou de restitution.

La pratique de traçage est basée sur le facteur de distribution des temps de séjour (Danckwerts, 1953 ; Villermaux, 1993). C'est un paramètre facilement identifiable à l'expérience représenté par la grandeur $E(\text{ts})$, telle que $E(\text{ts})d\text{ts}$ qui correspond à la fraction de débit de sortie contenant les molécules qui ont séjourné dans le milieu poreux entre ts et $\text{ts} + d\text{ts}$. Le temps de séjour ts représente le temps nécessaire à une molécule pour aller de l'entrée à la sortie du système.

IV.4 Module de Calcul de la spéciation chimique

Le calcul de la spéciation chimique des éléments dans les milieux naturels a fait et fait encore l'objectif de diverses études (Eary et Jenne, 1992 ; Felmy *et al.*, 1984 ; Parkhurst *et al.*, 1980 ; Westall *et al.*, 1976). De nombreux codes de calcul thermodynamique peuvent estimer les teneurs des différentes formes chimiques des espèces dissoutes. C'est le cas de PHREEQC, MINEQL, et WHAM qui sont des logiciels plus anciens mais encore souvent utilisés puisqu'ils sont plus ou moins spécialisés pour la spéciation en solution et faciles dans l'utilisation.

La plupart des logiciels de calcul de spéciation sont basés sur la résolution des équilibres chimiques entre les différents éléments, en minimisant l'écart au bilan de masse (ex. CHESS) et/ou l'écart à l'électro-neutralité (ex., PHREEQC, MINEQL).

Notre choix s'est basé sur le logiciel de calcul de spéciation chimique PHREEQC ([Parkhurst et Appelo, 1999](#)) afin d'estimer la distribution des espèces du Zn, Pb, Cd, As et Sb en tenant compte des caractéristiques physico-chimiques (pH, pe, ...) de chacun des échantillons de sol étudiés.

Conclusion

Cette synthèse bibliographique a mis en évidence le fait que le sol est un milieu naturel complexe au sein duquel divers processus biogéochimiques et physiques peuvent influencer profondément la spéciation, la mobilité et la disponibilité des EPT. La prise en compte d'une problématique environnementale liée à l'étude de la toxicité des EPT sur les organismes vivants en particulier la santé de l'homme nécessite une connaissance détaillée du système et plus particulièrement de l'écodynamique des métaux et des métalloïdes dans le sol.

La région septentrionale de la Tunisie a été riche en exploitation minière et les mines plombo-zincifère ont eu une place primordiale au niveau national, générant ainsi plusieurs millions de tonnes de résidus de flottation abandonnés à proximité de zones agricoles mettant en jeu nombreux sites pour l'étude des sols en contexte minier.

Les chapitres suivants vont présenter d'une part les différents sites d'étude ainsi que la méthode d'échantillonnage utilisée et d'une part les différents outils et techniques analytiques employés.

La mise en œuvre des expériences en colonne sous des conditions de saturation en eau pour suivre le transfert des contaminants tout au long des profils des sols sera également présentée.

Chapitre II

PRESENTATION DES ZONES D'ETUDE

I. Hamмам Zriba

I.1 Présentation géographique

Le secteur minier de Hammam Zriba est situé à 68 Km au Sud de Tunis au pied du Jebel Zaghouan, à environ 8 km au SE de la ville de Zaghouan (Fig II.1). Sa structure est celle d'un horst simple, allongé NNO-SSE sur 3 Km, s'atténuant à ses deux extrémités. Ce site est limité à l'ONO par la "Faille de Zaghouan" (Castany, 1951) et au NE par le district minier de Hammam-Jedidi.

Les rejets miniers de Hammam Zriba ont été déposés au niveau de trois grandes digues I, II et III (Fig. II. 2), à 2 km environ de l'Est de la mine sur le bord droit d'Oued Hammam et à 1 km au Sud du village Zriba.



Figure II. 1 : Localisation des points d'échantillonnage du sol dans le secteur de Hamмам Zriba (Photo Satellitaire, Google Erat).

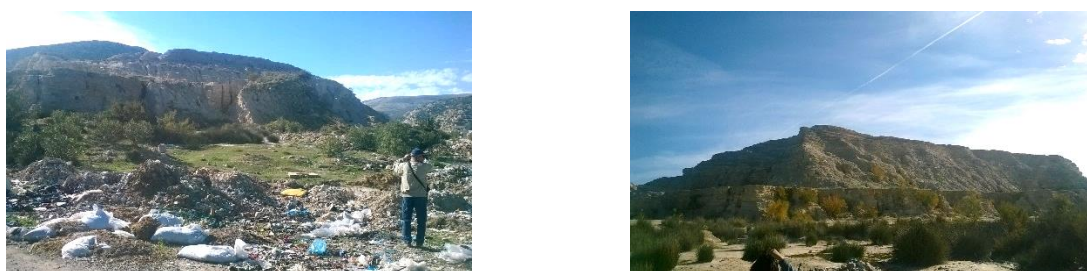


Figure II. 2 : Photos de la digue III de Hamмам Zriba

I.2 Cadre lithostratigraphique

L'étude géologique de ce secteur a montré que le petit massif de Zriba forme un minuscule horst de calcaires récifaux, avec des roches siliceuses, et de marnes (Castany, (1951) in Sainfeld, (1952)). Le contexte stratigraphique indique des séries quasiment horizontales avec

un contact anormal entre le Jurassique supérieur (Portlandien) et le Crétacé supérieur (Campanien), donc des lacunes du Purbeckien et des termes du Crétacé inférieur. La série stratigraphique se compose de bas en haut par :

- **Les calcaires du Jurassique (Portlandien) :** représentent les deux parois abruptes des gorges de l'Oued el Hammam, par des massifs calcaires gris clair, d'aspect monotone et des fois mal différenciés en gros bancs (Rakus, (1973) ; Combemor el et al., (1985). Vers le sommet de la série, on peut apercevoir les baguettes où les cristaux de quartz néoformés sont fréquents. D'après Bonnefous, (1972), Thibiéroz, (1974) une partie de ce minéral abondant du toit des calcaires est liée à la présence d'un corps minéralisé (fluo-barytique).
- **Le Campanien moyen-supérieur :** Un épisode de série formée par des marnes vertes, à petits bancs lenticulaires de calcaires blancs verdâtres à blancs rosées est déposé sur les calcaires du Jurassique.
- **Le Maastrichtien et le Dano-Montien :** Johan et Krivy, (1969) et (Thibiéroz, 1974) ont montré que cet âge est formé :
 - En bas par 70 m d'alternances de calcaires beiges à verdâtres et de marnes gris-vert à *Globotruncana stuarti*, *G. falsostuarti*, *Pseudotextularia elegans* et *Ammodiscus cretaceus*.
 - En haut (vers le sommet) par une trentaine de mètre de marnes vert-olive à noires, avec du *Globigerina triloculinoïdes*, *Cibicides* sp. *Globorotalia velascoensis*, *G. cf. pseudomenardi* et *G.cf acuta*.
- **Thanétien à Lutétien :** Cet ensemble est formé essentiellement par des calcaires gris, d'aspect gréseux, phosphatés, en bancs noduleux avec des silex en relief. L'épaisseur de cet affleurement est variable dans le gisement de Hamam Zriba selon Johan et Krivy, (1969) et Thibiéroz, (1974). Ils ont observé une couche de 120 m au Sud de Zriba, tandis que seulement 30 m de calcaires sont visibles au-dessous du gîte.
- **Lutétien à Priabonien :** cet ensemble est composé essentiellement par une série marneuse représentée de bas en haut par de marnes à rares intercalations de calcaires argileux (Lutétien), au-dessus des calcaires à glauconie (calcaire de Reinèche), et vers le haut de marnes du Priabonien dont la partie médiane contient des marnes gypseuses et un banc de 0,5 à 1 m de marne à glauconie (Souissi, 1990).
- **L'Oligocène :** d'après Souissi, 1990, le Rupélien (Oligocène inférieur) est constitué par des alternances de grès fins ocre, tandis que le Chattien (Oligocène supérieur) est formé par des grès grossiers en gros bancs, de couleur jaune brun.

I.3 Présentation minière

L'étude minéralogique du gîte de Hamam Zriba a montré l'abondance majoritaire de la fluorine, de la barytine et de la célestite avec des minéraux accessoires de sulfure comme la blende, la pyrite et la galène, des sulfosels et des minéraux d'altération, comme la smithsonite, l'hémimorphite, la cérusite et l'anglésite (Castany, (1951), Sainfeld, (1952), Cherif, (1988) et Souissi, (1990).

Les fluorures et les sulfates

✓ **La fluorine (CaF_2)** : elle se trouve dans les cavités assez souvent en gros cristaux cubiques avec des surfaces mates, attaquées par des venues thermo-minérales plus jeunes (Johan et Krivy, 1969). Elle est semi-transparente de couleur claire, blanche ou violacée, à grosse maille.

La fluorine existe soit sous forme libre, soit sous forme d'associations minérales (barytine, quartz, sphalérite, calcite, ...).

✓ **La barytine (BaSO_4)** : elle constitue l'un des minéraux majoritaires de ce gisement. Sa structure est généralement fibroradiée à fibrolamellaire. Elle forme le plus souvent le ciment principal de la fluorine, du quartz et d'autres minéraux constitutifs de la mine.

Les sulfures métalliques majeurs :

✓ **Pyrite (FeS_2)** : elle se trouve fréquemment dans les argiles et les roches siliceuses noires et en inclusions dans certains minéraux comme la sphalérite, la galène et la barytine (les niveaux noirs des minerais rubanés). Elle est sous la forme de cristaux automorphes, en cube ou en cubo-octaèdres en petite taille qui varie de quelques micromètres à 0,5 mm.

✓ **Sphalérite ou blende (ZnS)** : elle se présente habituellement sous forme de cristaux amorphes de tailles variant entre 0,5 et 20 mm. Sa couleur est rouge à brun miel.

✓ **Galène (PbS)** : elle contient des inclusions de sphalérite, de marcassite et de quartz. Elle se distingue par une faible anisotropie, ce qui montre la présence d'antimoine.

Les minéraux d'altération

✓ **Hémimorphite [$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$]** : ce minéral se présente sous forme de cristaux automorphes et tabulaires, de taille allant de 0,5 à 1 mm (Souissi, 1990). C'est un minéral fréquent et qui constitue avec l'illite une croûte d'altération, dans la limite « amas fluorobarytique / calcaire du Portlandien ».

- ✓ **Smithsonite (ZnCO_3)** : c'est un minéral abondant remplaçant de façon partielle ou totale la sphalérite. Elle forme de belles lamelles en groupements radiés dans les «boxworks» de sphalérite.
- ✓ **Anglésite (PbSO_4) et Cérusite (PbCO_3)** : ces sont des minéraux d'altération qui forment des croûtes autour des cristaux ou des plages de galène. Le carbonate de Pb (cérusite) est plus fréquent que le sulfate de Pb (anglésite).

I.4 Historique minier

Au début du XXème siècle (en 1927), le gisement de Hamam Zriba a été découvert. Son exploitation a été réalisée entre 1949 et 1953, par la Société Minière de Nord Afrique (SOMINA), laquelle a exploité 5 000 tonnes annuelles de concentrés à environ 92 % de CaF_2 . En 1960 les activités minières ont repris, mais l'exploitation a été faite seulement sur une partie d'un vaste corps minéralisé, enfouis sous les terrains du Crétacé qui a été découvert en 1969 par les ouvriers de la mine de Hamam Zriba.

En 1968 seulement 4 400 tonnes de fluorine ont été exploitées. Après l'activité a été intensifiée pour avoir 12 391 tonnes en 1969, 30 700 tonnes en 1970 et 28 425 tonnes en 1972.

Après ces années, la Société Tunisienne d'Exploitation Minière (SOTEMI) est intervenue pour l'exploitation du gisement de fluorine et de barytine de Hamam Zriba durant une quinzaine d'années. Après la Société de Fluorine et de Barytine (FLUOBAR) a exploité le gisement entre 1981 et 1996.

II. Jebel Ghozlane

II.1 Présentation géographique

L'ancienne mine de Jebel Ghozlane est installée près de la côte méditerranéenne (Fig II. 3), à approximativement une quinzaine de kilomètres à l'Ouest-Nord-Ouest de Bizerte qui regroupe les gîtes du Graya, Daouda, Sidi el Aoun et Jebel Ghozlane. Parmi ces gîtes, la mine de Bechateur (Jebel Ghozlane) est la plus importante de point de vue de la minéralisation qui est surtout calaminaire et comporte une lentille essentiellement blendeuse. Cette mine est située à quelques centaines de mètres de la plage, les digues à stériles étant placées près de la côte (Fig II.4).

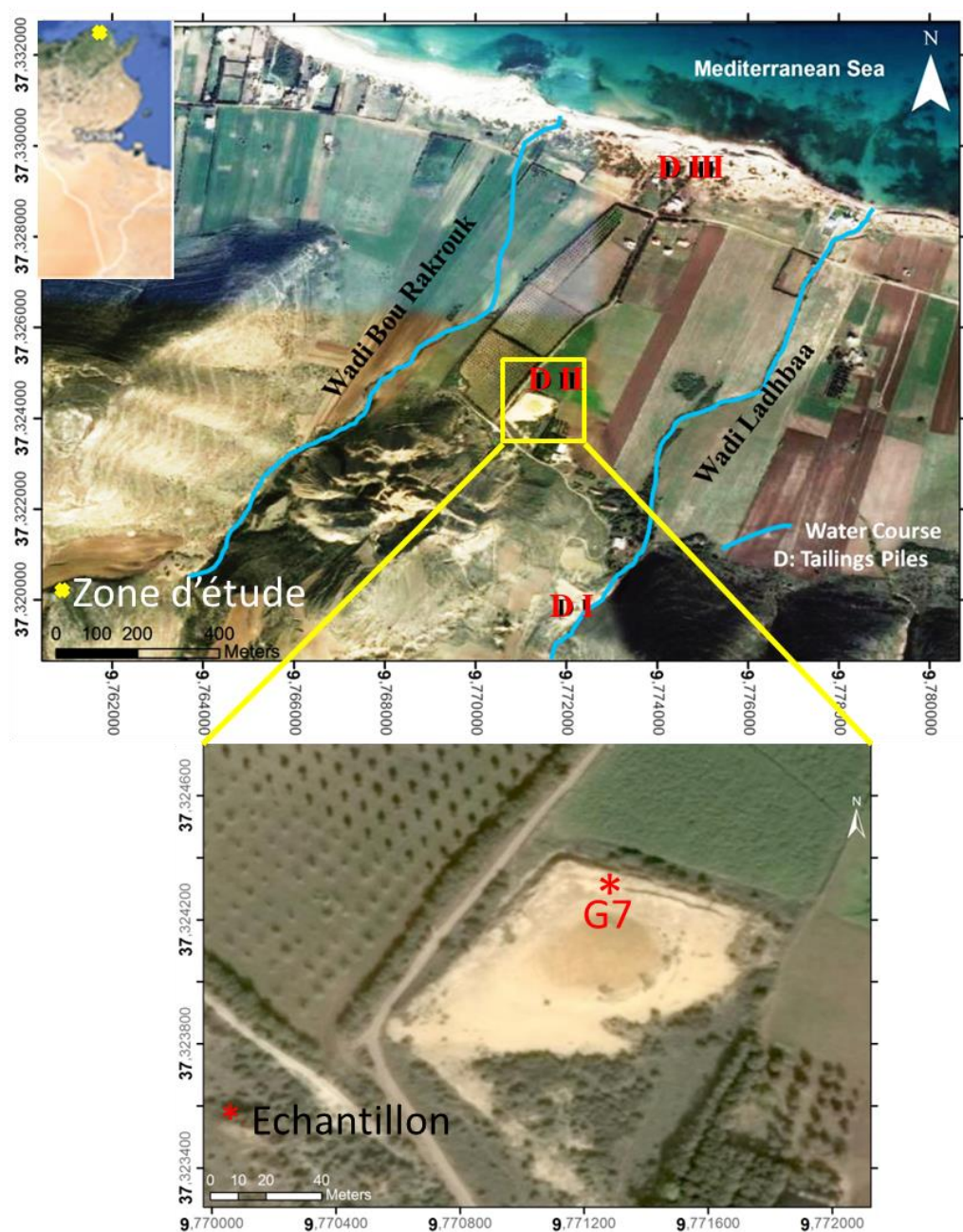


Figure II. 3 : Localisation du secteur minier de Jebel Ghozlane et des points d'échantillonnage de sol (photo satellitaire, Google Earth).



Figure II. 4 : Photos de la digue de rejet minier de Jebel Ghozlane

II.2 Présentation lithostratigraphique

L'étude stratigraphique du site a montré la série suivante ([Sainfeld., \(1952\)](#) et [Melki et al., \(2001\)](#)), [Jemmali et al., \(2011\)](#) :

Le Trias : les terrains triasiques de la mine de Jebel Ghozlane sont formés par des bancs dolomitiques de couleur noire parfois représentés en plaquettes intercalés par des inter-lits argileux de taille centimétrique. Une brèche bariolée argilo-gréseuse à blocs de cargneules et d'ophites se trouve latéralement ([Melki et al. 2001](#) ; [Soussi, 2002](#)).

Le Crétacé : il est constitué seulement par le Crétacé supérieur, qui est représenté uniquement par deux unités carbonatées en affleurement, avec des intercalations de marnes et de marno-calcaires, limitées en bas et au sommet par des marnes ([Melki et al, 2001](#)).

- ✓ **Le Campanien :** il est formé essentiellement par des calcaires crayeux généralement marneux stratifiés en bancs de taille 20 à 50 cm renfermant des intercalations marneuses (représente le terme inférieur de la formation Abiod d'une épaisseur de 70 m). La microfaune de cet étage est représentée par des foraminifères planctoniques.
- ✓ **Le Campanien – Maastrichtien :** il est représenté par le terme intermédiaire de la formation Abiod qui est formée par des alternances marno-calcaires riches en microfaune à foraminifères planctoniques et radiolarites.
- ✓ **Le Maastrichtien :** il constitue l'unité supérieur de la formation Abiod avec une épaisseur de l'ordre de 150 m. Cette dernière est formée par des bancs calcaires micritiques, de couleur gris clair qui se clôture par des alternances de marnes et de calcaires argileux. La microfaune est représentée par des foraminifères planctoniques.
- ✓ **Le Maastrichtien – Paléocène :** il est représenté par la formation el Haria, qui est constituée par des marnes de couleur bleu à gris, vers le sommet riche en boules jaunes

de taille décimétrique. Localement elle peut avoir une épaisseur de l'ordre de 300 m. La coupe typique, prise au niveau du Jebel Abiod, a montré une association faunistique composée essentiellement par des foraminifères planctoniques.

L'Eocène

- ✓ **L'Yprésien** : il est représenté par la formation de Bou Dabbous qui est constituée par des calcaires massifs. La coupe typique est levée à Jebel Abiod qui était l'ancienne carrière de la cimenterie de Bizerte. La série lithologique successive de bas en haut fait une épaisseur de l'ordre de 120 m, est la suivante ;

- Calcaires argileux blancs beiges à gris clair dont la base est plus marneuse ;
- Calcaires à rognons de silex noir où s'intercalent des marnes schisteuses à glauconie et phosphates ;
- Calcaires massifs avec des traces de Polypiers;
- Argiles jaunes à beiges et de calcaires argileux sur une dizaine de mètres, qui passent aux marnes de l'Eocène moyen.

- ✓ **L'Eocène moyen à supérieur** : il est formé à la base par des niveaux de calcaires argileux avec un ensemble essentiellement marneux et monotone.

L'Oligocène : il est représenté par le faciès Numidien qui est constitué essentiellement par des argiles intercalées par des bancs gréseux, et une série d'argiles et de marnes brunâtres généralement.

Le Miocène : il est représenté dans ce district minier par des grès grossiers et des conglomérats qui se posent en discordance sur les marnes du paléocène et sur l'Eocène inférieur.

Le Pliocène : dans ce site le Pliocène est formé par des sables et de silts rougeâtres avec des grès à stratification entrecroisées, surmontés par des conglomérats.

Le Quaternaire : il est représenté par des grès, des dépôts colluviaux sablo-limoneux, des sables gris et des sables quartzeux. Il affleure amplement sur les côtes de Cap Bizerte, Cap Blanc, Ras Enjla et à Ras El Korane.

II.3 Présentation minière

Le district minier de Jebel Ghozlane est connu par trois gîtes de minéralisation :

- **Le gîte de Jebel Ghozlane** : c'est la zone minière la plus importante de la région ; il s'agit d'amas de blocs probablement calcaires ou dolomitiques de la brèche triasique, qui

montre une forme adéquate pour la minéralisation. Le minerai est représenté par des calamines comportant une lentille essentiellement blendeuse, l'ensemble faisant environ 100 000 tonnes. La gangue de ce gîte est essentiellement constituée par la célestite. Les principaux minéraux associés à ce discret minier sont la galène, la sphalérite, la barytine et la smithsonite.

➤ **Le gîte de Sidi El Aoun** : il est représenté par des petits filonnets plombo-calaminaires dans les calcaires campaniens. La gangue de ce gîte est formée essentiellement par la calcite (Sainfeld, 1952). L'association minérale est constituée par l'association cérusite et galène.

➤ **Le gîte du Jebel Graya** : il s'agit d'une substitution plombo-calaminaire dans la brèche triasique, déposée sur les formations éocènes. La minéralisation a été détectée seulement dans la zone de contact, à l'Henchir Gouraya sur une centaine de mètres, et au toit des marnes suessoniennes, à l'Aïn Rour, sous forme de lentille de 40 m³ environ (Sainfeld, 1952, Jemmali *et al.*, 2011).

La gangue de ce gîte est constituée essentiellement par la célestite.

La paragenèse minérale est formée par l'ensemble de smithsonite, cérusite, barytine et galène (Sainfeld, 1952).

II.4 Historique minier

Le gîte principal de Jebel Ghozlane a été découvert depuis 1891. Il a été exploité à ciel ouvert et aussi de façon souterraine entre 1899 à 1914. Durant cette période, la production totale du gîte a été de l'ordre de 10.000 tonnes de zinc et 550 tonnes de plomb. Après cette période, les travaux ont été repris entre 1925 et 1929. A la clôture de la mine, le site reçoit environ 150000 tonnes de rejets calaminaires à 8 % de Zn stockés sous forme de 3 digues (DI, DII et DIII) à l'intérieur du périmètre minier et au milieu des terres agricoles.

III. Jebel Ressas

III.1 Présentation géographique

L'ancien district minier de Jebel Ressas est situé à environ 30 kilomètres au sud de la ville de Tunis. Le massif montagneux de Jebel Ressas comprend le site d'extraction de Pb et Zn qui était actif jusqu'à 1951, ce site de traitement du minerai a engendré le dépôt de trois terrils de déchets de laverie, au pied du massif (Fig II. 5 et 6). Le village de Jebel Ressas se trouve entre la montagne et les terrils. Essentiellement la plaine est occupée par des terrains agricoles (culture d'olivier et de céréales (blé et orge)) (Fig II. 5).

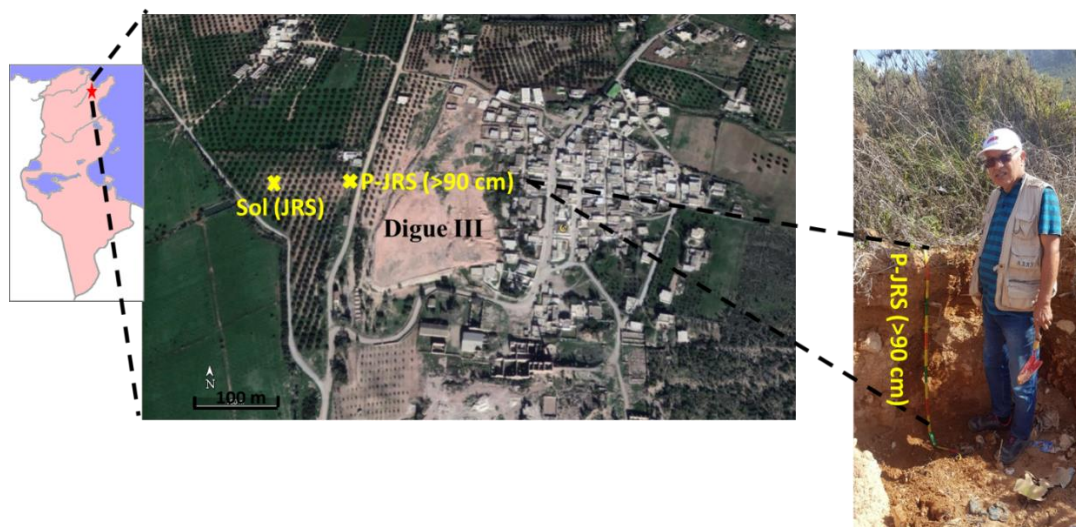


Figure II. 5 : Localisation des points d'échantillonnage de sol dans le secteur de Jebel Ressas (Photo Satellitaire, Google Earth).



Figure II. 6 : Photos de la Digue de Jebel Ressas

III.2 Présentation lithostratigraphique

Le massif de Jebel Ressas constitue l'avant dernier massif de la dorsale tunisienne, qui est formée par un ensemble aligné de massifs jurassiques limités sur leurs flancs orientaux par la faille de Zaghouan. Le grand et le petit Ressas sont séparés par une autre importante faille de

direction NW-SE, formant un col d'effondrement. D'autres fractures méridiennes apparaissent surtout au grand Ressas.

[Sainfeld \(1952\)](#) a jugé que le massif de Jebel Ressas est une extrusion jurassique qui a appaît à travers la couverture crétacée en entraînant des niveaux triasiques.

La carte géologique de [Bujalka et al \(1971\)](#) a montré les affleurements suivants :

- **Trias** : il s'agit d'un terrain extrusif, formé par un ensemble de gypse bariolé, des quartz bipyramidaux, de calcaires dolomitiques et des argiles.
- **Jurassique** : il est formé de la base au sommet par
 - Des marnes et des marno-calcaires.
 - Calcaires noirs à rognons de silex
 - Calcaires gris et calcaires dolomitiques bruns
- **Crétacé** : il est formé par une alternance de marnes et de marno-calcaires.
- La plaine ouest est formée de terrasses et d'alluvions quaternaires sur lesquels sont déposés les déchets de traitement du minerais.

III.3 Présentation Minière

Les principaux gîtes de Jebel Ressas se trouvent principalement sur le flanc ouest du massif, dans les calcaires récifaux du Jurassique terminal ([Sainfeld, 1952](#), [Jemmali et al., 2011](#)).

Les principaux minéraux constitutifs de ce district minier sont :

- La galène (PbS), de taille fine de 5 à 30 μm ,
 - La sphalérite (ZnS), généralement fine sauf dans les géodes où elle se présente en cristaux jaune miel,
 - La pyrite (FeS₂), rare, très fine et comportant des inclusions de galène,
 - La calcite (CaCO₃), le minéral principal de la gangue,
 - La smithsonite (ZnCO₃), polymorphe, compacte, concrétionnée, ou feuilletée souvent accompagnée d'hémimorphite (Zn₄Si₂O₇(OH)₂.H₂O) et d'hydrozincite (Zn₅(OH)₂(CO₃)₆) en masses, en stalactites et en fine aiguilles dans les géodes.
- La gangue des corps minéralisés est surtout carbonatée.

III.4 Historique minier

L'exploitation minière de ce gîte est datée depuis l'époque romaine. Elle a été ensuite exploitée entre 1869 et 1947. Elle a produit environ 108000 tonnes et 156 810 tonnes de minerais

marchand de plomb et de zinc respectivement ([Sainfeld, 1952](#)). Les travaux ont été repris en 1880, avec l'installation d'une fonderie et d'une laverie à gravimétrie au pied du massif. De 1895 à 1930, les travaux ont été intensifiés avec les nouvelles découvertes et exploitations en carrière et en mine. En 1937 un atelier de flottation a été installé. En 1956, la mine a fermé.

IV. Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane

IV.1 Présentation géographique

Le district minier de Jebel Hallouf - Sidi Bouaouane appartient à la délégation d'Amdoune du gouvernorat de Jendouba, et occupe une superficie d'environ 10 Km². Il se trouve au Nord-Ouest de la Tunisie à 142 Km à l'Ouest de la capitale (Tunis) sur la route Tunis-Ghardimaou, et à presque 10 Km à l'Est de la ville de Bou Salem. Il est installé dans la partie amont du bassin versant de la Medjerda. Ce district minier constitue un complexe de minéralisation composé par deux gîtes distants de 1 Km l'un de l'autre (Fig II.7) : gisement du Jebel Hallouf et gisement de Sidi Bouaouane (Sainfeld, 1952 ; Mansouri, 1980). Chaque gisement a engendré une digue à stérile (Fig.II.8). Généralement, les minéralisations dans ces deux districts miniers de Jebel Hallouf - Sidi Bouaouane sont à dominante de cérusite, de galène et de blende, accompagnées généralement par la jordanite, la pyrite, la marcassite et la melnikovite.

Les sols aux alentours de ce district sont à vocation agricole (oliveraies, grandes cultures (blé et orge) et cultures maraichères (fenouil, petit pois, pomme de terre...).

La figure 7 montre la localisation des différents échantillons de sol prélevés dans ce secteur et figure 5 montre les digues à stériles de ce site.

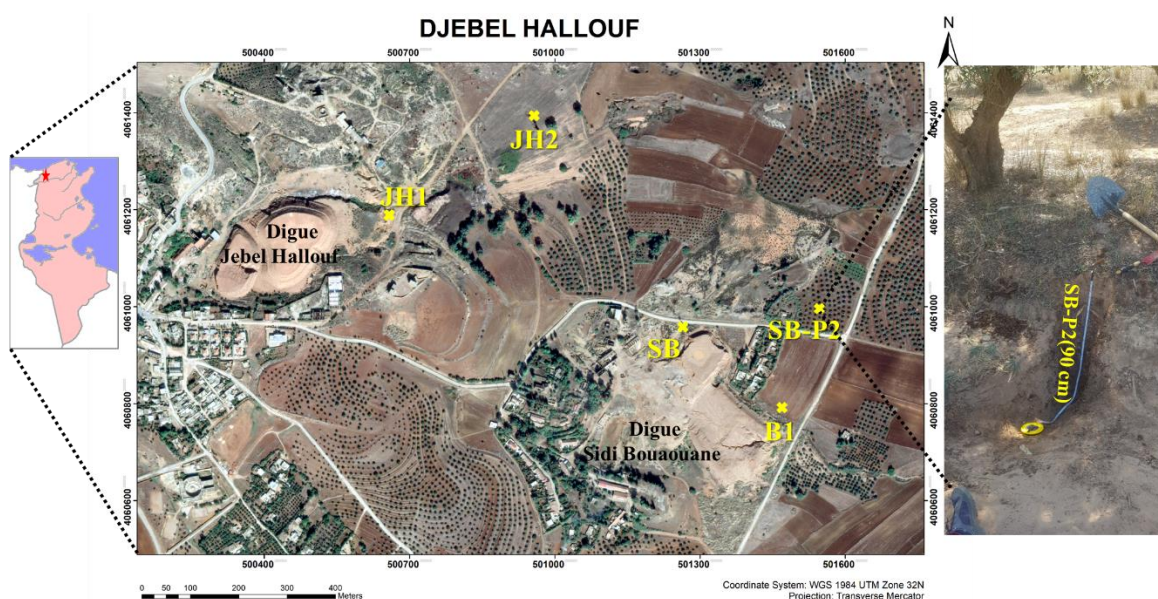


Figure II. 7 : Localisation des points d'échantillonnage de sol dans le secteur de Jebel Hallouf- Sidi Bouaouane (photo satellitaire, Google Earth)



Figure II. 8 : Photos de la digue a stérile de Jebel Hallouf (a) et Sidi Bouaouane (b)

IV.2 Présentation lithostratigraphique

Plusieurs accidents tectoniques complexes ont affecté ce site en particulier une série de mouvements structuraux de différents styles comme la tectonique cassante, des plissements et des déplacements tangentiels ([Mansouri, 1980](#)).

La région étudiée se trouve dans la partie méridionale de la zone des nappes. Elle occupe presque la totalité des surfaces affleurant immédiatement au Nord du site par sa position intermédiaire entre la zone dite des écaïlles de l'Aïn El Bey (formée par la superposition des marnes du Paléocène, des calcaires de l'Eocène et des argilites et grès glauconieux du Miocène) et l'aire d'affleurement des terrains de l'unité du Kasseb.

Plusieurs travaux géologiques menés par ([Sainfeld, 1952](#) ; [Rouvier 1977](#) ; [Rouvier 1995](#) et [Mansouri, 1980](#)) ont révélé le découpage lithostratigraphique suivant :

Le Trias : dans l'affleurement les terrains triasiques ne se trouvent pas dans la région de Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane, mais d'après les travaux de [Sainfeld \(1952\)](#) et [Mansouri \(1980\)](#), ils sont supposés être en subsurface à faible profondeur, au voisinage de l'axe anticlinal, dans la région de Sidi Hassen.

Le Crétacé :

- ✓ **Crétacé inférieur ;** Albo-Aptien : il est constitué par des marno-schistes noirs avec lentilles de quartzites situés dans l'axe anticlinal.
- ✓ **Crétacé moyen ; Turonien – Cénomanién :** cet âge est formé par des feuilletés de marnes et marno-calcaires de la fonderie avec bancs siliceux noirs de l'Aïn-Dzouaïvia.
- ✓ **Crétacé supérieur ;**
 - **Cénomanién-Turonien ;** il est représenté par la barre de calcaires siliceux noirs (30 m) de l'Aïn Dzouïvia.
 - **Santonien – Coniacien :** il est formé essentiellement des alternances inférieures et des marnes du Djebil-Sud.

- **Maestrichtien – Campanien** : les terrains de cet âge sont formés par les calcaires massifs du Djebil.

Le Paléogène

- ✓ **Série de transition Crétacé – Paléogène – Maestrichtien supérieur – Thanitien** : elle est représentée par des argiles. Cette série comprend deux faciès différents sous deux ensembles structuraux : le premier est constitué par des alternances des séries monotones d'argilites et de calcaires argileux et le second comprend la base d'une unité tectonique qui s'appelle « unité Kasseb ».
- ✓ **Eocène** : il est représenté par la partie supérieure des marnes suessoniennes et les calcaires gris massifs à Nummulites et à Globigérines.
- ✓ **Oligocène** : Il s'agit de deux faciès différents, en bas d'une couche marneuse plus ou moins développée, déposer sur les argilites de la série de transition et en haut par un banc gréseux assez puissant.

Le Néogène :

- ✓ Le Miocène Marin (Ante – Nappes) : il est formé par deux unités de faciès différents ; la première carbonatée et la deuxième détritique.
- ✓ Le Néogène Post –Nappes : le recouvrement est essentiellement détritique.

IV.3 Présentation minière

Deux ensembles de minéralisations caractérisent le district minier de Jebel Hallouf - sidi Bouaouane ([Mansouri, 1980](#) ; [Sainfeld, 1952](#)) : la minéralisation de Sidi Bouaouane liée aux formations molassiques, sableuses et conglomératiques d'âge néogènes et la minéralisation de Jebel Hallouf, qui est filonienne et karstique.

Les travaux de [Mansouri, 1980](#) ; [Sainfeld, 1952 et 1956](#) et [Chakroun et al, 2013](#) ont montré que les minéralisations de Jebel Hallouf sont encaissées dans des alternances marno-calcaires d'âge Campanien-Maastrichtien, dominées par des sulfures et des carbonates de plomb ainsi que des calcites. Les karsts et les filons de ce site sont essentiellement à minéralisation sulfurée de plomb et de zinc (galène et sphalérite).

La roche encaissante de Sidi Bouaouane est variée et comprend soit des calcaires de l'Eocène dont les vaisseaux sont remplis par des sulfures de plomb et de zinc, soit des calcaires, des sables calcitiques avec des fractures sulfurées tel que la galène, la sphalérite et la pyrite et des calcaires lacustres dont les lentilles et les fractures sont à dominance sulfurée (sphalérite et galène).

Les principaux minéraux associés à ce discret minier sont :

- ✓ **La cérusite (carbonates oxydes PbCO_3)** : elle se trouve essentiellement dans le gisement de Jebel Hallouf et surtout dans le niveau d'alternances marno-calcaires avec les filons à remplissage bréchique et à structures symétriques.
- ✓ **La sphalérite (ZnS)** : c'est le minéral le plus dominant du gisement surtout dans le niveau sableux calcitique de sidi Bouaouane. Elle est généralement sous la forme de sphérules et de concrétions de schalenblende mais suite à des phénomènes tectoniques qui ont affecté les niveaux du minerai, la sphalérite prend la forme d'un assemblage fibroradié plus ou moins régulier, notamment avec des rubans qui peuvent former par leur tour des arborescences complexes autour de cristaux de galène.
- ✓ **La galène (PbS)** : elle se trouve généralement sous la forme des cristaux très fins ou en plages disséminés dans la calcite. Aussi des cristaux squelettiques et dendritiques se forme fréquemment au sein des concrétions de schalenblende. La diversité de ces formes complexes témoigne d'une croissance rapide en milieu largement sursaturé.
- ✓ **La jordanite ($\text{Pb}_5\text{As}_2\text{S}_8$)** : elle se présente souvent centrée sur des cristaux de galène sous forme de structure fibro-radiée.
- ✓ **La pyrite (FeS_2)** est assez importante ; elle se trouve abondamment dans les poches de dissolution des calcaires lacustres et des conglomérats sous forme de microsphères de quelques dizaines de microns (pyrithosphères).
- ✓ **Le cuivre gris ($\text{Cu}_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$) et la chalcopryrite (CuFeS_2)** : sont rares et présents dans les cavités du substratum du Néogène post-nappes.

IV.4 Historique minier

L'exploitation minière dans le gîte de Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane a été très ancienne et date depuis l'époque romaine ([Sainfeld, 1952](#)).

L'activité minière a commencé en 1899 dans le gisement de Jebel Hallouf puis en 1908 à sidi Bouaouane. Les travaux miniers modernes ont commencé en 1900, avec l'installation des laveries gravimétriques et de flottation en 1978. Durant cette période, le gisement a produit plus de 270.000 tonnes de plomb et zinc.

En 1911, la concession de la mine de sidi Bouaouane et Jebel Hallouf a été accordée, conformément à la loi des mines.

La production a été très active entre 1911 et 1950, produisant ainsi le tonnage en Pb-Zn le plus important d'Afrique du Nord.

Entre 1970 et 1980, les deux mines de Jebel Hallouf et Sidi Bouaouane ont eu un épuisement de réserves et une baisse des teneurs passant de 15 % à 4 % et de 10 % à 4 % respectivement. En 1986 la fermeture totale de deux mines a eu lieu.

V. Jalta

V.1 Présentation géographique

Le gisement de Jalta se localise au NE de la Tunisie, dans la zone des diapirs, à une distance de 75 km de Tunis et à 17 km à l'ouest de la ville de Mateur. La mine de Jalta est installée sur un axe général de direction NE-SO qui s'étend sur près de 4 km. Il est limité au nord par un vaste plateau triasique nommé plateau des Hédils et au sud-ouest par la plaine d'effondrement de Mateur.

Plusieurs oueds forment le réseau hydrographique du bassin de Mateur tels que l'oued El Jeladi, l'oued El Gouss, l'oued El Melah et l'oued Ghzenni qui draine les rejets de la mine de Jalta et se déverse dans le lac Ichkeul. Ces ruisseaux qui se dirigent vers le NE favorisent l'irrigation de cultures essentiellement céréalières (Roussev *et al.*, 1976).

La figure II. 9 présente la localisation géographique de ce district minier et les différents échantillons de sol prélevés. La figure II. 10 montre la digue à stérile de ce district.



Figure II. 9 : Localisation géographique du site minier de Jalta et les points d'échantillonnage des sols dans ce secteur (photo satellite, Google Earth)



Figure II. 10 : Photo de la digue de Jalta

V.2 Présentation lithostatigraphique

Le Trias :

Les affleurements triasiques ont un aspect désordonné et chaotique ce qui témoigne l'absence de succession stratigraphique. Ils sont formés essentiellement par un ensemble bréchique argilo-carbonaté avec un aspect caverneux contenant des blocs de calcaires dolomitiques et d'ophites avec des cristaux de quartz et de pyrite de taille millimétrique.

Les zones triasiques de ce site sont liées de façon anormale avec la série mio-pliocène cette liaison est faite par une brèche conglomératique constitué essentiellement par des éléments anguleux de couleur grisâtre (Crampon, 1965).

Le Crétacé

- ✓ **Santonien supérieur – Campanien inférieur** : il est formé par des terrains marneux.
- ✓ **Campanien inférieur** : il est constitué par des faciès calcaire et marnocalcaire.
- ✓ **Campanien moyen** : il est représenté par des recouvrements marnocalcaire et marneux.
- ✓ **Campanien supérieur** : il est composé par des calcaires sous forme de gros bancs blancs crayeux caractérisés par des cavités et fractures transversales minéralisées en Fe et Pb - Zn.
- ✓ **Maastrichtien- Paléocène inférieur** : cet âge est formé par des alternances de calcaires et de marnes suessoniennes (Paléocène).

Le Tertiaire

- ✓ **Paléocène** : il est représenté par des terrains marneux noirs.
- ✓ **Eocène inférieur et moyen** : il est formé par des calcaires de l'Yprésien – Lutétien.
- ✓ **Mio-Pliocène** : est formé principalement par des dépôts fluvio – lacustres.

Les terrains de cette époque sont très vastes et forment avec le Trias l'ensemble des affleurements du district minier de Jalta. D'après Moisseef, 1959 l'étude de la série du Mio-Pliocène a permis d'identifier deux parties :

- **Membre inférieur** : il est composé principalement par des dépôts détritiques (conglomérats, gravellites, argiles...) mélangés par des niveaux marneux, avec des légères lentilles de calcaires rubanées.
- **Membre supérieur** : il est constitué par des marnes grisâtres parfois très gypseuses intercalées par des niveaux conglomératiques.

Le Quaternaire

Les terrains aux alentours des carrières du gisement de Jalta sont formés par les alluvions quaternaires de sols avec des encroûtements calcaires ([Moisseef, 1959](#)).

V.3 Présentation minière

Deux niveaux stratigraphiques encaissent les minéralisations du gisement de Jalta.

Une dans le niveau bréchique de contact triasique et une autre dans le Mio-Pliocène. D'après [Jaafri, 1991](#) les ciments des brèches carbonatées des formations triasiques et des dépôts conglomératiques ont été substitué par la minéralisation.

Plusieurs études sur ce site ont montré que la paragenèse est composée essentiellement par des sulfures tels que la pyrite, galène, marcassite, sphalérite avec une prédominance de la galène ([Gottis 1953](#) ; [Sainfeld, 1952](#) ; [Moisseeff, 1959](#) ; [Crampon, 1965 b, 1971](#) ; [Roussev, 1976](#) ; [Jemmali, 2011](#)).

En surface, à la suite de réactions physico-chimiques, les produits d'altération sont constitués par la cérusite, l'anglésite, la pyromorphite et la plombojarosite.

La gangue est généralement carbonatée formée par la calcite ; elle semble être un produit de remaniement des calcaires campaniens et éocènes.

La métallographie de ce gîte montre certains minéraux sulfurés :

✓ **La galène (PbS)** : c'est un minéral très fréquent dans cette mine et qui se trouve sous différentes formes soit en petits cristaux fins de 1 à 10 μm dispersé dans le ciment calcique des conglomérats mio-pliocènes soit dans le calcaire lacustre du mio-pliocène qui est beaucoup moins oxydée et sous la forme de cristaux automorphes, soit en tapissage de fractures subverticales et elle est toujours très altérée en carbonate de Pb (cérusite). Elle est en faciès zoné avec la calcite et la barytine, les fractures sont rares, soit plus rarement en filet de 10 à 20 μm ([Sainfeld, 1952](#)).

Selon [Crampon, 1965](#) la galène peut présenter un minéral d'une variété arsenicale : la jordanite.

- ✓ **La sphalérite (ZnS)** : elle n'est pas très répandue, elle est même très rare et quelques fois se reconnaît à l'œil nu. Elle se trouve dans le calcaire lacustre et le ciment des brèches triasiques sous deux faciès : automorphe ou schalenblende ([Mouguina, 1999](#)).
- ✓ **La pyrite (FeS)** : elle est dispersée dans le calcaire lacustre du Mio-pliocène et peut s'agglomérer en masse de pyritosphères. Sa présence est essentiellement sous forme de cristaux automorphes avec une taille de 50 à 400 µm ([Sainfeld, 1952](#)).
- ✓ **La marcassite (FeS₂)** : sa source est éventuellement la déstabilisation de la pyrite où les reliques résistent encore au sein de la marcassite ([Mouguina, 1999](#)). Elle beaucoup plus concentrée dans la zone de contact Trias–Mio-Pliocène.

Autres minéraux auxquels sont associés avec ces sulfures :

- ✓ **Les carbonates** : il s'agit essentiellement de la calcite, de la dolomite et de la cérusite qui est un minéral secondaire issu de l'oxydation profonde de la galène.
- ✓ **Les sulfates** : on retrouve la barytine, la célestine, le gypse et l'anhydrite.
- ✓ **La silice** : elle correspond au quartz.

V.4 Historique des travaux

Le gisement de Jalta a été repéré en 1898. Entre 1902 et 1910 l'exploitation a été faite à ciel ouvert par 3 carrières, avec l'installation d'une petite laverie gravimétrique en 1904.

En 1911, l'exploitation est devenue souterraine. Ce quartier minier fut abandonné en 1921.

Les travaux de l'exploitation de cette mine ont été repris en 1922 au moyen de la zone souterraine des zones riches, jusqu'à 1926. En 1924 les premiers essais de flottation ont commencé et l'installation d'un petit atelier d'appoint à la laverie a été réalisée en 1926.

Entre 1929-1930 il y a eu une installation d'une usine de flottation avec une centrale d'appoint mais suite à la crise il y a eu un arrêt des travaux.

En 1937 il y a eu une reprise des travaux à ciel ouvert.

En 1975 l'exploitation a été faite uniquement par des travaux souterrains.

En 1986 il y a eu la fermeture totale de l'exploitation du site.

Durant toute la période de l'activité minière, cette mine a produit environ 25 4469 tonnes de concentré de Pb ([direction générale des mines, 2005](#)).

VI. Synthèse du choix des sites

Comme mentionnés dans les sections ci-dessus, les sites sont éparpillés sur l'ensemble de la Tunisie septentrionale. Ce choix a été basé essentiellement sur le degré de contamination en Pb et Zn, la différence de la composition minéralogique et la texture (Tableau II.1).

Tableau II. 1 : Caractérisation commune et différente des différents sites d'étude

Sites	Caractérisation	
	Points communs	Différences
Jebel Ressas	Tous les sites sont fortement contaminés en Pb, Zn, et Cd issus des déchets miniers plombozincifères, et sont à vocation agricole.	Texture sableuse Contient des silicates (hémimorphite)
Jalta		Texture argileuse, dépourvu en carbonates
Sidi Bouaouane Jebel Hallouf	Fortement carbonatés	Texture argileuse et le plus concentré en As.
Hamman Zriba	Carbonaté	Texture sableuse et contient des silicates
Jebel Ghozlane	Carbonaté	Texture Argileuse

CHAPITRE III

ECHANTILLONNAGE & METHODES ANALYTIQUES

I. Introduction

Cette partie est consacrée à la description du mode d'échantillonnage des sols. Ainsi qu'aux différentes méthodes et techniques d'analyse et de caractérisation utilisées au laboratoire pour la caractérisation minéralogique et géochimique des divers échantillons des sols prélevés au niveau des six secteurs miniers de Pb-Zn du nord de la Tunisie (Jalta, Jebel Ressas, Jebel Ghoulane, Hammam Zriba, Jebel Hallouf-sidi Bouaouane). Le but est d'évaluer la spéciation chimique et les diverses phases porteuses des EPT, métaux et métalloïdes contenus dans ces sols, la mobilité et la phytodisponibilité des EPT (Pb, Zn, Cd, As, Sb), dans les conditions de surface et en profondeur à travers des études expérimentales telles que les extractions chimiques, des essais de culture en pot avec différentes variétés de plantes indicatrices natives, des préleveurs Rhizon pour l'eau poreuse du sol et des capteurs passifs DGT, des tests microbiologiques pour la spéciation de As et Sb, une colonne réactive de sol en condition saturée accompagnée d'une modélisation géochimique par Phreeqc.

II. Collecte des échantillons de sols

L'échantillonnage constitue l'étape première et fondamentale pour toute analyse et a pour objectif d'assurer la représentativité d'un environnement donné. Des échantillons de sols ont été prélevés sur des terres agricoles aux abords des sites miniers.

Pour cette étude, deux campagnes d'échantillonnage ont été réalisées. La stratégie adoptée est la démarche topo-séquentielle, suivant la pente topographique du milieu (sens de l'écoulement de l'eau), tout en mettant en évidence l'effet de l'action hydrique sur le transport des contaminants depuis les stériles miniers vers les sols. Pour chaque site étudié, le choix de tous les échantillons a été basé sur l'éloignement par rapport à la digue à stériles et nous avons essentiellement choisi des sols situés en aval des haldes.

La première campagne d'échantillonnage a été réalisée en printemps 2015 pour les prélèvements des sols rhizosphériques. Durant cette campagne les sols entourant les racines des plantes ont été prélevés (rhizosphère).

La deuxième campagne des sites de Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane et Jebel Ressas a été effectuée en décembre 2017. Les échantillons que nous avons prélevés durant cette campagne sont des sols de surface (Fig. 1). Ceux-ci ont été prélevés sur une terre labourée. Chaque point de prélèvement est collecté d'une profondeur de 0 à 20 cm sur une surface d'une dizaine de diamètre, pour assurer la représentativité de l'échantillon. Les pierres

ont été rejetées et le prélèvement des sols a été effectué à la main et avec une petite pelle et stockés dans des sacs en plastique polypropylène.

Des échantillons témoins, qui sont des sols loin de la zone affectée par l'activité minière, ont également été échantillonnés (loin des districts miniers, environ à 10 km de la source des contaminants) afin de connaître le fond géochimique régional de chaque site d'étude. La troisième campagne a été réalisée en octobre 2019, durant laquelle on a procédé à des prélèvements de profils de sol et des fosses pédologiques ont été creusées (Fig III.1). Les échantillons ont été récupérés dans des sachets en plastique à fermeture zip, référencés par horizon.

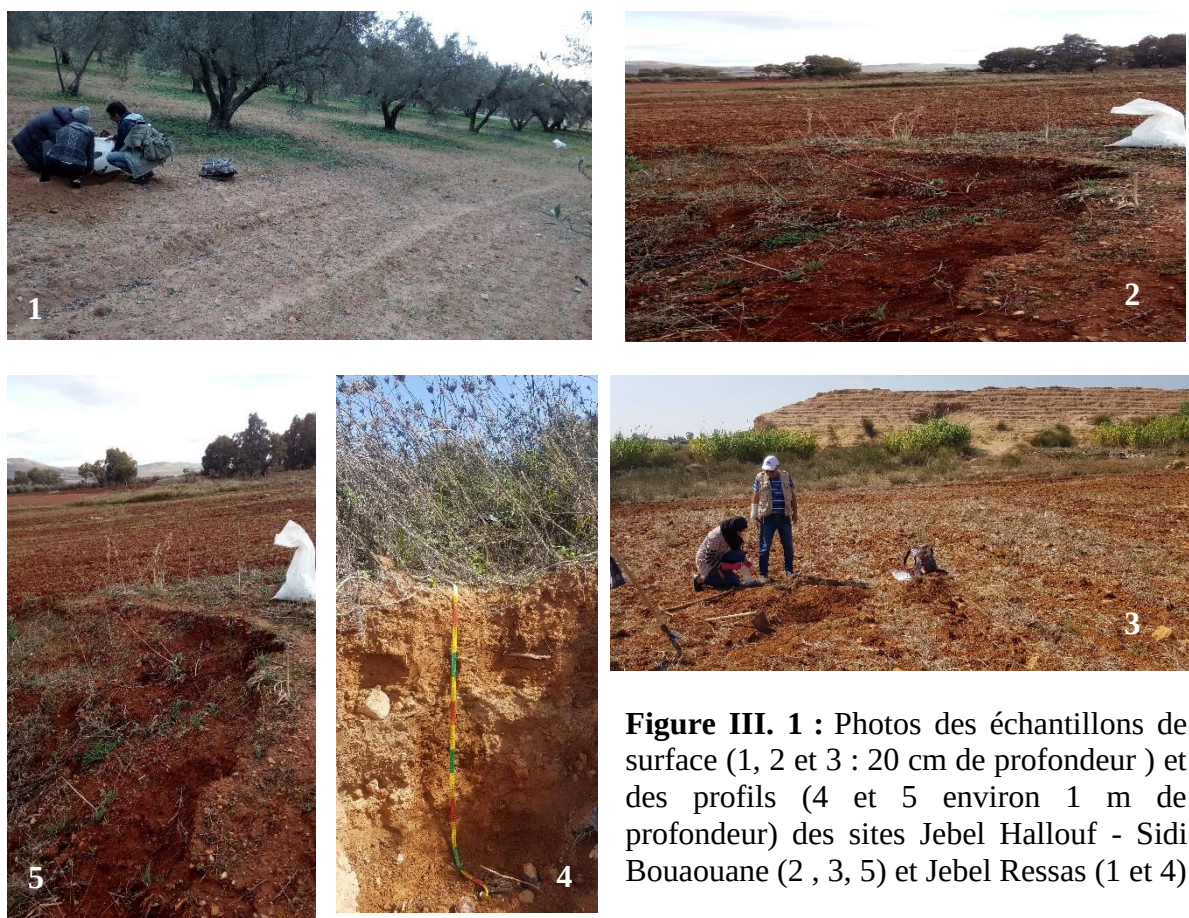


Figure III. 1 : Photos des échantillons de surface (1, 2 et 3 : 20 cm de profondeur) et des profils (4 et 5 environ 1 m de profondeur) des sites Jebel Hallouf - Sidi Bouaouane (2, 3, 5) et Jebel Ressas (1 et 4)

III. Préparation des échantillons

Le choix de la procédure de préparation dépend de la nature et de la technique de mesure utilisée. La préparation des échantillons nécessite plusieurs étapes. Pour les sols ou les végétaux, ces étapes sont ;

➤ Séchage

Les échantillons de sol ont été séchés à l'air libre et à l'étuve à 30°C pendant 3 jours. Ensuite une homogénéisation de chaque échantillon prélevé a été suivi par un quartage pour obtenir un échantillon représentatif pour chaque prélèvement.

➤ **Tamissage**

L'échantillon de sol a été passé dans un tamis de maille 2 mm ; la fraction inférieure à 2 mm a servi aux différentes analyses granulométriques, minéralogique et géochimique.

➤ **Le Broyage**

Chaque échantillon de sol brut a été broyé avec un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'un échantillon en poudre très fine, afin de réaliser les différentes analyses chimiques appropriées.

➤ **Le stockage**

Avant les analyses, les échantillons ont été stockés dans des piluliers en polyéthylène référencés par niveau et par secteur.

IV. Méthodes instrumentales : Analyse des différents échantillons

IV.1 Étude granulométrique

L'analyse granulométrique est l'étude qui sert à traiter la répartition de taille des différents grains d'un échantillon selon leurs caractéristiques (poids, taille,...) ([Gutierrez, 2006](#)).

L'analyse granulométrique des échantillons de sol a été effectuée à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO). Cette étude granulométrique a été réalisée par des réactifs de dispersion et de floculation ([Lamotte sol texture unit code 1067 PO Box 329 • Chestertown • Maryland • 21620 • US](#)). 15 mL de sol sont placés dans un tube à centrifuger puis 1 ml de réactif de dispersion et 45 mL d'eau de robinet sont rajoutées. Le tube est secoué pendant 2 minutes. Après 30 minutes de repos, le surnageant est versé dans un second tube. Après 30 minutes de repos, le deuxième surnageant est transféré dans un autre tube. 1 mL de réactif floculant est ajouté au dernier tube et le tout est agité pendant 1 min. Les trois tubes restent au repos pendant 24 heures pour une meilleure décantation. Vers la fin, lisez le niveau dans chaque tube pour calculer le pourcentage de chaque fraction (Annexe 1).

% sable = (lecture Tube A * 100) / volume total

% limon = (lecture Tube B * 100) / volume total

% argile = (lecture Tube C * 100) / volume total

IV.2 Paramètres physico-chimiques des sols

IV.2.1 pH, conductivité

La conductivité électrique (EC) des sols dépend de la teneur en sels dissous et de la température.

La conductivité et le pH-eau est mesuré sur l'échantillon du sol brut avec un rapport sol/solution 1/2,5. 10 de sol sont mis en contact avec 25 mL d'eau distillée selon le protocole NF X 31-117. La solution est agitée pendant 15 min à l'aide d'un agitateur magnétique et laissée au repos pendant 15 min. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un pH-mètre (340 i) et un conductimètre de type multi 3410. Avant chaque mesure l'appareil est calibré par un étalonnage systématique grâce à des solutions étalons (pH = 4, pH = 7, pH = 10) permettant ainsi une très bonne reproductibilité des mesures ($\pm 0,1$) ([Mathieu et al, 2003](#)).

IV.2.2 Calcimétrie et dolomimétrie

Le Calcimètre de Bernard (Fig III. 2) est un appareil qui permet de mesurer la teneur en carbonate exprimé en % de CaCO_3 d'un échantillon de sol ou de roche ([Hulseman, 1996](#)). L'analyse effectuée à l'INRAP, consiste à mesurer le volume de gaz (CO_2) dégagé par une masse de sol connue par action de l'acide chlorhydrique concentré (HCl 10 %) à pression atmosphérique et température ambiante. Le gaz résultant de la réaction exerce une pression sur le liquide renfermé dans la burette graduée. Ainsi il aura un passage du volume initial V1 du liquide à un volume V2. L'équation de la réaction se déroulant à l'intérieur de la burette est :



L'expérience a été effectuée sur 500 mg de sol finement broyé (poudre) dans un mortier en agate.

Le calcul du pourcentage de CaCO_3 dans les échantillons étudiés se fait en comparaison avec un échantillon témoin de calcite pure (100 % CaCO_3). La formule de calcul de pourcentage de CaCO_3 est la suivante :

$$\% \text{CaCO}_3 = [(V1-V2) / (L1-L2)] * 100$$

Avec V1-V2 : Volume de CO_2 dégagé par l'échantillon

L1-L2 : Volume de CO_2 dégagé par la calcite pure.

La détermination de la concentration en dolomie (CaMgCO_3) se fait par chauffage dans une coupelle du même échantillon afin d'atteindre une température de 50° Celsius. Une fois cette température atteinte, on le refroidit de façon qu'il revienne à la température ambiante. Une fois les niveaux stabilisés, on prend la mesure qui sera « V 3 ».

S'il n'y a pas de dolomie, alors $V_3 = V_2$.

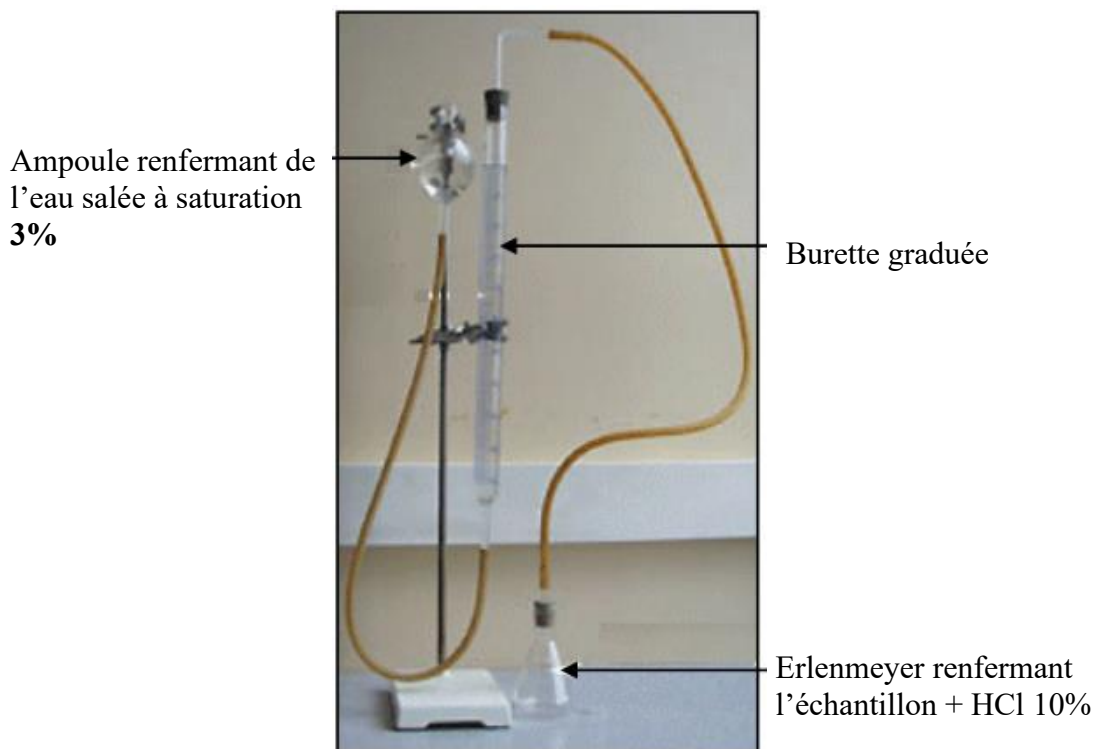


Figure III. 2 : Calcimètre de Bernard

IV.2.3 Capacité d'échange cationique

Elle est définie par la quantité totale des cations que le sol peut adsorber sur son complexe (Baize, 2000) et échanger avec la solution environnante à des pH bien définis. L'analyse a été effectuée à l'Institut National de Recherche et l'Analyse Physico-chimique (INRAP).

L'unité de la CEC est le milliéquivalent par 100 g (méq/100g) qui correspond à 1cmol+/kg.

La mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) est effectuée par une solution d'acétate de sodium 1 mol.L⁻¹.

5 g de terre fine sont mis en contact avec la solution d'acétate de sodium, puis un lavage de cet échantillon avec l'alcool (éthanol 99 %) est effectué. L'extraction du sodium

adsorbé par ajout de la solution d'acétate d'ammonium est dosée par absorption atomique (SAA).

La capacité d'échange cationique est calculée par :

$$\frac{R.V}{S} * \frac{100\text{ g}}{1000\text{ ml}} \text{ mé}/100\text{ g} = 2.R \text{ mé}/100\text{ g}$$

R : concentration du Na donnée par l'appareil (SAA).

V : Volume de l'extrait (100 ml).

S : poids de la prise de terre en g (5 g).

IV.2.4 Carbone, Hydrogène, Azote et Soufre (C, H, N, S)

L'analyse élémentaire CHNS, dite aussi microanalyse élémentaire permet de mesurer les quantités de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) présentes dans un échantillon. Ces éléments ont été dosés par l'analyseur élémentaire par pyrolyse Flash 2000 (Thermo) à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (Fig III. 3). Le principe est basé sur la combustion de l'échantillon et la séparation des gaz libérés lors de cette réaction. Durant la combustion, les substances organiques et inorganiques sont oxydées en CO₂, H₂O, NO_x, SO₂ et SO₃ qui après réduction sont séparés et libérés les uns après les autres pour être détectés par un détecteur thermo-conductif.

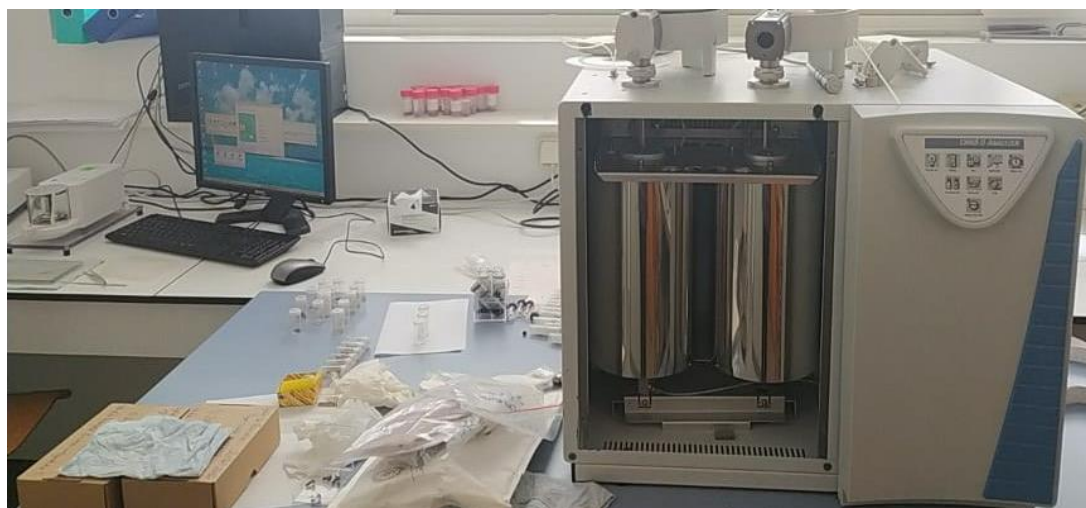


Figure III. 3 : Analyseur élémentaire (Flash 2000 (Thermo)) équipé de deux passeurs d'échantillons distincts pour l'analyse distincte de CHNS et Oxygène

IV.2.5 Carbone Organique Total / Matière organique

Le carbone organique total a été dosé par le Pyrolyseur Rock-Eval (X2) de la marque Rock-Eval 6 Turbo (Vinci Technologies) à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans.

Le pourcentage de la matière organique est obtenu en multipliant le pourcentage en carbone organique par 1,72 (Baize., 2000).

Cette technique instrumentale de caractérisation de la matière organique a été initialement développée par les pétroliers pour la détermination du potentiel d'une roche mère (Espitalié *et al.*, 1977).

Le principe de la méthode consiste à un craquage thermique de la matière organique avec une programmation bien déterminée de température dans un temps court (20 min).

L'appareil est constitué par un automate qui fait les mesures et d'une station de travail équipée par les logiciels de contrôle et de tests, qui fonctionne sur un PC. Cette station de travail permet le pilotage de l'automate, la programmation des analyses, le stockage des données et leur impression. Un distributeur automatique d'échantillons refermant jusqu'à 48 nacelles alimente 2 mini-fours : le four de pyrolyse, puis le four d'oxydation. Un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui détecte les produits et 2 détecteurs infrarouge, pour la mesure du CO et du CO₂ issus simultanément des fours de pyrolyse et d'oxydation (un seul détecteur infrarouge dans le modèle "standard").



Figure III. 4 : Pyrolyseur Rock-Eval (X2)

V Caractérisation chimique des sols

V.1. Eléments Majeurs : Microscope analytique à rayons X XGT-9000

Pour connaître la composition élémentaire des échantillons de sols de surface, une analyse ponctuelle a été effectuée à l'aide du microscope analytique XGT-9000. L'analyse a été effectuée sur des lames de sol polies avec une résine d'araldite, dans le laboratoire d'HORIBA à Palaiseau.

Il s'agit d'un microscope à fluorescence X, qui fournit une analyse élémentaire non destructive des matériaux. Le faisceau de rayons X incident est guidé vers l'échantillon placé sur la platine de cartographie. Le spectre de fluorescence des rayons X et l'intensité des rayons X de transmission sont enregistrés à chaque point.

Le principe de l'XGT consiste à mesurer les rayons X transmis et la fluorescence X (Fig III. 5). Lorsque des matériaux sont exposés aux rayons X (rayons X primaires), l'éjection d'un ou plusieurs électrons de la coque interne de l'atome peut se produire.

Le retrait d'un électron rend la structure électronique instable et afin de rétablir la neutralité, les électrons des couches externes « tombent » dans les couches inférieures pour combler le trou laissé derrière. En tombant, l'énergie est libérée sous la forme d'un photon X caractéristique, dont l'énergie est égale à la différence d'énergie des deux orbitales impliquées ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, etc). Ainsi, le matériau émet un rayonnement avec une énergie caractéristique des atomes présents.

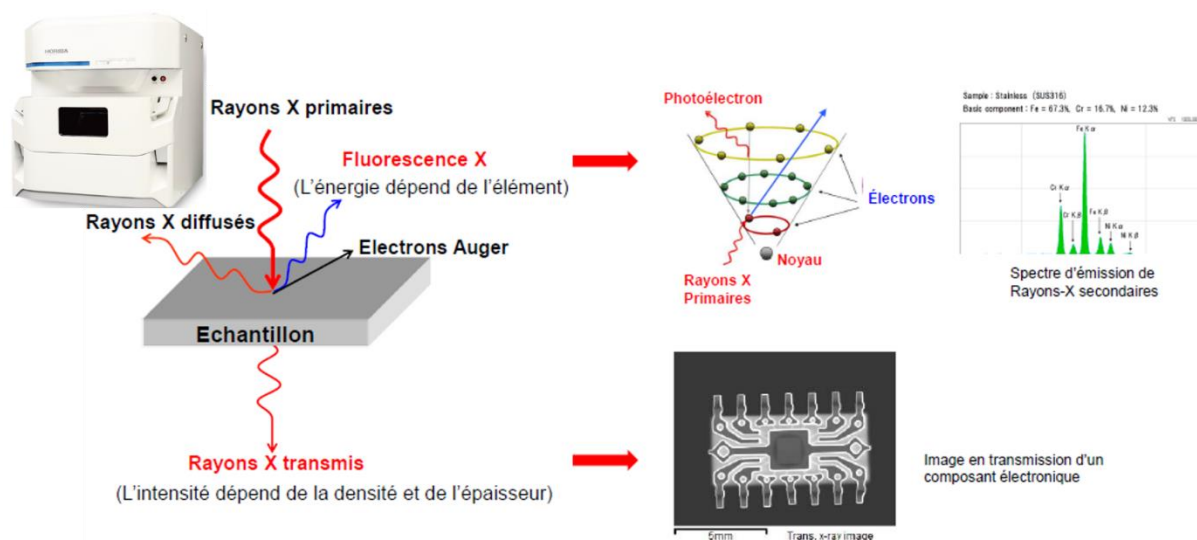


Figure III. 5 : Microscope analytique à rayons X XGT-9000 et son principe de l'XGT

V.2. Eléments traces

V.2.1 Digestion dans un système de micro-onde

Le dosage des teneurs en EPT dans les sols et les plantes cultivées sur les sols au laboratoire a été réalisé à ISTO, en utilisant la méthode de la digestion micro-ondes (Fig III .6). C'est une digestion par acide, habituellement utilisée pour la mesure de la concentration des éléments traces dans les solides. Elle favorise la transformation des échantillons solides en solution pour pouvoir être quantifiés sous forme liquide par les méthodes de spectroscopie atomique tels que ICP-MS, ICP-AES, SAA... (Pranar et

Shankararaman, 2007 ; Ute *et al.*, 2005). Dans notre étude, la digestion par l'acide a été effectuée en utilisant deux méthodes de minéralisation ;

- ✓ **US EPA 3052** : C'est la méthode de minéralisation de solides tels que les boues, sols, et sédiments. Elle consiste à la mise en solution d'une masse de 0,5 g de sol avec 3 mL HNO₃ (65 %), 2,5 mL HF (40 %), et 1 mL HCl (37 %). Après la minéralisation une étape de neutralisation a été effectuée par 25 ml d'acide borique (H₃BO₄, 4 %). Après évaporation, les extraits ont été récupérés dans des fioles de 100 mL avec de l'acide nitrique (HNO₃ à 3 %).
- ✓ **Plant material (Plant Tissue)** ; C'est la méthode de minéralisation des tissus végétaux.

La procédure de minéralisation nécessite 0,5 g de l'échantillon mélangé avec 10 mL de HNO₃. L'ajout de HCl (0 - 4 mL) est approprié pour la stabilisation de Ag, Ba et Sb, et des concentrations élevées de Fe et Al en solution. Les échantillons minéralisés ont été récupérés dans des fioles de 50 mL avec l'eau ultra pure.



Figure III. 6 : Système de micro-ondes CEM de type Mars 6

V.2.2 Spectrométrie de masse à plasma inductif couplée (ICP-MS)

La spectrométrie de masse à plasma inductif couplée est une technique d'analyse qui nécessite la dissolution totale de l'échantillon solide. Elle est basée sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leurs masses. La méthode repose sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse qui sépare ces ions en masse.

L'analyse des échantillons par la spectrométrie de masse peut être divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse et détection.

L'échantillon liquide est introduit dans le nébuliseur ($1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) à travers un passeur automatique d'échantillons couplé à une pompe péristaltique qui aspire la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur le convertit en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques μm à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est transporté dans une torche à plasma d'argon ($15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) à très haute température (entre $6\,000$ et $10\,000 \text{ }^\circ\text{C}$), nécessaire pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.

La partie détection s'effectue par conversion du faisceau d'ions séparés par l'analyseur de masse en signal électrique en utilisant un détecteur. Le type le plus commun de détecteur d'ions dans un système ICP-MS est le multiplicateur d'électrons.

L'appareil est constitué par cinq composants (Fig III. 7) :

- ✓ Le plasma inductif couplé (ICP)
- ✓ L'interface d'échantillonnage
- ✓ L'optique ionique de focalisation
- ✓ Le spectromètre de masse (MS)
- ✓ Le détecteur d'ions

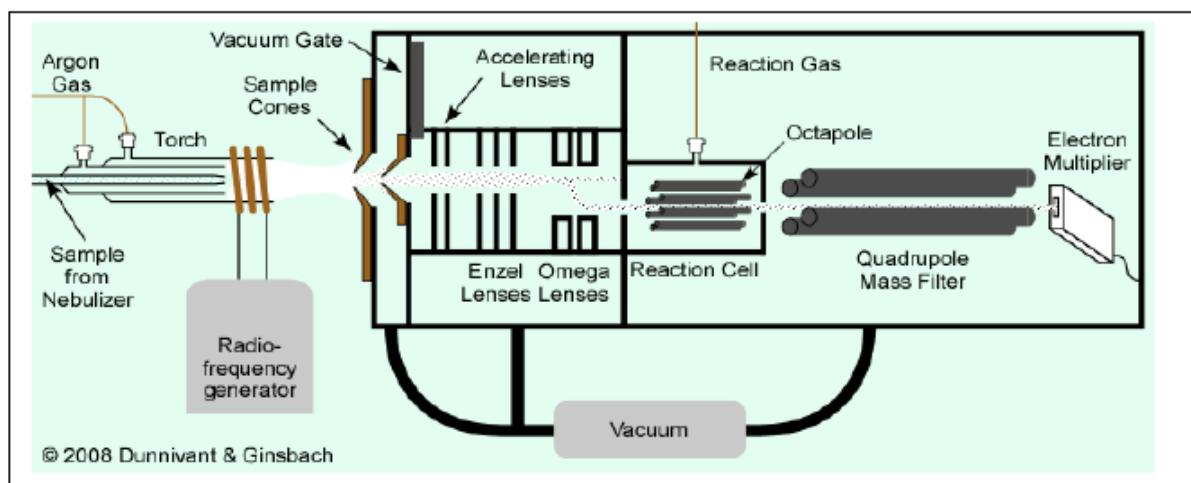


Figure III. 7 : Schéma récapitulatif d'un spectromètre ICP-MS (Dunnivant et Ginsbach, 2008)

V.2.3 Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)

Les dosages des éléments traces par ICP-AES ont été faits à INRAP. L'appareil est de type Horiba Jobin Yvon.

L'ICP-AES est une technique d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma (fig III. 8) généré par couplage inductif permettant le dosage des éléments. Il s'agit d'une méthode d'analyse chimique employée pour l'analyse

quantitative et qualitative élémentaire. Le principe de la mesure est basé sur la nébulisation puis l'ionisation de l'échantillon liquide dans un plasma d'argon (6000-8000°C).

L'émission atomique utilise la propriété des atomes de passer d'un état excité à un état moindre en émettant des raies spectrales de longueurs d'ondes caractéristiques d'un élément (Battistel, 1997).

L'appareillage comprend :

- ✓ Une source de nébulisation / atomisation / excitation de l'échantillon ; elle regroupe:
 - Le générateur à haute fréquence,
 - Un système d'introduction d'échantillon (qui comprend le nébuliseur, la chambre de nébulisation et la torche).
- ✓ Un dispositif pour analyser le rayonnement émis par l'échantillon.
- ✓ Un ensemble électronique/informatique pour la gestion du spectromètre et l'exploitation des données.

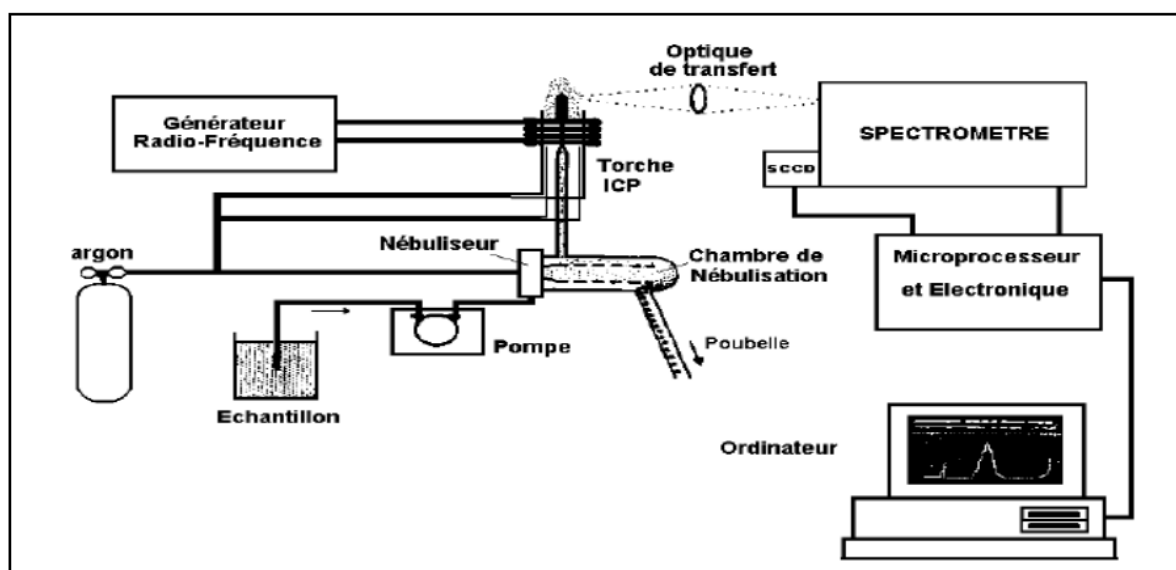


FIGURE III. 8 : Schéma récapitulatif d'un spectromètre ICP-AES.

VI Caractérisation minéralogique

VI.1 Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X est une méthode qui permet de déterminer la composition minéralogique majoritaire qui se trouve dans les échantillons de sols.

Cette analyse a été réalisée à la Faculté de Sciences de Tunis (FST) et à ISTO.

Cette analyse a été faite sur des échantillons en poudres pour la détermination de la composition minéralogique globale, et sur des lames orientées d'argiles (fraction $< 2\mu\text{m}$), après séparation granulométrique de sols par sédimentation dans de l'eau (loi de Stokes) à l'aide d'un réactif de dispersion. L'analyse a été effectuée sur 3 lames traitées différemment, :

- ✓ Lame Normale, le diffractogramme des RX de la lame séchée à l'air est un spectre de référence auquel on se base pour comparer les déplacements de raies produites par les autres lames.
- ✓ Lame glycolée, ce traitement se fait en gardant la lame une nuit à l'atmosphère d'éthylène-glycol (diffractogramme EG). Le but est de faire gonfler les feuillets des smectites.
- ✓ Lame chauffée, ce traitement se fait par chauffage de lame à 550°C dont le but est la destruction de la kaolinite. A cette température les minéraux de la famille des vermiculites et les Smectites sont déshydratées de façon irréversible.

Le principe de cette technique consiste à bombarder les minéraux formant l'échantillon avec des rayonnements de rayons X et à observer l'intensité de ces rayons qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace (Fig III. 9). La radiation est émise par une anticathode de cuivre.

Les rayons X diffusés interagissent entre eux et par conséquent l'intensité présente des maximas dans diverses zones précises de l'espace ; c'est le phénomène de « diffraction ». On note l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau. Les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbe dite « Diffractogramme » ([Bernard, 2012](#)).

Ce dernier est défini par la mesure de l'intensité de la diffraction des rayons X selon l'angle d'incidence θ , lié à la distance inter-réticulaires par la formule de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta)$$

d = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques

θ = angle de déviation

n = ordre de diffraction (nombre entier)

λ = longueur d'onde des rayons X.

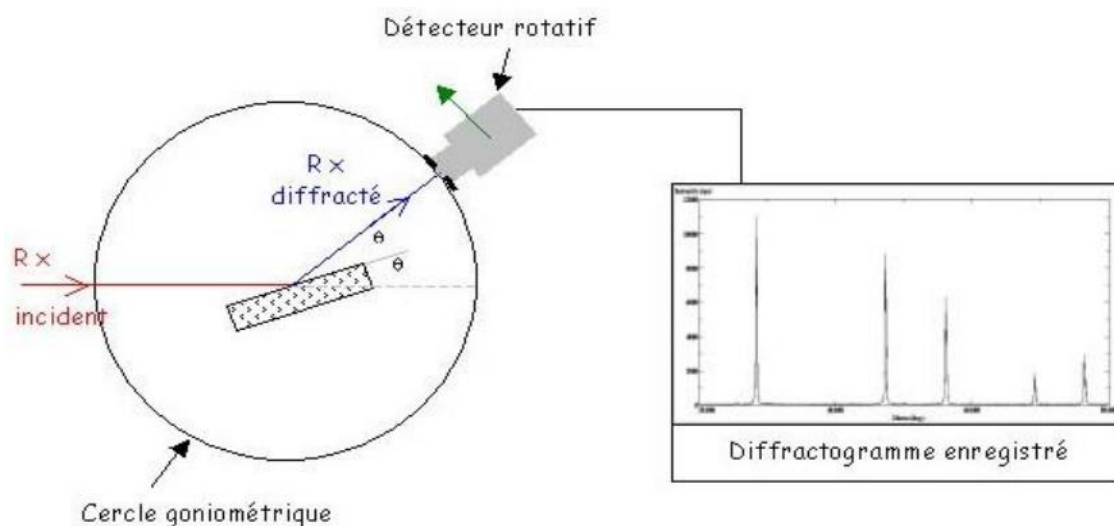


Figure III. 9 : Principe de la diffraction des rayons X

VI. 2 Microscope Electronique à Balayage couplé à un système EDS (MEB- XEDS)

Après élimination de la fraction argileuse des sols par lavage successif par l'eau dans un bain ultrasonique les échantillons ont été examinés par MEB-XEDS à ISTO et à l'INRAP. Les microscopes électroniques utilisés sont un Microscope à Balayage de table de type : HITACHI TM3000 équipé d'un système d'analyse EDS de type Swift ED3000 (ISTO) et l'autre de type FEI Quanta 200, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) (INRAP). Le but de cette analyse est la détection des minéraux minoritaires porteurs des éléments traces métalliques dans les sols, par l'intermédiaire des éléments chimiques constitutifs de ces minéraux.

Le principe de la technique instrumentale de la microscopie électronique à balayage (MEB) est basé sur les interactions électrons-matière, à l'aptitude de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette technique de microscopie produit une image agrandie de la matière en utilisant un faisceau d'électrons accélérés sous une différence de potentiel donnée.

VII. Spéciation, mobilité et biodisponibilité des éléments traces

VII.1 Extractions simples et séquentielles

VII.1.1 Test cinétique

Pour évaluer le degré de mobilité et la biodisponibilité des métaux au contact sol/racine, un test cinétique basé sur la lixiviation avec un mélange d'acide organique (LMWOAs) a été réalisé. Le protocole expérimental a été défini par [Shan *et al.*, \(2003\)](#) et modifié par

Wang *et al.*, (2004), Feng *et al.*, (2005). Il s'agit d'un mélange (acides acétique, lactique, citrique, malique et formique), qui peuvent être sécrétés par les plantes et qualifiés comme des acides organiques à faible poids moléculaire (LMWOAs) comme indiqué dans le tableau 1. La concentration totale de ces acides est de 10 mmol et leur rapport de concentration molaire est de 4: 2: 1: 1: 1 à pH = 2,8.

40 ml de la solution du mélange d'acides organiques est ajouté à 4 g d'échantillon de sol (rapport solide/liquide = 1/10). À la fin du cycle de lixiviation (0, 5, 15, 30, 60, 120 et 960 min), les échantillons sont soumis à une mesure du pH et de la CE après centrifugation (2000 tr/min pendant 20 min) et filtration avec un filtre de porosité 0,45 µm. Ensuite, ils sont stockés à 4°C, avant l'analyse par ICP-AES (Horiba Jobin-Yvon).

Tableau III. 1: Liste des acides organiques utilisés dans l'extraction des sols (Shan *et al.*, (2003))

Acide organique	Concentration de l'acide dans le mélange	Quantité d'acide à prélever
Acide acétique C ₂ H ₄ O ₂	4,44 mmol/l	253 µl
Acide lactique C ₃ H ₆ O ₃	2,22 mmol/l	183 µl
Acide malique C ₄ H ₆ O ₅	1,11 mmol/l	0,1487 g
Acide citrique hydraté	1,11 mmol/l	0,233 g
Acide formique	1,11 mmol/l	42,7 µl

VII.1.2 Extraction BCR

Le Bureau Communautaire de Référence (BCR) était parmi les premiers à avoir lancé un schéma d'extraction séquentielle pour l'évaluation de la partition des éléments traces dans les sols selon les phases porteuses. Cette technique étudie 4 fractions : la première échangeable et acido-soluble, la deuxième réductible, la troisième oxydable et la quatrième résiduelle.

- **La fraction échangeable et acido-soluble** : Le réactif utilisé pour l'estimation des éléments traces dans cette fraction est l'acide acétique 0,11 M (Hoca, pH = 2.9), car il solubilise les métaux sans dissoudre la matière organique et les oxydes. On fait agiter 1 g de sol avec 40 mL pendant 16 h, suivi de la centrifugation et le prélèvement du surnageant (Fig III.10).

- **La fraction réductible** : Après récupération du solide, on ajoute 40 mL d'hydrochlorure d'hydroxylamine (NH_2OH) HCl (0,1 M) à pH = 2. Après agitation pendant 16 h on récupère le surnageant par centrifugation (Fig III.10).
- **La fraction oxydable** : La troisième étape consiste à digérer le culot 2 fois avec 10 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % pendant 1 h à température ambiante. Après l'extractant utilisé est l'acétate d'ammonium (1 M) à pH = 2. On ajoute 50 mL de ce dernier et on fait agiter pendant 16 h (Fig III.10).
- **La fraction résiduelle** : C'est la fraction obtenue par une minéralisation totale du résidu par une attaque par HNO_3 (65 %), HF (40 %) et HCl (37 %) (Fig III.10).

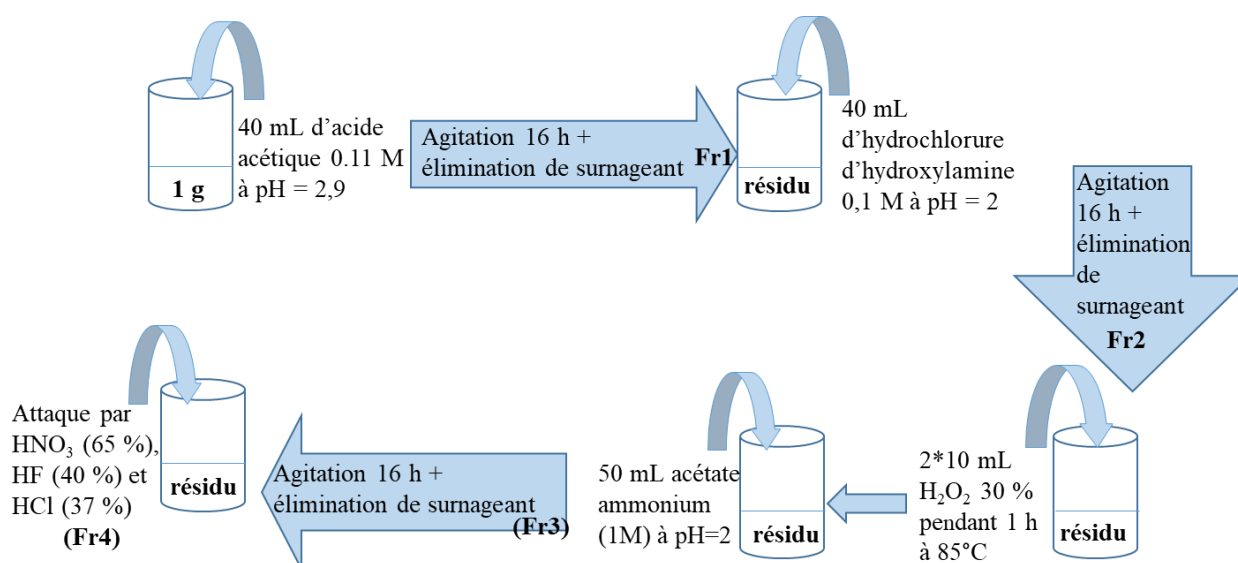


Figure III. 10 : Schéma descriptif de la méthode d'extraction séquentielle BCR

VII.1.3 Extraction Maiz et al. (2000)

Le principe de l'extraction sélective selon [Maiz et al., 2000](#), consiste à séparer en deux étapes la fraction mobile (A1) et la fraction mobilisable (A2).

- **La fraction mobile (A1)** est obtenue en mettant en suspension sous agitation, pendant 2 h à température ambiante, le sol broyé dans une solution 0,01 mol. L^{-1} de CaCl_2 (1:10, rapport sol: solution). La suspension est ensuite centrifugée et le surnageant (solution A1) est retiré pour l'analyse.
- **La fraction mobilisable (A2)** ; Cette fraction est obtenue, après lavage du résidu deux fois par l'eau MilliQ, en mettant en suspension sous agitation le résidu, pendant 4 h à température ambiante, dans une solution 0,005 mol. L^{-1} de DTPA,

0,01 mol. L⁻¹ CaCl₂ et 0,1 mol.L⁻¹ de triéthanolamine (TEA) à pH 7,3 (rapport sol/solution 1: 2).

Ces tests de lixiviation (BCR et Maiz) ont été tripliqués pour chaque échantillon de sol.

VII.2 Technique du gradient diffusif en couche mince (DGT)

VII.2.1 Tests de culture de végétaux indicateurs

Une expérience en pot a été menée sur 6 échantillons de sols de surface contaminés des sites Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane et Jebel Rerras. Deux échantillons témoins de chaque site (Sol (T) JH-SB et Sol (T) JRS) et 4 échantillons contaminés (Sol (SB), Sol JH (1), Sol JH (2) et Sol JRS) ont été cultivés au laboratoire. Environ 500 g de chaque échantillon a été mis dans des pots en plastiques (2 pots par échantillon) et 2 types de plantes ont été semées dans tous les pots : *Pisum sativum* subsp (petit pois) et *Hordeum vulgare* (orge). Quelques grains de chaque variété ont été semés dans tous les pots. La culture a duré 21 jours pour le petit pois et 15 jours pour l'orge sous des conditions contrôlées (16 h de lumière / 8 h de régime d'obscurité, 25 ° C / 21 ° C). L'humidité du sol a été ajustée à 100 % de la capacité potentielle de rétention d'eau avec de l'eau déminéralisée en pesant le pot tous les deux jours.



Figure III. 11: Photo des pots (a) orge, (b) petit pois,

VII.2.2 Eaux interstitielles des sols

Les eaux interstitielles des sols ont été prélevées par des rhizons qui sont des échantillonneurs d'humidité du sol ([Rhizosphere Research Products, Wageningen, The Netherlands](#)), avec une porosité nominale de 0,15 µm après la récolte des orges et des petits pois (Fig.12). Dans chaque pot un échantillonneur Rhizon a été placé et environ 20 ml d'eau interstitielle a été collectée après la récolte (Fig III. 12). La quantité de l'eau

interstitielle obtenue a été stockée dans deux flacons ; un a été acidifié par l'acide nitrique (HNO_3) pour l'analyse des métaux et des métalloïdes solubles et une autre aliquote pour la mesure du carbone organique dissous (COD) et des principaux cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) et des anions (NO_3^- , SO_4^{2-} , et Cl^-).

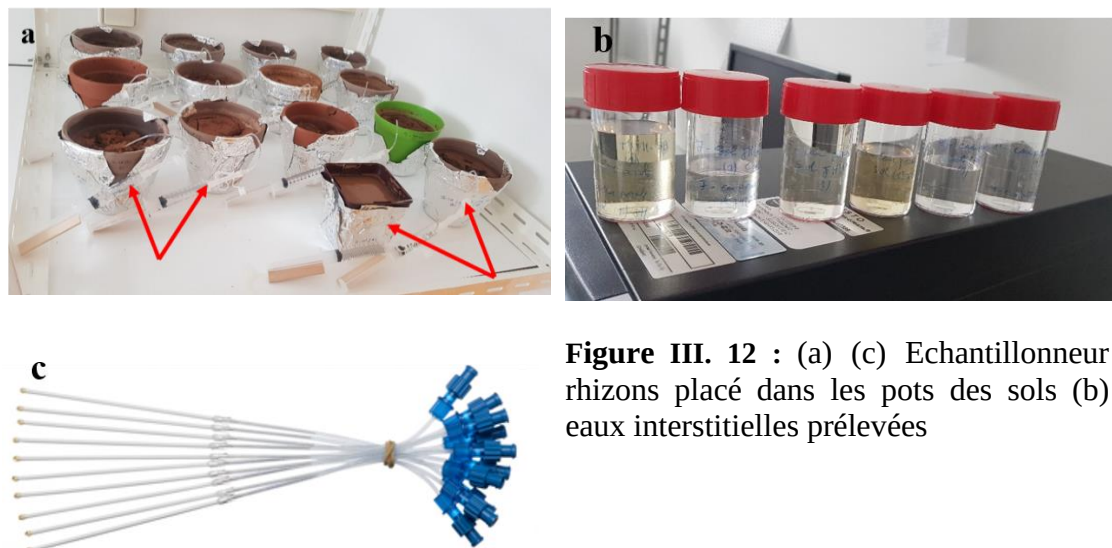


Figure III. 12 : (a) (c) Echantillonneur rhizons placé dans les pots des sols (b) eaux interstitielles prélevées

VII.2.2.1 Carbone Organique Dissous (COD)

La teneur en COD a été déterminée dans chaque échantillon d'eau interstitielle des sols, prélevée par des Rhizons, à l'aide d'un analyseur de carbone TOC-L (Shimadzu). L'analyse a été faite à l'ISTO.

Le principe de la méthode instrumentale est l'injection d'un volume de 20 mL d'échantillon liquide qui va subir une oxydation catalytique et une combustion à 680°C de la matrice aqueuse puis une détection par un capteur NDIR (Non Dispersive Infrared sensor) du CO_2 ainsi formé. L'analyseur est étalonné à partir d'une solution mère à 0.2 mg. L^{-1} .

Le dosage du COD désigne ainsi la présence de carbone organique solubilisé dans l'échantillon, sans différenciation entre les composés libres et les agglomérats macromoléculaires (substances humiques, colloïdes). Il constitue donc un indicateur de la quantité de la matière organique dissoute (MOD) totale qui existe dans l'échantillon.

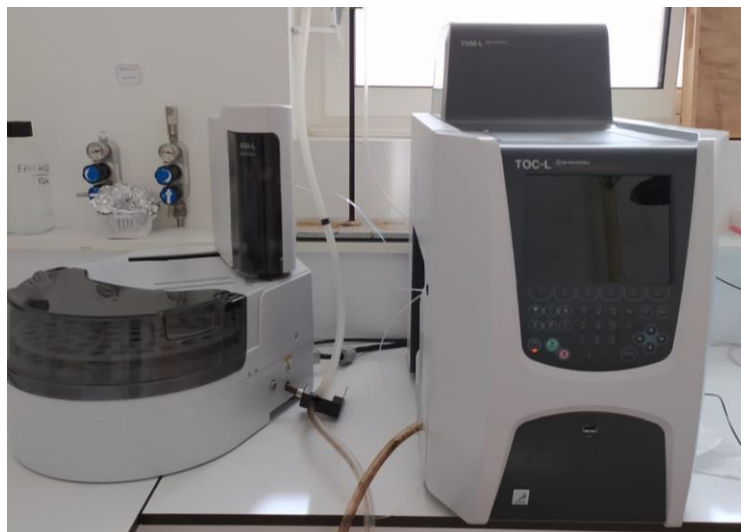


Figure III. 13 : Appareil de mesure du COD (Shimadzu) (photo de l'ISTO)

VII.2.2.2 Analyse des éléments majeurs : Cations et Anions

Les anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) et les cations (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) ont été analysés dans les eaux filtrées à $0,45\ \mu\text{m}$ au Laboratoire de l'Institut des sciences de la terre d'Orléans (Université d'Orléans). La technique d'analyse utilisée pour la mesure des concentrations est la chromatographie ionique de la marque Dionex ICS-3000. Cet appareil est basé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans la solution. Un éluant circule sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique, d'une façon permanente. L'analyse s'effectue par une injection d'une petite quantité de la solution à analyser (10 à 20 mL) dans la colonne chromatographique où les ions se fixe sélectivement. Suite à la circulation continue de l'éluant, les ions vont progressivement se détacher en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Ainsi chaque espèce chimique est séparée et détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration des espèces ioniques en la solution est directement proportionnelle à la conductivité. Pour l'analyse des anions et des cations on utilise deux colonnes différentes. Cette technique d'analyse est une méthode spécialement appropriée à l'analyse des anions et des cations : Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

VII.2.3 Mesure DGT

Après récolte des plantes, l'humidité du sol est maintenue à 100 %, des sondes DGT ont été insérées manuellement dans la couche superficielle du sol (environ 1,5 cm de profondeur) de chaque pot pendant 24 h (Fig 13). Deux types de dispositifs DGT ont été utilisés : le Chelex-100 DGT standard (Zhang *et al.*, 2001) Divis *et al.*, (2007), Gao *et al.*, (2009), Leermakers *et al.*, 2016), Song *et al.*, (2018a), Wu *et al.*, 2011) pour la mesure de la labilité des métaux tel que Zn, Cd et Pb, et pour les métalloïdes As et Sb, la DGT de type ferrihydrite (FH) a été utilisé Osterlund *et al.*, (2010), Price *et al.*, (2013), Zhang *et al.*, (1998a).

Ces échantillonneurs de sol (DGT), sont constituées d'une base en plastique (piston de 25 mm de diamètre) chargée d'un filtre à membrane de protection (filtre à membrane en nitrate de cellulose de 0,45 μm , épaisseur 0,14 mm), un disque de gel diffusif (0,82 mm d'épaisseur), et une résine (résine Chelex-100 (pour Zn, Pb et Cd) et résine FH (pour As et Sb)).



FIGURE III. 14 : Photo des dispositifs des DGT insérés dans les pots des sols

Après 24 h les dispositifs DGT ont été lavés avec de l'eau distillée pour éliminer les particules de sol. Ensuite, ces DGT ont été ouverts pour retirer le filtre et la membrane diffusive (Fig III. 14). Les gels de résine Chelex-100 ont été élués par 1 ml de HNO_3 1M, tandis que les gels de résine FH ont été élués par 1 ml de HCl 1 M.



FIGURE III. 15 : Dispositif de DGT en cours d'ouverture et enlèvement du gel diffusif

VIII Expériences de percolation en colonnes de sol saturé en eau

VIII.1 Appareillage

Les expériences de percolation en colonnes saturées ont été réalisées au BRGM. Deux profils de sol, un de Sidi Bouaouane (P-SB) et l'autre de Jebel Ressas P-JRS d'environ un mètre de hauteur ont été reconstitués au laboratoire dans des colonnes en verre (volume = 400 mL, hauteur = 30 cm, diamètre = 3,5 cm) à doubles enveloppes (Fig III. 15). Chaque profil a été reconstitué dans deux colonnes connectées en série par le principe des vases communicants pour garder la saturation. Le profil a été reconstitué en remplissant la colonne avec des échantillons de sol séchés et tamisés, chaque profil étant représenté par une épaisseur de 5 cm de sol non tassé. Les masses de sol correspondantes sont données dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau III. 2 : Masse des échantillons des deux profils dans les colonnes

Profil	Echantillons	Masse (g)	Profil	Echantillons	Masse (g)
P-SB	SB (0-15 cm)	103,4	P-JRS	JRS (0-20 cm)	89,5
	SB (15-25 cm)	100,6		JRS (20-40 cm)	89,6
	SB (25-40 cm)	102,7		JRS (40-50 cm)	96,5
	SB (40-50 cm)	88		JRS (50-60 cm)	81,7
	SB (50-60 cm)	92,8		JRS (60-75 cm)	90
	SB (60-70 cm)	114,4		JRS (75-90 cm)	82
	SB (70-80 cm)	87,7		JRS > 90 cm	53
	SB (80-90 cm)	94			

Chaque colonne contient cinq points de prélèvement équipés de septa en silicone espacés de 5 cm tout le long de la colonne permettant ainsi de faire des prélèvements. Les colonnes sont maintenues à 25°C par circulation d'eau provenant d'un thermostat dans les doubles enveloppes.

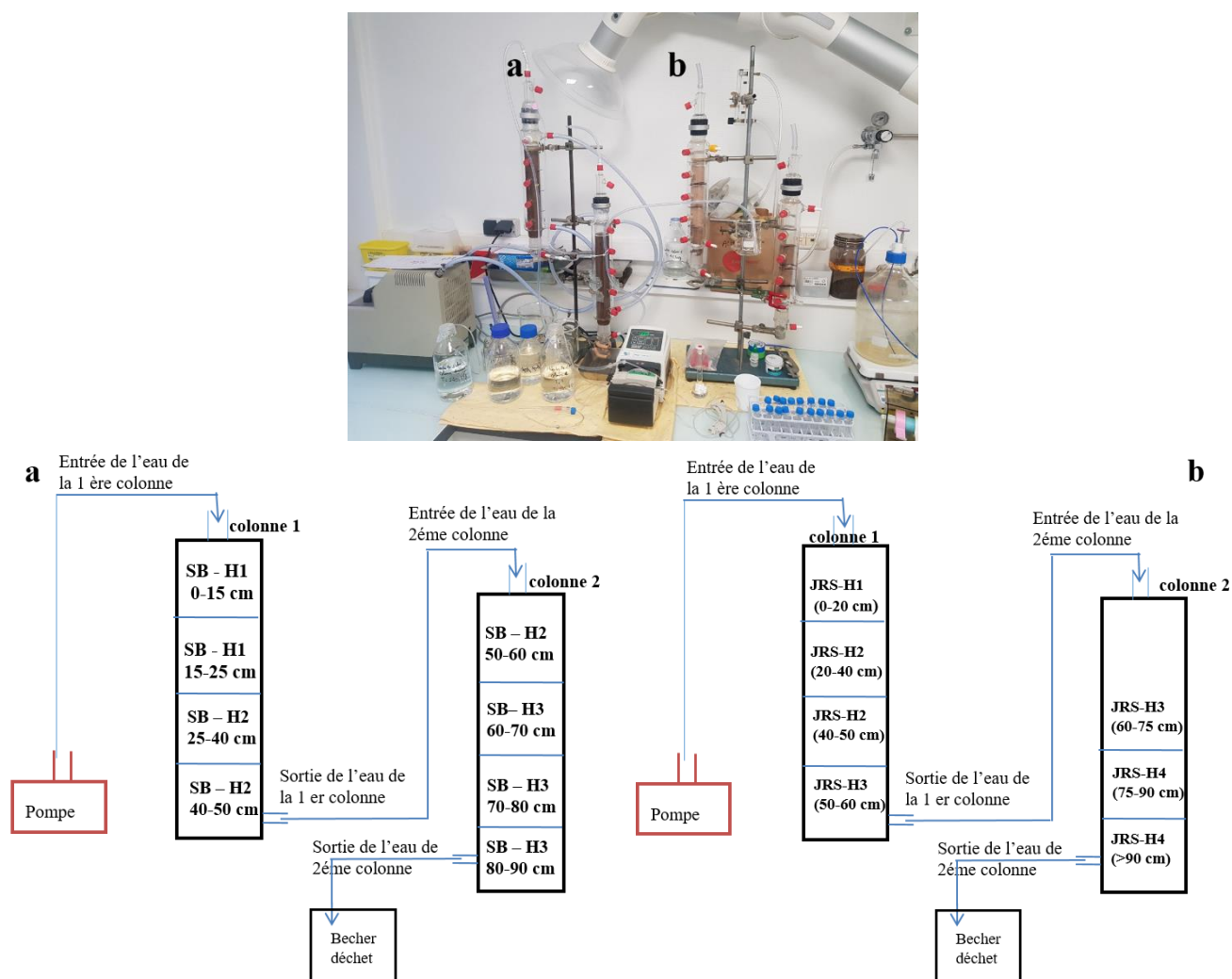


Figure III. 16 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de percolation en colonnes de sol saturées (a) P-SB, (b) P-JRS

VIII.2 Etapes de l'expérience

Chaque expérience s'est déroulée en cinq étapes :

- ✓ Un flushage de CO_2 (50 L.h^{-1}) a été effectué pendant 24 h, de bas en haut, pour assurer une saturation totale en eau en évacuant l'air piégé dans le volume poreux à l'intérieur du système.
- ✓ L'alimentation par l'eau de Mont-Roucoux plutôt que de l'eau pure ou distillée permet de se rapprocher au mieux aux conditions naturelles (l'eau de Mont-Roucoux rassemble à l'eau de pluie ; $\text{pH} = 5,85$ (Thouin *et al.*, 2017)).
- ✓ Une phase d'alimentation dans le sens descendant (de haut en bas) avec ajustement de débit à 2 mL/h .

- ✓ Un test de traçage, permet de déterminer les paramètres hydrodynamiques des colonnes (annexe 10).
- ✓ Des prélèvements sont effectués dans les septas à chaque niveau et sont ensuite filtrés à 0,45 μm et répartis-en 3 fractions :
 - 10 ml de solution filtrée et acidifiée pour l'analyse des cations et des EPT: Mg, Na, Ca, K, Pb, Zn, Cd, As, Sb.
 - 5 ml de solution filtrée pour l'analyse des anions.
 - 5 ml de solution filtrée pour la spéciation de As (As(III) et As(V)).

VIII.3 Détermination des paramètres hydrodynamiques en régime saturé

Après le rinçage de CO_2 , l'alimentation de la colonne a été mise en route d'une manière continue et un test de traçage avec un traceur a été effectué pour l'obtention des paramètres hydrauliques de la colonne. Le traceur utilisé dans cette étude est le bromure de potassium (KBr). L'injection du traceur, effectuée à l'aide d'une seringue, est faite en haut de la colonne (sens d'alimentation) avec la méthode de DIRAC. Le volume de traceur injecté est 40 μl d'une solution de concentration 200 g.L^{-1} . Les prélèvements de solution ont été effectués après circulation en sortie de colonne. Ces prélèvements sont récupérés à intervalle de temps variable et sont ensuite analysés par HPLC afin de mesurer la concentration en traceur (ion bromure Br^-).

VIII.4 Prélèvement des eaux de percolation

Des prélèvements de chaque niveau de profil ont été effectués à différents temps au niveau de chaque septum point de la colonne (Tab III. 3). Des mesures de pH, conductivité, potentiel redox et alcalinité ont été réalisées immédiatement sur les eaux collectées. La durée importante sans prélèvement entre P3 et P4 pour P-SB et entre P2 et P3 pour P-JRS est liée à la crise sanitaire (laboratoire non accessible aux étudiants en thèse pendant 2 mois). Cependant, les colonnes ont toujours été alimentées en eau (entretien de l'expérience par le personnel permanent).

TABLEAU III. 3 : Temps de prélèvements des eaux de lessivage des sols des profils

Profil	Colonne	Echantillons	Temps (jours)			
			P1	P2	P3	P4
P-SB	SB1	0-15 cm	1	13	19	96
		15-25 cm	1	14	19	96
		25-40 cm	1	15	20	96
		40-50 cm	2	15	20	96
	SB2	50-60 cm	6	16	20	96
		60-70 cm	6	16	21	96
		70-80 cm	9	16	21	97
		80-90 cm	9	19	22	97
P-JRS	JRS1	0-20 cm	1	13	70	
		20-40 cm	4	14	71	
		40-50 cm)	4	15	71	
		50-60 cm	6	15	71	
	JRS2	60-75 cm	6	18	71	
		75-90 cm	6	18	71	
		> 90 cm	6	18	71	

VIII.5 pH, conductivité, potentiel redox et alcalinité

VIII.5.1 pH, conductivité

Les méthodes de mesure de pH et de la conductivité sont identiques à celles décrites précédemment dans la section III.2.1.

VIII.5.2 Potentiel Redox

Le potentiel redox a été mesuré sur les échantillons des eaux prélevées des colonnes, par une électrode combinée de type Ag/AgCl.

VIII.5.3 Alcalinité

L'alcalinité représente la capacité d'une solution donnée à neutraliser un acide (White, 2007).

En d'autres termes, c'est la mesure de la capacité d'une solution aqueuse à absorber des protons H^+ pour arriver au point d'équivalence du CO_2 (état de référence), au niveau duquel s'établit un pH typiquement compris entre 4 et 5 ([Morel et Hering, 1993](#)).

L'alcalinité totale (AT) des solutions de sol est mesurée par un titrateur de type 848 Titrino plus, Metrohm. Elle est déterminée par un titrage avec une solution d'acide chlorhydrique (0.01N) et est calculée en évaluant les quantités nécessaires d'acide utilisé pour que l'échantillon atteigne le point d'équivalence du bicarbonate et de l'acide carbonique.

$$AT = 1000 \cdot Ep \cdot Ca \cdot Ve$$

Où :

AT est l'alcalinité total (mM).

Ep est le volume de titrant HCl ajouté jusqu'au point d'équivalence du bicarbonate (mL).

Ca est la concentration du titrant ($Ca = 0.01N$).

Ve est le volume d'échantillon titré (mL).

La méthode de titration utilisée est le titrage dynamique à point d'équivalence.

VIII.6 Spéciation de l'As

La spéciation de l'As a été réalisée par séparation de As(III) et As(V) sur résine échangeuse suivant la méthode de [Kim et al. \(2001\)](#), seulement pour la colonne P-SB. Un conditionnement de la résine échangeuse d'ions ([AG 1-X8Biorad, Hercules, CA, USA](#)) est nécessaire, pour assurer la conversion de sa forme en chlorure d'acétate.

Etape 1 : Peser 50 g de résine dans un flacon de 250 mL et ajouter 100 mL de NaOH 1 M. Agiter (100-150 tours/min) à température ambiante pendant 15 min à l'aide d'un agitateur. Centrifuger (2000 tour/min) pendant 10 min, puis éliminer le surnageant.

Etape 2 : Rincer avec 100 mL de H_2O UP et remettre en suspension la résine manuellement. Centrifuger et éliminer le surnageant (étape 1).

Etape 3 : Ajouter 50 mL d'acide acétique 1 M et agiter à température ambiante pendant 5 min. Centrifuger et éliminer le surnageant. A répéter deux fois.

Etape 4 : Rincer avec 50 mL de H_2O UP et remettre en suspension la résine. Centrifuger et éliminer le surnageant. A répéter deux fois.

Remarque : Toutes les étapes de 1 à 4 doivent être faites dans le même jour.

Pour la spéciation, un volume de 5 mL d'eau de colonne filtrée (0,45 μm) est introduit dans une colonne de résine (Fig. 16), puis la résine est rincée par 5 mL d'eau déminéralisée ultrapure. La solution obtenue est récupérée dans un tube 10 ml et contient l'As(III), acidifiée avec une goutte de HCl concentrée et stockée au frais. L'As(V) est ensuite élué de la résine avec HCl 1M.

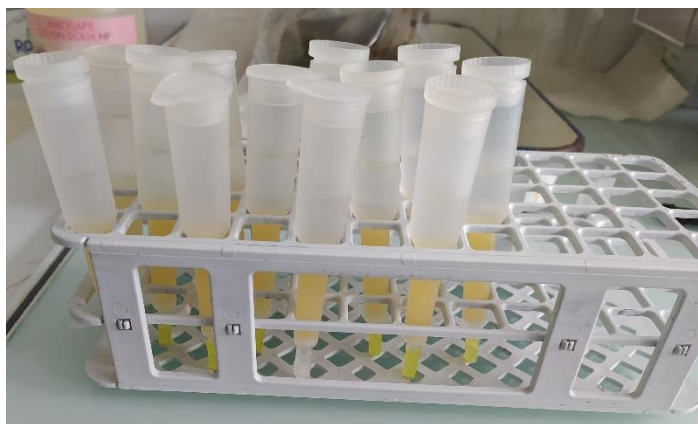


FIGURE III. 17 : Photo colonne avec résine de spéciation As

VIII.7 Analyses microbiologiques : NPP.

[Thouin et al., 2017 & 2018](#) a proposé une méthode de dénombrement des bactéries oxydantes de l'As(III) et réductrices de l'As(V), c'est le nombre le plus probable (NPP). Il s'agit d'une estimation statistique de la quantité des microorganismes vivants dans les sols.

Dans notre étude, ce test a été effectué sur les sols à l'état initial (sol brut) et sur les sols humides après démontage de la colonne. Un tripliquât a été réalisé par échantillon.

Le protocole consiste à mettre en suspension 2,5 g de sol dans 10 mL d'eau physiologique stérile ($\text{NaCl } 9 \text{ g.L}^{-1}$), après incubation des sols pendant 48 h à 25°C pour rendre la microflore active. Ensuite, la suspension de sol est diluée en microplaque de dilution -1 (1/10) à -6 (1/10⁶) dans de l'eau physiologique. Ces dilutions sont ensuite utilisées pour inoculer des microplaques contenant les milieux de culture spécifique pour l'oxydation de l'As(III), la réduction de l'As(V) et la réduction du Fe(III).

Les microplaques des bactéries As(V)-réductrices et Fe(III)-réductrices sont incubées dans des sacs en zip avec un réactif consommant l'oxygène, dit sachets d'Anaérocult, pour maintenir l'anoxie. Les microplaques des bactéries As(III)-oxydantes ont été enveloppées par du papier aluminium pour éviter l'évaporation. L'ensemble est incubé à 25°C pendant 10 jours.

La dernière étape est la révélation qui se fait par ajout de tampon acétate et de pyrrolidine dithiocarbamate (PDC) pour les microplaques concernant les bactéries As(V)-réductrices et les bactéries As(III)-oxydantes. Le PDC va réagir avec l'As(III) en donnant un complexe blanc laiteux. C'est le signe positif de la présence des bactéries As(V)-réductrices (Fig III.18a) tandis que la présence des bactéries As(III)-oxydantes est révélée par des puits limpide (Fig III.18b).

Les microplaques des bactéries ferri-réductrices sont révélées par l'ajout de tampon acétate 1 M pH 4.5 (40 μ L par puits) et de l'ortho-phénantroline 0.5 % (5 μ L par puits). Les puits positifs de la présence de ces bactéries sont révélés par des puits rouilles brique (Fig III.18c).

En se basant sur la table de Mac Grady (Tableau 1 en annexe 1), le calcul des nombres le plus probable de bactéries As(III)-oxydantes, As(V)-réductrices et ferri-réductrices dans chaque sol est effectué, en se reportant au sol sec. Pour les échantillons issus des colonnes, le taux d'humidité a été mesuré (tableau 1 en annexe 2).

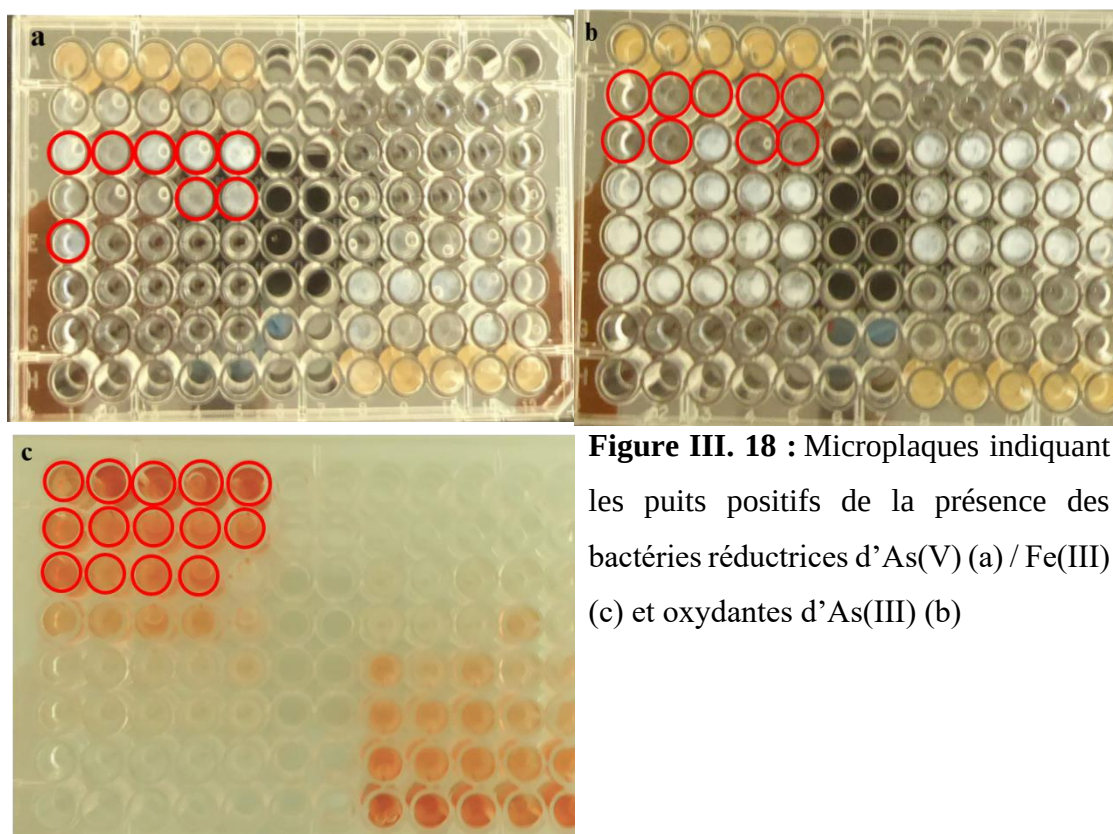


Figure III. 18 : Microplaques indiquant les puits positifs de la présence des bactéries réductrices d'As(V) (a) / Fe(III) (c) et oxydantes d'As(III) (b)

IX Analyse statistique

Toutes les analyses statistiques ont été réalisées avec XLSTAT 2020 22.5.1059.0. L'analyse statistique incluant les coefficients de corrélation de Pearson ont été utilisés pour déterminer les relations entre les concentrations des EPT mesurées par la technique

DGT (C-DGT), dans l'eau interstitielle du sol (Eau inters), les concentrations extraites par les extractions séquentielles (A1), (A2), (Fr1), (Fr2) et dans les tissus de petit pois et l'orge (C-plant) ainsi que les concentrations totales des EPT dans le sol (C-Tot.).

L'importance des différences d'absorption des EPT entre les plantes a été évaluée séparément pour chaque temps de plante en utilisant une méthode statistique non paramétrique de Kruskal et Wallis, avec une comparaison multiple par paires en utilisant la procédure de Dunn, un test bilatéral, à un niveau de signification de 5 % suivi d'un test post hoc de Dunn.

Aussi une analyse à composante principale a été réalisée avec XLSTAT dans le dernier chapitre pour visualiser les relations entre les différents paramètres étudiés de façon graphique.

CHAPITRE IV

**ECODYNAMIQUES DES ELEMENTS
POTENTIELLEMENT TOXIQUES ;
*Spéciation, mobilité et phytodisponibilité***

Chapitre IV.I : Mobilité des EPT (Pb, Zn, Cd, As, Sb) dans les sols carbonatés agricoles contaminés par des résidus miniers : une nouvelle approche de lixiviation cinétique avec des acides organiques

La rhizosphère est définie par la zone du sol qui est en contact direct avec les racines des plantes, très riche en micro-organismes et en substances biologiques. En effet, les racines des plantes vivantes transforment l'environnement du sol par de nombreux processus, notamment l'absorption d'eau et d'éléments et la libération de composés organiques, c'est-à-dire des exsudats, dans le sol environnant. La présence de ces exsudats stimule la microflore du sol et induit des changements dans la structure du sol ainsi que dans la mobilité des ions minéraux (Bowen et al. 1999). Par conséquent, les plantes modifient considérablement le devenir des polluants dans les sols.

Dans cette partie, nous avons traité l'effet des composés organiques naturels (exsudats racinaires) sur la mobilité des métaux (Pb, Zn, Cd) et des métalloïdes (As, Sb) dans les sols rhizosphériques des sites du nord de la Tunisie (Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane, Jebel Ghozlane, Jalta, Hammam Zriba) par un test de lixiviation cinétique par un mélange d'acide organique (LMWAOs).

Cette partie est présentée sous forme d'un article (accepté dans ...).



Article

Mobility of Potentially Toxic Elements (Pb, Zn, Cd, As, Sb) in Agricultural Carbonated Soils Contaminated by Mine Tailings (Northern Tunisia): A New Kinetic Leaching Approach with Organic Acids

Yosra Achour ^{1,2,3}, Radhia Souissi ¹, Haifa Tlil ^{1,2}, Fouad Souissi ^{1,2} and Mikael Motelica-Heino ^{3,*}

¹ Laboratoire des Matériaux Utiles, Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique, Pôle Technologique, Tunis 2020, Tunisia

² Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, Tunis 2092, Tunisia

³ ISTO Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR-CNRS 7327 Campus Géosciences, 1A Rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France

* Correspondence: mikael.motelica@univ-orleans.fr



Citation: Achour, Y.; Souissi, R.; Tlil, H.; Souissi, F.; Motelica-Heino, M. Mobility of Potentially Toxic Elements (Pb, Zn, Cd, As, Sb) in Agricultural Carbonated Soils Contaminated by Mine Tailings (Northern Tunisia): A New Kinetic Leaching Approach with Organic Acids. *Water* **2022**, *14*, 3337. <https://doi.org/10.3390/w14203337>

Academic Editor: Saglara S. Mandzhieva

Received: 10 June 2022

Accepted: 15 October 2022

Published: 21 October 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: The present study was carried out to show the potential of root exudates to mobilize potentially toxic elements (PTE) present in rhizospheric carbonated soils. Five different contaminated rhizospheric soils were collected from five former mining districts of northern Tunisia (Jebel Hallouf (H3), Sidi-Bouaouane (B1), Jebel Ghazlane (G7), Hammam Zriba (Z2) and Jalta (J2)). The abundant minerals in these soils are quartz, calcite and clays. These soils contain significant PTE amounts compared to the local geochemical background (LGB). The important concentrations of Pb, Zn, Cd, As and Sb are, respectively, in the order of 17,350 mg·kg⁻¹ in B1, 37,000 mg·kg⁻¹ in G7, 205 mg·kg⁻¹ in G7, 683 mg·kg⁻¹ in B1 and 145 mg·kg⁻¹ in B1. Kinetic leaching tests were conducted with a mixture of low molecular weight organic acids (LMWOs) for increasing times up to 16 h (initial pH = 2.8) to study the mobility of PTE in the rhizospheric soils. The results showed an increase in the pH of the solution (2.8) to values up to neutrality together with the increase in Ca and Mg concentrations in the leachate, resulting from the dissolution of carbonates (calcite and dolomite). Additionally, leaching tests showed important extractions of Cd and Zn (25% for Cd and 11% for Zn). Pb was also mobilized but to a lesser extent (5%). The extractability of metalloids (As and Sb) was, in contrast, relatively low, except for Jebel Hallouf and Sidi Bouaouane soils, with an extraction percentage of no more than 1% for Sb and 0.1% for As, respectively. The mobility of Zn, Pb and Cd was thought to be controlled by both the solubility of their host minerals (e.g., sphalerite, hemimorphite, cerussite and jordanite) and the high pH. In contrast, As and Sb mobility was dependent on secondary carrier phases such as iron oxyhydroxides.

Keywords: former mining; potentially toxic elements (PTE); mobility; carbonated soils; kinetic leaching; low molecular weight organic acids (LMWOs)

1. Introduction

In the context of ecological risk assessment of former mining sites as well as the management of their surrounding natural or agricultural environments, it is crucial to acquire knowledge about the behavior of potentially toxic elements (PTE) in different abiotic and biotic compartments of soils and to define the mechanisms which condition their transfer, their capacity to bioaccumulate and, ultimately, their toxic and ecotoxicological effects at different levels of biological integration [1,2]. Mining activities, such as ore extraction and processing, generate tailings containing mineral phases that are potentially rich in metals and metalloids. PTE can be remobilized and further transported by water or wind to the environment's various compartments (air, water, sediment and soil). Thus,

these releases pose a threat to the soils surrounding the tailings and nearby plants and animals [3,4].

The determination of total PTE concentration is one of the key parameters to assess the degree and extent of soil contamination [5,6]. However, the mobility of PTE depends not only on their total concentration but also on their association with their solid carrier phase [7]. The risks of PTE uptake to vegetation should also be properly assessed. On this last point, the concept of bioavailability reflects a dynamic process [8] involving two distinct notions: (i) the stability of the thermodynamic equilibrium of PTE at the liquid/solid interface (also known as “environmental availability”) and (ii) physiological processes of absorption by target organisms. Although much work has been carried out on PTE’s mobility and bioavailability in former mining environments, little has been done in carbonated contexts. The majority of the Pb-Zn mining industries in northern Tunisia were still active in the last century, producing approximately 55 million tons (Mt) of Fe, 2.3 Mt of Pb, 2.0 Mt of Zn and 0.8 Mt of fluorite [9]. In this context, various leaching methods have been developed for the assessment of PTE mobility either in the mining discharges or in neighboring soils based on batch experiments (Souissi et al., 2009 [10], Souissi et al., 2013 [11], Chakroun et al., 2013 [12], simple extraction Othmani et al., 2014 [13], Souissi et al., 2015 [14]; Daldoul et al., 2015 [15], Tlil et al., 2017 [16] and Achour et al., 2019 [17]) or sequential extraction (BCR [18], Tessier et al., 1979 [19] and Maiz et al., 2000 [20]).

Souissi et al., 2015 [14], showed that for the estimation of PTE’s bioavailability in Jebel Ressay soils (Northeast of Tunisia), Zn, Cd and Pb were weakly extracted or even non-mobile in demineralized water and solutions of BaCl_2 . However, with low molecular weight organic acids analysis (LMWOAs) that simulate plant exudates in the rhizosphere, mobility was higher. Daldoul et al., 2015 [15] used several extracting agents to evaluate the mobility of Pb, Zn and Cd in Jebel Ghazlane soils. They showed that the extraction of these elements was stronger with diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA). The mobility order was as follows: $\text{DTPA} > \text{LMWOAs} > \text{CaCl}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

LMWOAs have an important role in the mobilization of PTE in rhizospheric soils. They can be used to evaluate the bioavailability levels of PTE in the soil [21]. In fact, plants themselves secrete organic acids such as acetic, lactic, citric, malic and formic acids and enzymes in their rhizosphere, where physical–chemical reactions influencing PTE mobility take place [22,23].

Root exudates are made up of several types of organic acids, although the dominant types are highly dependent on the plant species and may vary over time [24,25]. In previous years, various works have been done on the mobilization of metals and metalloids by many types of organic acids [26–30]. The majority of these works have evaluated the mobility of PTE in surface soils only by individual acids or a mixture of a limited number of acids. This is insufficient for estimating the mobility of PTE in soils since it does not represent the real field conditions where a combination of several types of acid are present in the same space. In this work, a cocktail of five types of organic acid (citric, malic, fulvic, acetic, lactic acid) was used to estimate the mobility and phytoavailability of the most toxic elements: metals (Pb, Zn, Cd) and metalloids (As, Sb) in five multi-contaminated rhizospheric soils.

In fact, the objective of this work was thus to evaluate the mobility and bioavailability of PTE in soils surrounding the Pb-Zn mines of northern Tunisia (Jalta, Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane, Jebel Ghazlane and Hammam Zriba) with kinetic leaching tests with a mixture of LMWOAs, simulating plant exudates together with mineralogical analysis of soil (X-ray diffraction) for the identification of PTE carrier minerals and geochemical approaches (bulk PTE chemical analysis, measurement of soil physical–chemical parameters).

2. Sampling and Methods

2.1. Soil Sampling

Eight rhizospheric soil samples of cultivated or wild plant species were collected around tailing piles in five mining districts of northern Tunisia (Jalta, Jebel Hallouf-Sidi

Chapitre IV.I : Comportement des éléments potentiellement toxiques dans les sols rhizosphériques de 5 sites miniers.

Bouaouane, Jebel Ghazlane and Hammam Zriba) (one sample per site) (Figure 1). Control samples (T) were taken from uncontaminated areas in all districts (cf. Figure 1 and Table 1).

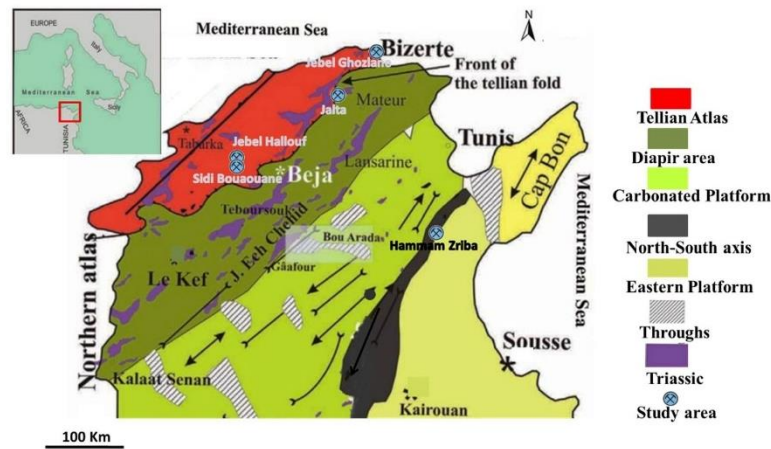


Figure 1. Location map of the study areas.

Table 1. Geographic coordinates of the collected samples.

Sample		Locality	Geographic Coordinates	
Reference	Contaminated		Latitude	Longitude
H3	x	Jebel Hallouf	36°41'46.19" N	9°0'25.15" E
BT		Bouaouane	36°42'41.87" N	9°01'15.94" E
B1	x	Bouaouane	36°41'33.67" N	9°0'58.97" E
J2	x	Jalta	37°04'27.10" N	9°31'47.76" E
Z2	x	Zaghuan	36°20'27.46" N	10°12'39.98" E
ZT		Zaghuan	36°22'57.38" N	10°11'01.28" E
GT		Jebel Ghazlane	37°18'43.75" N	9°46'46.61" E
G7	x	Jebel Ghazlane	37°19'27.87" N	9°46'16.18" E

All soil samples were subjected to textural, mineralogical and geochemical analyses.

In the laboratory, soil samples attached to plant roots were gently removed after they were homogenized to obtain a representative sample.

They were then dried in the open air and then in an oven at 40 °C (3 d) in order to obtain very well dried samples. Soil fractions were sieved at 2 mm mesh and further crushed with an agate mortar for mineralogical and chemical analysis.

2.2. Grain Size, Physico-Chemical Analysis of the Rhizospheric Soils

Granulometric analysis of the soil samples (fraction < 2 mm) was carried out by dispersion and flocculation reagents [31].

A total of 15 mL of soil was placed in a centrifuge tube. Next, 1 mL of Texture Dispersing Reagent (5644PS) was added and then diluted with tap water to the 45 mL level, and the tube was shaken for 2 min manually. After 30 min at rest, the supernatant was poured into a second tube. After 30 min at rest, the second supernatant was transferred to another tube with the addition of 1 mL of a flocculating reagent, followed by stirring for 1 min manually. The three tubes remained at rest for 24 h for a better decantation. In the end, the level in each tube was used to calculate the percentage of each fraction.

Soil pH was measured on the bulk soil sample (soil/solution ratio = 1/2.5). According to the NF X 31-117 protocol (NF ISO 10390), 10 g of soil was mixed with 25 mL of distilled water. The solution was stirred for 15 min with a magnetic stirrer and then allowed to settle for 15 min. Measurements were made using a pH meter (Thermo Orion model 420 A+).

The conductivity (EC) of the same soil sample was measured by a conductivity meter (WTW, multi 3410, Xylem Analytics France SAS).

The estimation of the carbonate content in soil samples was performed with Bernard's calcimeter. The experiment was carried out on 250 mg of soil. Each test was repeated twice.

The determination of the cation exchange capacity (CEC) was performed with a sodium acetate solution 1 mol.L⁻¹, and 5 g of powdered soil was brought into contact with the sodium acetate solution [32]; the Na assay analysis was carried out by SAA (Analytik Jena).

2.3. Mineralogical and Chemical Characterization of the Rhizospheric Soils

Mineralogical characterization of the soils was carried out on powdered soils by X-ray diffraction (XRD) (PANalyticalX'Pert PRO MPD diffractometer) operating with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) on the basis of binocular methods. Mineralogical identification was performed by means of High Score Plus software (version 2.1, PANalytical, Almelo, the Netherlands) equipped with the ICDD PDF-2 Release 2004.

PTE total concentrations in the soil samples were determined by ICP-AES (Horiba Jobin Yvon) after mineralization of 0.25 g of powdered soil using a mixture of concentrated HF (3 mL/47–51%), HCl (1 mL/25%), HNO₃ (7 mL/67–69%) and H₂O₂ (2 mL/30%). Soil reference material (SRM 2710 of the National Institute of Standards and Technology) was mineralized and analyzed under the same conditions as the soil samples.

2.4. Kinetic Chemical Extractions

Various studies have examined the mobility of PTE in soil by several types of mixture of organic acids such as Pb by citric, oxalic and malic acids [33]; Cd by citric, malic and oxalic acids [34], malic and acetic acids [35]; and As by citric, oxalic and malic acids [36]. In our study we have used a mixture of acetic, lactic, citric, malic and formic acids according to the protocol of [22], modified by [37], and [23], also applied by [38] (Table 2). In fact, in our study, it is about kinetic chemical extractions to assess the behavior of PTE in the rhizo-spheric soils (real sample). Kinetic tests define reaction rates for both metal (loid) dissolution over time under specific conditions. In fact, the choice of this kinetic test was based on the long-term monitoring of the release of PTE by a single extractant [39]. In contrast to batch leaching tests, the sample is brought into contact with a defined volume of the extraction solution, depending on the L/S ratio, for a fixed duration (depending on the type of test) and without renewal solution [40,41].

Table 2. Extraction protocol adapted for the study of PTE behavior in rhizospheric soils.

Reagent	Procedure			References
	Temperature	Extraction Ratio	Shaking Time	
Low molecular weight organic acids (LMWOAs) solution 0.01 mol L ⁻¹ , consisting of acetic, lactic, citric, malic and formic acids with a molar ratio of 4:2:1:1:1, pH 2.8	Room temperature	1/10 (4 g soil/40 mL LMWOAs)	0 min	[22] [23] [37] modified
			5 min	
			15 min	
			30 min	
			60 min	
			120 min	
			960 min	

The extraction reagents (LMWOAs) and the soil/solution ratio are shown in Table 2. The extraction was performed in acid-cleaned polystyrene centrifuge tubes by shaking at ambient temperature (20 °C) in a mechanical shaker at 20 rpm. The leachate of each cycle was subjected to pH and EC measurements after centrifugation (2000 rpm for 20 min) and

filtered with a PTFE syringe filter (0.45 µm porosity). The amount of mobilized Ca, Mg and PTE (Pb, Zn, Cd, As and Sb) was determined by ICP-AES (Activa of Horiba Jobin-Yvon), and the reproducibility of the analysis was checked by running several duplicates and the accuracy by analysis of the certified standard SRM 2710. Both reproducibility and accuracy are within 5%.

All instruments were washed previously in a nitric acid bath (10% HNO₃) and then rinsed a dozen times with deionized water. All analyses have been done in the laboratories of the National Institute of Research and Physico-Chemical Analysis (INRAP).

2.5. Statistical Analysis

Statistical analyses were performed using the statistical software XLSTAT, 2022.2.1.1297; Pearson correlation coefficients were determined between total and leachate concentrations of PTE.

3. Results

3.1. Soil Characteristics

3.1.1. Soil Granulometry

Results of particle size analysis are reported in the triangular diagram of soil texture (Figure 2). They show that sand and clay are more abundant than the silt fraction (less than 25%) in all samples. All contaminated soil samples are dominated by sandy textures, going from sandy loam (Z2) to sandy clay loam (H3, J2, B1) and even to sandy clay (G7). It should be noted, however, that the textures of the control soils from Jebal Ghazlane and Bouaouane (GT, BT) are close to those of the contaminated samples from the respective mine sites (G7, B1), with the exception of soils from Bouaouane, for which the clay texture of the control sample (BT) is very different from the contaminated one (B1).

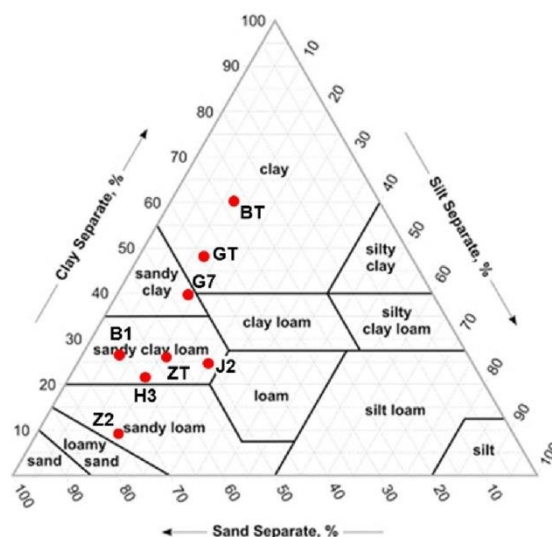


Figure 2. Triangular diagram of soil texture.

3.1.2. Physicochemical Parameters

Results for pH, EC, % CaCO₃ and CEC are presented in Table 3. The soil's pH values were neutral to slightly alkaline, typically varying between 7.1 and 8.3 in the different sectors.

Table 3. pH and EC values and calcium carbonate content of soil samples from the study areas.

Samples	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	(% CaCO_3)	CEC (meq/100 g)
H3	217	8.3	75	5.5
BT	237	7.8	40	-
B1	499	7.8	46	18.4
J2	367	7.1	2	23.1
Z2	115	7.7	24	1.8
ZT	271	7.1	22	-
GT	233	8.0	50	-
G7	865	7.8	33	3.2

Note: (-): Unmeasured parameter.

The EC values of the soil samples were highly variable. EC varied between a minimum value of about $115 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for Hammam Zriba (Z2) soil and a maximum value of about $865 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for soil from Jebel Ghazlane (G7). The high EC values could be explained by the high content of soluble minerals in the soil [42].

CEC values varied from one sector to another. The highest values were recorded for the soils of Sidi Bouaouane (18.4 meq/100 g) and Jalta (23.1 meq/100 g) (Table 2). The lowest value was recorded for the soil of Hammam Zriba (1.8 meq/100 g).

The CaCO_3 content of all soil samples was always high ($>20\%$), except for the Jalta sample (J2), which showed a very low (2%) calcium carbonate content (Table 2). High carbonates are an obvious potential for maintaining the correlative capacity of neutralization and alkalinity of the environment, resulting in overall slightly alkaline pH values ranging from 7.1 to 8.3 (Table 2, Figure 3).

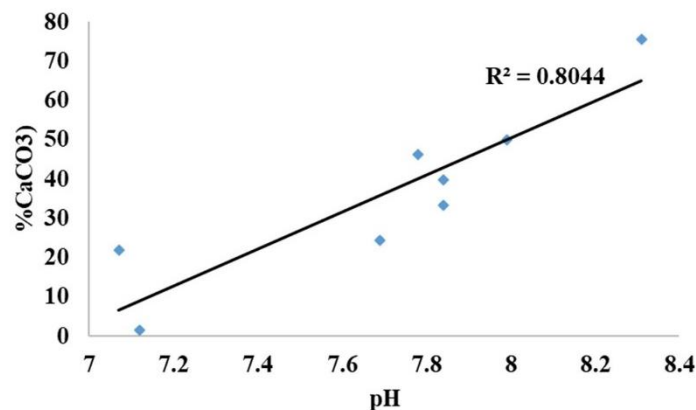


Figure 3. Relationship between soil pH and CaCO_3 concentrations in the studied soils.

3.1.3. Soil Mineralogy

X-ray diffractograms of the studied soils revealed a variable mineral composition (Table 3). Calcite, quartz and clays were always present, with these minerals being the more abundant mineralogical fraction in all soil samples.

The presence of high amounts of calcite reflects the general carbonated nature of bedrock in all localities. Sulphate minerals detected were barite (BaSO_4) and anglesite (PbSO_4) in the soil of Hammam Zriba (Z2), anglesite at Jalta (J2) and gypsum at Bouaouane. Among the carbonate minerals, dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) was present at Jebel Ghazlane and cerusite (PbCO_3) was present at Jebel Hallouf and Sidi Bouaouane.

Chapitre IV.I : Comportement des éléments potentiellement toxiques dans les sols rhizosphériques de 5 sites miniers.

Additionally, Zn-silicates (Hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$)), Zn and Fe-sulphides ((sphalerite (ZnS), pyrite (FeS_2)), and fluorite (CaF_2)) were detected at Hammam Zriba. Clay minerals, such as kaolinite, were detected in most samples, illite in samples from Jalta and Jebel Ghodzlane along with sulfosalts [Jordanite: $\text{Pb}_{14}(\text{As}, \text{Sb})_8\text{S}_{23}$] in Jalta soil (Table 4).

Table 4. Mineralogical composition of soil samples.

Sample Mineralogy	B1	BT	H3	J2	GT	G7	Z2
Quartz	+	+	+	+	+	+	+
Calcite	+	+	+	+	+	+	+
Barite	-	-	-	-	-	-	+
Hemimorphite	-	-	-	-	-	-	+
Fluorite	-	-	-	-	-	-	+
Anglesite	-	-	-	+	-	-	+
Montmorillonite	-	-	-	-	+	-	-
Dolomite	-	-	-	+	-	+	-
Illite	-	-	-	+	-	-	-
Kaolinite	+	+	+	+	+	-	-
Cerussite	+	-	+	-	-	-	-
Pyrite	-	-	-	-	-	-	+
Sphalerite	-	-	-	-	-	-	+
Jordanite	-	-	-	+	-	-	-
Gypsum	+	-	-	+	-	-	-

Note: +: Present, -: absent.

3.1.4. PTE Total Concentrations

Table 5 shows metals (Pb, Zn and Cd) and metalloids (As and Sb) total concentrations in soils. The concentrations were generally elevated and heterogeneous between the different areas, clearly exceeding the local geochemical backgrounds (LGB) and the limits of agricultural soils according to [43] ($100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for Pb; $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for Zn and $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for Cd).

Table 5. Total PTE concentrations in the studied soils (M.C: soil reference material).

Samples		As (mg·kg ⁻¹)	Sb (mg·kg ⁻¹)	Pb (mg·kg ⁻¹)	Zn (mg·kg ⁻¹)	Cd (mg·kg ⁻¹)
B1		683	145	17,350	8620	64
BT		44	nd ^a	391	418	7
H3		669	103	10,321	7951	55
J2		110	nd ^a	3061	1240	9
G7		348	nd ^a	7943	37,000	205
GT		Nd	nd ^a	110	331	1
Z2		Nd	nd ^a	2235	12,674	35
ZT		Nd	8	91	493	Nd
M.C (SRM type 2710)	Measured	648	44	4905	6521	19
	Standard	626	384	5532	6952	218
European standards for agricultural soils		-	-	100	300	2

Note: ^a: not detected.

For the contaminated soils, Pb concentration varied from 2235 mg·kg⁻¹ (H. Zriba) to 17,350 mg·kg⁻¹ (Bouaouane). Zn contents varied between 1240 mg·kg⁻¹ (Jalta) and 37,000 mg·kg⁻¹ (J. Ghoulane). Concentrations of Cd were found between 35 mg·kg⁻¹ (H. Zriba) and 205 mg·kg⁻¹ (J. Ghoulane). As contents varied between 348 mg·kg⁻¹ (J. Ghoulane) and 683 mg·kg⁻¹ (Bouaouane). Concentrations of Sb showed only slight variations between 103 mg·kg⁻¹ (J. Hallouf) and 145 mg·kg⁻¹ (Bouaouane).

3.2. Kinetic Leaching Tests

Figure 4 shows the variation of the evolution of the physico-chemical parameters (pH and EC) and the concentration of metals (Ca, Mg, Zn, Cd and Pb) and metalloids (As and Sb) in the leachates with time for the leaching of rhizospheric soils with LMWOAs.

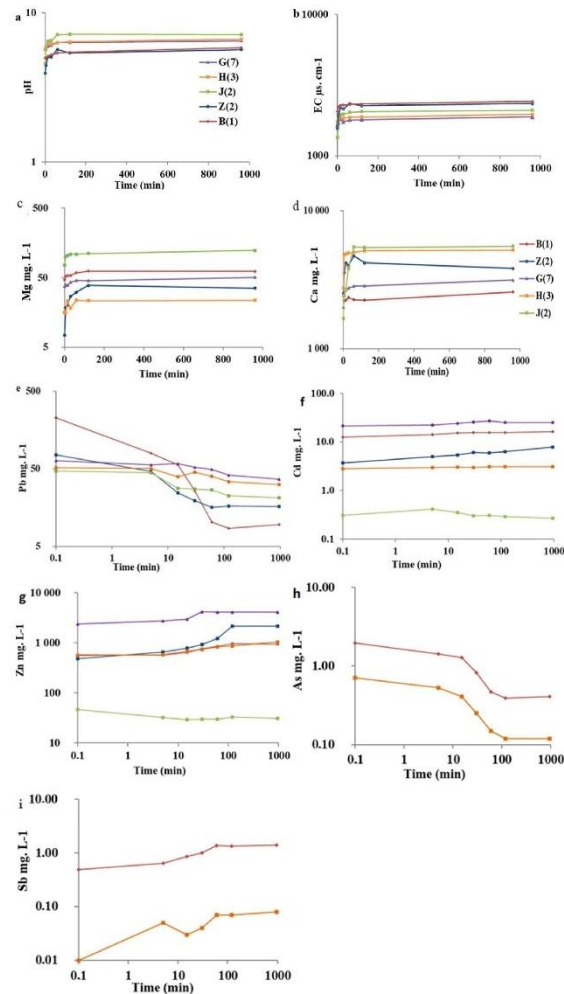


Figure 4. Variation of (a) pH and (b) EC and (c) Mg, (d) Ca, (e) Pb, (f) Cd, (g) Zn, (h) As and (i) Sb concentrations in the leachates during extraction with LMWOAs.

pH: The initial pH of the organic acid solution is 2.8. At the beginning of the test, the lowest pH in soil leachate was noted in Z(2) with a value of 3.9. At the end of the lixiviation experiment (16 h), the pH value varied between 5.8 and 7.2 for the different soils (Figure 4a). The lowest pH values were found in Hammam Zriba (Z2) and the highest values were observed in Jalta.

Conductivity. Leaching solutions were characterized by a rapid increase in EC during the first hour and then stabilized with a small increase until the end of the test (Figure 4b). The highest values were found for samples of Hammam Zriba and Sidi Bouaouane ($2430 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $2340 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively). The EC of these soils could be explained by the presence of relatively soluble minerals such as gypsum, calcite and dolomite.

Mg. The overall trend of the curves looks similar to those of pH in shape, showing an increase up to a maximum during the fourth cycle (after 30 min), and then stabilizing with a very small variation in concentration until the end of the test (Figure 4c). The highest concentration of Mg was found for the soil from Jalta ($123 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), resulting mainly from the dissolution of dolomite.

Ca. Ca concentrations show a rapid increase at the beginning of the test up to a maximum and then stabilize with very little variation until the end of the test (Figure 4d). This increase follows the same pattern as Mg and pH. The highest concentrations of calcium were found for samples J2 ($5520 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and H3 ($5169 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) from Jalta and Djebel Hallouf, respectively. These concentrations reflect the soils' mineralogy, since the soil of Jebel Hallouf contains the highest amount of calcite, while the Jalta soil, although poor in calcite, contains dolomite and gypsum.

The dissolution of calcite and dolomite could explain the transition from acid to circumneutral pH of the solution. Calcite is a mineral with a high buffering capacity and was abundant in all soil samples (21% to 75% CaCO_3), except in the sample J2 from Jalta (2% CaCO_3). In this last case, the increase in pH values may be due to the neutralizing capacity of dolomite and possibly silicate (clay) minerals [44,45].

Pb. The highest concentrations of Pb in the leachates were found for all samples at the beginning of the test and the highest value ($227 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) was measured for sample B1. Then, a decrease in concentration was observed until 120 min of stirring, and the lowest value was measured for sample B1 ($9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Thereafter, concentrations remained constant until the end of the test (Figure 4e).

Cd and Zn. Both elements showed similar behavior during the kinetic test for all samples (Figure 4g,h), with the exception of sample J2 (Jalta). The concentration slightly increased with respect to the initial concentration, until a maximum was reached after 30 min and 120 min of stirring. Thereafter, concentrations remained almost constant until the end of the test, suggesting that Zn and Cd in solution are close to saturation. The highest concentrations for both elements were found for sample G7 (Djebel Ghoulane) ($4158 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $27.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, for Zn and Cd, respectively, and then decreased towards $4105 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $25.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). The concentration maximum for sample J2 was reached well before other soils, showing that lesser amounts of Zn and Cd go into solutions from this sample. Moreover, the decrease in concentration before stabilization after 30 min of stirring suggests that oversaturation has been reached for both elements.

Metalloids. As and Sb were detected only in the leachates of the soils of Sidi Bouaouane (B1) and Jebel Hallouf (H3) (Figure 4e,f). The two elements behave in different ways during the test. For both samples, the highest concentrations of As were measured at the beginning of the test ($2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively). Then, concentrations decreased until a minimum ($0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively) of 120 min of stirring; then, they remained stable until the end of the test. Such a trend gives evidence of As extraction (precipitation/adsorption) from the solution.

The Pb and As concentration curves are similar. Leachate concentrations decreased as a function of time until stabilizing after 120 min of stirring.

Sb concentrations measured in the leachate of sample B1 were always higher than those in the leachate of sample H3. In both cases, concentrations started from a minimum (0.5 mg·L⁻¹ and 0.01 mg·L⁻¹, respectively) and then increased to a maximum after 60 min of stirring (1.4 mg·L⁻¹ for B1 and 0.07 mg·L⁻¹ for H3), after which concentrations remained constant until the end of the test.

Figure 5 shows the variation of the extraction rate (concentration in leachate normalized to the concentration in the rhizospheric soil sample, %) of the PTE (Zn, Cd, Pb, As and Sb) by cycle. The percentages indicated towards the end of the test (after 16 h of agitation) are considered percentages of mobility.

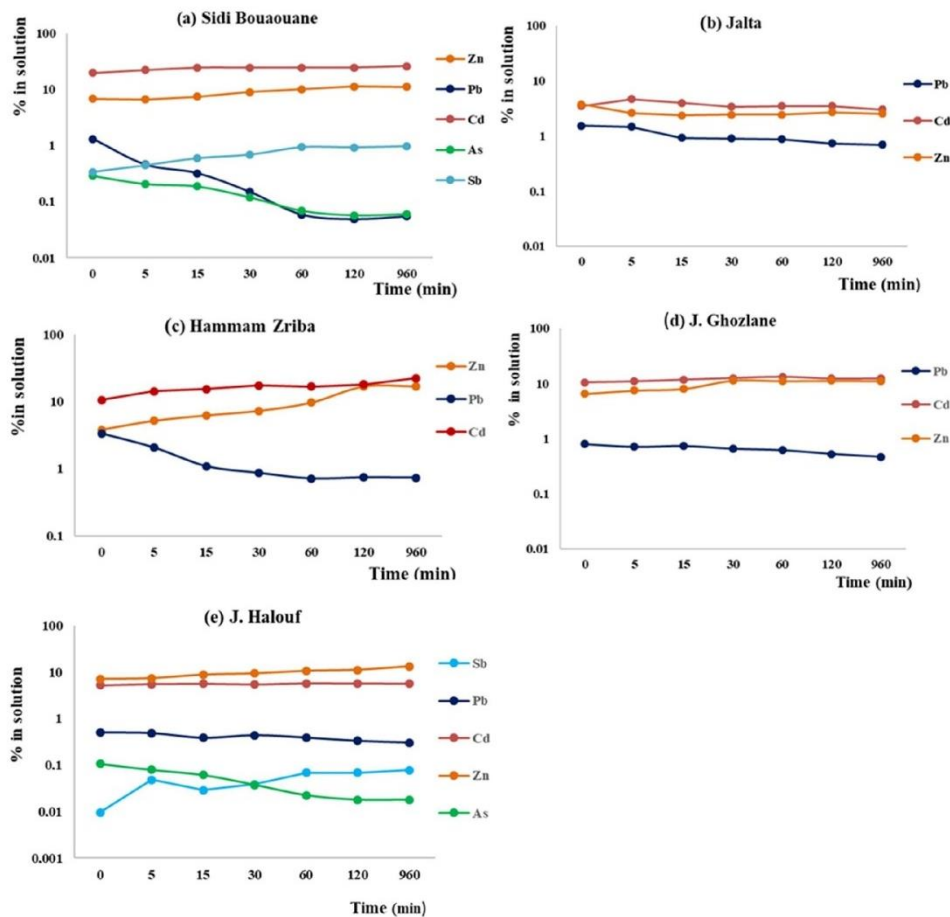


Figure 5. Evolution of the extraction rate (%) of Pb, Zn, Cd, As and Sb during the leaching test conducted on the studied soils (a): Sidi Bouaouane, (b): Jalta, (c): Hammam Zriba, (d): Ghoulane, and (e): J. Halouf.

Results show that during the first cycle (0 min of stirring), Zn and Cd are characterized by extraction rates higher than those of Pb. The extraction rates of metalloids (As and Sb), which are detected only for the samples from Sidi Bouaouane and J. Halouf, are below those of Zn, Cd and Pb.

During subsequent cycles, Zn and Cd extraction rates show a slight and continuous increase, with the exception of the sample from Jalta, for which the extraction rate is slightly decreasing. The highest extraction rates (25% for Cd and 11% for Zn) were recorded for the samples from Sidi Bouaouane and Jebel Ghodzlane. Moreover, for all sectors, the respective curves of Zn and Cd are always similar.

On the other hand, Pb extraction rates are always decreasing for all the samples, remaining well below those of Zn and Cd. However, relatively higher extraction values of Pb are found in the sample from Hammam Zriba.

With regard to metalloids, it should be noted that extraction rates of As and Sb show opposite trends, with an increase for Sb and a decrease for As. It is worth noting that the extraction trend of As follows that of Pb.

4. Discussion

Zn, Cd and Pb are common in the mineralization of the North Tunisian metallogenic province. In the economic ores, Pb and Zn occur mainly as galena (PbS) and sphalerite (ZnS), accompanied by lesser amounts of their alteration products such as cerussite (PbCO₃), smithsonite (ZnCO₃) and hemimorphite [10]. The sectors of Sidi Bouaouane and Jebel Ghodzlane showed the highest concentration levels of Cd. This element is common in northern Tunisia's mineralization in substitution for Zn in sphalerite and its oxidation mineral network [46–48].

According to [49–51], the mobility of metallic elements is not related to their total content in soil but rather to their speciation (partitioning in the carrier phase, chemical form in the soil solution, etc.). The speciation of metals in soil leachates also depends on the extractant solution's pH and chemical composition [52]. However, only soluble or exchangeable metal species in soils are bioavailable [53].

The acidic pH results in the dissolution of metal salts along with the desorption of cations and adsorption of anions [54]. As a result, the initial acid pH (2.8) of the solution of the mixture of organic acids used in the kinetic leaching test had an essential role in the extraction of PTE from rhizospheric soils.

Based on the leaching experiment results (Figure 3), we observed that metals and metalloids behave differently during the extraction test. PTE concentrations were well above the permissible limit in surface water according to [55] (As < 0.01 mg·L⁻¹ and Sb < 0.02 mg·L⁻¹ Cd < 0.003 mg·L⁻¹; Zn < 3 mg·L⁻¹) (Figure 3e–h).

Moreover, Pb mobility was low because of its low solubility [56] and an increase in the pH of the solution. Many studies have shown that Pb adsorption increases with increasing pH [57,58]. However, several authors suggested that one of the causes of Pb immobilization in the humus horizons of acid soils is the stability of the complexes formed with fulvic acids and their ability to flocculate and aggregate [59,60] and also bind to iron oxides [61].

Large quantities of extracted metals generally characterize the most contaminated samples.

Correlation analysis between total and leachate PTE concentrations (Table 6) showed that their mobilization was proportional to metal(loid)s total content, showing a greater mobility for Cd and Zn compared with other elements in the contaminated soils. Correlation analysis also indicated the presence of a positive correlation between As and Sb (R = 0.90), between Pb and Sb (R = 0.91) and between Pb and As (R = 0.92), suggesting the presence of these elements in the same mineral phase, which is Jordanite [Pb₁₄ (As, Sb)₆, S₂₃] [16]. The highest correlation coefficient was observed between Zn and Cd (R = 0.97), which confirms that they originated from the same mineral phases, sphalerite and hemimorphite (Table 6).

Table 6. Correlation matrix (R) between total and leachate concentrations of PTE.

	[As Leachate]	[Sb Leachate]	[Cd Leachate]	[Pb Leachate]	[Zn Leachate]	[Ca Leachate]	[Mg Leachate]	[As Total]	[Sb Total]	[Cd Total]	[Pb Total]	[Zn Total]
[As leachate]	1.00											
[Sb leachate]	0.97	1.00										
[Cd leachate]	0.21	0.30	1.00									
[Pb leachate]	0.11	−0.08	−0.71	1.00								
[Zn leachate]	−0.33	−0.27	0.81	−0.71	1.00							
[Ca leachate]	−0.51	−0.62	−0.86	0.76	−0.55	1.00						
[Mg leachate]	−0.11	0.01	−0.27	0.14	−0.48	0.32	1.00					
[As Total]	0.76	0.61	0.23	0.43	−0.11	−0.25	−0.35	1.00				
[Sb Total]	0.92 *	0.80	0.03	0.40	−0.38	−0.27	−0.30	0.90	1.00			
[Cd Total]	−0.11	−0.08	0.89 *	−0.49	0.89	−0.55	−0.31	0.21	−0.16	1.00		
[Pb Total]	0.92	0.86	0.41	0.14	−0.08	−0.54	−0.24	0.92 *	0.91 *	0.21	1.00	
[Zn Total]	−0.27	−0.21	0.86	−0.63	0.98	−0.55	−0.36	−0.01	−0.33	0.97 **	0.02	1.00

Notes: * Indicates the statistical significance at probability level of $p < 0.05$. ** Indicates the statistical significance at probability level of $p < 0.01$.

Analysis of the correlations between total Cd concentration and concentration in leachates shows that Cd mobilization is proportional to total concentrations ($R^2 = 0.89$) (Table 6). There was also a positive correlation between Cd's mobility and that of Zn, suggesting the presence of these elements in the same mineral phase.

Zn would present greater mobility due to the complexes that could form in neutral or alkaline soils with a relative solubility [62].

The authors of [63] reported that the environmental mobility and potential phytoavailability of Pb, Zn and Cd are strongly governed by soil pH, which declines in the order $Cd \gg Zn > Pb$; thus, only a small portion of Pb in the soil was found to be potentially available for plant uptake.

According to [64], the main parameters influencing Pb's retention in soils are pH and CEC. For a pH above 6, Pb can adsorb to the surface of clay minerals or form carbonate precipitates [65]. Several authors [66–68] have reported that Pb is mainly bound to carbonates and Fe and Mn oxyhydroxides in alkaline to neutral medium ($pH \geq 7$). In this study, calcite's neutralizing power was maintained at an alkaline pH, promoting a powerful neutralization of Pb mobility by the precipitation of cerussite ($PbCO_3$). According to [69], in a carbonated context, Pb associates with carbonates in the form of cerussite ($PbCO_3$), which strongly reduces the mobility of Pb [70], thereby confirming its decrease in leachate concentration in the leaching tests. There was no correlation between total Pb content in the soil and leachate's Pb concentration, which could be explained by the precipitation of this element during the experiment.

Dissolution kinetics showed a significant precipitation and/or adsorption of As, especially for Sidi Bouaouane (1.3% at the beginning to 0.05% at the end of the test) and Jebel Hallouf (0.1% at the beginning to 0.08% at the end of the test), suggesting that carbonates controlled its mobility in soils. These could fix As and various PTE by precipitation of secondary minerals under oxidizing conditions. Moreover, the alkaline pH controls PTE's (metals and metalloids) behavior by maintaining chemical forms such as hydroxyls, metal complexes, metal carbonates and preventing the evolution towards exchangeable ionic forms [71,72].

Different mineral phases, such as calcium carbonate, clay and sulphides, are likely to trap As and release it for any change in geochemical conditions [73–75]. In this study, several clays (illite and kaolinite) and Fe oxyhydroxides that were identified can facilitate the adsorption of As [15]. For example, according to [76], the sorption of As on calcite increases from pH 6 to 10, peaks between pH 10 and 12, and decreases beyond pH 12.

Sb was always more mobile than As and the mobility of these two elements at Sidi Bouaouane was stronger than at Jebel Hallouf. In terms of ionic size, Sb is greater than As, suggesting a higher affinity of As compared to Sb for carrier phases such as iron oxyhydroxides [77–79] and easier desorption of Sb compared to As in their carrier phases [77,80,81].

In the environment, the mobility of Sb in water varies greatly depending on its chemical form [82–84].

The good relationship between metals and metalloids' total concentrations in soils and extractable concentrations by organic acids indicates that available elements should originate from the same mineral phases. For example, Zn could result from the dissolution of hemimorphite and sphalerite at Hammam Zriba, whereas Pb is likely to result from cerussite's dissolution in the soils of Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane and Jordanite and anglesite in the soils of Jalta and Hammam Zriba.

In addition, the dominant forms of As are the sulphide forms [Jordanite (Pb_{14} (As, Sb) $_6S_{23}$), realgar (As_4S_4), mimetite (Pb_5 (AsO_4) $3Cl$) and arsenopyrite or mispickel ($FeAsS$), which were found in the tailings resulting from mining activities in the studied area [16].

Sb is commonly found in association with As in sulfosalts, such as jordanite [Pb_{14} (As, Sb) $_6S_{23}$] [46,77,85].

Positive correlations were also observed between Pb, As and Sb (Table 6), indicating that these elements probably come from the same mineral phases that can be represented by jordanite in the soil of Jalta.

By comparing the results of the five soil samples, it can be deduced that Zn is more mobile for sample Z2, whereas Cd is much more mobile for the other sectors (Figures 4 and 5). The authors of [15] found a similar result for the soils of Jebel Ghazlane. The mobility of Zn, Pb and Cd was controlled by their carrier phases (sphalerite, hemimorphite and cerussite) in the tailings and soils.

Overall, the order of solubility for the different samples is as follows:

- B1: Cd > Zn > Sb
- H3: Zn > Cd > Sb
- J2: Cd > Zn
- G7: Cd > Zn
- Z2: Zn > Cd

The bioavailability of PTE results from various factors related to soil properties, including the role of plant roots and microorganisms (associated microbial communities). Plant roots can reduce the bioavailability of cationic metals/metalloids either by uptake at the root surface or through complexation with biomolecules derived from roots [86]. Soil microorganisms can also influence (increase or decrease) metal/metalloid solubility. In fact, the rhizosphere corresponds to a geochemical micro-environment influenced by the plants (root exudates composed of organic acids and siderophores, respiration, etc.) and microorganisms' activities [87].

In addition, plant root exudates provide nutrition to microorganisms in the rhizosphere, increasing the rhizosphere's microbiological activity, which stimulates plant growth [88]. These exudates lead to an increase in acidity at the soil/root interface [89], which promotes minerals' solubility. On the other hand, increased dissolution of calcium carbonate was observed (Figure 3d), leading to an increase in the rhizosphere's pH, thus favoring precipitation of some metallic elements (especially Pb and As) as secondary minerals. Other metallic elements were absorbed by plants (Zn, Fe, Cd) [90]. These results were confirmed by the kinetic leaching test performed on the organic acid mixture (LMWOAs).

All organic acids (LMWOAs) secreted by plant roots and present in the rhizosphere [22,23,37,91,92] can influence the physicochemical parameters of the soil (pH, CEC, etc.) [22,93] and can thus favor, in particular, the redistribution of As between the different constituents of the soil [94] or precipitation, producing its immobilization and, consequently, decreasing its phytoavailability [95].

5. Conclusions

Soils surrounding the former Pb-Zn mines of northern Tunisia, developed on a carbonate bedrock, were characterized by a variable CEC that oscillates between 1.8 meq/100 g and 23.1 meq/100 g.

Metal (Zn, Pb, Cd) total concentrations found in soils downstream of waste rock dams were high, up to 37,000 mg·kg⁻¹ for Zn and 205 mg·kg⁻¹ for Cd in Jebel Ghazlane soil, 17,000 mg·kg⁻¹ for Pb in the soil surrounding the old mine of Sidi Bouaouane, also in this site were important metalloid contents (As and Sb), 683 mg·kg⁻¹ for As and 145 mg·kg⁻¹ for Sb.

The mineralogical phases carrying these metals were sulfates (anglesite: PbSO₄), Zn-silicates (hemimorphite: Zn₄Si₂O₇(OH)₂•(H₂O)), sulphides (sphalerite: ZnS and pyrite: FeS₂), sulfosalts (Jordanite: (Pb₁₄(As, Sb)₆S₁₃)), carbonates (Cerussite: PbCO₃) and iron oxyhydroxides.

Kinetic leaching tests with LMWOAs showed that solubilization of certain mineral phases (calcite and dolomite) caused an increase in the pH of the initial solution (2.8) to neutral to slightly alkaline values and that the dissolution of the PTE varied from one soil to another and from one element to another in the leachates of the five study areas.

The highest extraction rate obtained after 960 min of agitation was recorded for Cd, reaching 25% for Sidi Bouaouane and J. Ghazlane, and 22% for Hammam Zriba. Zn is the second most mobile element, the highest value (17%) characterized the soil of Hammam Zriba.

The extraction rate of Pb was low and did not exceed 1% in the Jalta soil. The mobility of metalloids (As and Sb) was practically negligible, except at Jebel Hallouf and Sidi Bouaouane. The extraction percentage of Sb did not exceed 1% for the sample of Sidi Bouaouane and 0.1% for As.

Thus, the study of the PTE (As, Sb, Cd, Pb and Zn) by the kinetic leaching test (LMWOAs) showed that these elements behave differently under alkaline conditions. A large part of these elements (Sb, Zn and Cd) was found in soluble soil forms exceeding [96] standards in surface waters. Pb and As were the exception by their tendency to precipitate under alkaline conditions.

Consequently, these PTEs present a risk of contamination for the environment due to their mobility and are phytoavailable in carbonated soils.

Author Contributions: Y.A.: Investigation, writing, and editing; R.S.: conception and design; Y.A. and H.T.: methodology; R.S. and Y.A.: Writing—Original Draft Preparation; R.S., F.S. and M.M.-H.: Supervision, review and correction; M.M.-H.: submission/editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: We thank the reviewers for their helpful comments.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References and Note

1. De Kimpe, C.R.; Morel, J.L. Urban soil management: A growing concern. *Soil Sci.* **2000**, *165*, 31–40. [\[CrossRef\]](#)
2. Morel, J.L.; Heinrich, A.B. SUTMA—Soils in urban, industrial, traffic, mining and military areas—An interdisciplinary working group of the ‘International Union of Soil Science’ (IUSS) dedicated to soils strongly modified by human activities. *J. Soil Sediment Pollut. Ser. A Ecol. Biol.* **2008**, *8*, 206–207. [\[CrossRef\]](#)
3. Reeves, D.; Brook, R. Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from mining areas of central Europe. *Environ. Pollut. Ser. A Ecol. Biol.* **1983**, *31*, 277–285. [\[CrossRef\]](#)
4. Cooke, J.A.; Andrewss, S.M.; Johnson, M.S. Lead-zinc, cadmium and fluoride in small mammals from contaminated grassland established on fluorspar tailings. *Water Air Soil Pollut.* **1990**, *51*, 43–54. [\[CrossRef\]](#)
5. Jean, L. Mobilisation du Chrome et du Nickel à Partir de sols Contaminés, en Présence de Complexants: Transfert et Accumulation de ces Métaux chez *Datura Innoxia*. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, 2007; 221p.
6. Mulligan, C.N.; Yong, R.N.; Gibbs, B.F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater an evaluation. *Eng. Geol.* **2001**, *60*, 193–207. [\[CrossRef\]](#)
7. Ure, A.M.; Davidson, C.M. *Chemical Speciation in the Environment*; Blackie: Glasgow, UK, 2001; pp. 265–321.
8. Peijnenburg, W.J.G.M.; Posthuma, L.; Eijssackers, H.J.P.; Allen, H.E. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1997**, *37*, 163–172. [\[CrossRef\]](#)
9. Des Mines, D.G. *Annuaire Statistique, Mines et Dérivés*; Ministère de L’industrie (1997–2005): Tunis, Tunisia, 2005; 30p.
10. Souissi, F.; Souissi, R.; Bouchardon, J.; Moutte, J.; Marguerite, M.; Chakroun, O.M.; Ghorbel, M. *Mineralogical and Geochemical Characterization of Mine Tailing and the Effect of Pb, Zn, Cd and Cu Mobility on the Quality of Soils and Stream Sediments in Northern Tunisia*; International Congress, Solid Waste Management and Sustainable Development: Hammamet, Tunisie, 2008; pp. 313–317.
11. Souissi, R.; Souissi, F.; Chakroun, H.K.; Bouchardon, J.L. Mineralogical and Geochemical Characterization of Mine Tailings and Pb, Zn, and Cd Mobility in a Carbonate Setting (Northern Tunisia). *Mine Water Environ.* **2013**, *32*, 16–27. [\[CrossRef\]](#)
12. Chakroun, H.D.; Souissi, F.; Souissi, R.; Bouchardon, J.L.; Moutte, J.; Abdeljaoued, S. Heavy metals distribution and mobility in flotation tailings and agricultural soils near the abandoned Pb–Zn district of Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane (NW Tunisia). *Carpathian J. Earth Environ. Sci.* **2013**, *8*, 249–263.
13. Othmani, M.A.; Souissi, F.; Bouzazhah, H.; Bussiere, B.; Ferreira da Silva, E.; Benzaazoua, M. The flotation tailings of the former Pb–Zn mine of Touiref (NW Tunisia): Mineralogy, mine drainage prediction, base-metal speciation assessment and geochemical modeling. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *22*, 2877–2890. [\[CrossRef\]](#)
14. Souissi, R.; Souissi, F.; Ghorbel, M.; Munoz, M.; Courjault-Radé, P. Mobility of Pb, Zn, and Cd in a soil developed on a carbonated bedrock in a semi-arid climate and contaminated by Pb–Zn tailing, Jebel Ressay (NE Tunisia). *Environ. Earth Sci.* **2015**, *73*, 3501–3512. [\[CrossRef\]](#)
15. Daldoul, G.; Souissi, R.; Souissi, F.; Jemmali, N.; Chakroun, H.K. Assessment and mobility of heavy metals in carbonated soils contaminated by old mine tailings in North Tunisia. *J. Afr. Earth Sci.* **2015**, *110*, 150–159. [\[CrossRef\]](#)
16. Tili, H.; Souissi, R.; Souissi, F.; Lattanzi, P.; Podda, F.; Concas, S.; Arda, C.; Cidu, R. Environmental mineralogy and geochemistry of Pb–Zn mine wastes, Northern Tunisia. *Rend. Lincei* **2017**, *28*, 133–141. [\[CrossRef\]](#)

17. Achour, Y.; Souissi, R.; Tilil, H.; Heino, M.M.; Souissi, F. Heavy Metals (Pb, Zn, Cd) and Metalloids (Sb, As) in Carbonated Soils Contaminated by Mine Tailings (North Tunisia). In *Conference of the Arabian Journal of Geosciences*; Springer: Cham, Switzerland, 2019; pp. 227–230. [\[CrossRef\]](#)
18. Community bureau of reference, European Commission.
19. Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844–851. [\[CrossRef\]](#)
20. Maiz, I.; Arambarri, I.; Garcia, R.; Millán, E. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environ. Pollut.* **2000**, *110*, 3–9. [\[CrossRef\]](#)
21. Onireti, O.O.; Lin, C.; Qin, J. Combined effects of low-molecular-weight organic acids on mobilization of arsenic and lead from multi-contaminated soils. *Chemosphere* **2017**, *170*, 161–168. [\[CrossRef\]](#)
22. Shan, X.; Wang, Z.; Wang, W.; Zhang, S.; Wen, B. Labile rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metals and rare earth elements to plants. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 400–407. [\[CrossRef\]](#)
23. Feng, M.H.; Shan, X.Q.; Bei Wen, B. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere* **2005**, *59*, 939–949. [\[CrossRef\]](#)
24. Ash, C.; Drabek, O.; Tejnecký, V.; Jehlicka, J.; Michon, N. Sustainable soil washing: Shredded card filtration of potentially toxic elements after leaching from soil using organic acid solutions. *PLoS ONE* **2016**, *11*, e0149882. [\[CrossRef\]](#)
25. Ash, C.; Tejnecký, V.; Boruvka, L.; Abek, O. Different low-molecular-mass organic acids specifically control leaching of arsenic and lead from contaminated soil. *J. Contam. Hydrol.* **2016**, *187*, 18–30. [\[CrossRef\]](#)
26. Van Hees, P.A.W.; Lundstrom, U.S.; Giesler, R. Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution-composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma* **2000**, *94*, 173e200. [\[CrossRef\]](#)
27. Li, H.; Liu, Y.; Zeng, G.; Zhou, L.; Wang, X.; Wang, Y.; Wang, C.; Hu, X.; Xu, W. Enhanced efficiency of cadmium removal by *Boehmeria nivea* (L.) Gaud. in the presence of exogenous citric and oxalic acids. *J. Environ. Sci.* **2014**, *26*, 2508–2516. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
28. Rocha, A.C.S.; Almeida, C.M.R.; Basto, M.C.P.; Teresa, M.; Vasconcelos, S.D. Influence of season and salinity on the exudation of aliphatic low molecular weight organic acids (ALMWOAs) by *Phragmites australis* and *Halimione portulacoides* roots. *J. Sea Res.* **2015**, *95*, 180–187. [\[CrossRef\]](#)
29. Garau, G.; Mele, E.; Castaldi, P.; Lauro, G.P.; Deiana, S. Role of polygalacturonic acid and the cooperative effect of caffeic and malic acids on the toxicity of Cu(II) towards triticale plants (*×Triticosecale* Wittm). *Biol. Fertil. Soils* **2015**, *51*, 535–544. [\[CrossRef\]](#)
30. Sun, Y.; Luo, T.; Zhong, S.; Zhou, F.; Zhang, Y.; Ma, Y.; Fu, Q. Long-term effects of low-molecular-weight organic acids on remobilization of Cd, Cr, Pb, and As in alkaline coastal wetland soil. *Environ. Pollut. Bioavail.* **2021**, *33*, 266–277. [\[CrossRef\]](#)
31. Soil Texture Unit Code 1067; Lamotte, IA, USA; Chestertown, MD, USA. Available online: <https://lamotte.com/products/soil/individual-soil-plant-tissue-test-kits/soil-texture-test-1067> (accessed on 9 June 2022).
32. Van Bladel, R.; Frankart, R.; Gheyi, H.R. A comparison of three methods of determining the cation exchange capacity of calcareous soils. *Geoderma* **1975**, *13*, 289–298. [\[CrossRef\]](#)
33. Wei, W.; Cui, J.; Wei, Z. Effects of low molecular weight organic acids on the immobilization of aqueous Pb(II) using phosphate rock and different crystallized hydroxyapatite. *Chemosphere* **2014**, *105*, 14–23. [\[CrossRef\]](#)
34. Najafi, S.; Jalali, M. Effects of organic acids on cadmium and copper sorption and desorption by two calcareous soils. *Environ. Monit. Assess.* **2015**, *187*, 585. [\[CrossRef\]](#)
35. Hawrylak-Nowak, B.; Dresler, S.; Matraszek, R. Exogenous malic and acetic acids reduce cadmium phytotoxicity and enhance cadmium accumulation in roots of sunflower plants. *Plant Physiol. Bioch.* **2015**, *94*, 225–234. [\[CrossRef\]](#)
36. Onireti, O.O.; Lin, C. Mobilization of soil-borne arsenic by three common organic acids: Dosage and time effects. *Chemosphere* **2016**, *147*, 352–360. [\[CrossRef\]](#)
37. Wang, Z.; Zhang, S.; Shan, X.Q. Effects of low-molecular-weight organic acids on uptake of lanthanum by wheat roots. *Plant Soil* **2004**, *261*, 163–170. [\[CrossRef\]](#)
38. Vítková, M.; Komárek, M.; Tejnecký, V.; Šillerová, H. Interactions of nano-oxides with low-molecular-weight organic acids in a contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *293*, 7–14. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
39. Bermond, A.; Ghestem, J.-P.; Yousfi, I. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. *Analyst* **1998**, *123*, 785–789. [\[CrossRef\]](#)
40. Kim, A.G. Leaching methods applied to CUB: Standard, regulatory, and other. In Proceedings of the 15th International Symposium on Management and Use of Coal Combustion Products, St. Petersburg, FL, USA, 27–30 January 2003.
41. *Assessment of Laboratory Leaching Tests for Predicting the Impacts of Fill Material on Ground Water and Surface Water Quality—A Report to the Legislature*; Washington State Department of General Administration Olympia: Washington, DC, USA, 2003.
42. Acosta, J.A.; Jansen, B.; Kalbitz, K.; Faz, A.; Martinez-Martinez, S. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere* **2011**, *85*, 1318–1324. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
43. Arrêté du 8 Janvier 1998 Fixant les Prescriptions Techniques Applicables aux Epandages de Boues sur les sols Agricoles pris en Application du Décret n 97-1133 du 8 Décembre 1997 relatif à L'épandage des Boues Issues du Traitement des Eaux Usées. Available online: <https://aida.ineris.fr/reglementation/arrete-080198-fixant-prescriptions-techniques-applicables-epandages-boues-sols> (accessed on 9 June 2022).
44. Lapakko, K. Metal mine rock and waste characterization tools: An overview. *Min. Miner. Sustain. Dev.* **2002**, *67*, 1–30.

Chapitre IV.I : Comportement des éléments potentiellement toxiques dans les sols rhizosphériques de 5 sites miniers.

45. Plante, B.; Benzaazoua, M.; Bussière, B.; Kandji, E.B.; Chopard, A.; Bouzahzah, H. Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks: Case of the Lac Tio mine. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 7882–7896. [CrossRef]
46. Souissi, F. *Etude Géologique et Conditions de Formation des Gisements de Fluorine (Pb–Zn–Ba) du Jebel Zaghouan (J. Stah et Sidi Taya) et du Jebel Oust, Tunisie Nordorientale*; The'se Université Paul Sabatier, Toulouse III: Toulouse, France, 1987; p. 220.
47. Souissi, F. *Minéralogie et Géochimie des Gîtes Minéraux et leur Impact sur L'environnement. Mémoire d'Habilitation Universitaire*; Département de Géologie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis el Manar: Tunis, Tunisia, 2007; pp. 47–65.
48. Ghorbel, M.; Marguerite, M.; Courjault-Rade, P.; Destrigneville, C.; Parseval, P.; Souissi, R.; Souissi, F.; Ben Mammou, A.; Abdeljaouad, S. Health risk assessment for human exposure by direct ingestion of Pb, Cd, Zn bearing dust in the former miners' village of Jebel Ressas (NE Tunisia). *Eur. J. Mineral.* **2010**, *22*, 639–649. [CrossRef]
49. Cornu, S.; Clozel, B. *Extractions Séquentielles et Spéciation des Éléments Trace Métalliques Dans les Sols Naturels: Analyse Critique. Etudes et Gestion des Sols*; Association Française Pour l'Etude des Sols: Ardon, France, 2000; Volume 7, pp. 179–189.
50. Jin, C.W.; Zheng, S.J.; He, Y.F.; Zhou, G.D.; Zhou, Z.X. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability. *Chemosphere* **2005**, *59*, 1151–1159. [CrossRef]
51. Chen, C.; Amirbahman, A.; Fisher, N.; Harding, G.; Lamborg, C.; Nacci, D.; Taylor, D. Methyl mercury in Marine Ecosystems: Spatial Patterns and Processes of Production, Bioaccumulation, and Biomagnification. *Ecohealth* **2008**, *5*, 399–408. [CrossRef]
52. Ettler, V.; Mihaljevic, M.; Sebek, O.; Grygar, T. Assessment of single extractions for the determination of mobile forms of metals in highly polluted soils and sediments—Analytical and thermodynamic approaches. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *602*, 131–140. [CrossRef]
53. Kabata-Pendias, A. Behavioural properties of trace metal in soils. *Appl. Geochem.* **1993**, *8*, 3–9. [CrossRef]
54. Lions, J. *Etude Hydrogéochimique de la Mobilité de Polluants Inorganiques Dans les Sédiments de Curage mis en Dépôts; Expérimentations, Etude in Situ et Modélisations. Thèse: Hydrogéologie et Hydrologie Quantitatives*; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris: Paris, France, 2004; 248p.
55. Organization Mondiale de la Santé. 2006. Available online: <http://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.html> (accessed on 9 June 2022).
56. Garcia, G.; Zanuzzi, A.L.; Faz, A. Evaluation of heavy metal availability prior to an in situ soil phytoremediation program. *Biodegradation* **2005**, *16*, 187–194. [CrossRef]
57. Gerritse, R.G.; De Willigen, P.; Raats, P.A.C. Transport and fixation of orthophosphate in acid, homogeneous soils. III. Experimental study of acid, sandy soil columns heavily treated with pig slurry. *Agric. Environm.* **1982**, *7*, 175–185. [CrossRef]
58. Harter, R.D. Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1983**, *47*, 47. [CrossRef]
59. Hatira, A.; Gallal, T.; Rouiller, L.; Guillet, B. Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques. *Sci. Sol* **1990**, *28*, 123–135.
60. Johnson, C.E.; Petras, R.J. Distribution of Zinc and Lead Fractions within a Forest Spodosol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1998**, *62*, 782. [CrossRef]
61. Morin, G.; Juillot, F.; Ildefonse, P.; Calas, G.; Samama, J.C.; Chevallier, P.; Brown, G.E. Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentiere, France). *Am. Mineral.* **2001**, *86*, 92–104. [CrossRef]
62. Razo, I.; Carrizales, L.; Castro, J.; Diaz-Barriga, F.; Monroy, M. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water Air Soil Pollut.* **2004**, *152*, 129–152. [CrossRef]
63. Ullrich, M.S.; Ramsey, H.M.; Helios-Rybicka, E. Total and exchangeable concentrations of heavy metals in the soil near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Appl. Geochem.* **1999**, *14*, 187–196. [CrossRef]
64. Alloway, B.J. *Heavy Metals in Soils: Their Origins, Chemical Behavior et Bioavailability*; Wiley, John & Sons: London, UK, 1990; 339p.
65. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). *Behavior of Metals in Soils*; EPA/540/S-92/018; Technology Innovative Office: Washington, DC, USA, 1992; 25p, Available online: <http://www.irishstatutebook.ie/eli/1992/act/7/enacted/en/html#> (accessed on 9 June 2022).
66. McKenzie, R.M. The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of Manganese and Iron. *Aust. J. Soil Res.* **1980**, *18*, 61–73. [CrossRef]
67. Tipping, E.; Thompson, D.W.; Ohnstad, M.; Hetherington, N.B. Effects of pH on the release of metals from naturally-occurring oxides of Mn and Fe. *Environ. Technol. Lett.* **1986**, *7*, 109–114. [CrossRef]
68. Li, X.; Thornton, I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl. Geochem.* **2001**, *16*, 1693–1706. [CrossRef]
69. Ramos-Arroyo, Y.R.; Siebe, C. Weathering of sulphide minerals and trace element speciation in tailings of various ages in the Guanajuato mining district, Mexico. *Catena* **2007**, *71*, 497–506. [CrossRef]
70. Gee, J.R.; Masson, D.G.; Watts, A.B.; Mitchell, N.C. Offshore continuation of volcanic rift zones, El Hierro, Canary Islands. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2001**, *105*, 107–119. [CrossRef]
71. Lindsay, W.L. *Chemical Equilibria in Soils*; John Wiley and Sons: New York, NY, USA, 1979.
72. Chuan, M.C.; Shu, G.Y.; Liu, J.C. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water Air Soil Pollut.* **1996**, *90*, 543–556. [CrossRef]
73. Quemeneur, M. *Les Processus Biogéochimiques Impliqués Dans la Mobilité de L'arsenic: Recherche de Bios Indicateurs. Thèse de Doctorat en Géosciences. Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière Organiques dans les Sols*, Nancy 1; Faculté des Sciences et Techniques STMP, Université Henri Poincaré: Nancy, France, 2008; 245p.

Chapitre IV.I : Comportement des éléments potentiellement toxiques dans les sols rhizosphériques de 5 sites miniers.

Water 2022, 14, 3337

18 of 18

74. Laperche, V.; Bodéan, F.; Dictor, M.C.; Baranger, P. *Guide Méthodologique de l'Arsenic, Appliqué à la Gestion des Sites et Sols Pollués*; Rapport BRGM RP-52066-Fance: Orléans, France, 2003.
75. Bhattacharya, P.; Welch, A.H.; Stollenwerk, K.G.; McLaughlin, M.J.; Bundschuh, J.; Panaullah, G. Arsenic in the environment: Biology and chemistry. *Sci. Total Environ.* **2007**, *379*, 109–120. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
76. Goldberg, S.; Glaubig, R.A. Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil Arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1988**, *52*, 1297–1300. [\[CrossRef\]](#)
77. Casiot, C.; Ujevic, M.; Munoz, M.; Seidel, J.L.; Elbaz-Poulichet, F. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Appl. Geochem.* **2007**, *22*, 788–798. [\[CrossRef\]](#)
78. Masson, M.; Schafer, J.; Blanc, G.; Dabrin, A.; Castelle, S.; Lavaux, G. Behavior of arsenic and antimony in the surface freshwater reaches of a highly turbid estuary, the Gironde Estuary, France. *Appl. Geochem.* **2009**, *24*, 1747–1756. [\[CrossRef\]](#)
79. Milham, L.; Craw, D. Antimony mobilization through two contrasting gold ore processing systems, New Zealand. *Mine Water Environ.* **2009**, *28*, 136–145. [\[CrossRef\]](#)
80. Ashley, P.M.; Craw, D.; Graham, B.P.; Chappell, D.A. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *J. Geochem. Explor.* **2003**, *77*, 1–14. [\[CrossRef\]](#)
81. Hiller, E.; Lalinská, B.; Chovan, M.; Jurkovič, Č.; Klimko, T.; Jankulár, M.; Hovorič, R.; Šottník, P.; Flaková, R.; Ženišová, Z.; et al. Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Appl. Geochem.* **2012**, *27*, 598–614. [\[CrossRef\]](#)
82. Gebel, T. Arsenic and antimony: Comparative approach on mechanistic toxicology. *Chem.-Biol. Interact.* **1997**, *107*, 131–144. [\[CrossRef\]](#)
83. Smith, E.; Naidu, R.; Alston, A.M. Arsenic in the soil environment; a review. In *Advances in Agronomy*; Sparks, D.L., Ed.; Academic Press: San Diego, CA, USA, 1998; Volume 64, pp. 149–195.
84. Filella, M.; Belzile, N.; Chen, Y. Antimony in the environment: A review focused on natural waters, I. Occurrence. *Earth-Sci. Rev.* **2002**, *57*, 125–176. [\[CrossRef\]](#)
85. Klein, C.; Hurlbut, C.S. *Manual of Mineralogy*, 20th ed.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1985; 596p.
86. Cathala, N.; Salsac, L. Absorption du cuivre par les racines de maïs (*Zea mays*, L.) et de tournesol (*Helianthus annuus*, L.). *Plant Soil* **1975**, *42*, 65–83. [\[CrossRef\]](#)
87. Hinsinger, P.; Marschner, P. Rhizosphere-perspectives and challenges—A tribute to Lorenz Hiltner 12–17 September 2004—Munich, Germany. *Plant Soil* **2006**, *283*, vii–viii. [\[CrossRef\]](#)
88. Khan, A.G. Role of soil microbes in the rhizospheres of plants growing on trace metal contaminated soils in phytoremediation. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2005**, *18*, 355–364. [\[CrossRef\]](#)
89. Crowley, D.E.; Rengel, Z. Biology and chemistry of nutrient availability in the rhizosphere. In *Mineral Nutrition of Crops: Fundamental and Implications*; Rengel, Z., Ed.; Haworth Press: New York, NY, USA, 1999; pp. 1–40.
90. Cabala, J.; Teper, L. Metalliferous constituents of rhizosphere soils contaminated by Zn–Pb mining in Southern Poland. *Water Air Soil Pollut.* **2007**, *178*, 351–362. [\[CrossRef\]](#)
91. Cieśliński, G.; Van Rees, K.C.J.; Szmigielska, A.M.; Krishnamurti, G.S.R.; Huang, P.M. Low-molecular-weight organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. *Plant Soil* **1998**, *203*, 109–117. [\[CrossRef\]](#)
92. Shan, X.Q.; Lian, J.; Wen, B. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. *Chemosphere* **2002**, *47*, 701–710. [\[CrossRef\]](#)
93. Gonzaga, M.I.S.; Ma, L.Q.; Santos, J.A.G.; Matias, M.I.S. Rhizosphere characteristics of two arsenic hyperaccumulating *Pteris* ferns. *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 4711–4716. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
94. Alam, M.G.M.; Snow, E.T.; Tanaka, A. Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh. *Sci. Total Environ.* **2003**, *308*, 83–96. [\[CrossRef\]](#)
95. Fitz, W.J.; Wenzel, W.W. Arsenic transformations in the soil–rhizosphere–plant system: Fundamentals and potential application to phytoremediation. *J. Biotechnol.* **2002**, *99*, 259–278. [\[CrossRef\]](#)
96. World Health Organization (WHO). *Guidelines for Drinking Water-Quality*, 4th ed.; WHO: Switzerland, Geneva, 2011; p. 564.

Chapitre IV.2

Evaluation de la spéciation, mobilité et phytodisponibilité des éléments potentiellement toxiques

I. Caractérisation des sols

I.1 Analyse granulométrique

Comme indiqué dans le chapitre III, la texture des sols étudiés a été déterminée par la méthode de La Motte basée sur la séparation des fractions du sol.

Les résultats de l'analyse granulométrique montrent que les échantillons de sol sont dominés par la fraction argileuse (47% -57 %), à l'exception de l'échantillon de Jebel Ressas (JRS) qui est dominé par la fraction sableuse (43 %) (Fig IV.1).



Figure IV.2 1 : Classes granulométriques des échantillons de sol

Tableau IV.2. 1 : Rappel des noms des échantillons

Abréviations	JH1	JH2	SB	JRS	T
Echantillons	Jebel Hallouf 1	Jebel Hallouf 2	Sidi Bouaouane	Jebel Ressas	Témoin

I.2 Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques de chaque échantillon de sol sont résumées dans le tableau IV.1. Les échantillons de sol provenant de deux sites (Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane et Jebel Ressas) (Fig III.1) sont différents dans leurs principales propriétés physiques et chimiques.

Tableau IV.2. 2 : Mesures des paramètres physico-chimiques de sol des secteurs d'étude

Echantillons	pH du sol	WHC (%)	EC (µs/cm)	CEC (mé/100g)	%CaCO ₃	% (Ca, Mg) CO ₃
JH-SB (T)	8,5	50	199	27,91	55,84	0,00
JRS (T)	8,3	41	1269	16,91	24,57	0,8
SB	8,1	29	317	22,09	36,16	1,6
JH1	8,1	37	366	10,78	54,27	1,6
JH2	8,4	40	236	22,89	20,24	0,8
JRS	8,6	31	156,1	8,70	46,19	1,6

I.2.1 pH du sol

Les mesures de pH permettent de considérer les sols étudiés comme étant légèrement alcalins dont les valeurs du potentiel hydrogène (pH_{eau}) varient entre 8,1 et 8,6. Ces valeurs sont dues au contexte général carbonaté avec le taux de carbonates des sols variant entre 21 et 55 %. En effet, plusieurs auteurs ont montré que les valeurs du pH entre 7.3 et 8.5 caractérisent les sols calcaires ([Baize et Jabiol \(1995\)](#) et [Marschner \(1998\)](#)).

I.2.2 Conductivité électrique

D'une manière générale, les valeurs de la conductivité électrique (CE) observée dans les échantillons de sol des deux secteurs d'étude sont élevées. Les valeurs de la CE oscillent entre une valeur minimale de l'ordre de $156 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ observée pour l'échantillon JRS et une valeur maximale de l'ordre de $1269 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, enregistrée pour le sol JRS(T) (Tab.1). Ces valeurs peuvent être expliquées par une forte minéralisation ([Acosta et al., 2011](#)).

I.2.3 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la quantité totale des cations que peut retenir le sol sur son complexe absorbant ([Baize, 2000](#)).

Les résultats de la CEC sont présentés dans le tableau 1. Ils montrent que les sols étudiés ont des CEC modérées, variant entre 9 et 28 méq/100 g ([IPNI, 2006](#)). D'une manière indirecte ces valeurs sont due aux pH du sol, en fait l'augmentation de pH de sol permet d'augmenter la capacité d'échange cationique en maintenant les sites d'échange (qui vont être réduit dans le cas de sol acide à cause des cations H^+) ([Curtin et al., 2015](#)). Les valeurs les plus élevées sont détectées pour les échantillons JH-SB(T) (27,91 méq/100 g), JH(2) (22,89 méq/100 g) et SB (22,09 méq/100 g). Ceci est susceptible d'être lié aux forts taux d'argiles et de matière organique au niveau de ce secteur. Généralement les minéraux argileux et la matière organique constituent les surfaces d'adsorption ayant les CEC les plus importantes par rapport à un sol dit minéral ([Alloway, 1990](#)).

I.2.4 Teneur en carbone organique

L'estimation de la matière organique dans cette étude a été effectuée de façon conventionnelle en multipliant la teneur en carbone organique par 1,724.

En raison de la présence d'une couverture végétale dans les points de prélèvements, ces sols sont caractérisés par des valeurs en matière organique qui varient entre 1,0 et 2,6 % (Tab IV.2.2).

La matière organique joue un rôle important dans l'échange des cations (Baize., (2000), Ramos *et al.*, 2018), de ce fait les teneurs moyennes en matière organique dans ces sols peuvent expliquer les valeurs de CEC observées.

Tableau IV.2. 3: pourcentages en matière organique, COT, soufre total et azote total dans le sol.

Echantillons	% matière organique	% N total	%C total	%COT	% S total
JH-SB (T)	2,58	0,21	7,99	1.5	0,06
JRS (T)	2,41	0,18	4,85	1.4	0,05
SB	1,79	0,15	5,20	1.04	0,36
JH1	1,01	0,09	6,97	0.59	0,08
JH2	2,06	0,17	4,77	1.2	0,16
JRS	1,08	0,08	7,87	0.63	0,05

En ce qui concerne le soufre total, les teneurs ne dépassent pas 1%.

La source du soufre peut être lié aux minéraux sulfatés comme l'anglésite qui est présente dans ces sols, comme il peut provenir des produits d'altération des rejets miniers (produits d'altération des sulfures, essentiellement la pyrite).

L'azote total se présente avec des pourcentages très faibles qui oscillent entre 0,1 % et 0,2 %. Les principales sources d'azote dans le sol sont la matière organique, les résidus de cultures précédentes enfouies, tels que les engrais verts, les apports antérieurs d'engrais azotés et les fumiers.

I.3 Teneurs en carbonates

Les échantillons de sols sont qualifiés comme étant des sols fortement carbonatés, sauf les échantillons JH (2) et JRS (T) qui montrent des teneurs modérées en CaCO_3 (Tab IV.2.1).

Les carbonates de ces échantillons sont représentés essentiellement par la calcite (CaCO_3), dont les teneurs varient entre 20 % et 55 %, avec des pourcentages très faible de dolomite (0,8 % à JRS(T) et JH(2) et 1,6 % à SB, JH(1) et JRS) voire négligeable dans JH-SB(T) (Tab IV.2.1).

Tableau IV.2. 4 : Estimation de la teneur en CaCO₃.

Effervescence	Teneur estimée en CaCO ₃	Caractéristiques du milieu
Nulle ou très faible	<1%	Non carbonaté
Faible	Entre 1 et 5 %	Faiblement carbonaté
Modérée	Entre 5 et 25%	Modérément carbonaté
Forte	Entre 25 et 50 %	Fortement carbonaté
Très forte	>50 %	Hyper carbonaté

I.4 Caractérisation minéralogique

I.4.1 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des sols révèlent une composition minéralogique variable pour les sols étudiés. En revanche, la calcite et le quartz constituent toujours la phase minéralogique la plus abondante pour tous les échantillons (plus de 50 %). En effet, la présence de calcite reflète le contexte carbonaté général des zones d'étude et le contexte géochimique local ; la présence de quartz reflète la dominance des minéraux silicatés. D'autres minéraux moins abondants que la calcite et le quartz sont également présents (Fig IV.2.2) : (i) anglésite (PbSO₄) pour les échantillons de sol JRS et JRS(T), (ii) cérusite (PbCO₃) pour les échantillons de sol (SB), JH (1) et (JRS), (iii) goethite FeO-(OH) pour l'échantillon de sol JH (2) (iiii) dolomite CaMg(CO₃)₂ et hémimorphite Zn₄Si₂O₇(OH)₂(H₂O) pour le sol (JRS) (Fig IV. 2.2).

L'identification des minéraux argileux a été effectuée sur des lames d'argiles orientées (normales, glycolées, chauffées), notamment la fraction la plus fine après séparation granulométrique dépourvu en carbonate après attaque au HCl. Les diffractogrammes des argiles montrent la présence de l'illite et de la kaolinite dans tous les échantillons de sol et de la smectite uniquement dans les deux échantillons témoins (fond géochimique local) : JRS(T) et JH – SB(T) (annexe 3 et 4).

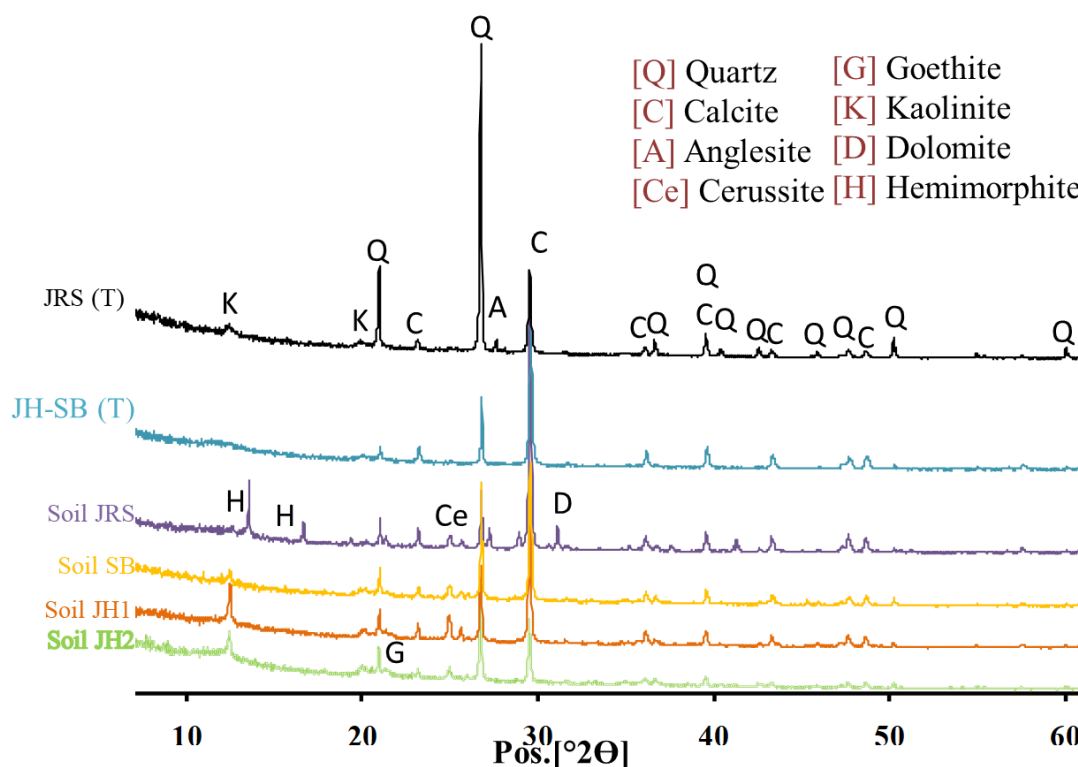


Figure IV.2. 2 : Spectres des diffractions des Rayons-X des échantillons de sol

I.4.2 Analyses au MEB-XEDS

Pour la détection des minéraux minoritaires dans les sols de surface, une analyse minéralogique ponctuelle plus approfondie a été réalisée au microscope électronique à balayage MEB-XEDS, sur les sols dépourvus en argiles après une préparation spécifique en enlevant la fraction argileuse par lavage successif par l'eau dans un bain ultrasonique.

Les analyses ponctuelles X-EDS ont montré la présence de plusieurs éléments métalliques comme Pb, Zn, As, Fe, Cd, Ba et non-métalliques comme S, Ca, et Si. (Fig IV.2. 3, 4, 5 et 6).

- Les minéraux carbonatés sont représentés essentiellement par la calcite (**Ca**) dans tous les échantillons (Fig.3, 4, 5, 6), la smithsonite (ZnCO_3) (**Sm**) et la cérusite (PbCO_3) (**Ce**) sont détectés dans les échantillons de sol JH(3) (Fig.3), (SB) (Fig IV. 5) et JRS (Fig IV.2. 6).
- Les minéraux sulfatés détectés sont le gypse (**Gy**) dans le sol JH (2) (Fig IV.2.4) et la barytine BaSO_4 (**Ba**) dans les sols JH (2) et (SB).
- Les oxydes de Fer sont identifiés dans les sols des sites miniers Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane (échantillons JH (3), JH (2), SB)), et sont représentés surtout par les oxyhydroxyde de fer (Fig IV.2. 3, 4, 5).

- *Les sulfures*, les principaux minéraux sulfurés détectés sont la galène (PbS) (**Ga**) et la pyrite (FeS₂) (**Py**) dans l'échantillon JH (2).
- *Les silicates*, sont représentés par le quartz détecté dans tous les échantillons et l'hémimorphite (**He**) détectée dans le sol du site minier Jebel Ressas (Sol JRS) (Fig IV.2.6).

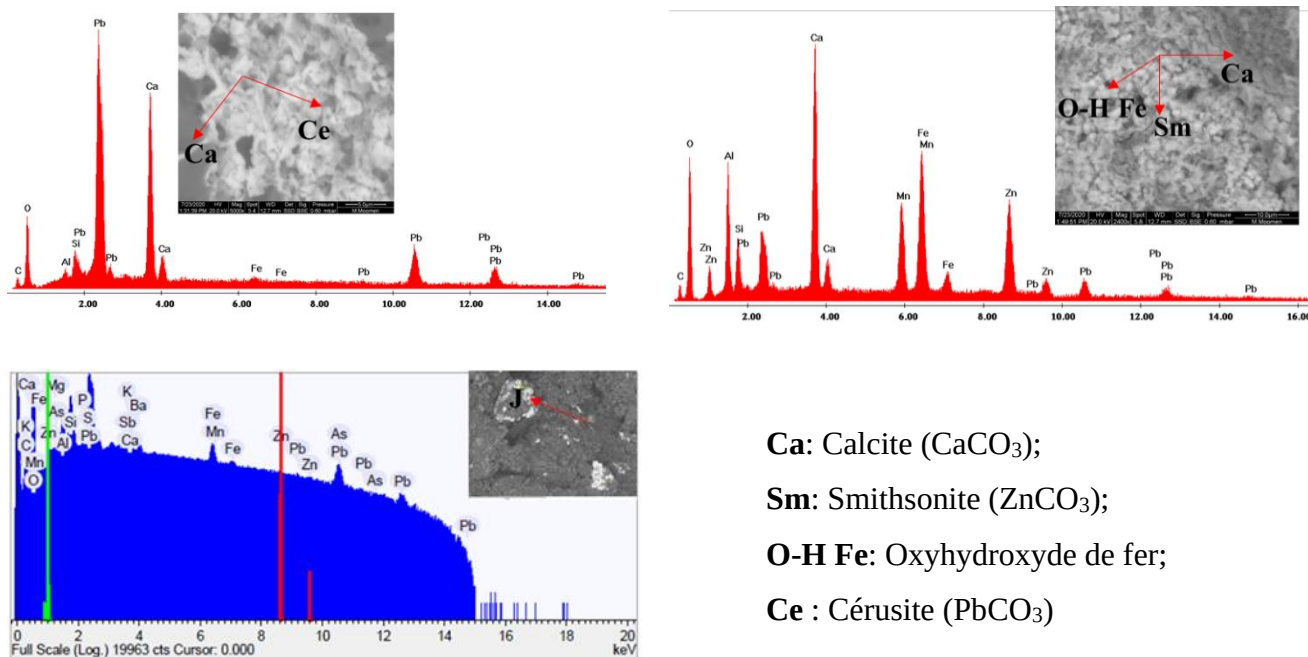
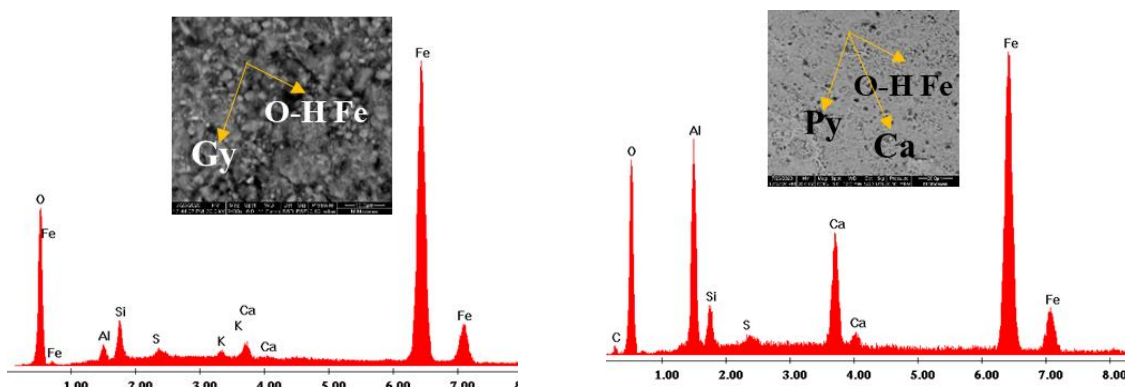


Figure IV.2. 3 : Analyse MEB-XEDS de l'échantillon de sol JH(1)



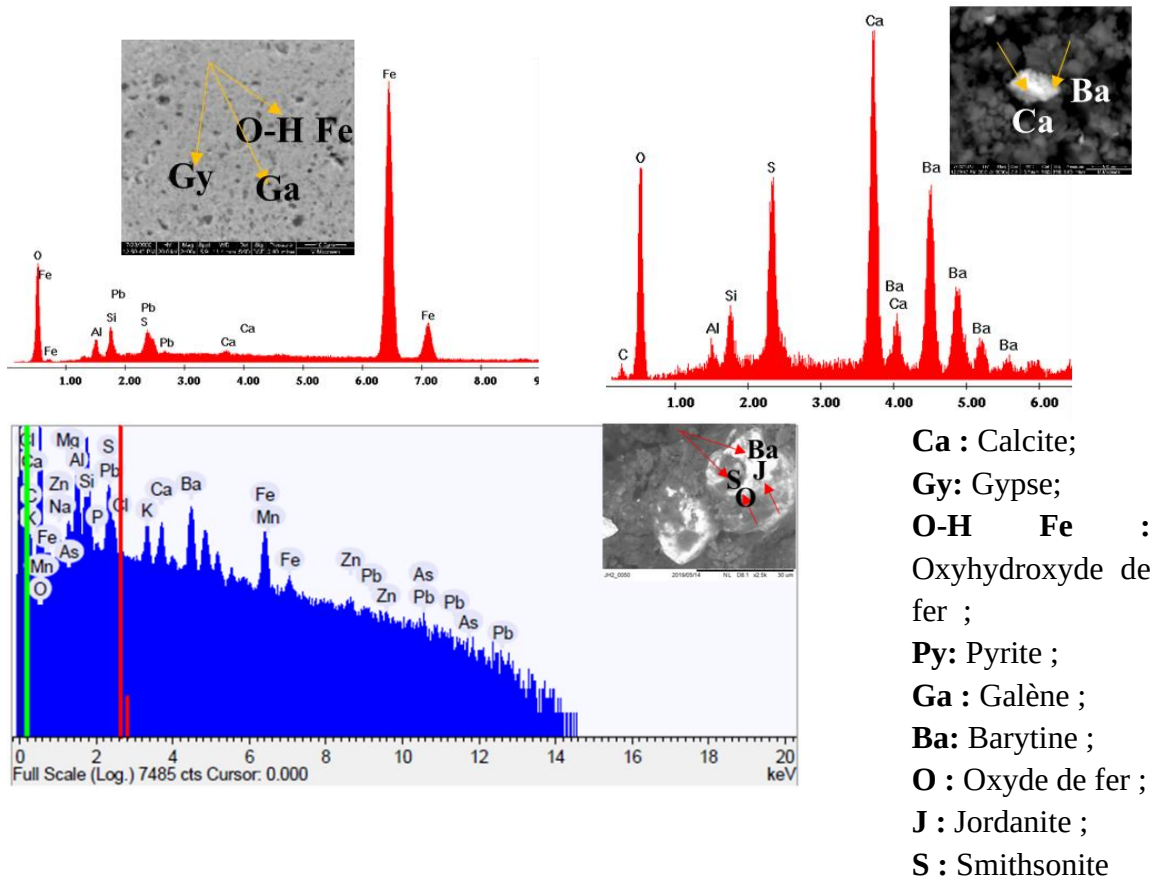
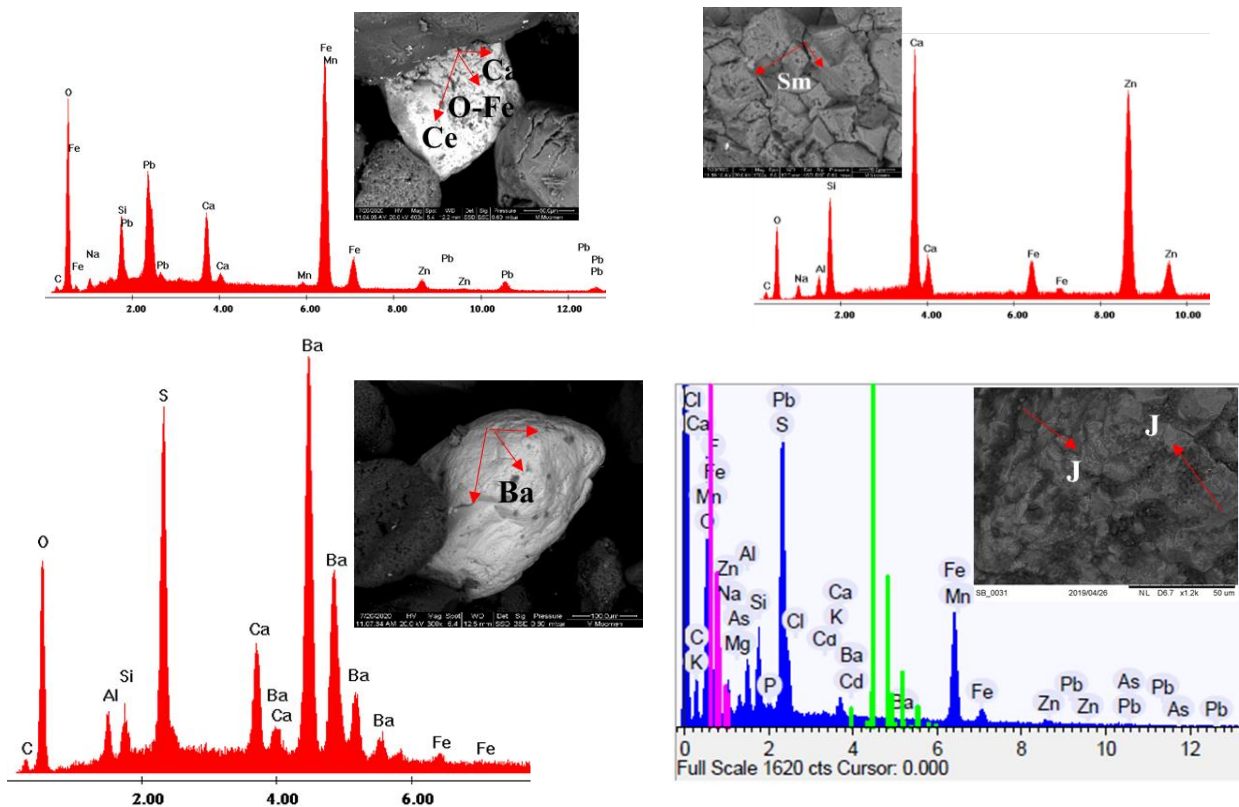
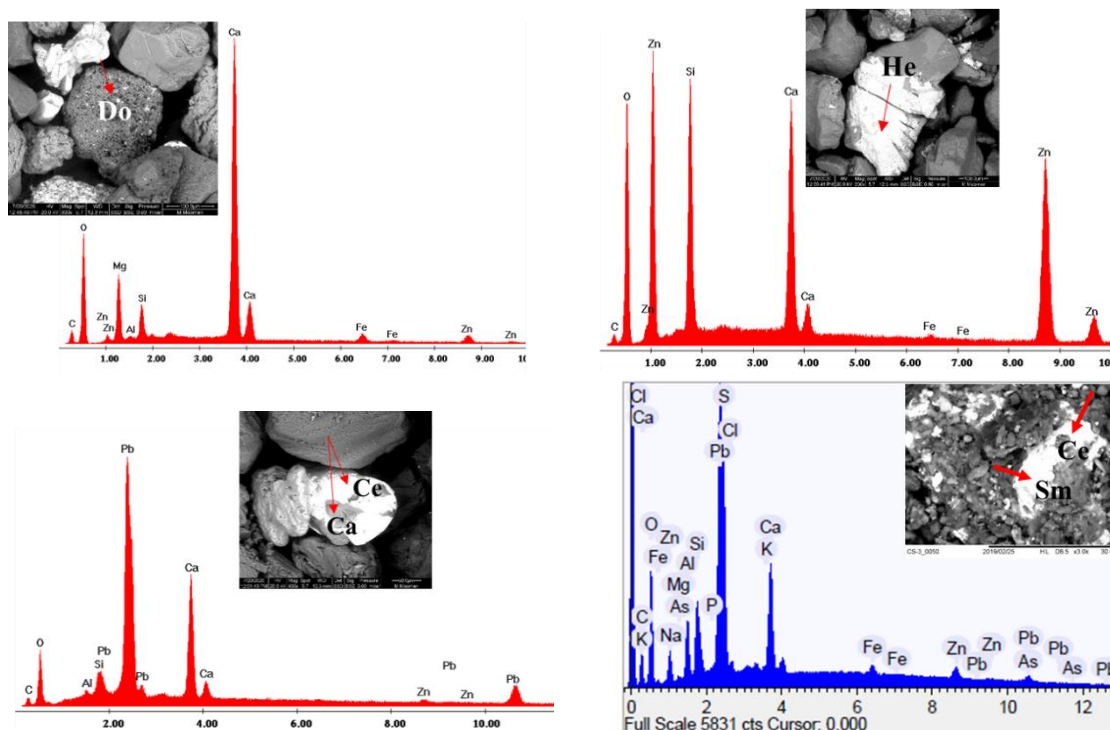


Figure IV.2.4 : Analyse MEB-XEDS de l'échantillon de sol JH (2)



Ca : Calcite; **Ce** : Cérusite ; **O-Fe** : Oxyde de fer et de Mn ; **Sm** : Smithsonite ; **Ba** : Barytine
J : Jordanite

Figure IV.2.5 : Analyse MEB-XEDS de l'échantillon de sol SB



Ca: Calcite; **Ce** : Cérusite; **He** : Héminorphite; **Do** : Dolomite; **Sm**: Smithsonite

Figure IV.2.6 : Analyse MEB-EDS de l'échantillon de sol JRS

I.5 Analyse élémentaire : microscope analytique à rayons X (Micro-XRF)

La composition élémentaire des échantillons a été déterminée par la nouvelle technique de microscopie analytique, XGT 9000. Sur chaque lame polie (30*45mm), des images X en transmission ont été acquises sur presque la totalité de la lame avec une quantification sur le spectre obtenu qui correspond à la composition moyenne de la zone à l'intérieur d'une surface délimitée dans chaque lame. Les données obtenues (quantitatif) sont présentées sous forme d'oxydes (Tab IV.2.4).

Une seconde série d'images a été réalisé sur une surface d'environ 1 cm² (Zoom) où seuls les éléments cibles (Pb, Zn, Cb, As, Sb) ont été étudiés.

Tableau IV.2. 5 : Teneurs en éléments majeurs et mineurs des sols étudiés (%).

	JH-SB (T)	JRS (T)	SB	JRS	JH(1)	JH(2)
SiO₂	29,2	54,4	34,49	18,22	22,31	37,39
CaO	45,26	26,4	33,67	39,04	44,83	29,70
Al₂O₃	7,22	6,47	9,47	3,58	7,81	12,17
Fe₂O₃	3,94	3,92	8,06	2,78	7,55	8,87
Na₂O	8,04	3,80	5,07	24,69	8,39	4,59
SO₃	1,11	1,56	1,30	0,44	0,73	0,78
K₂O	1,68	1,48	1,65	1,33	1,24	1,46
MgO	2,29	1,03	1,42	2,55	2,43	1,27
TiO₂	0,72	0,69	0,83	0,31	0,64	0,98
Mn₂O₃	0,11	0,09	0,19	0,08	0,29	0,28
BaO	0,16	0,07	1,27	0,13	1,04	1,20
ZrO₂	0,05	0,04	0,03	0,04	0,05	0,05
ZnO	0,07	0,02	1,13	5,44	0,67	0,40
SrO	0,03	0,02	0,03	0,05	0,05	0,04
Sb₂O₅	0,02	0,01	0,04	0,01	0,04	0,04
PbO	0,08	0,008	1,31	1,28	1,90	0,74
CdO	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003
As₂O₃	0	-	0,04	0,01	0,04	0,03
Total	100	100,01	100	99,99	100	99,99

* Total = la somme de tous les éléments majeurs et traces sous forme d'oxyde sans tenir compte de la perte au feu qui représente l'eau, le carbone et le soufre.

I.5.1 Eléments majeurs (composition moyenne)

Cette analyse élémentaire par le microscope à RX (XGT-9000) a montré que les sols de Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane et Jebel Ressas sont caractérisés par des teneurs élevées en CaO (26,4 à 45,3 %), SiO₂ (18,2 à 54,4 %), Na₂O (3,8 à 24,7), Al₂O₃ (3,6 à 12,2 %) et Fe₂O₃ (2,8 à 8,9 %). Les teneurs en SO₃ (0,4 à 1,6), K₂O (1,2 à 1,7), BaO (0,07 à 1,3) et MgO (1,0 à 2,5 %) sont faibles. TiO₂ et Mn₂O₃ sont également présents mais en très faibles concentrations (< 0,1%).

Les fortes teneurs en CaO et SiO₂ confirment les résultats des analyses minéralogiques par DRX. Le CaO témoigne de la nature carbonatée des sols et le SiO₂ confirme la présence du quartz et des argiles. Les sols JH-SB(T) et JH(1) sont les plus carbonatés.

Les teneurs en Al₂O₃ sont cohérentes avec la granulométrie des sols, dont la valeur la plus importante (12,2 %) est enregistrée dans l'échantillon JH(2) qui est le plus argileux, et la plus faible teneur est enregistrée dans le sol de Jebel Ressas (3,6 %) qui est le moins argileux.

I.5.2 Cartographie des distributions des éléments chimiques (majeurs, mineurs et traces)

Une cartographie par élément chimique a été effectuée sur chaque lame polie par l’XGT-9000. L’analyse a permis d’identifier les éléments chimiques et leur répartition spatiale (400-800 pixels (Fig IV.2.7_12)).

Cette étude a permis de révéler la présence des éléments métalliques comme Zn, Pb, Al, Fe, et Ba et des éléments non métalliques comme Si, Ca, K, et Na. D’autres éléments qui sont présents en traces ont été aussi identifiés comme les métalloïdes (As, Sb) et le Cd.

La distribution et la co-occurrence des éléments chimiques peut contribuer à l’identification des minéraux présents dans chaque échantillon et de mettre en évidence les phases porteuses des éléments métalliques.

Dans tous les échantillons, la distribution de Al est similaire à celle de Si, confirmant la présence des argiles (kaolinite et illite). De même la distribution de K et de Fe confirme la présence de l’illite (Fig IV.2.7_12).

Dans tous les échantillons de sols contaminés (JH(2), SB, JH(1), JRS), une certaine similitude a été observée entre la distribution du S, du Fe, et de l’As et aussi de Ba et de Pb ce qui suggère la présence de l’arsénopyrite (FeAsS) et de la barytine (BaSO_4) (Fig IV.2.9_12).

La distribution des métaux (Zn, Cd et Pb) pour tous les échantillons montre une légère corrélation avec S, ce qui confirme l’association de Cd et de Zn dans la même phase minérale, probablement la sphalérite (ZnS), et la présence du sulfure de Pb dans la galène (PbS).

La distribution de Pb, As, Sb, et S a montré des similitudes dans des parties des lames des échantillons de sols SB, JH(2) et JH(3) ce qui suggère la présence de la jordanite $\text{Pb}_{14}(\text{As}, \text{Sb})_6\text{S}_{23}$ dans ces sols mais en très faible quantité (Fig IV.2.9, 11, 12).

La distribution d’As et du S est corrélée en majeure partie dans les sols SB et JH(3), suggérant la présence du sulfure d’As dans ces deux sols, par exemple sous forme de réalgar (Fig IV.2. 9 et 11). Particulièrement les images de mapping de Fe et de S montre relativement une bonne corrélation dans le sol SB, ce qui prouve la présence de la pyrite dans ce sol (Fig IV.2.9).

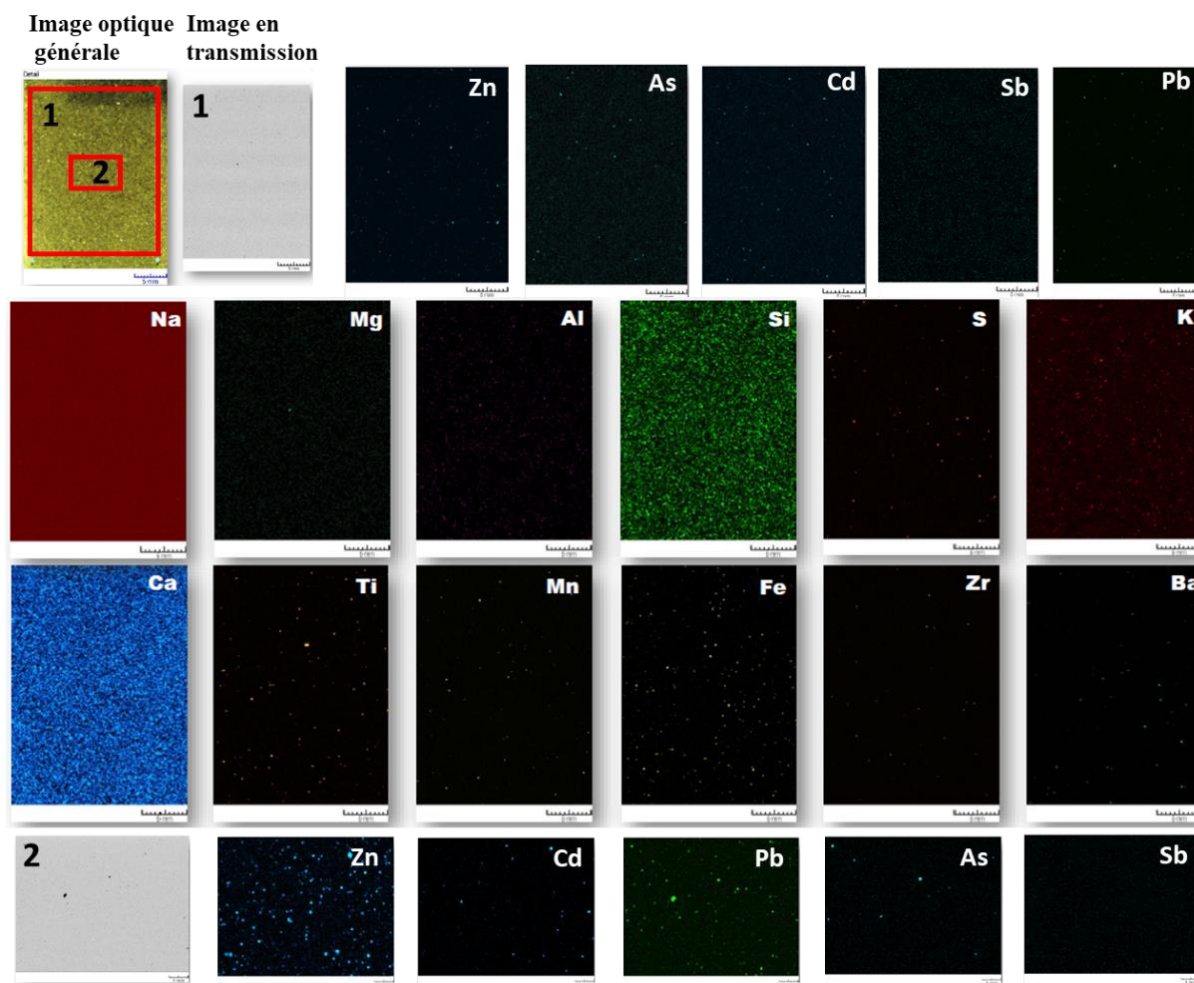


Figure IV.2.7 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol JH-SB(T) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm)

Chapitre IV.II : Evaluation de la spéciation, mobilité et phytodisponibilité des éléments potentiellement toxiques

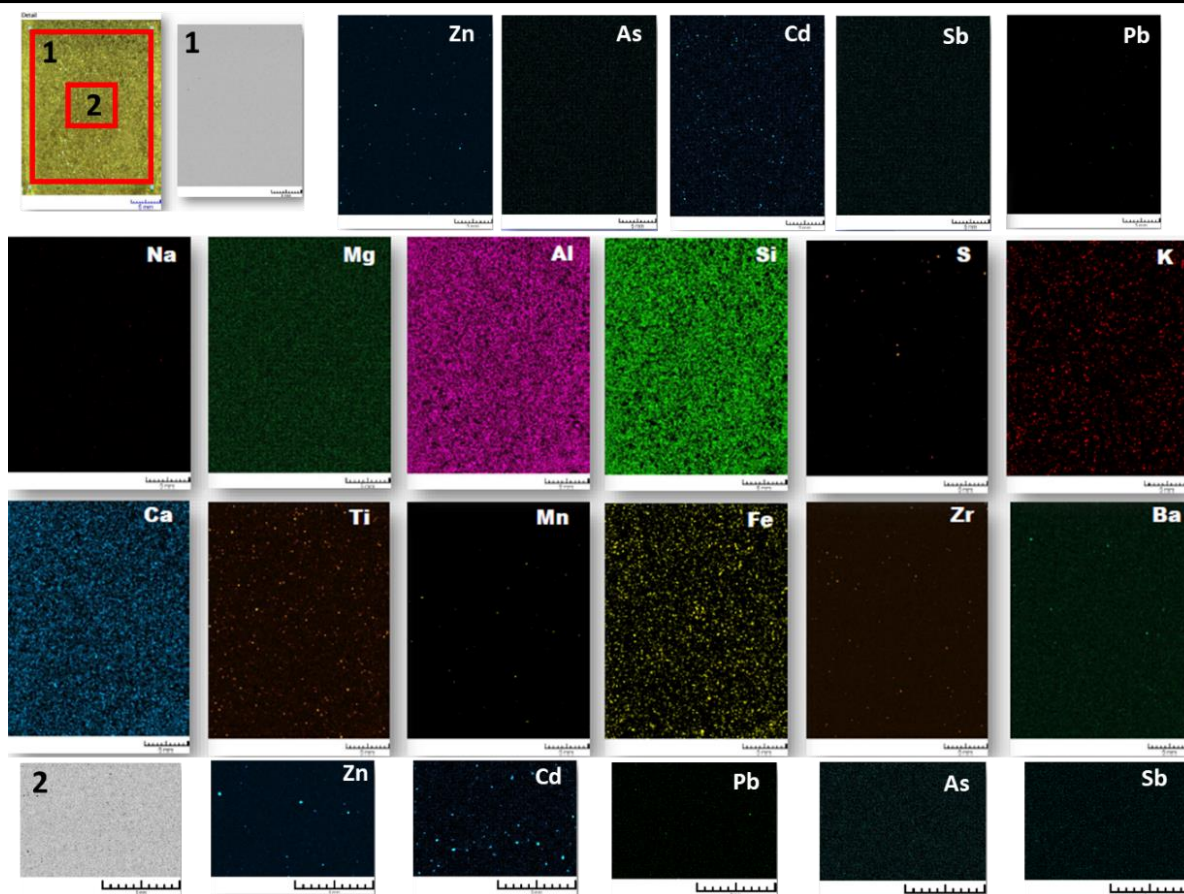


Figure IV.2.8 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol JRS(T) acquies avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm)

Chapitre IV.II : Evaluation de la spéciation, mobilité et phytodisponibilité des éléments potentiellement toxiques

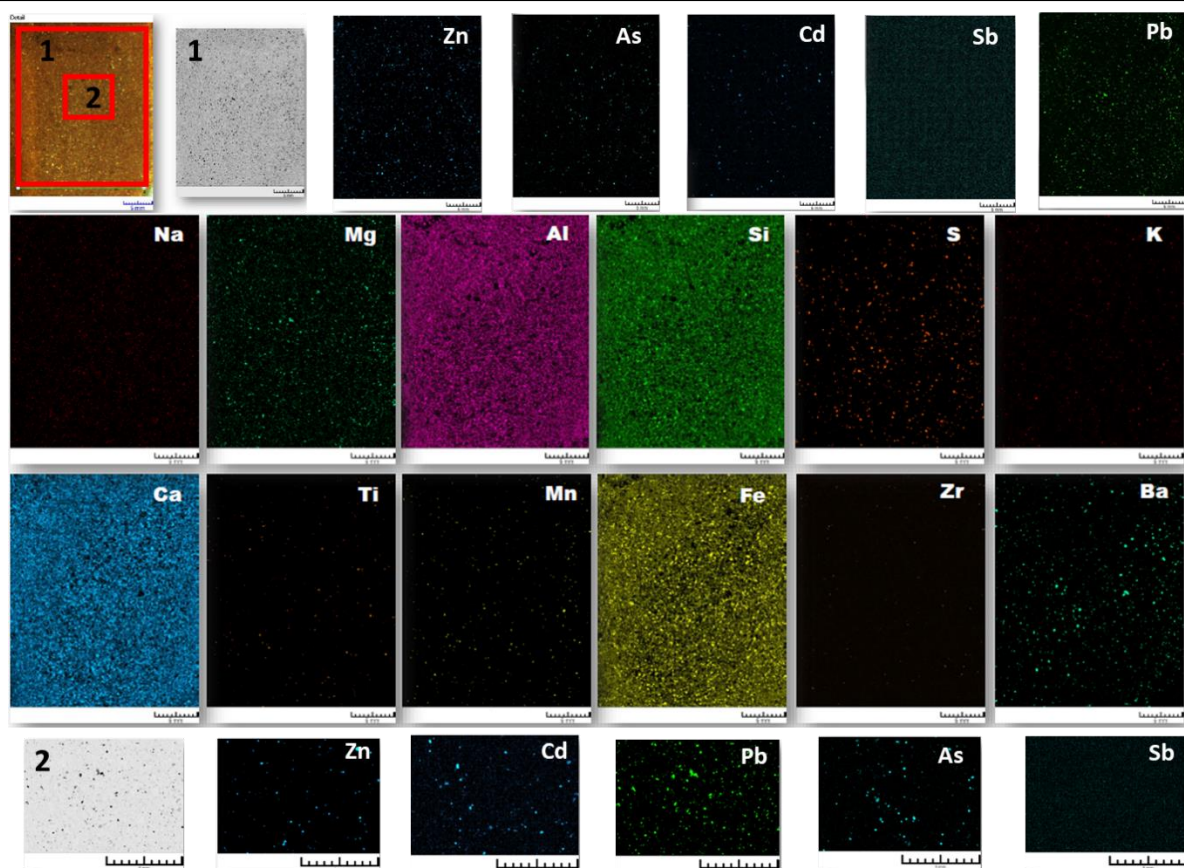


Figure IV.2.9 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol (SB) acquies avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm)

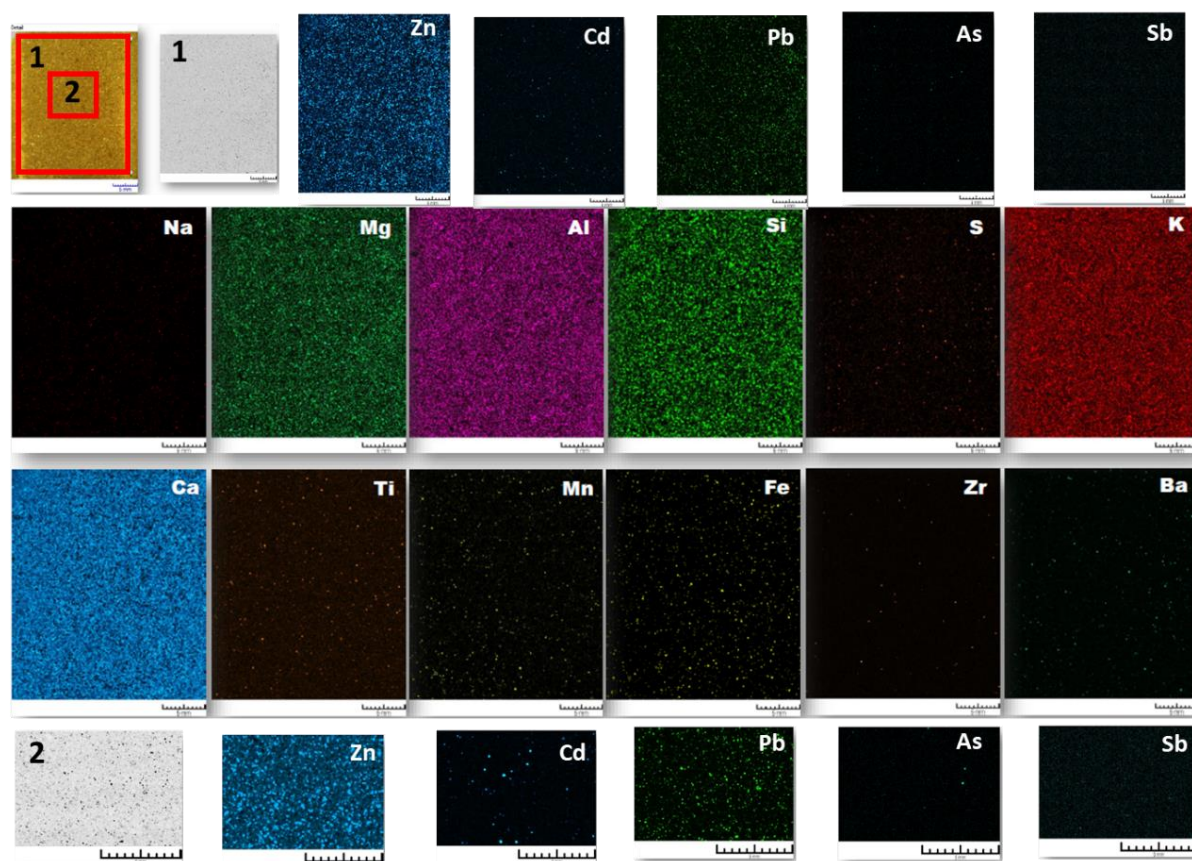


Figure IV.2.10 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol (JRS) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm).

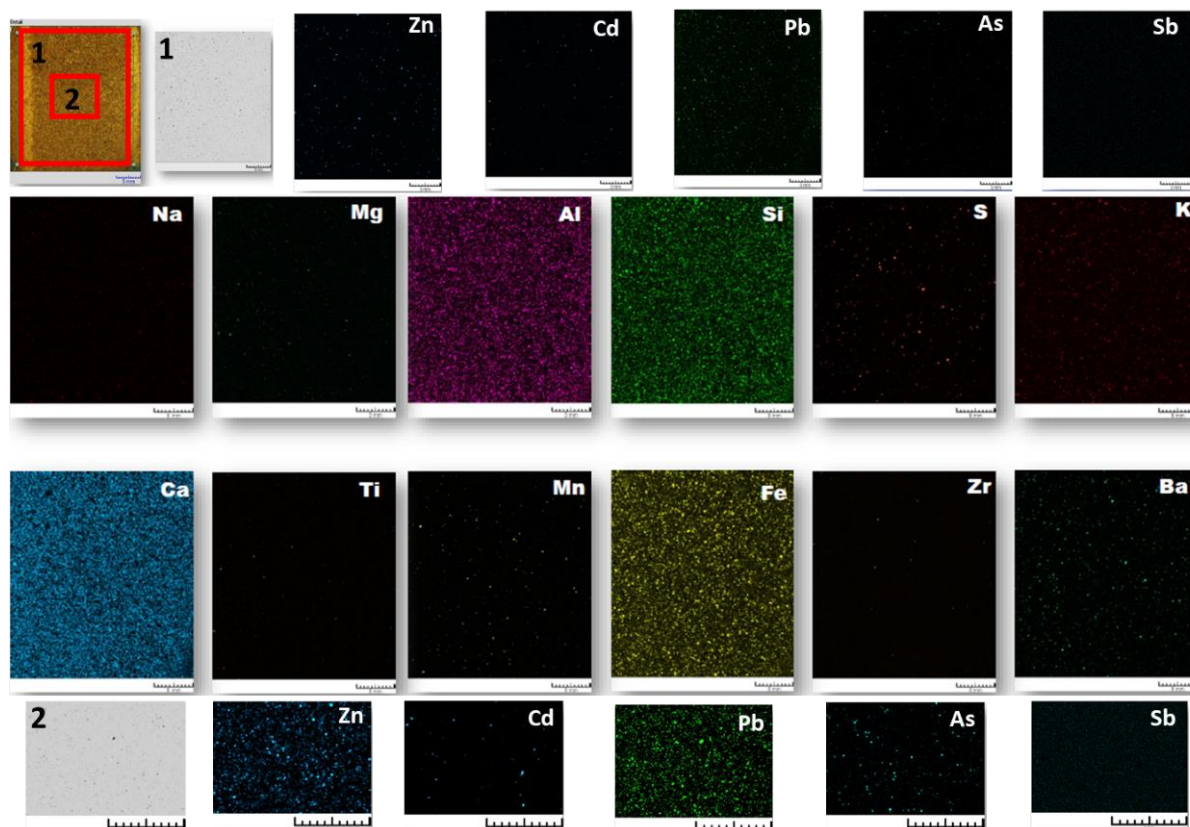


Figure IV.2.11 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol (JH(1)) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm).

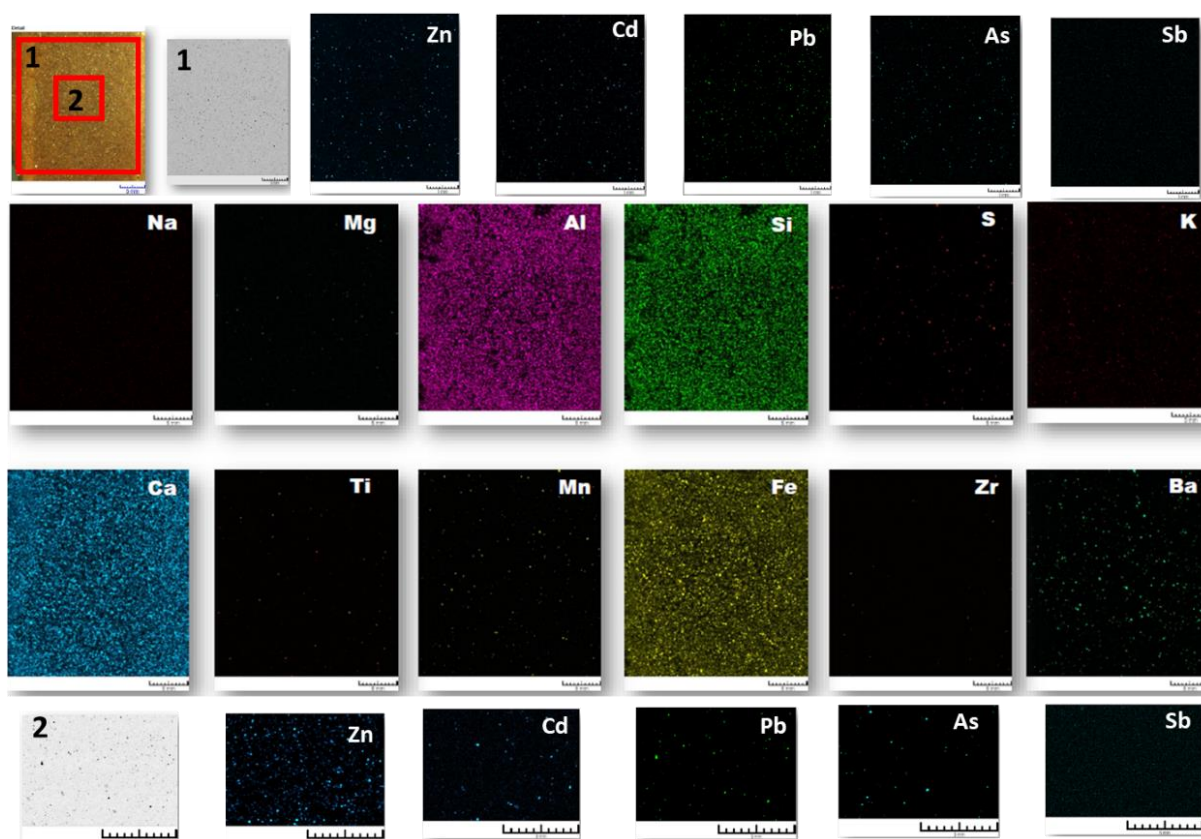


Figure IV.2.12 : Distributions élémentaires dans la zone cible de la lame de sol (JH(2)) acquis avec le XGT 9000 (échelle spatiale = 5 mm)

I.6 Composition chimique totale des sols en éléments métalliques

L'analyse des EPT a été effectuée pour tous les échantillons des sols par ICP-MS après une digestion acide (0,5 g de sol) dans un four micro-onde (minéralisation totale par la méthode US EPA 3052 (chapitre 3)). Les résultats sont donnés dans le tableau IV.2.5.

Cette analyse a montré une contamination élevée des sols par les métaux et les métalloïdes dont les concentrations dépassent les fonds pédo-géochimique locaux (FPGL) (échantillons témoins (JH-SB(T) et JRS(T))). Le degré de contamination varie entre les deux sites d'étude.

Tableau IV.2. 6 : Résultat des analyses des ET dans les sols étudiés (M.C: Matériau de référence européen ERM - CC141, sol carbonaté, a été produit et certifié sous la responsabilité de l'Institut des matériaux de référence et des mesures du Centre Commun de Recherche de commission européenne, nd : non détecté).

Eléments (mg/kg)	JH-SB (T)	JRS (T)	JRS (T) PP	JH (1)	JH (2)	SB	JRS	M.C (ERM - CC141)	
								Mesuré	Standard
Zn	423	122,44	1860	5 979	3 290	9 540	64 554	64,59	57
Pb	1 047	63,47	358	27 996	15 705	27 648	25 742	50,59	41
Cd	5	0,85	< 0,1	78	27,88	73,16	289	0,39	0,35
As	61	15	19	1 355	1 046	981,48	217	12,57	9,9
Sb	11	0,79	< 0,1	338,60	228,43	253,76	4,50		
Fe	17 721	21 710		39 030	60 884	41 649	14 500		

➤ **Zinc :** Les teneurs en Zn sont très élevées, la plus forte concentration est enregistrée à JRS et est de l'ordre de 64 554 mg.kg⁻¹, 9 540 mg.kg⁻¹ à SB, 3 290 mg.kg⁻¹ et 5 979 mg.kg⁻¹ dans les sols de Jebel Hallouf JH(2) et JH(1) respectivement.

Ces valeurs sont largement supérieures aux teneurs limites dans les sols agricoles selon les normes [européennes \(1998\)](#)* (300 mg.kg⁻¹).

La source principale de cet élément est essentiellement la sphalérite et la smithsonite dans tous les échantillons contaminés et l'hémimorphite uniquement dans les sols de Jebel Ressas.

➤ **Plomb :** les teneurs en Pb dépassent nettement la valeur limite dans les sols agricoles (100 mg.kg⁻¹) selon les [normes européennes \(1998\)](#)). Les concentrations varient entre 15 705 mg.kg⁻¹ et 27 996 mg.kg⁻¹ dans les différents échantillons contaminés. L'origine de ces fortes teneurs est la galène (PbS) et la jordanite Pb₁₄(As, Sb)₆S₂₃ dans l'échantillon JH(2) et la cérusite (PbCO₃) dans les sols SB, JRS et JH(1).

➤ **Cadmium :** Les concentrations de Cd sont assez élevées mais sont moins importantes que celles de Pb et de Zn; elles sont de l'ordre de 289,9 mg.kg⁻¹ à JRS, 73,2 à SB, 27,9 mg.kg⁻¹ à JH (2), 77,5 mg.kg⁻¹ à JH (1).

Cet élément est généralement associé aux minerais de Zn.

➤ **Arsenic :** les concentrations d'As varient entre 217 mg.kg⁻¹ et 1 355 mg.kg⁻¹ et les teneurs les plus fortes sont enregistrées dans les sols de Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane (Tab. IV.2.6). L'origine de ce métalloïde est principalement la jordanite. D'un autre côté, il peut aussi se trouver à l'état de trace dans les minéraux sulfurés tels que la pyrite ([Abratis et al., 2004](#)).

➤ **Antimoine** : L'analyse chimique montre que les concentrations de Sb au niveau de JRS sont faibles ($4,5 \text{ mg.kg}^{-1}$). Elles oscillent entre $228,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $338,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ dans les sols de Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane. Le minéral porteur de cet élément est la jordanite.

La différence de concentration entre les différents sols des deux sites miniers dépend de la composition minéralogique de chaque site, de l'abondance naturelle d'un élément par rapport à un autre et de la composition minéralogique du déchet.

I.7 Corrélation entre les EPT

Les résultats des analyses chimiques des éléments EPT obtenus par ICP-MS ont été traités par des analyses statistiques de corrélation de type Pearson pour confirmer la relation identifiée précédemment entre les éléments étudiés (Tab IV.2.6).

Une corrélation significative est observée entre les EPT. Elle est très significative entre Cd et Zn ($R = 0,98$), ce qui montre que ces éléments sont associés aux mêmes phases minérales qui sont la smithsonite, l'hémimorphite, la sphalérite et la galène.

Une corrélation moins importante est observée entre les métalloïdes et Pb, (Pb-As ($R = 0,71$), (As-Sb) ($R = 0,99$), Pb-Sb ($R = 0,66$)), ceci pouvant exprimer l'association de ces éléments dans la jordanite.

Tableau IV.2. 7 : Corrélation entre les éléments traces et majeurs dans les sols étudiés.

Variables	[Zn]	[As]	[Cd]	[Sb]	[Pb]	[Ca]	[Fe]
[Zn]	1,00						
[As]	-0,23	1,00					
[Cd]	0,98	-0,07	1,00				
[Sb]	-0,33	0,99	-0,17	1,00			
[Pb]	0,47	0,71	0,61	0,66	1,00		
[Ca]	-0,58	0,21	-0,57	0,28	-0,14	1,00	
[Fe]	0,84	0,09	0,91	0,04	0,74	-0,52	1,00

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha = 0,05$

II. Spéciation et mobilité des éléments traces métalliques

Comme les concentrations totales de métaux ne peuvent pas donner et prédire avec précision la disponibilité des métaux dans les sols (Hseu et Lai, 2017), nous avons testé dans cette

étude un ensemble de méthodes pour prédire la biodisponibilité des EPT dans l'orge et le petit pois, tel que les extractions de Maiz et BCR, l'analyse de l'eau interstitielle et la DGT.

II.1 Fractionnement des EPT par deux techniques d'extraction séquentielle

L'évaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux (Pb, Zn, Cd) et des métalloïdes (As et Sb) est essentielle pour comprendre le risque potentiel et la toxicité de ces éléments dans les écosystèmes terrestres. Dans cette étude, un ensemble de méthodes a été testé pour évaluer;

- La mobilité des EPT : deux schémas d'extractions séquentielles
- La disponibilité des EPT : analyse des eaux interstitielles du sol et utilisation de capteurs DGT
- La biodisponibilité des EPT : tests de culture en pot avec deux modèles de plantes (petits pois et orge).

II.1 1 Extraction séquentielle : Maiz et al. 2000

Ce type de schéma a permis de quantifier la forme mobile (A1) des EPT en utilisant du CaCl_2 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) comme extractant. Une 2^{ème} forme dite mobilisable (A2), qui est moins mobile, est obtenue par un mélange de réactifs (DTPA ($0,005 \text{ mol.L}^{-1}$), CaCl_2 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) et le TEA ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)). Cette deuxième fraction (A2), peut donner une idée sur les formes potentiellement toxiques.

La figure IV.2.13 illustre le taux d'extraction des éléments dans chaque fraction ($[\text{Metal}]_{\text{lixivié}} / [\text{Metal}]_{\text{totale}} * 100$).

Zinc : Le pourcentage de la fraction mobile (A1) est à l'état de trace dans les sols témoins (JH-SB(T) et JRS(T)) et très faible dans les sols contaminés. Elle varie entre 0,01 % et 0,03 % pour les différents échantillons. En revanche la fraction mobilisable (A2) est plus importante, oscillant entre 1,30 % et 2,80 % à l'exception de l'échantillon JRS pour lequel le pourcentage est de l'ordre de 0,34 % (Fig.IV.2.13a).

Cadmium : Les teneurs mesurées dans la fraction mobile (A1) sont négligeables pour les témoins par comparaison avec les concentrations totales dans les sols. C'est pour cela que les pourcentages exprimés par rapport aux teneurs totales sont faibles, environ 0,05 % dans JH(1) et JRS, 0,1 % dans JH(2) et 0,49 % dans SB respectivement.

Les concentrations de Cd dans la fraction mobilisable sont plus importantes que dans la première fraction (A1), dont les pourcentages varient entre 1,2 % (JH(1)) et 5,4 % (SB) à

l'exception de l'échantillon JRS pour lequel le pourcentage est plus faible et de l'ordre de 0,7% (Fig.IV.2.13b).

Plomb : Les concentrations de Pb dans la fraction mobile sont très faibles ($< 0,1 \%$).

Comme pour les autres métaux (Cd et Zn), la fraction mobilisable est plus importante avec des pourcentages peuvent atteindre 11,4 %, pour JH-SB(T), 3,2 % pour JRS(T), 1,2 % JH (1), 2,1 % pour JH(2), 1,01 % pour SB et 0,8 % pour JRS (Fig.IV.2. 13c).

Arsenic : Les teneurs en As dans les deux fractions mobile et mobilisable sont faibles par rapports aux teneurs totales dans les sols. Pour les échantillons contaminés, elles sont $< 0,1 \%$ à l'exception du sol JRS qui enregistre un taux de 0,15 % dans la fraction mobile. En revanche les échantillons témoins montrent un pourcentage plus élevé en particulier dans la fraction mobile soit environ 0,4 % dans JH-SB(T) et 1,8 % dans JRS(T), contre 0,1 % et 0,4 % respectivement dans la fraction mobilisable (Fig.IV.2.13d).

Antimoine : Les pourcentages de Sb dans les deux fractions mobile et mobilisable sont faibles ($< 0,1 \%$) à l'exception de JH-SB (T) où les pourcentages sont plus élevés de l'ordre de 0,2 % dans la fraction mobile et 0,1 % dans la fraction mobilisable respectivement (Fig.IV.2.13e).

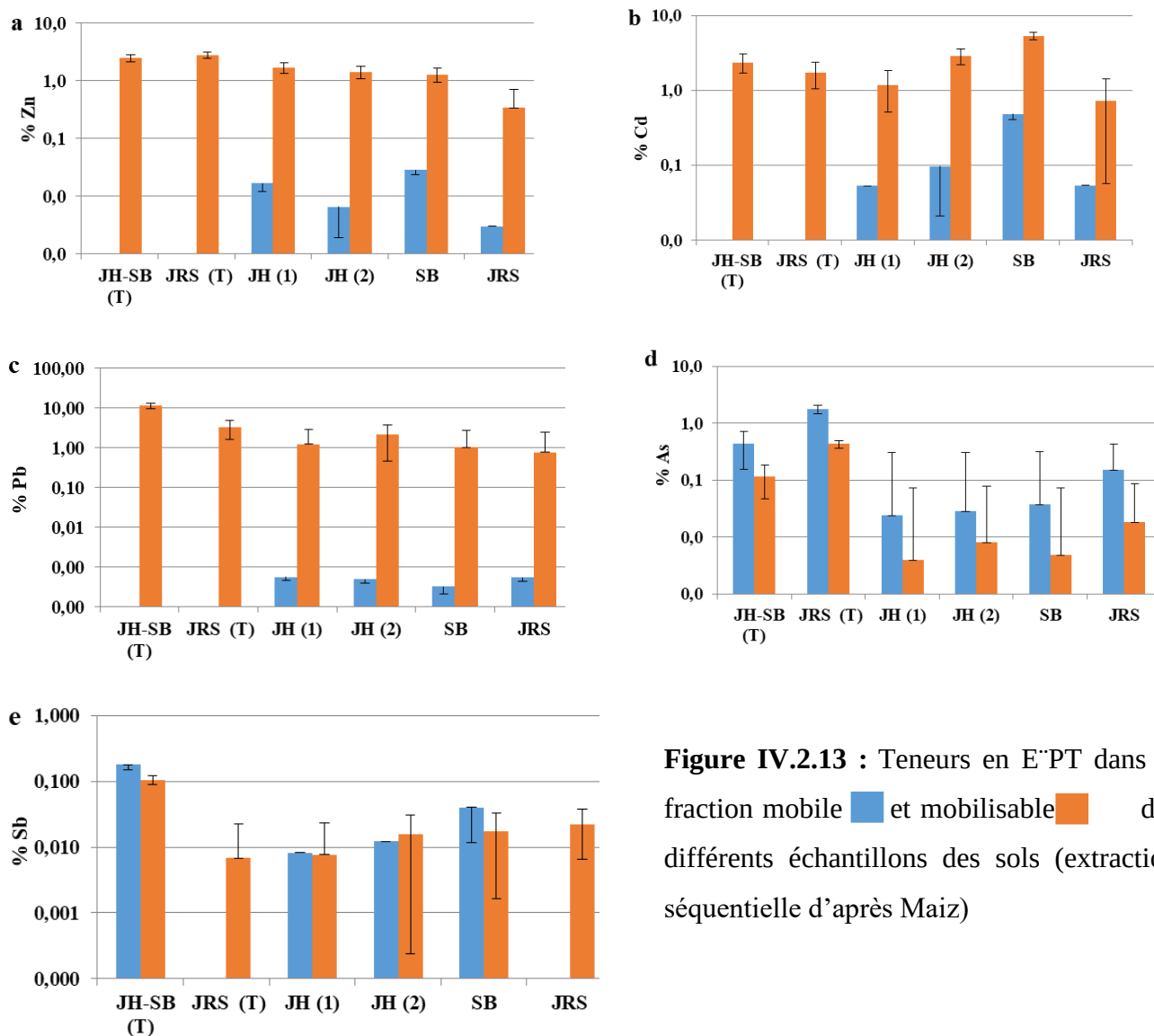


Figure IV.2.13 : Teneurs en E^{PT} dans la fraction mobile ■ et mobilisable ■ des différents échantillons des sols (extraction séquentielle d'après Maiz)

II.1 2 BCR

Le schéma de BCR est une méthode d'extraction séquentielle en quatre étapes utilisant différents réactifs (HOAc , $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{NH}_2\text{OH HCl}$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$, 1 mol.L^{-1} ; HNO_3 (65 %), HF (40 %) et HCl (37 %)) pour libérer les métaux associés à des phases particulières du sol telles que les fractions échangeable ou acido-soluble (Fr1), réductible (Fr2), oxydable (Fr3) et résiduelle (Fr4).

Les résultats de cette extraction ont été représentés sous formes de diagrammes (Fig IV. 14).

Chapitre IV.II : Evaluation de la spéciation, mobilité et phytodisponibilité des éléments potentiellement toxiques

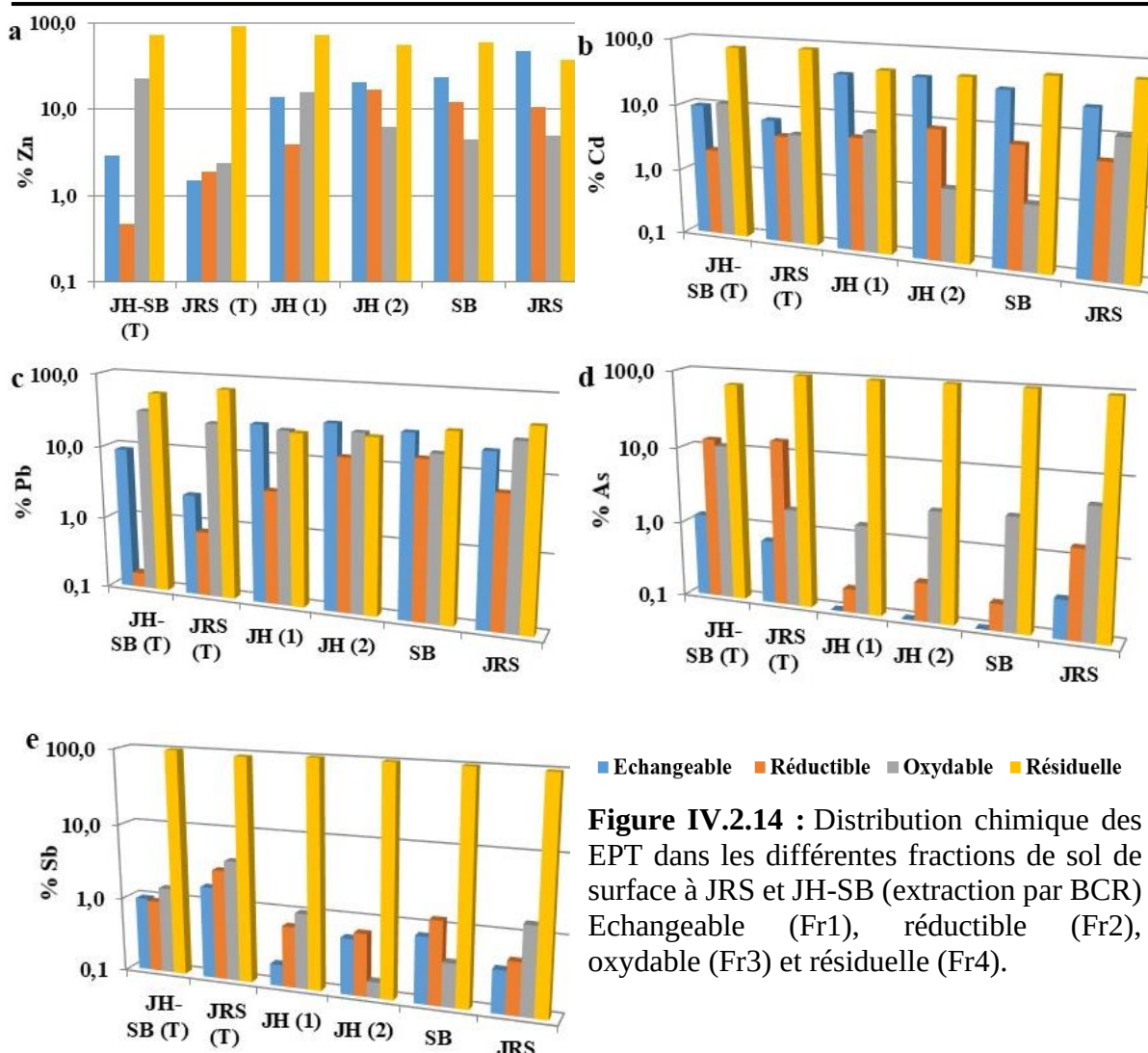


Figure IV.2.14 : Distribution chimique des EPT dans les différentes fractions de sol de surface à JRS et JH-SB (extraction par BCR) Exchangeable (Fr1), réductible (Fr2), oxydable (Fr3) et résiduelle (Fr4).

L'analyse des différents échantillons de sols montre que la répartition des EPT est variable entre les différentes fractions pour tous les échantillons de sols (contaminés et témoins). La majeure partie des EPT est essentiellement liée à la fraction résiduelle à l'exception du Zn dans JRS qui est beaucoup plus concentrée dans la fraction échangeable.

Le schéma de BCR a montré que le taux de récupération des EPT est comprise entre 92 % et 135 % pour tous les échantillons étudiés. Ces valeurs étaient similaires à celles trouvées par d'autres auteurs qui ont utilisé cette technique (Cuong *et al.*, 2006 ; Umoren *et al.*, 2007 ; Favas *et al.*, 2011, Bashar *et al.*, 2014).

Zinc : La distribution de Zn dans chaque fraction est variable selon les différents échantillons. Pour JH(2) et SB, Zn se concentre comme suit : Fr4 > Fr1 > Fr2 > Fr3. La fraction résiduelle couvre environ 55,8 % et 59,3 % du Zn total respectivement. Environ 20,6 % et 24 % sont distribués dans la fraction échangeable. Presque 17,2 % et 12,1 % sont

incorporés dans la fraction réductible tandis que la fraction de Zn liée à la matière organique (oxydable) ne représente que presque 5 % de Zn total pour ces deux échantillons (fig IV.14a). L'ordre de distribution pour JH(1) et JH-SB(T) est comme suit: $Fr4 > Fr3 > Fr1 > Fr2$ alors que pour JRS(T) la répartition est la suivante: $Fr4 > Fr3 > Fr2 > Fr1$.

Environ 74 %, 94 %, 74 % du Zn total se trouvent dans les réseaux des silicates pour JH-SB(T), JRS(T) et JH(1) respectivement. 22,6 %, 2,4 % et 16 % sont incorporés dans la fraction oxydable. Environ 13,8 % sont liés à la fraction échangeable pour JH(1). Pour les sols témoins cette fraction est faible, n'excédant pas 5 % ainsi que pour la fraction oxydable. JRS se distingue des autres échantillons avec un taux en Zn le plus important dans la fraction échangeable ($Fr1$) de l'ordre de 47,9 %. Environ 10 % et 5 % sont répartis dans la fraction réductible et oxydable respectivement.

Cadmium : Cd est essentiellement lié aux réseaux silicatés avec un taux variant entre 47,6 % et 84,2 % pour les différents échantillons. Il est compris entre 9,0 % et 42,9% dans la fraction échangeable tandis que moins de 10 % se trouvent dans les fractions réductible et oxydable (Fig. 14b).

Dans les échantillons JRS(T), JH(1) et JRS, Cd est distribué selon l'ordre suivant: $Fr4$ (84,2 %, 45 %, 60,7 % respectivement) $> Fr1$ (7 %, 39,8 %, 24 % respectivement) $> Fr3$ (4,6 %, 6,2 %, 10,5 % respectivement) $> Fr2$ (4,2 %, 5 %, 4,7 % respectivement).

La distribution de Cd dans JH(2) et SB a suivi l'ordre suivant : $Fr4$ (47,6 %, 58,2 % respectivement) $> Fr1$ (42,9 %, 34,5 %) $> Fr2$ (8,4 %, 6,3 % respectivement) $> Fr3$ (1,2 %, 0,9 % respectivement). Cependant l'ordre de répartition dans le sol JH-SB (T) a été $Fr4$ (77,2 %) $> Fr3$ (11,2 %) $> Fr1$ (9,6 %) $> Fr2$ (2,1 %).

Plomb : Pb se comporte différemment par rapport aux autres éléments vu qu'il est lié soit à la fraction échangeable soit à la fraction résiduelle. Il est distribué de façon égale dans les fractions échangeable, oxydable et résiduelle pour JH(1) et JH(2), dont le pourcentage varie entre 23 % et 32 %. La fraction réductible est la moins importante et enregistre environ 12,2 % dans JH(2) et 3,6 % dans JH(1) (Fig IV.2.14c).

De même dans SB, les fractions échangeable et résiduelle sont les plus concentrées avec 29,1 % et 32,8 % respectivement tandis que l'association de Pb aux oxydes et à la matière organique est faible, avec environ 14 % et 16,7 % respectivement.

Dans JH-SB(T), JRS(T) et JRS, Pb est lié essentiellement aux aluminosilicates avec environ 56,5 %, 71,8 %, 44 % respectivement. L'ordre de distribution observé est : $Fr4 > Fr3 > Fr1 > Fr2$; la fraction oxydable oscille entre 25 % et 32 % dans ces échantillons tandis que

l'association dans les carbonates (Fr1) et les oxydes est faible n'excédant pas 10 % de Pb total (sauf pour JRS avec environ 20 % dans la fraction échangeable) (Fig IV.2.14c).

Arsenic : La fraction la plus importante d'As est liée aux aluminosilicates (Fr4) avec plus de 93 % d'As totale dans tous les échantillons, à l'exception de JH-SB(T) qui ne représente que 69 % d'As totale. Les autres fractions montrent une concentration d'As inférieure par rapport à la phase résiduelle (la fraction échangeable n'excède pas 1 %, la fraction réductible varie entre 0,2 % et 13%, la fraction oxydable varie entre 1,5 et 10 %). La répartition de ce métalloïde suit cet ordre : $Fr4 > Fr3 > Fr2 > Fr1$ dans les sols contaminés. Les fractions non résiduelles n'excèdent pas 5 %, en particulier la fraction échangeable qui est pratiquement négligeable (inférieur à 0,3 %). Cependant l'ordre de répartition est décroissant pour cet élément dans JH-SB(T) et JRS(T) et est : $Fr4 > Fr2 (\approx 10\%) > Fr3 > Fr1$ (Fig IV.2.14c).

Antimoine : Les résultats ont montré que Sb se comporte comme son homologue As; il est principalement concentré dans la fraction résiduelle avec plus de 92 % de Sb total pour tous les échantillons étudiés. Les autres fractions ne sont pas significatives, la fraction échangeable, réductible et oxydable représentant 1,70 %, 2,9 % et 4 % respectivement dans JRS(T) tandis que dans les autres échantillons elle ne dépasse pas 1% de Sb totale (Fig IV.2.14d).

II.2 Conclusion

L'évaluation de la mobilité des EPT, par l'essai des extractions séquentielles de [Maiz et al., 2000](#) a révélé que ces éléments sont peu mobiles, puisqu'une faible partie de ces éléments a été solubilisée dans le $CaCl_2$, et suggère que la solubilisation de ces EPT dans les conditions naturelles est vraisemblablement limitée. En revanche l'extraction avec le DTPA montre la présence d'une proportion non négligeable surtout de Pb, Zn, Cd dans cette fraction, révélant une disponibilité potentielle de ces éléments.

En ce qui concerne la méthode de BCR, les EPT ont montré une affinité à la fraction résiduelle (Fr4) constituée par les silicates. De plus, le Pb et le Cd ont montré une affinité pour la fraction échangeable (Fr1= les carbonates).

Selon l'étude de Maiz et al., 2000, qui a comparé sa procédure courte et la procédure de Tessier et al., 1979, il a mentionné que la fraction labile comprenait la forme mobile (A1) et mobilisable (A2) de sa méthode. Dans le procédé de Tessier, les fractions labiles considérées étaient : la fraction échangeable et celle liée aux carbonates, plus la fraction liée aux oxydes

et celles liées à la matière organique et aux sulfures. Ces fractions sont l'équivalent des trois premières fractions de BCR (Fr1+Fr2+Fr3).

Ces résultats doivent être interprétés prudemment et en complément seulement des autres analyses ; en effet chaque méthodologie d'extraction séquentielle présente des faiblesses. En particulier, pour l'arsenic, des méthodologies dédiées ont été développées (Keon *et al.*, 2001 ; Kreidie *et al.*, 2011). Les résultats obtenus ici pour l'arsenic et l'antimoine doivent donc être interprétés avec beaucoup de précautions.

II.3 Application de gradients diffusifs en couches minces, prélèvements de l'eau interstitielle du sol et plantes indicatrices

Comme les extractions chimiques du sol sont largement utilisées pour prédire la spéciation des EPT dans les sols, une méthode dite gradient diffusif en couches minces (DGT) qui mesure l'apport diffusif de ces éléments, imitant ainsi une racine de plante, a été aussi utilisée afin d'évaluer leur disponibilité (Davison *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 1995).

Selon Seguin *et al.*, 2004, les EPT solubles dans l'eau sont facilement mobilisables et ont l'aptitude à être biodisponibles. Dans cette étude, l'analyse de l'eau interstitielle du sol a été également prise en compte, puisqu'elle se considère comme un outil d'évaluation efficace de la biodisponibilité (Chapman *et al.*, (2002)). Les eaux interstitielles des sols ont été prélevées par des échantillonneurs d'humidité du sol Rhizon (Rhizosphère Research Products, Wageningen, The Netherlands), dont l'avantage du dispositif est d'échantillonner la solution interstitielle sans perturbation de la structure physique du sol.

La culture d'espèces végétales peut être utilisée comme bioindicateurs pour l'évaluation de la toxicité dans les écosystèmes terrestres (Gorsuch *et al.*, 1991). Dans cette étude, des expériences de germination en pot de deux espèces végétales (*Hordeum vulgare* (orge) et *Pisum sativum* (petit pois)) ont été effectuées afin de suivre le transfert des contaminants métalliques depuis le sol vers les plantes.

II.3 1 Paramètres physico-chimiques des eaux interstitielles des sols en culture

pH

Les mesures de pH et de conductivité des eaux interstitielles sont présentées dans le tableau IV.2.7.

Les eaux interstitielles prélevées à Tf sont caractérisées par un pH neutre (pH = 7) dans tous les pots pour les deux plantes. Ce qui est cohérent avec la nature alcaline des sols (pH global de l'ordre de 8).

Tableau IV.2. 8 : pH et conductivité des eaux interstitielles des échantillons de sol de Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane après (Tf) la culture de petit pois et de l'orge.

Echantillons	Petit pois		Orge	
	Tf		Tf	
	pH	EC $\mu\text{S/cm}$	pH	EC $\mu\text{S/cm}$
JH-SB(T)	7,28	500	7,12	482,5
JRS(T)	7,69	3480	7	426,0
JH (1)	7,38	171850	7,32	1 019,0
JH (2)	7,55	529	7,47	478,5
SB	7,36	1435	7,30	742,5
JRS	7,41	480,5	7,28	575,5

Conductivité

Les valeurs de la conductivité électrique des eaux interstitielles mesurées à Tf sont variables entre les différents échantillons. Elles ont été relativement élevées, variant entre 480 $\mu\text{S/cm}$ et 171850 $\mu\text{S/cm}$ dans les échantillons de petit pois et entre 426 $\mu\text{S/cm}$ et 1 019 $\mu\text{S/cm}$ dans les échantillons de l'orge. Les valeurs les plus importantes sont enregistrées dans l'échantillon JH(1).

En comparant les valeurs de la conductivité électrique des eaux interstitielles avec celles globales des sols bruts (initial), une augmentation a été observée. En effet, ce paramètre varie à mesure que la teneur en eau du sol change au fil du temps et qu'il ne s'agit donc pas d'un paramètre à valeur unique (Rhoades 1978). La conductivité est fortement dépendante de l'humidité du sol.

COD, Cations et anions majeurs

Les concentrations en COD, des cations et des anions majeurs dans les eaux interstitielles sont présentées dans le tableau IV.2. 8 . Seuls les échantillons prélevés après la récolte des plantes ont été analysés.

La concentration de COD varie entre les échantillons de sol. Le COD est plus élevé dans les eaux interstitielles de l'orge variant entre 14,50 mg. L⁻¹ et 44,12 mg. L⁻¹, pour les petits pois la concentration enregistrée varie entre 5,48 mg. L⁻¹ et 41,37 mg. L⁻¹ (Tab IV.2.8).

Tableau IV.2. 9 : Concentration en COD, cations et anions majeurs des eaux interstitielles

	DOC mg.L ⁻¹	Cations orge Tf (mg.L ⁻¹)					Anions orge Tf (mg.L ⁻¹)			
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
		Orge								
JH-SB(T)	33,74	11,83	6,57	0,82	7,16	55,63	0,22	22,65	57,56	1,36
JRS (T)	18,00	12,09	3,15	1,04	6,35	52,66	0,22	23,21	2,38	0,11
JH(1)	17,75	22,82	3,99	32	27,54	119,93	0,52	25,35	1 421,34	2,29
JH(2)	14,50	6,14	3,31	0,84	6,83	105,61	0,45	19,70	364,41	2,45
SB	44,72	10,96	3,23	0,78	14,90	318,74	1,16	19,34	1 034,24	16,28
JRS	24,66	10,75	3,42	6,64	17,51	102,38	0,45	19,61	459,36	3,18
		Petit pois								
JH-SB (T)	18,38	27,48	nd	4,66	4,66	77,27	60,51	668,61	264,8	42,31
JRS (T)	41,37	555,35	2,13	10,50	71,30	263,64	1144,4	545,05	376,3	3 336
JH (1)	16,19	22,42	4,05	42,73	12,54	164,11	67,8	271,74	266,32	1 457,59
JH (2)	12,29	48,51	2,03	11,29	9,26	119,16	70,5	403,01	234,19	127,40
SB	11,18	27,13	0,68	8,23	15,05	325,79	77,73	1 001,16	246,91	2 967,05
JRS	5,48	18,36	0,87	7,52	7,18	87,56	17,86	324,49	359,92	78,54

Les concentrations des principaux cations et anions ont varié en fonction des sites et la variété de plante. Le calcium (Ca²⁺) est le cation principal le plus concentré dans toutes les eaux interstitielles par rapport aux autres cations. Ces concentrations sont aussi plus élevées pour les échantillons de sols des petits pois ; elles ont varié entre 77,27 mg. L⁻¹ et 325,79 mg. L⁻¹.

Par contre pour les autres cations (NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺ et Na⁺) les concentrations sont variables entre les différents échantillons. De même pour les anions, les plus fortes concentrations sont enregistrées dans les échantillons de sols des petits pois sauf pour l'ion bicarbonate (HCO₃⁻) qui est concentré dans les eaux porales du pot de l'orge, JH(3) (266,32 mg.L⁻¹), JH(2) (234,19 mg.L⁻¹), SB (246,91 mg.L⁻¹) et JRS (359,92 mg.L⁻¹) (Tab. IV.2. 8). Globalement, les résultats semblent indiquer des conditions plus oxydantes avec les petits pois (plus de sulfate, plus de nitrate, moins d'ammonium).

Comme connu le système racinaire des plantes secrète des exsudats racinaires (molécules organiques diverses) dans le sol, leurs qualités et leurs quantités dépendent étroitement de l'espèce végétale. En outre ces exsudats constituent des nutriments pour les microorganismes.

Il est possible que par cet effet rhizosphérique, chaque plante a commandé des communautés microbiennes spécifiques (population microbienne qui possède les mécanismes nécessaires pour l'adaptation) (Marschner *al.*, 2001) . Donc probablement les bactéries entourant le système racinaire de l'orge sont beaucoup plus consommateurs d'oxygène (soit par le nombre où le type) que celles entourant le système racinaire de petit pois.

En outre, La différence des cations, dans les eaux interstitielles à T_f est peut-être due à la différence des besoins de la plante.

En prenant l'exemple du Ca²⁺ sa concentration est plus concentrée dans les échantillons de petit pois que l'orge alors que le Zn est un peu plus absorbé par l'orge dans la plupart des échantillons (JH-SB(T), JRS(T), JRS et JH(1)) Donc peut-être il y a eu un échange entre le Ca²⁺ et le Zn²⁺ (tout dépend des propriétés physiologiques de la plante).

II.3.2 Concentrations et distributions des EPT dans les eaux interstitielles des sols

Les concentrations totales dissoutes des EPT dans les eaux interstitielles à T₀ (avant la semence de l'orge) et T_f (après la récolte) sont présentées dans la figure (Fig.2.15).

Chapitre IV.II : Evaluation de la spéciation, mobilité et phytodisponibilité des éléments potentiellement toxiques

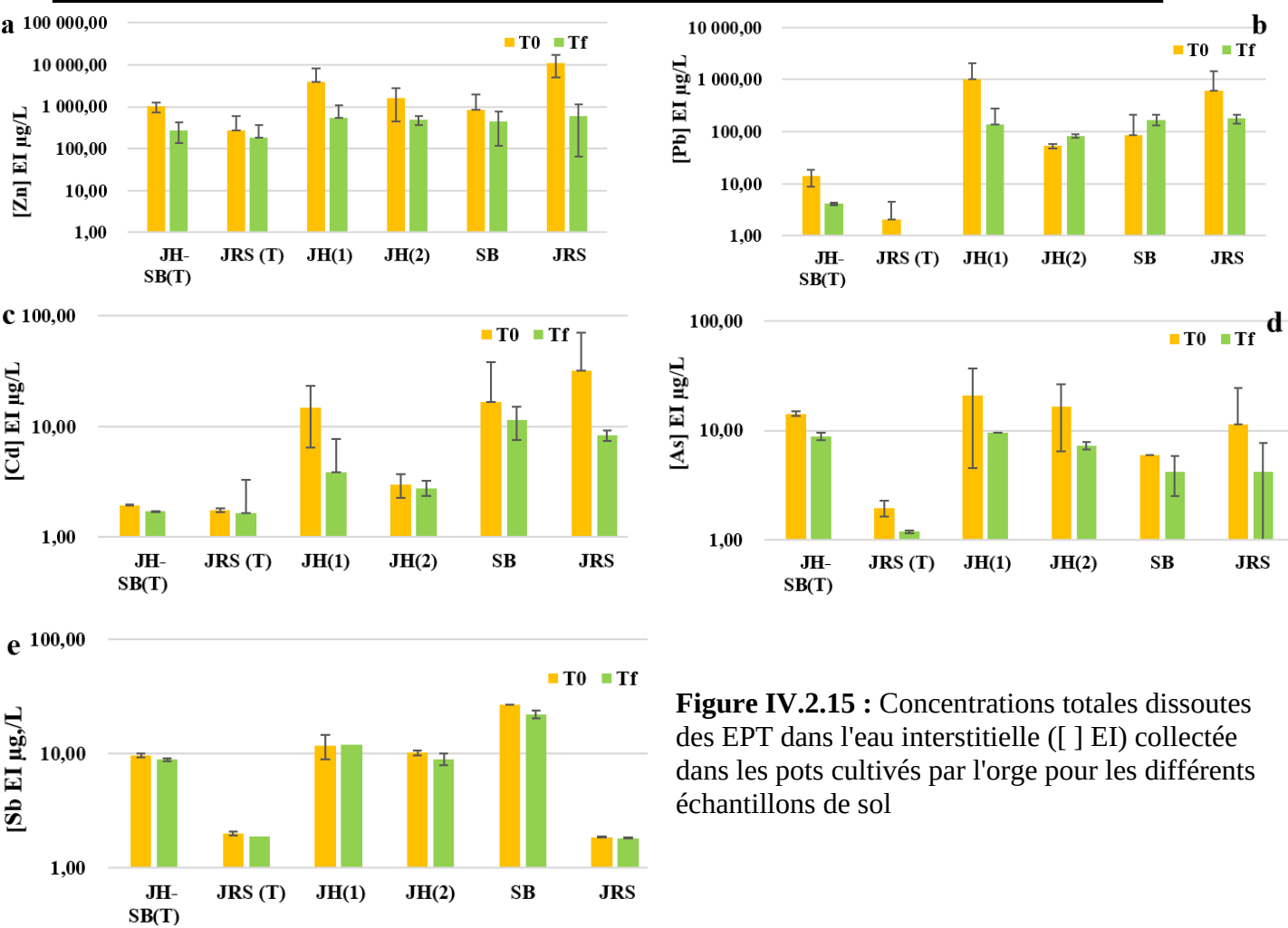


Figure IV.2.15 : Concentrations totales dissoutes des EPT dans l'eau interstitielle ([] EI) collectée dans les pots cultivés par l'orge pour les différents échantillons de sol

Chapitre IV.II : Evaluation de la spéciation, mobilité et phytodisponibilité des éléments potentiellement toxiques

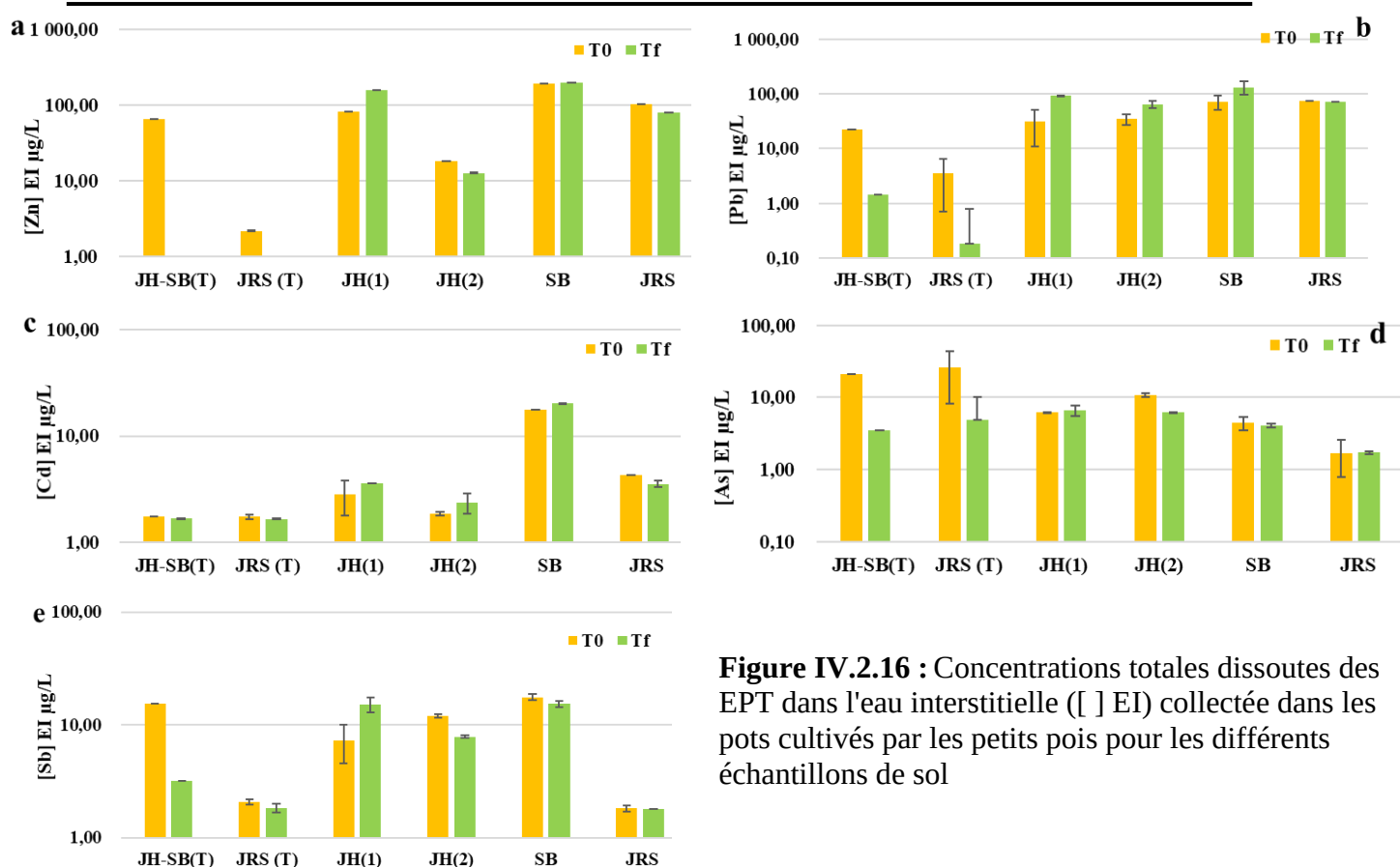


Figure IV.2.16 : Concentrations totales dissoutes des EPT dans l'eau interstitielle ([] EI) collectée dans les pots cultivés par les petits pois pour les différents échantillons de sol

Zn : est l'élément le plus soluble dans les eaux interstitielles collectées des pots cultivés par l'orge. La plus grande solubilisation a été observée dans le sol JRS où la teneur totale en Zn est la plus élevée. Les teneurs mesurées ont diminué de $11250 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $590 \mu\text{g.L}^{-1}$ après la récolte de l'orge dans ce sol.

La concentration dissoute de Zn dans l'eau interstitielle de JH(1) a été de l'ordre de $3890 \mu\text{g.L}^{-1}$ à T_0 , elle a ensuite baissé pour atteindre $530 \mu\text{g.L}^{-1}$. Dans JH(2), elle est passée de $1610 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $480 \mu\text{g.L}^{-1}$ et dans SB la concentration a diminué presque de moitié. A T_0 , elle était de l'ordre de $810 \mu\text{g.L}^{-1}$ et vers la fin de l'expérience (Tf) elle était de l'ordre de $430 \mu\text{g.L}^{-1}$.

La solubilité minimale du Zn dans l'eau interstitielle a été atteinte dans les échantillons témoins (qui ont la plus faible concentration totale de Zn dans le sol). Au début de l'expérience (T_0), la concentration était de l'ordre de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans le sol JH-SB(T) et était de $270 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans le sol JRS(T) et vers la fin de l'expérience (T_f) elle avait baissé pour atteindre $270 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement dans JH-SB(T) et JRS(T) (fig IV.2.15a.).

Pb : Généralement les concentrations de Pb mesurées dans les eaux interstitielles des sols sont plus faibles que celles du Zn. Les plus fortes concentrations ont été détectées dans le sol JH(1) (la plus forte concentration de Pb dans le sol) suivi du sol JRS. Leurs teneurs ont été respectivement à T_0 de l'ordre de $998,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $613,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ et vers T_f ces teneurs ont diminué jusqu'à $138,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $178,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement.

Par contre pour les sols JH(2) et SB, les concentrations de Pb dans l'eau porale étaient plus faibles que dans les précédents pots. Cependant, nous avons constaté une augmentation des teneurs de Pb entre T_0 et T_f passant de $52,34 \mu\text{g.L}^{-1}$ vers $83,59 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans le sol JH(2) et de $86,98 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $168,71 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans le sol SB.

En revanche, les plus faibles concentrations du Pb ont été observées pour JH-SB(T) ($13,76 \mu\text{g.L}^{-1}$ à T_0 et $4,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ à T_f) et JRS(T) ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$ à T_0 et vers T_f aucune concentration n'a été absorbée) (Fig IV.2. 15b).

L'eau interstitielle collectée à partir des pots de petit pois a été caractérisée par des concentrations de Pb et de Zn du même ordre de grandeur ne dépassant pas les $200 \mu\text{g.L}^{-1}$. De plus la variation des concentrations entre T_0 et T_f n'étaient pas importante sauf pour les échantillons témoins où Zn n'a pas été détecté à T_f et Pb a diminué de $22,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $1,43 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans JH-SB(T) et de $3,55 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $0,18 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans JRS(T) (Fig. IV.2.16 ab). La concentration en zinc est beaucoup plus faible en présence de pois qu'en présence d'orge. Il s'agit de la principale différence observée au niveau des métaux entre les deux plantes. Cette différence pourrait être liée au pH, un peu plus faible en présence de l'orge que du petit pois.

Cd : Globalement les concentrations dissoutes du Cd dans les eaux interstitielles ont été plus faibles que pour les autres métaux (Pb et Zn).

Pour les eaux collectées des pots de l'orge une observation similaire à celle du Zn a été observée, l'échantillon de sol le plus concentré en Cd est celui de Jebel Rerras (JRS). La teneur mesurée a été de l'ordre de $31,74 \mu\text{g.L}^{-1}$ à T_0 ; après celle-ci a diminué jusqu'à $8,33 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Pour les sols SB et JH(1) la solubilisation du Cd a diminué entre le début et la fin de l'expérimentation de $16,68 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $11,39 \mu\text{g.L}^{-1}$ et de $14,96 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $3,87 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement.

En revanche pour les autres échantillons l'évolution était presque négligeable. Les teneurs dans l'eau interstitielle étaient à T_0 et T_f respectivement de l'ordre de $2,98 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $2,78$

$\mu\text{g.L}^{-1}$ pour JH(2); $1,95 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $1,71 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour JH-SB(T); $1,75 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $1,66 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour JRS(T) (Fig IV.2.15c.).

Pour le Cd mesuré dans les eaux prélevées des pots de petit pois les concentrations n'ont pas dépassé $5 \mu\text{g/l}$ pour tous les échantillons sauf pour SB qui a été de l'ordre de $20 \mu\text{g/l}$, sachant que la variation entre T_0 et T_f été presque négligeable (Fig IV.2.16c).

As : Dans les eaux interstitielles prélevées des pots de l'orge, les échantillons les plus contaminés en As (JH(1) et JH(2)) ont présenté les quantités les plus élevées d'As extraites. Les teneurs initiales (à T_0) ont été de l'ordre de $20,88 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour JH(1) et $16,41 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour JH(2) et les teneurs finales (T_f) ont été respectivement de l'ordre de $9,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $7,25 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Par ailleurs, le sol SB présentant une teneur la plus élevée en As que le sol JRS se caractérise par les plus faibles quantités extraites ($3,47 \mu\text{g.L}^{-1} - 5,31 \mu\text{g.L}^{-1}$ entre T_0 et T_f).

La solubilisation de l'As dans les sols témoins (JH-SB(T) et JRS(T)) a été variable. Dans JH-SB(T) les teneurs ont été de $14,28 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $8,85 \mu\text{g.L}^{-1}$ et dans JRS(T) de $1,96 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $1,18 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement entre le début et la fin de l'expérimentation (Fig IV.2.15d).

La concentration de As mesurée dans les eaux porales des pots de petit pois était presque constante entre T_0 et T_f ; de l'ordre de $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour JH(1), $4,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour SB et $1,72 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour JRS. Une légère variation a été observée pour JH(2) de $10,85 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $6,18 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées dans les échantillons témoins à T_0 , environ $21 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans JH-SB (T) et $26 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans JRS(T) et vers T_f ces teneurs ont diminué jusqu'à $3,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $4,82 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement (Fig IV.2.16d).

Sb : Comme pour As, Sb montre aussi une faible concentration dissoute dans la solution du sol. Sa concentration a été presque constante entre T_0 et T_f dans tous les échantillons. Ces teneurs varient entre environ $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $26,76 \mu\text{g.L}^{-1}$ entre les différents sols (Fig IV.2.15e.) pour les eaux interstitielles des échantillons de l'orge.

Le même schéma est aussi observé pour les eaux collectées des pots de petits pois mais avec des concentrations plus faibles qui n'ont pas excédé $17,75 \mu\text{g.L}^{-1}$. Une exception a été observée dans JH(1), où la concentration de Sb a augmenté de $7,27 \mu\text{g.L}^{-1}$ au début à $15,15 \mu\text{g.L}^{-1}$ à la fin de l'expérience (T_f) (Fig IV.2.16e).

II.3.3 Concentrations effective mesurées par DGT et le Ratio R

Les résultats des mesures DGT (valeurs C_{DGT} et R) après 24 h de déploiement sont présentés dans le tableau IV.2.9.

$$R = [\text{DGT}] / [\text{eau interstitielle}]$$

La technique DGT mesure l'état effectif, y compris la forme des ions métalliques libres, la forme complexe inorganique (carbonates, hydroxydes, sulfates et chlorures) et organique instable (acides fulviques et humiques) des EPT, qui est la forme présentant une (bio)disponibilité (Tian *et al.*, 2017).

Le ratio (valeur R) de C_{DGT} sur $C_{\text{eau interstitielle}}$ reflète la capacité d'un sol à réapprovisionner un élément de la phase solide du sol à la solution du sol (Guan *et al.*, 2016).

TABLEAU IV.2. 10 : Concentrations mesurées par la DGT (C_{DGT}) et valeurs R calculées (NM : NON MESURE)

Elément	Unité	JH-SB (T)	JRS (T)	JH(1)	JH(2)	SB	JRS
Pot orge							
Zn-DGT	$\mu\text{g.L}^{-1}$	0,28	1,34	0,14	0,17	0,16	2,28
R-Zn		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cd-DGT	$\mu\text{g.L}^{-1}$	0,46	0,48	0,49	0,46	0,46	0,48
R-Cd		0,3	0,3	0,13	0,2	< 0,1	0,1
Pb-DGT	$\mu\text{g.L}^{-1}$	0,30	1,64	0,23	0,23	0,23	0,93
R-Pb		0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
As-DGT		NM	NM	NM	NM	NM	NM
R-As		-	-	-	-	-	-
Sb-DGT		NM	NM	NM	NM	NM	NM
R-Sb		-	-	-	-	-	-
Pot petit pois							
Zn-DGT	$\mu\text{g.L}^{-1}$	nd	0,31	1,61	0,89	15,14	7,20
R-Zn		nd	0,14	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1
Cd-DGT	$\mu\text{g.L}^{-1}$	0,02	0,02	0,05	0,04	0,12	0,08
R-Cd		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Pb-DGT	$\mu\text{g.L}^{-1}$	0,51	0,37	5,15	7,39	35,10	5,99
R-Pb		0,02	0,1	0,2	0,2	0,5	0,1
As-DGT		NM	NM	NM	NM	NM	NM
R-As							
Sb-DGT	$\mu\text{g.L}^{-1}$	0,23	0,10	0,47	0,19	0,56	0,23
R-Sb		0,1	0,1	0,03	0,02	0,04	0,13

Les teneurs des métaux et des métalloïdes accumulées respectivement dans le gel Chelex-100 et la ferrihydrite sont faibles, oscillant entre $0,23 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $2,28 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les sols de l'orge et entre $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $34,19 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les sols de petit pois.

Les valeurs de $C_{\text{-DGT}}$ sont plus faibles par rapport à certains travaux réalisés sur ce sujet ; tels que des sols acides à légèrement acide échantillonnés des zones adjacentes à des anciens sites métallurgiques en France. Le premier site est occupé par une fonderie de Zn couplée à une unité de production d'acide sulfurique et une fonderie de Pb et le second une ancienne mine d'or, où les concentrations en Pb et Sb sont très importantes (Bashar *et al.*, 2016.). Une autre étude réalisée en Chine sur des sols acides et neutres prélevés au voisinage d'une ancienne mine d'antimoine où la stibine (Sb_2S_3) est le principal minéral, avec des traces de pyrite, de pyrrhotite et de sphalérite, avec As comme un élément associé (Fan *et al.*, 2004 ; He, 2007 ; Liu *et al.*, 2010 ; Zhang *et al.*, 2018).

La solubilité des EPT dans le sol est fortement influencée par la minéralogie du sol et d'autres propriétés physico-chimiques du sol comme la matière organique et la CEC. Les sols utilisés dans notre étude avaient une CEC et une matière organique modérées et un pH neutre. Cela pourrait être une raison pour laquelle les valeurs de $C_{\text{-DGT}}$ sont faibles par rapport à d'autres études comme celle de Sonmez & Pierzynski (2005).

Les valeurs R estimées ont été hétérogènes pour les différents éléments et échantillons. Elles ont été $\leq 0,1$ pour la plupart des échantillons. Cela s'explique par l'absence de réapprovisionnement de ces éléments dans l'eau interstitielle correspondante, et que le dispositif DGT n'est donc alimenté que par diffusion de l'eau interstitielle qui s'appauvrit progressivement. Senila *et al.*, 2012 a indiqué que pour une valeur R proche de 0 le réapprovisionnement en métal est très limité ou inexistant à partir de la phase solide.

Une particularité est observée pour le Cd de JH-SB(T), JRS(T) et JH(2) de l'orge où la valeur R était entre 0,2 et 0,3 et les valeurs tendent à être plus élevées dans les pots témoins. En revanche les valeurs calculées de R de Pb dans JH(1) ($R=0,2$), JH(2) ($R=0,2$) et SB ($R=0,5$) de petit pois sont plus élevées dans les essais que dans les témoins non pollués, suggérant ainsi un réapprovisionnement modéré à partir de la phase solide. Les différences observées précédemment entre les deux types de plantes, un peu plus acide avec l'orge, un peu plus oxygéné avec le petit pois, pourrait expliquer la différence de mobilisation de ces deux espèces chimiques du solide vers l'eau interstitielle puis vers la DGT.

II.3.4 Accumulation des EPT dans les feuilles des plantes

Les analyses quantitatives des EPT (Zn, Pb, Cd, As, Sb) au niveau des feuilles des espèces mises à l'essai de test de culture sont présentées dans la figure IV.2.17.

Les teneurs enregistrées ont varié d'une espèce végétale à l'autre, d'un élément à l'autre et d'un échantillon de sol à l'autre. Des accumulations variables des EPT dans les tissus des orges et de petit pois ont été observées. Globalement les concentrations de ces EPT mesurées chez les deux espèces des sols contaminés dépassent celles mesurées chez les espèces des sols témoins (Fig IV.17).

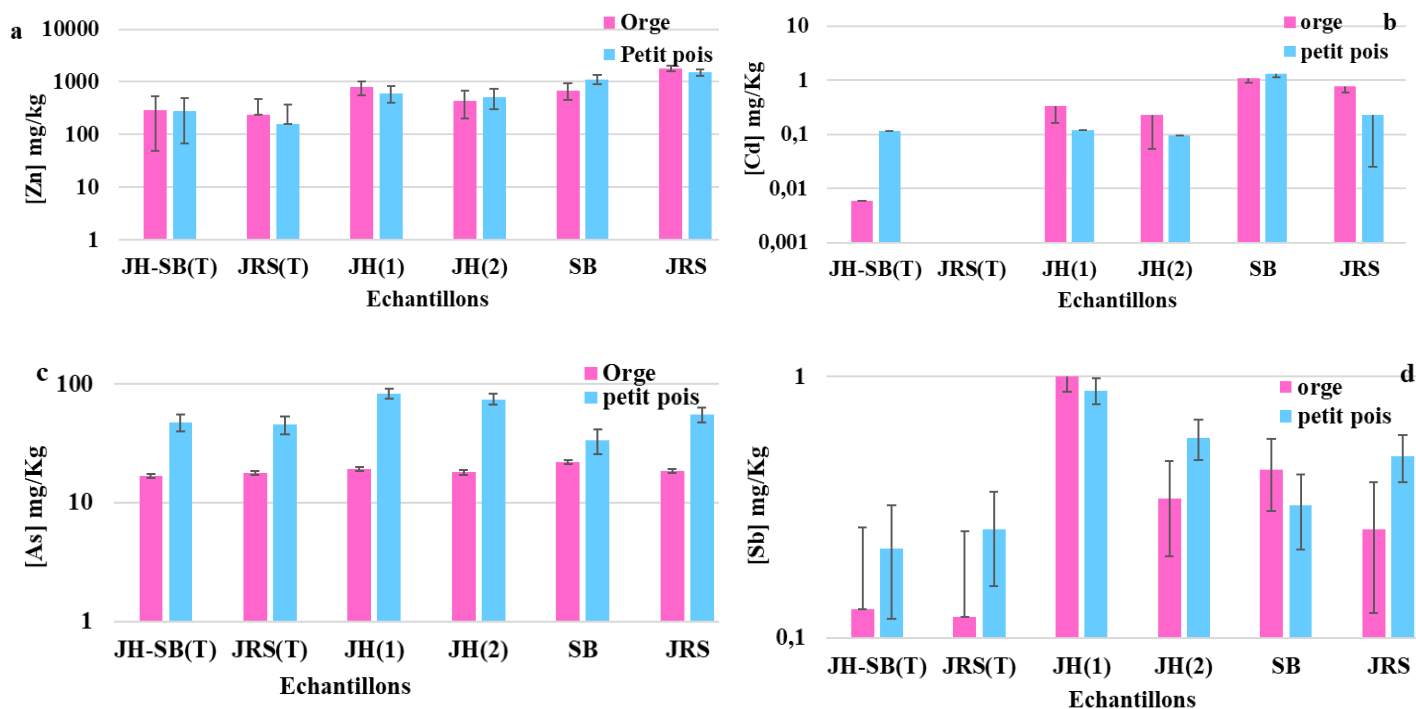


Figure IV.2.17 : Teneurs (mg.kg^{-1}) des EPT (Zn, Pb, Cd, As, Sb) au niveau des feuilles des espèces végétales après 14 et 21 jours de croissance en pot de végétation respectivement, *Hordeum vulgare* (orge) et *Pisum sativum* (petit pois)

Les teneurs maximales ont été observées pour Zn pour les deux espèces. Notamment les plus élevées sont chez les plantes cultivées dans les sols les plus contaminés (JRS). L'orge et le petit pois sur JRS ont absorbé $1\,818\text{ mg.Kg}^{-1}$ et 1511 mg.Kg^{-1} de Zn respectivement.

L'absorption de Zn par ces espèces cultivées dans les échantillons du site Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane sont plus faibles : 442 mg.Kg^{-1} (orge) – 513 mg.Kg^{-1} (petit pois) pour JH(2), $691,16\text{ mg.Kg}^{-1}$ (orge) – 1124 mg.Kg^{-1} (petit pois) pour SB et $790,45\text{ mg.Kg}^{-1}$ (orge) – 614 mg.Kg^{-1} (petit pois) pour JH(1).

L'accumulation de Zn a été aussi plus faible dans l'orge et le petit pois des sols témoins, avec $235,4\text{ mg.Kg}^{-1}$ et 159 mg.Kg^{-1} respectivement dans JRS(T) et $287,04\text{ mg.Kg}^{-1}$ et 280 mg.Kg^{-1} respectivement dans JH-SB(T) (Fig IV.2.17a).

Chakroun *et al.*, 2010 ont étudié le transfert des EPT dans l'orge bien développée cultivée directement sur le champ dans le site de Jebel Halouf-Sidi Bouaouane dans les différentes parties physiologiques (racines et partie supérieure). Ils ont notamment étudié parmi leurs

échantillons d'orge un qui était cultivé dans notre zone d'étude (JH2), ils ont trouvé presque la même concentration (402 mg.Kg^{-1}) dans la partie aérienne.

Brune *et al.*, (1994) ont prouvé que le Zn a tendance à se concentrer dans les feuilles de l'orge dans le cas où les plantes sont implantées dans des niveaux de concentration en métaux plus élevés que le fond géochimique local.

L'absorption de Cd a été faible dans tous les échantillons et non-détectable dans JRS(T). Globalement dans les échantillons contaminés (JH(1), JH(2) (JRS)) l'orge a absorbé un peu plus que le petit pois. Dans JH(1) et JH(2) le petit pois a montré des teneurs de l'ordre de $0,12 \text{ mg.Kg}^{-1}$ et $0,10 \text{ mg.Kg}^{-1}$ respectivement tant dis que l'orge a absorbé un peu plus ($0,34 \text{ mg.Kg}^{-1}$ JH(1) et $0,23 \text{ mg.Kg}^{-1}$ JH(2)).

Dans les sols SB, l'accumulation de Cd a été de l'ordre de 1 mg.Kg^{-1} pour les deux espèces. Pour JRS, l'orge a absorbé $0,8 \text{ mg.Kg}^{-1}$ de Cd et le petit pois $0,23 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (Fig IV.2.17b).

Pb n'a pas été absorbé ni par l'orge ni par le petit pois, ce qui suggère sa faible solubilisation voire sa précipitation dans la partie rhizosphérique. Comme indiqué dans l'article (chapitre VI.1), pour un $\text{pH} > 6$ le Pb forme des précipités de carbonates où peut s'adsorber à la surface des minéraux argileux (son adsorption augmente avec l'augmentation du pH (Gerritse *et al.*, 1982 ; Harter, 1983)).

Les teneurs en métalloïdes mesurées dans les tissus des plantes sont faibles. Pour les concentrations de l'As mesurées dans l'orge ont varié entre $16,85 \text{ mg.Kg}^{-1}$ et $21,88 \text{ mg.Kg}^{-1}$ entre les différents échantillons (Fig IV.2.17d). En revanche celles mesurées dans les tissus de petit pois ont été plus élevées et ont varié entre $33,33 \text{ mg.Kg}^{-1}$ et $83,19 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (Fig IV.2.17d).

Une particularité a été enregistrée pour Sb : pour les deux espèces cultivées, les teneurs n'ont pas dépassé 1 mg.Kg^{-1} (Fig IV.2.17e). Ceci peut supporter l'hypothèse de précipitation de la majeure partie de Sb dans la partie rhizosphérique comme indiqué dans le chapitre IV.1.

II. 4 Discussion

II.4.1 Extractions séquentielles

II.4.1.1 BCR

La phase échangeable (Fr1) est facilement disponible pour l'absorption par la plante. Pour les autres fractions la mobilité des EPT dépend de plusieurs processus de mobilisation/immobilisation (Förstner 1989). Les éléments liés principalement aux carbonates et aux fractions organiques seront facilement mobilisés dans des conditions acides et oxydantes tandis que ceux liés aux oxydes seraient libérés dans des conditions

réductrices. Les éléments associés aux matériaux parentaux naturels (minéraux silicatés) se trouvent principalement dans la fraction résiduelle (Fr4) et ont une faible mobilité, ce qui réduit leur disponibilité. Les éléments associés à la fraction résiduelle (Fr4) sont majoritairement incorporés dans la structure minérale. Par conséquent, leur extraction de la fraction résiduelle (Fr4) nécessite l'application d'une solution d'extraction agressive.

Les techniques d'extractions séquentielles de Maiz et de BCR qui ont été appliquées sur 6 échantillons de sol représentatifs des deux sites contaminés par les rejets miniers ont montré une variation des quantités des EPT extractibles entre les différentes fractions et les échantillons de sols.

La majeure partie des EPT est principalement liée à la fraction résiduelle à plus de 50 %, à l'exception du Zn à JRS qui a été plus concentrée dans la fraction échangeable (Fr1). Pb à JH(1) et JH(2) a été également associé à la fraction échangeable de 26 % et 32 % respectivement.

Cela suggère que Zn est le métal le plus labile à JRS, et que la smithsonite est le minéral dominant porteur du Zn bien qu'il est aussi associé à l'hémimorphite (silicate) et la sphalérite.

La solubilité de Pb dans l'acide acétique (Fr1) est conforme à la prédiction thermodynamique (Garrels et Christ, 1965 ; Brookins, 1988) selon laquelle la cérosite (PbCO_3) serait le minéral de Pb dominant dans les conditions Eh-pH des résidus miniers.

Les métalloïdes (As et Sb) ont été également associés à la fraction résiduelle à plus de 90 %. Plusieurs études sur le fractionnement d'As et Sb dans les sols contaminés ont montré qu'une proportion importante de ces éléments se trouve dans la fraction résiduelle (Bashar *et al.*, 2014 (sols acides à légèrement acide), (Fernandez *et al.*, 2004 (sols alcalins) ; Novoa-Munoz *et al.*, 2007 (sols acides) ; Pueyo *et al.*, 2008) (sols acides et neutres), Alvarez-Ayuso *et al.*, (2012) ; Nannoni *et al.*, (2011) (sols acides et neutres)). Cependant le protocole d'extraction séquentielle appliqué n'est peut-être pas le mieux adapté pour les métalloïdes, des méthodes spécifiques ayant été développées pour l'arsenic par exemple (Keon *et al.*, 2001 ; Kreidie *et al.*, 2011).

Une quantité assez faible des métaux (Pb, Zn, Cd) et des métalloïdes (As, Sb) est liée aux autres fractions, telle que la fraction échangeable, réductible et l'oxydable.

II.4.1.2 MAIZ

Le schéma court de Maiz a montré que la concentration des métaux et des métalloïdes dans la fraction mobile et mobilisable est faible par rapport à la concentration totale dans les sols. Pour les métaux, la fraction mobilisable (A2) est plus importante que la première fraction (A1) mais toujours avec des pourcentages faibles qui n'excèdent pas 2 % tandis que pour les métalloïdes la fraction mobile est la plus importante surtout pour As qui peut atteindre 1,75 %.

Ces résultats sont aussi cohérents avec les études de [Chakroun \(2012\)](#) et [Rémon \(2006\)](#) sur des sols carbonatés qui ont montré que les EPT dans la première solution d'extraction sont très faibles et ne dépassent pas 0,15 %. La solution d'extraction de la phase mobilisable est plus concentrée en métaux avec des pourcentages atteignant 2,7 % pour le Zn et 23,9 % pour le Pb.

II.4.2 Eaux interstitielles et DGT

La solubilisation des EPT dans les eaux interstitielles a été variable entre les échantillons de sols cultivés par les petits pois et ceux cultivés avec l'orge. Globalement elle a été plus importante dans les sols de l'orge que les petits pois, ceci est probablement lié à la différence des conditions d'analyses.

Probablement la diminution entre T_0 et T_f des concentrations des EPT dans les eaux interstitielles des échantillons de sol est due à l'absorption des plantes et le faible réapprovisionnement des EPT de la phase solide à la solution du sol. Vu que ces sols sont des sols carbonatés et l'irrigation a été faite par une eau légèrement acide ($pH = 6,8$), ce qui a provoqué une solubilisation des minéraux à T_0 donc la dissolution des carbonates a favorisé l'augmentation du pH à des valeurs neutres ([Achour et al., 2022](#)) et arrêt de relargage des minéraux ceci est prouvé par le ratio R qui est toujours $< 0,1$.

L'augmentation de la concentration en Pb dans les eaux interstitielles de JH(2) et SB entre T_0 (avant la semence) et T_f (après la récolte) peut être liée au fait que la solution n'été pas encore saturée en Pb.

Le test statistique de Kruskal Wallis a affirmé qu'il n'y a pas de différence significative de concentration des EPT (Zn, Pb, Cd, As, Sb) dans les eaux interstitielles des échantillons de sol cultivés par le petit pois entre T_0 et T_f . Cependant pour les échantillons de l'orge, une différence significative a été observée seulement pour la concentration de Zn entre T_0 et T_f . Pour les autres éléments (Pb, Cd, As, Sb) bien qu'on observe des tendances pour l'orge le

test de Kruskal Wallis n'a pas pu les affirmer. Il faudrait donc le confirmer par plus de répliques de l'expérience.

En comparant les concentrations des eaux interstitielles à T_f (après la récolte de l'orge et de petit pois) par le test de Kruskal Wallis, une différence significative a été observée pour le Zn. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le Zn est un oligo-élément indispensable pour la croissance des plantes et qui va être absorbé au fur et à mesure que la plante est enracinée, dans la présente étude le petit pois a séjourné dans le système d'enracinement plus que l'orge.

Les EPT récupérés dans l'eau interstitielle doivent être traités comme une moyenne du volume total de sol dans le pot, alors qu'une certaine hétérogénéité peut influencer la quantité de métaux accumulés par la DGT. La quantité des EPT accumulée par la résine DGT reflète les concentrations locales des éléments adjacentes à la surface de la membrane, qui peuvent varier dans le sol moyen en raison de l'impact des racines des plantes sur la distribution et la spéciation des métaux. Ce phénomène a été aussi observé dans l'étude de [Almas et al., 2006](#) sur des sols cultivés par des épinards et ray-grass.

Chapitre IV.II : Evaluation de la spéciation, mobilité et phytodisponibilité des éléments potentiellement toxiques

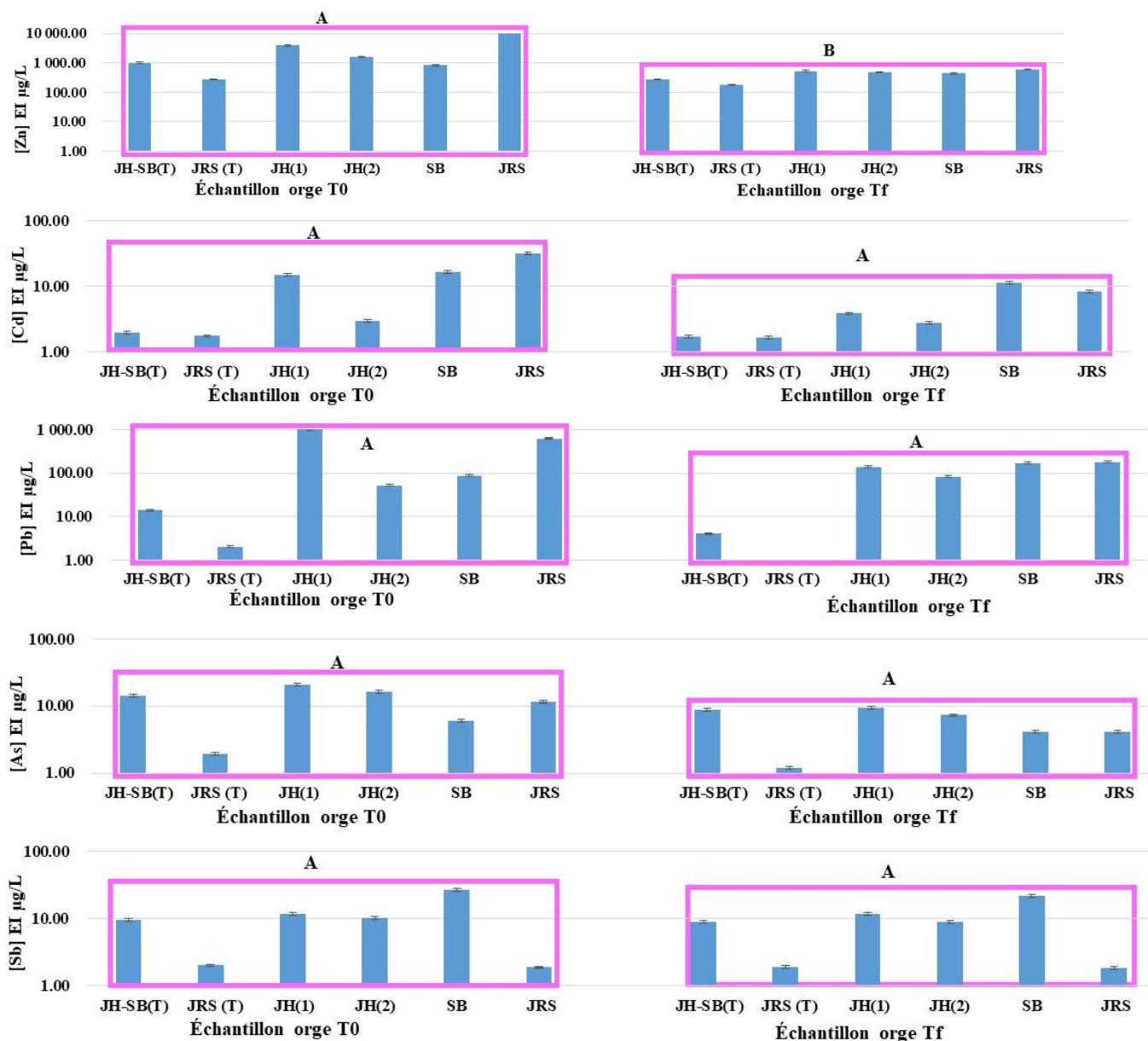


Figure IV. 2 18: Concentrations totales dissoutes des EPT dans les eaux interstitielles entre T0 et Tf dans les pots de l'orge: les groupes A et B sont statistiquement différents selon le test de Kruskal-Wallis et les groupes A et A signifient que la différence n'est pas significative.

Chapitre IV.II : Evaluation de la spéciation, mobilité et phytodisponibilité des éléments potentiellement toxiques

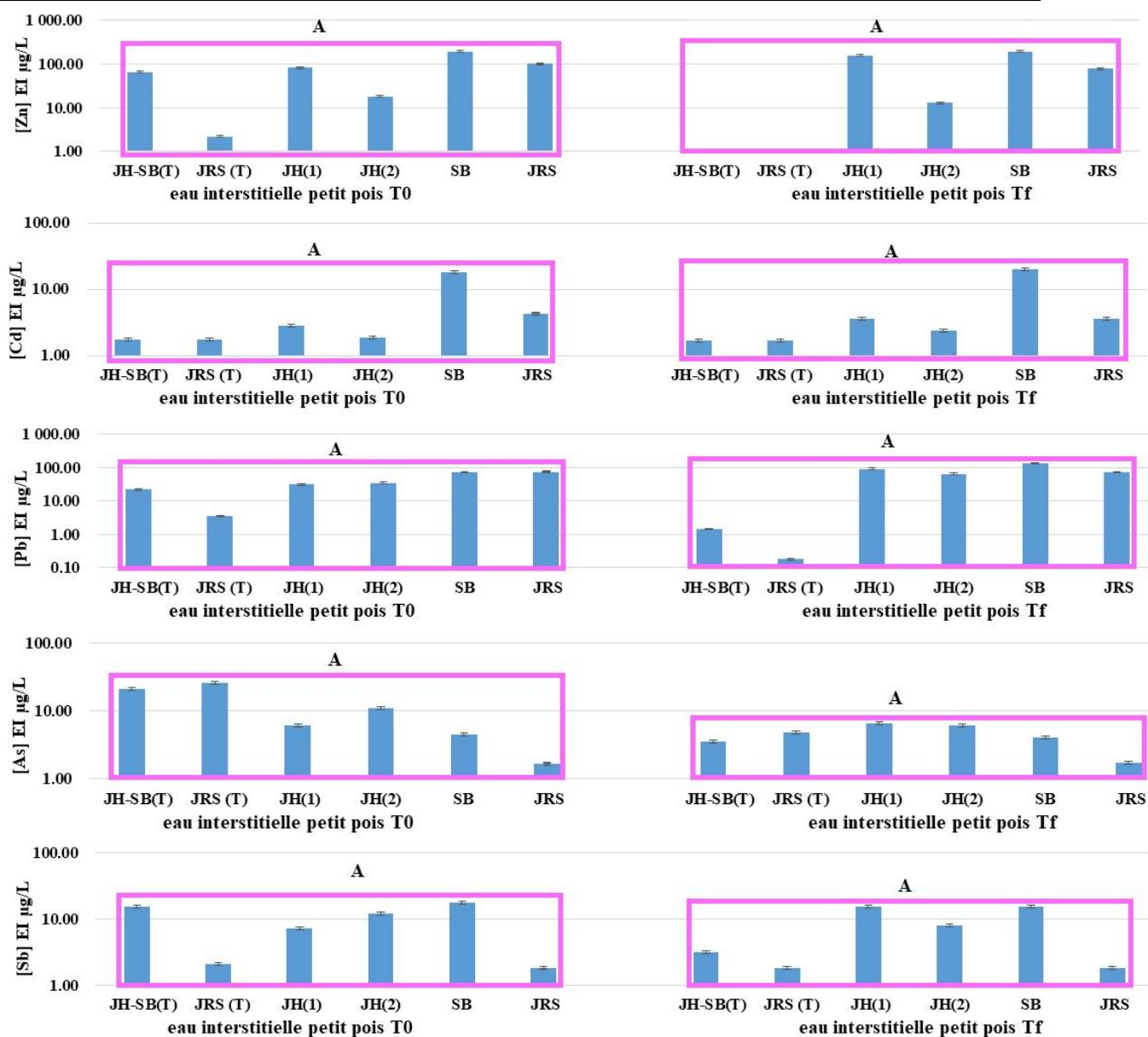


Figure IV. 2.19: Concentrations totales dissoutes des EPT dans les eaux interstitielles entre T0 et Tf et Tf dans les pots de petit pois : les groupes A et B sont statistiquement différents selon le test de Kruskal-Wallis et les groupes A et A signifient que la différence n'est pas significative.

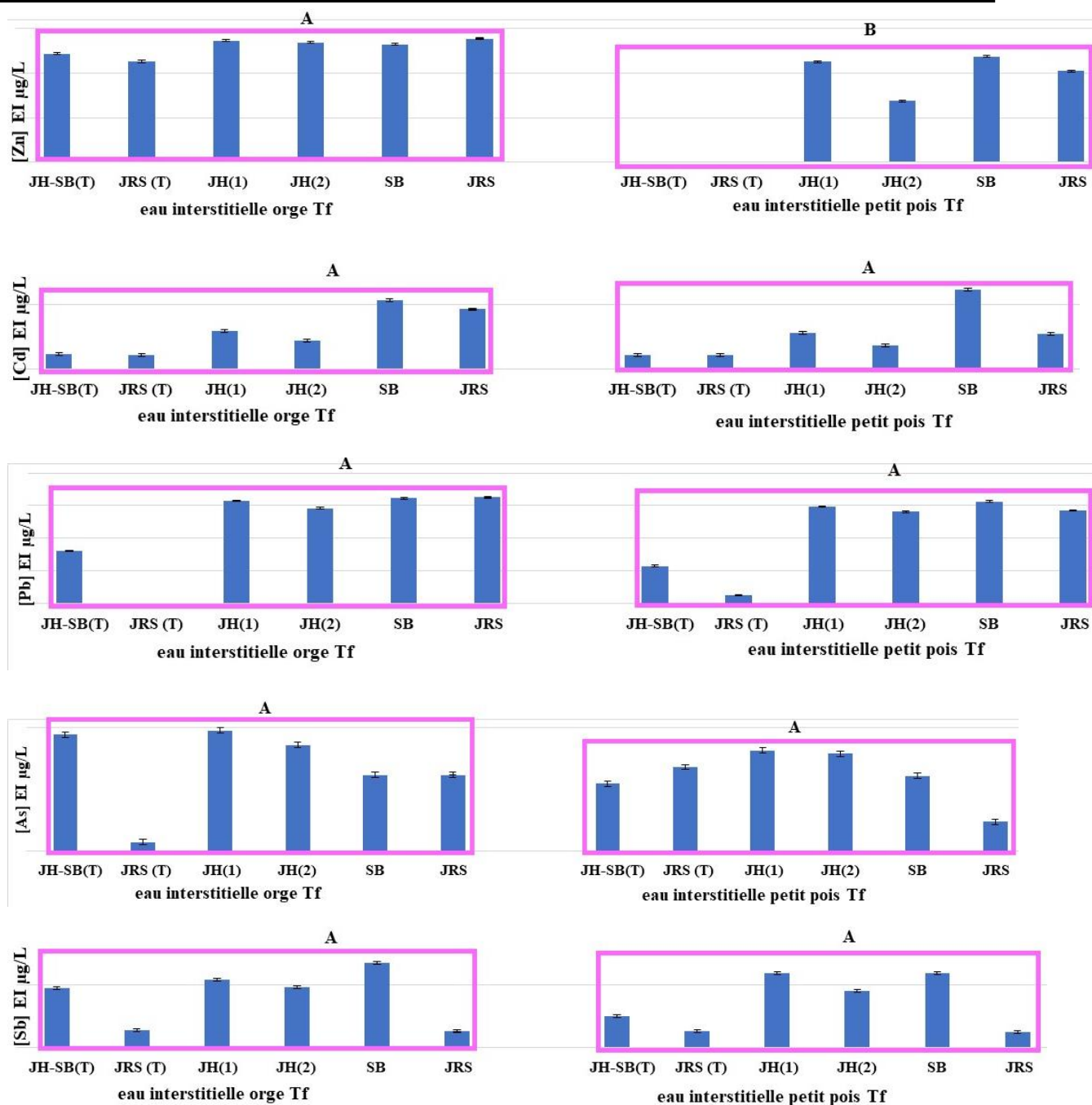


Figure IV. 2 20 : Concentrations totales dissoutes des EPT dans les eaux interstitielles à Tf dans les pots de l'orge et de petit pois : les groupes A et B sont statistiquement différents selon le test de Kruskal-Wallis et les groupes A et A signifient que la différence n'est pas significative.

II.4.3 Biodisponibilité des EPT

La phytodisponibilité est la capacité des plantes à l'absorption des constituants des sols, et elle dépend de nombreux facteurs, tels que les concentrations totales des métaux, les espèces végétales, les réactions d'adsorption et désorption à la surface des minéraux ([Adriano 1986](#) ; [Li et Thornton 1993](#)).

Certains EPT sont essentiels à la vie du biote à l'état de traces mais en excès peuvent devenir toxiques. Ainsi le Zn est un oligo-élément essentiel à la croissance et leur carence provoque une détérioration biologique. Ils peuvent également avoir des effets toxiques à des concentrations plus élevées (Kabata-Pendias 2010 Pålsson, 1989 ; Hooda, 2010). L'apparition de sa phytotoxicité commence pour des teneurs en Zn disponible de l'ordre de 120 mg.Kg⁻¹(Mench et Baize, 2004).

Les expériences en pot de petit pois et d'orge cultivés dans les sols étudiés ont montré une accumulation de quantités variables des EPT dans les tissus primaires de ces deux plantes, à l'exception du Pb qui n'a été absorbé. Cette étude a montré que ces deux espèces végétales se comportent presque de la même manière vis-à-vis de la contamination et l'accumulation des EPT (Pb, Zn, Cd, As et Sb) dans les tissus de chaque plante.

Ceci indique qu'il y a eu un transfert des EPT (Zn, As, Cd, Sb) du sol vers les tissus des plantes, ce qui pourrait présenter un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire. L'absence du Pb dans les tissus des plantes, peut être expliqué par sa faible solubilisation voire sa précipitation ce qui a été aussi trouvé dans le chapitre IV.1). Certaines études Wierzbicka (1998), Chaignon (2001) et (Chaignon *et al.*, 2003) relatives au comportement du Pb dans les plantes ont montré que la majeure partie du Pb est sorbée principalement par les cellules des parois des racines en raison du pH ambiant élevé.

Les racines des plantes et leurs symbiotes étaient généralement reconnus comme des mycorhizes et cela ne peut être ignoré puisque l'absorption des métaux lourds par les plantes dépend principalement des facteurs de la plante et du sol khan *et al.*, 2000 , Smith *et al.*, 2008, Menezes-Blackburn *et al.*, 2016 . Il a été démontré que les racines des plantes dans la rhizosphère peuvent influencer l'immobilisation du Pb. Bolan *et al.*, 1992 et Jayachandran *et al.*, 1992 ont supposé que les mycorhizes étaient responsables de la libération des ions P de la matière organique et inorganique, ce qui est bénéfique pour l'immobilisation du Pb par précipitation de la pyromorphite selim *et al.*, 2015 ; Bolan *et al.*, 1987, Jayachandran *et al.*, 1992. Il a été rapporté que les phosphates de Pb sont beaucoup moins solubles que les autres minéraux de Pb dans des sols tels que l'anglésite (PbSO₄), la galène (PbS), la cérusite (PbCO₃) (Zeng *et al.*, 2017).

L'ordre d'accumulation de ces EPT dans ces végétaux est Zn > As > Cd > Sb pour l'orge et le petit pois, indiquant que Zn est le métal le plus phytodisponible.

Malgré les fortes concentrations des autres éléments (As, Pb, Cd, Sb) dans les sols leurs phytodisponibilité est faible. Cela peut être expliqué par les faibles teneurs absorbées par les plantes. Pour les métalloïdes (As, Sb) les oxydes naturels de Fe, Mn et Al ont été signalés comme réduisant leur absorption par l'orge grâce à des phénomènes de stabilisation par

adsorption ([Bagherifam et al., 2014](#)). En se référant aux résultats du chapitre suivant (section IV.3.B.IV et IV.3.B.VI), l'As est piégé dans les oxydes de fer et pour arriver à un milieu réducteur pour le relarguer il faut largement de temps bien évidemment dans des conditions saturée en eau.

Les différences entre les espèces végétales dans les niveaux excessifs de Cd et de Zn étaient probablement liées à la forme des métaux dans les sols [Chlopecka \(1996\)](#).

Les niveaux les plus élevés de Cd ont généralement été trouvés dans les plantes cultivées dans le sol SB, qui est le troisième échantillon le plus concentré en Cd et avec la fraction échangeable la plus concentrée. Ceci explique que l'absorption de Cd par l'orge est apparemment liée au fait que le Cd échangeable est le plus abondant [Chlopecka \(1996\)](#).

L'absorption des EPT par les plantes n'est pas seulement influencée par leur concentration dans le sol, leur spéciation, les propriétés physicochimiques du sol, mais aussi par la nutrition des plantes, le stade de croissance ... ([Adriano, 1986](#) ; [Xian, 1989](#) ; [Dudka et Chlopecka , 1990](#)).

[Liénard et al., 2018](#) ont constaté que la concentration en Cd dans les tiges d'orge est liée aux teneurs en Ca, Mg et K disponibles et pseudo-totales ainsi qu'aux teneurs en P disponible, Fe total et Al total dans les sols.

Certaines études ont montré que la concentration interne de la plante en Fer contrôle l'absorption de Cd dans les plantes : [Sharma et al., 2004](#), [Thomas 2021](#) ont confirmé que la carence en Fe dans les organes augmente la translocation du Cd vers la pousse de l'orge.

Les expériences menées par [Thomas 2021](#) ont fourni une preuve aussi que Fe^{2+} et Zn^{2+} ont des effets majeurs sur l'absorption de Cd. Ils ont déduit que la réduction de l'accumulation de Cd dans les plantes (orge, [Thomas 2021](#) ; lupin [Brennan et Bolland, 2014](#))) est due à la supplémentation du sol en Zn. En effet, Le cadmium est un métal potentiellement toxique et le Zn joue un rôle important dans la lutte contre la toxicité du Cd chez les plantes.

Le test de Kruskal Wallis a montré qu'il n'y a pas de différence significative de l'accumulation des EPT par l'orge et le petit pois. La seule différence est confirmée pour l'absorption de l'As. Comme décrit ci-dessus le petit pois a absorbé l'As un peu plus que l'orge. Cette différence peut être due au fait que l'As est absorbé par le système de transport du phosphate ([Asher et Reay, 1979](#); [Meharg et Macnair, 1990](#)), qui a été probablement précipité avec le Pb. Vu que le petit pois a séjourné beaucoup plus que l'orge dans le système d'enracinement donc forcément va avoir besoin de nutriment pour sa croissance et comme

l'As a une similitude avec le P (l'As est un analogue de phosphate), donc il est susceptible d'absorber l'As à la place du P.

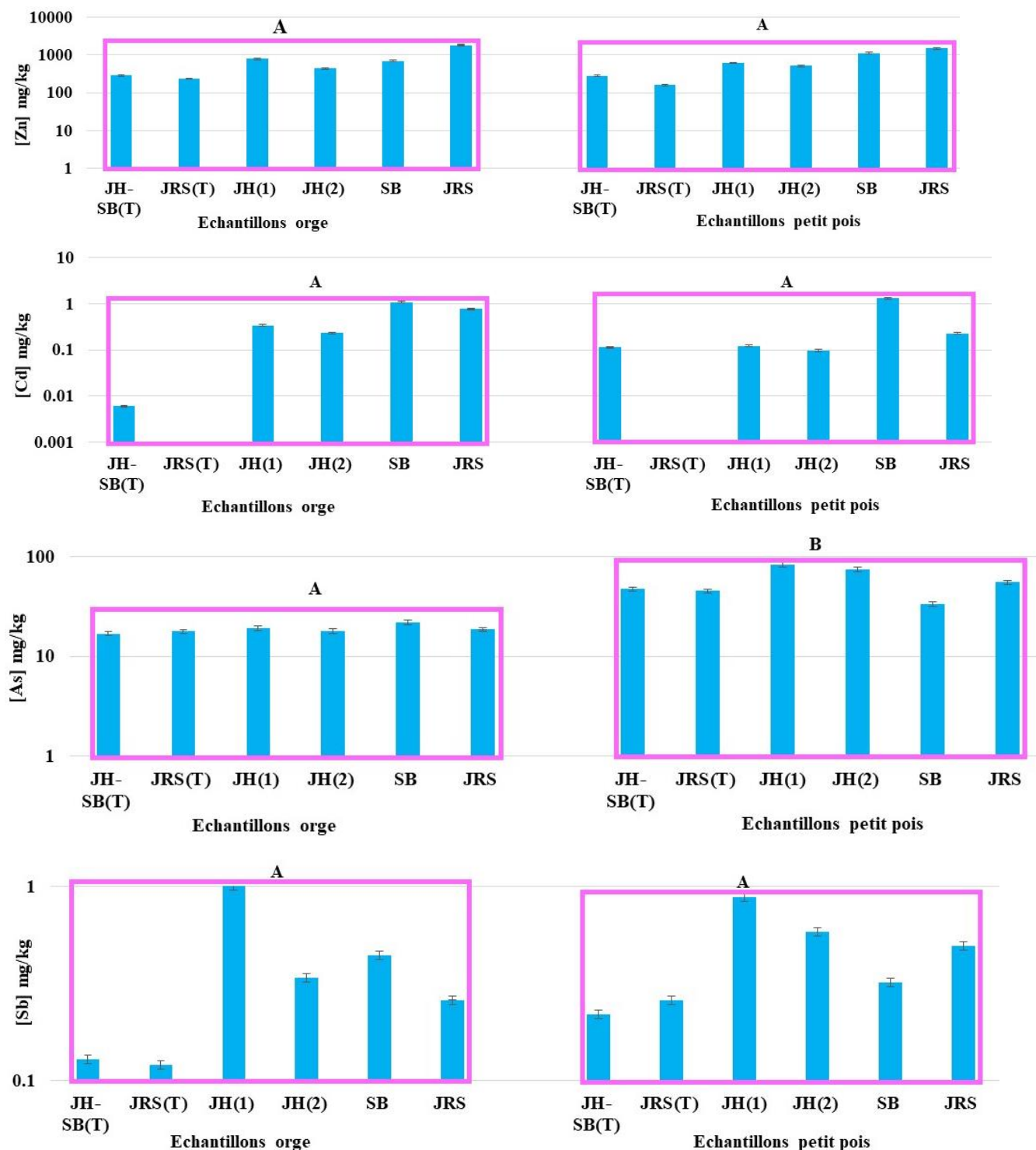


FIGURE IV.2.21 : concentrations des EPT dans les tissus de l'orge et du petit pois : les groupes A et B sont statistiquement différents selon le test de Kruskal-Wallis et les groupes A et A signifient que la différence n'est pas significative.

Le facteur de bioconcentration (FB) est le rapport entre la concentration de l'élément absorbé par la plante et sa concentration totale dans le sol (Carrillo Gonzalez, 2006 ; Yoon *et al.*,

2006 ; Gupta & Sinha 2008 ; Mendez et Maier 2008). Ce paramètre reflète la capacité de la plante à absorber et à accumuler les éléments contenus dans le sol.

En se basant sur ce paramètre, l'orge et le petit pois ont montré des facteurs de bioconcentration très faibles (< 1) (Tab.IV.2.10), témoignant que ces modèles de plantes n'accumulent pas les EPT malgré leurs concentrations élevées dans les sols. En effet les deux espèces sont considérées comme résistantes et excluantes vis à vis de ces EPT.

Une exception dans le sol JRS(T) a été observée pour lequel Zn (orge) et As (orge et petit pois) ont montré un FB > 1 .

Les teneurs en EPT détectées dans les tissus de ces espèces cultivées en pot de végétation ont permis de montrer la mobilité et la phytodisponibilité de ces polluants dans l'interface sol / plante.

Tableau IV.2. 11 : Facteurs de bioaccumulations de l'orge et de petit pois dans les sols contaminés témoins de deux sites miniers

	Zn		Cd		As		Sb	
	Orge	Petit pois	Orge	Petit pois	Orge	Petit pois	Orge	Petit pois
JH-SB(T)	0,68	0,66	0,001	0,023	0,28	0,78	0,01	0,02
JRS(T)	1,92	0,09			1,16	1,23	0,15	0,33
JH(1)	0,13	0,10	0,004	0,002	0,01	0,06	0,003	0,003
JH(2)	0,13	0,16	0,008	0,003	0,02	0,07	0,001	0,003
SB	0,07	0,12	0,015	0,018	0,02	0,03	0,002	0,001
JRS	0,03	0,02	0,003	0,001	0,09	0,25	0,06	0,11

II.4.4 Relation entre les propriétés du sol et la phytodisponibilité des métaux pour les végétaux

L'influence des paramètres du sol est l'un des principaux facteurs régissant la phytodisponibilité d'un élément (Kabata-Pendias, 2004). Alors pour évaluer les contributions des propriétés du sol (variable indépendante) dans la prédiction de la phytodisponibilité des métaux dans les sols un test de corrélation linéaire (test de Pearson, $p < 0,05$) entre les concentrations des EPT dans les plantes et les propriétés du sol a été effectué et les résultats sont répertoriés dans le tableau IV.2. 11.

Le pH du sol a montré des corrélations négatives non significatives avec les métalloïdes (r entre - 0,1 et - 0,7) et le Cd (r entre - 0,2 et - 0,5) et une corrélation positive non significative du Zn (r entre 0,1 et 0,3), dans les plantes. Ces résultats suggèrent que les concentrations de

Zn, Cd, As et Sb sont plus faibles dans les sols à pH relativement plus élevé. Ces constatations s'accordent avec des études similaires sur l'effet du pH du sol sur l'absorption de Zn par *Thlaspi caerulescens* dans une expérience en pot (Wang *et al.*, (2006)), et par le riz (Zeng *et al.*, 2011).

Divers auteurs ont également signalé des relations négatives entre le pH du sol et l'accumulation de Cd chez plusieurs espèces végétales (Tian *et al.*, 2018 (navets et les aubergines), Wang *et al.*, (2004) et Senila *et al.*, (2012) ; Krishnamurti and Naidu, 2002, Stewart *et al.*, 2003.

L'explication de la relation entre le pH du sol et les concentrations de EPT dans les plantes pourraient signifier qu'un pH du sol plus élevé pourrait réduire la teneur disponible en métaux/métalloïdes dans la solution du sol et, par conséquent, réduire leur absorption par les végétaux.

Quant à l'effet de la MO, aucun élément ne représente une corrélation positive avec la teneur en matière organique des sols. Certaines littératures étaient d'avis que les métaux combinés à la matière organique étaient difficilement assimilables par les plantes (Rauret *et al.*, 1999).

L'absorption des métaux et des métalloïdes par les différents végétaux semble être augmentée avec la diminution de la capacité d'échange cationique des sols, ce qui est mis en évidence par les coefficients de corrélation négatifs Tab.IV.2. 12. Il semble que les métaux dans les matériaux argileux avec une CEC plus élevée ne soient pas disponibles pour les plantes (Wang *et al.*, 2004).

D'après ces résultats, on peut conclure que les propriétés du sol pouvaient influencer de manière remarquable la phytodisponibilité des EPT.

Tableau IV.2. 13 : Corrélation (test de Pearson $p < 0,05$) entre les propriétés du sol et la phytodisponibilité des métaux pour les végétaux

	pH		MO		CEC	
	Orge	Petit pois	Orge	Petit pois	Orge	Petit pois
Zn	0,3	0,1	-0,80	-0,71	-0,73	-0,50
Cd	-0,2	-0,5	-0,58	-0,12	-0,28	0,19
As	-0,7	-0,1	-0,43	-0,47	-0,14	-0,38
Sb	-0,7	-0,3	-0,71	-0,77	-0,45	-0,59

II.4.5 Prédiction de l'accumulation des EPT dans les plantes par les méthodes utilisées

Pour l'étude de la relation entre le sol et le système végétal, une corrélation de type Pearson a été effectuée entre les concentrations des EPT mesurées par les différentes méthodes et accumulées par l'orge et le petit pois. Les résultats de ce test sont présentés dans les tableaux IV.2.11 et IV.2.12.

A l'instar des travaux précédents, pour l'extraction de BCR, la majorité des métaux et des métalloïdes se trouve dans la fraction résiduelle (Carvalho *et al.*, 2012 ; Yang *et al.*, 2015, thèse Chakroun, Bashar *et al.*, 2014, Zhang *et al.*, 2018). La fraction soluble (Fr1) et la fraction réductible (Fr2) sont considérées comme biodisponibles et la fraction liée à la matière organique (oxydable (Fr3)) et la résiduelle ne sont pas disponibles pour les plantes (Rauret *et al.*, 1999). Par conséquent seules les concentrations d'EPT mesurées dans Fr1 et Fr2 ont été utilisés pour effectuer l'analyse de corrélation.

Tableau iv.2. 14 : Coefficients de corrélation (r) des concentrations des EPT dans les pousses d'orge avec les concentrations biodisponibles déterminées par différentes méthodes dans les sols.

Elément	Variables	Tot	DGT	Eau inters	Orge
Zn	Tot	1			
	DGT	0,8	1		
	Eau inters	0,6	0,11	1	
	Orge	0,97	0,67	0,77	1
	A1	0,54	0,15	0,59	0,64
	A2	0,88	0,5	0,8	0,96
	Fr1	0,99	0,84	0,57	0,94
	Fr2	0,99	0,8	0,61	0,95
Cd	Tot	1			
	DGT	0,36	1		
	Eau inters	0,59	-0,12	1	
	Orge	0,61	-0,09	0,99	1
	A1	0,39	-0,26	0,97	0,96
	A2	0,46	-0,22	0,96	0,98
	Fr1	0,98	0,41	0,63	0,66
	Fr2	0,96	0,31	0,64	0,66
Pb	Tot	1			
	DGT	-0,5	1		
	Eau inters	0,98	-0,36	1	
	Orge	-0,93	0,59	-0,9	
	A1	0,94	-0,36	0,9	
	A2	0,79	-0,81	0,66	
	Fr1	0,97	-0,56	0,91	
	Fr2	0,74	-0,46	0,77	
As	Tot	1			
	DGT				
	Eau inters	0,48		1	
	Orge	0,57		-0,19	1
	A1	0,59		-0,09	0,94
	A2	0,00		0,25	-0,56
	Fr1	-0,07		0,54	-0,21
	Fr2	-0,44		0,5	-0,6
Sb	Tot	1			
	DGT				
	Eau inters	0,71		1	
	Orge	0,85		0,43	1
	A1	0,6		0,97	0,28
	A2	0,85		0,88	0,48
	Fr1	0,75		0,87	0,34
	Fr2	0,91		0,91	0,68

**Chapitre IV.II : Evaluation de la spéciation, mobilité et phytodisponibilité des éléments
potentiellement toxiques**

Tableau IV.2. 15 : Coefficients de corrélation (r) des concentrations des EPT dans les pousses de petit pois avec les concentrations biodisponibles déterminées par différentes méthodes dans les sols.

Elément	Variables	Tot	DGT	Eau inters	Petit pois
Zn	Tot	1			
	DGT	0,36	1		
	Eau intérêt	0,16	0,76	1	
	Petit pois	0,85	0,76	0,59	1
	A1	0,54	0,95	0,85	0,88
	A2	0,88	0,62	0,59	0,97
	Fr1	0,99	0,30	0,1	0,8
	Fr2	0,99	0,37	0,1	0,85
Cd	Tot	1			
	DGT	0,52	1		
	Eau inters	0,06	0,87	1	
	Petit pois	0,10	0,88	0,99	1
	A1	0,38	0,97	0,94	0,95
	A2	0,46	0,99	0,91	0,91
	Fr1	0,98	0,58	0,13	0,15
	Fr2	0,99	0,58	0,13	0,16
Pb	Tot	1			
	DGT	0,58	1		
	Eau inters	0,94	0,81	1	
	Petit pois	-0,33	-0,77	-0,5	
	A1	0,94	0,26	0,77	
	A2	0,79	0,42	0,79	
	Fr1	0,97	0,65	0,97	
	Fr2	0,74	0,93	0,9	
As	Tot	1			
	DGT	0,67			
	EP	0,68		1	
	Petit pois	0,57		0,62	1
	A1	0,59		-0,1	-0,1
	A2	-0,00		0,55	0,3
	Fr1	-0,07		-0,44	0,1
	Fr2	-0,44		-0,26	-0,1
Sb	Tot	1			
	DGT	0,74			
	Eau inters	0,95		1	
	Petit pois	0,70		0,52	1
	A1	0,60		0,76	-0,1
	A2	0,85		0,85	0,3
	Fr1	0,75		0,78	0,15
	Fr2	0,91	0,869	0,97	0,4

Dans cette étude nous avons observé une corrélation positive significative entre la concentration de Zn accumulée dans les feuilles primaires de l'orge et de petit pois et celles extraites par les schémas de Maiz (A1 et A2) et de BCR (Fr1 et Fr2), à l'exception de la fraction extractible par l'acide acétique (Fr1) pour le petit pois et la fraction extractible par le CaCl_2 (A1) pour l'orge qui ont montré des corrélations positives mais non significative ($r = 0,8$ et $0,64$ respectivement).

En revanche la concentration de Zn mesurée dans l'eau interstitielle et celle mesurée par l'échantillonneur DGT ont présenté une corrélation positive mais non-significative avec le Zn absorbé par les plantes ($p > 0,05$). À l'inverse, [Qasim et al., 2015](#) avait montré une bonne corrélation entre les concentrations de Zn-DGT , Zn-EP et celle absorbé par le haricot nain.

Pour Cd, l'extraction de BCR (Fr1 et Fr2) a montré une corrélation non-significative avec son absorption par l'orge et le petit pois ($R = 0,66$ et $0,2$ respectivement ; $p > 0,05$).

Comme indiqué dans la partie II.1.1, le CaCl_2 (A1) et DTPA (A2) représentent l'extractibilité de Cd la plus faible (Fig. IV.2.13), alors qu'ils représentent une bonne prédiction de la phytodisponibilité de cet élément pour leurs concentrations foliaires dans l'orge et le petit pois (R entre $0,91 - 0,98$, $p < 0,05$).

Ces résultats indiquent que le schéma de Maiz convient à l'évaluation de la biodisponibilité de Cd et de Zn pour le petit pois, aussi le Cd pour l'orge alors que la prédiction de la biodisponibilité de Zn pour l'orge n'est possible que par DTPA (A2).

Les concentrations de Cd mesurées par la DGT ont montré une corrélation négative avec les concentrations absorbées par l'orge ($R = -0,1$) alors qu'une corrélation significative avec la concentration de l'eau interstitielle a été enregistrée ($R = 0,99$). Cependant une corrélation hautement significative a été observée entre la concentration de l'eau interstitielle et la DGT pour l'absorption de Cd par le petit pois. [Ma et al., 2020](#) a montré que le CaCl_2 et la DGT fournit une bonne prédiction de la phytodisponibilité du Cd pour les grains de riz.

Dans notre étude il n'a pas été possible d'établir la technique d'évaluation de biodisponibilité du Pb pour les plantes puisqu'il n'a pas été absorbé, et probablement il a été précipité sous forme de carbonates.

Les coefficients de corrélation de Pearson (R) des métalloïdes (As, Sb) pour les extractions chimiques (BCR et Maiz), et pour l'eau interstitielle (Tab. IV.2.12 et IV.2.13) ont montré qu'ils ne sont pas appropriés pour évaluer la biodisponibilité d'As et Sb dans les sols à

l'exception de la forte corrélation de CaCl_2 (A1) pour l'As de l'orge ($R = 0,94$, $p < 0,05$) qui a été trouvée.

La même observation a été constatée pour ces métalloïdes pour les feuilles de l'haricots nains en pot (Qasim *et al.*, 2015).

Nos résultats sont différents à ceux de l'étude de Zhang *et al.*, 2018 sur des sols carbonatés qui a mis en évidence une bonne relation entre Sb extrait par CaCl_2 et le DTPA et son absorption par le maïs cultivé en pot et dans le champ. Pour As aucune corrélation n'a été trouvée avec l'extrait par CaCl_2 et l'absorption du maïs en pot, bien qu'une bonne corrélation a été trouvée pour les racines du maïs échantillonné sur le terrain (Zhang *et al.*, 2018). Par ailleurs, l'As extractible par le DTPA a présenté une bonne corrélation avec les concentrations d'As dans le maïs, quelles que soient les parties (pousses ou racines) ou le mode de culture (en champ ou en pot au laboratoire).

Les différences observées entre les résultats obtenus dans notre étude et ceux rapportés dans la littérature peut provenir notamment de la différence des propriétés du sol et des espèces végétales, et les propriétés de la méthode d'extractions. Selon l'étude de Qasim *et al.*, 2015, qui a travaillé sur un sol siliceux acide (pH entre 3,6 et 6,9), contenant probablement une forte teneur de métaux tels que du Zn, Pb, Cd, ainsi que des métalloïdes (As, Sb), la DGT pourrait représenter une bonne méthode de prédiction de la biodisponibilité dans ce type de sol. Ce qui n'était le cas dans notre étude que pour le Cd pour le petit pois.

L'étude de Almas *et al.*, 2006 sur des sols acides (pH entre 5,8 et 6), a indiqué que le transport des métaux des pools de métaux labiles vers la résine DGT n'est linéairement lié à l'absorption par la plante (épinard et ray-grass) que lorsque les plantes poussent bien et que l'applicabilité de la DGT en tant qu'indicateur de l'absorption par les plantes semble dépendre des espèces.

Il serait ainsi nécessaire de prendre en considération le contexte environnemental dans de telles études. Entre autres, les propriétés du sol, l'élément chimique, les espèces végétales, et les propriétés de la méthode d'extraction (simple ou séquentielle) incluant la concentration des extractants, le temps d'agitation. etc., pourraient affecter les performances des extractions chimiques et la technique dynamique dans la prédiction de la biodisponibilité des EPT.

III. Conclusion

Les anciens rejets des mines de Jebel Ressas et Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane, sont entourés par des terres agricoles considérées comme des zones contaminées. Une étude détaillée a été effectuée pour évaluer l'impact des déchets de ces anciennes mines sur les sols agricoles ainsi que la biodisponibilité des EPT. En conséquence, nous avons procédé à des analyses géochimiques, minéralogiques, pédologiques et des tests de lixiviation pour estimer la mobilité des EPT.

Cette partie du travail nous a permis de montrer que l'analyse granulométrique des sols avoisinants les rejets de traitement de l'ancienne mine de Jebel Ressas a mis en évidence une texture majoritairement sableuse et celle de Jebel Hallouf - Sidi Bouaouane, majoritairement argileuse. Ces fractions granulométriques fines favorisent la diffusion sous forme particulaire des sols par les agents climatiques (vent et eaux de ruissellement).

L'étude minéralogique a montré l'abondance du quartz et de la calcite avec la présence des sulfates (barytine, anglésite et gypse), des silicates (hémimorphite), des carbonates (dolomite, cérusite, smithsonite), des sulfures (jordanites, pyrite, galène, sphalérite, arsénopyrite, réalgar) dans certains échantillons et bien évidemment des minéraux argileux (illite, kaolinite, smectite) et des oxyhydroxydes de fer.

L'étude géochimique a montré que les teneurs en métaux lourds (Zn, Pb, Cd) sont élevées dans les sols situés en aval des digues à stériles pouvant atteindre 7 64 554 mg.Kg⁻¹ pour Zn à Jebel Ressas (JRS), 27 996 mg.Kg⁻¹ pour Pb à Jebel Hallouf (JH1), 289 mg.Kg⁻¹ pour Cd à Jebel Ressas (JRS), ainsi que des teneurs assez élevées en métalloïdes (As et Sb) à Jebel Hallouf (JH(1)), 1 355 mg.Kg⁻¹ pour As et 338 mg.Kg⁻¹ pour Sb.

La connaissance de la concentration totale des EPT dans les sols est insuffisante pour comprendre la mobilité et la biodisponibilité de ces éléments dans les sols. En effet la connaissance aussi de la forme chimique sous laquelle se trouve l'élément est indispensable, puisque les éléments métalliques les plus solubles sont plus mobiles et toxiques ([Kwon et al., 2001](#)).

Les tests des extractions séquentielles ont été fait pour répondre à cette question.

- ✓ L'extraction BCR, réalisée sur six échantillons de sols de surface a montré une variation des pourcentages de distribution entre les différentes fractions :

échangeable et acido-soluble, réductible, oxydable et résiduelle. Globalement les EPT dans les échantillons de sols sont essentiellement liés à la fraction résiduelle.

- ✓ Une partie assez importante de ces éléments est liée aux autres fractions. Ainsi Pb, Zn, Cd peuvent être liés à la fraction échangeable avec des pourcentages qui varient entre 20 % et 47 % entre les différents échantillons contaminés sachant que le Zn dans le sol de JRS est beaucoup plus lié à cette fraction (47,6%). Cela montre que Zn est plus mobile dans le sol de Jebel-Ressas que dans les sols de Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane, à l'inverse du Cd et du Pb qui sont plus mobiles dans les sols de Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane que dans Jebel Ressas.

Différentes méthodes (chimique et dynamique) ont été utilisées pour évaluer le meilleur extractant pour estimer la biodisponibilité des métaux (Zn, Cd, Pb) et métalloïdes (As, Sb) pour l'orge et le petit pois dans deux anciens sites d'extractions minière.

La tentative de prévision de l'absorption de ces EPT par ces modèles de plantes dans le champ via les résultats obtenus dans les expériences en pot, en utilisant la DGT et les eaux interstitielles comme indicateur, a échoué, à l'exception de la faisabilité de ces méthodes pour le Cd avec le petit pois. On peut conclure que la DGT et l'échantillonneur Rhizon n'ont pas donné de résultat concluant.

Le schéma court de Maiz (A1 et A2) prédit bien la biodisponibilité de Cd pour les deux espèces cultivées alors que l'extraction de BCR n'est pas fiable pour cet élément.

Pour Zn, son extraction chimique (BCR et Maiz) est positivement corrélée avec son absorption par l'orge et le petit pois sauf la non-significativité observée pour la concentration extractible par CaCl_2 (A1) pour l'orge et celle soluble dans l'acide acétique (Fr1) pour le petit pois.

Aussi pour As et Sb aucune de ces méthodes ne peut prédire leur biodisponibilité dans les feuilles de l'orge et des petits pois à l'exception de l'As extractible par CaCl_2 , qui été positivement corrélé avec son accumulation par l'orge.

CHAPITRE IV.3
**ECODYNAMIQUES DES ELEMENTS
POTENTIELLEMENT TOXIQUES DANS UNE
COLONNE DE SOL SATUREE EN EAU**

Comportement des éléments potentiellement toxiques en conditions de percolation en colonnes de sol saturées en eau

Introduction

Dans ce chapitre, le couplage entre écoulement et réactivité des EPT dans les sols a été étudié afin de déterminer la mobilité potentielle des EPT et leurs processus de transport réactif lors d'une interaction entre le sol et l'eau, liée par exemple à l'irrigation, un épisode de pluie ou une inondation (Lewis *et al.* 2010 ; Lin *et al.*, 2020). La mobilisation des EPT, ainsi que des éléments majeurs et mineurs est liée aux paramètres hydriques, physiques, chimiques et biologiques de fonctionnement du sol et à leurs variations. Nous avons reconstitué à petite échelle dans des colonnes en verre (diamètre = 3,5 cm, hauteur = 30 cm) deux profils de sol (Sidi Bouaouane (P-SB (90 cm)) et Jebel Ressas (P-JRS > (90 cm)) en condition de saturation en eau et de percolation gravitaire et récupéré pendant quatre mois, des solutions du sol à des niveaux de profondeur différents le long des profils (Fig. 15 chapitre III).

Le choix de deux profils différents de deux sites miniers (Fig.1 et 2) a été basé sur la différence de la :

- ✓ **Texture** : le profil de Sidi Bouaouane est caractérisé par une texture majoritairement argileuse ; par contre celui de Jebel Ressas est beaucoup plus sableux.
- ✓ **Composition chimique** : le site minier de Sidi Bouaouane contient beaucoup plus les métalloïdes (As, Sb) que Jebel Ressas. En revanche les métaux, essentiellement le Zn sont beaucoup plus concentrés dans les sols de Jebel Ressas.
- ✓ **Composition minéralogique** : parmi la différence de la minéralogie des profils, seul le district minier de Jebel Ressas contient de l'hémimorphite et de la smectite.

Ce chapitre est divisé en deux parties (A et B) ; dans la première (A) sont présentées les caractéristiques (chimiques, minéralogiques, paramètres pédologiques...) des profils de sol. Dans la deuxième partie (B) sont présentées les compositions physicochimiques des eaux recueillies pendant la période de percolation en mode saturé.

A. Caractérisation des profils

IV.3.A. I Description des profils sur le terrain

Deux fosses pédologiques de presque d'un mètre de hauteur effectuées manuellement à la pioche et à la pelle, ont permis d'étudier les profils de sol agricoles autour des sites P-JRS et P-SB. Ces sols sont le support d'oliveraies et de grandes cultures comme les céréales (blé, orge...).

Les deux profils P-JRS et P-SB ont été prélevés au milieu d'oliviers. L'échantillonnage de ces profils a eu lieu pendant la saison sèche (mois de septembre).

Une description des profils a été effectuée sur le terrain (Fig.IV.3.1 et 2), puis les échantillons de sol prélevés ont été caractérisés par la suite au laboratoire grâce à des analyses des paramètres pédologiques (pH, CEC, EC, teneurs totales en EPT...).

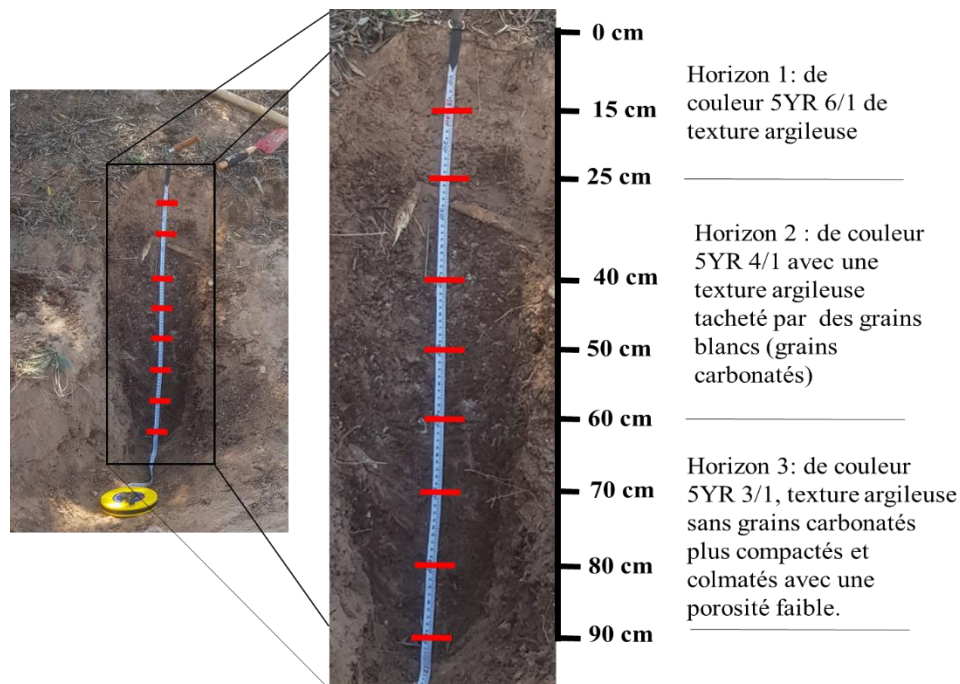


Figure IV.3.A. 1 : Profil de sol du site de sidi Bouaouane (P-SB)

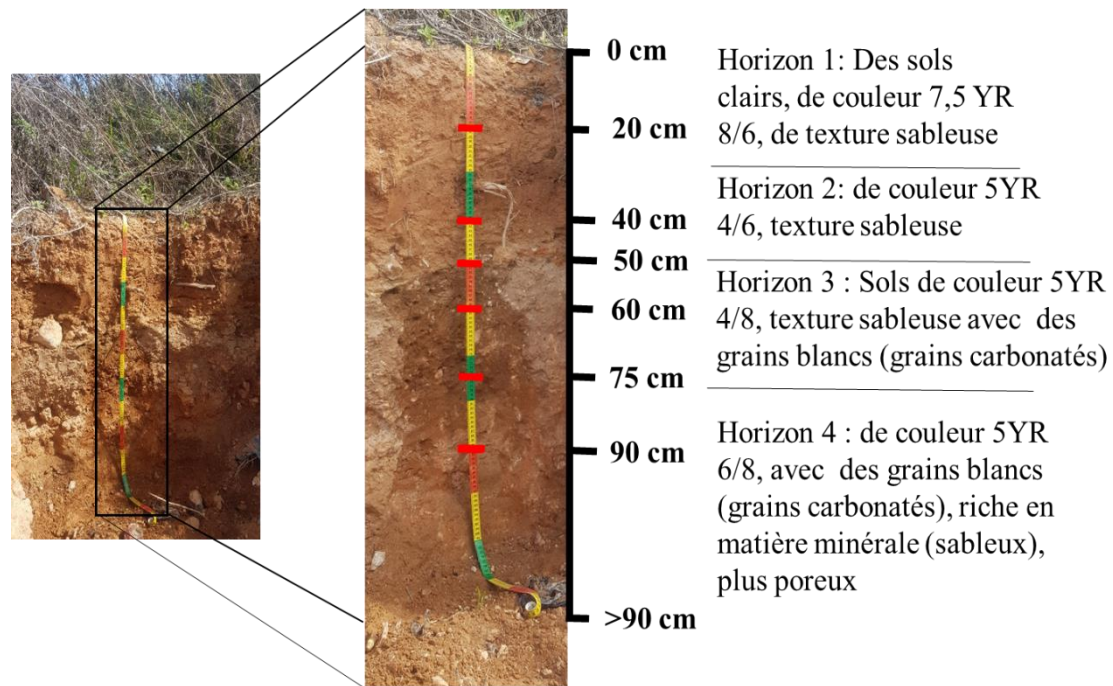


Figure IV.3.A 2 : Profil de sol du site de Jebel Ressay (P-JRS)

IV.3.A. II. Texture des profils

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre III, la distribution granulométrique a été déterminée par la méthode du Kit texture de Lamotte (laMotte-soil texture test, code 1067 PO Box 329 • Chestertown • Maryland • 21620 • US). Les résultats des distributions granulométriques montrent que les profils sont constitués d'un mélange de sable, limon et argile en proportion contrastée selon les deux sites.

Globalement P-SB, est dominé par les argiles. Le taux d'argile augmente de 44 % à 72 % entre 0 et 50 cm, ensuite il diminue légèrement pour atteindre 56 % dans le niveau 50 - 60 cm. A partir de ce niveau jusqu'à 80 cm le sol devient plus argileux avec un taux de l'ordre de 91 %. Dans le dernier niveau (90 cm) le taux d'argile diminue pour passer à 41 %, et 49 % de sable (Fig.IV.3.3a).

En revanche P-JRS est dominé par les sables, dont le pourcentage augmente de 39 % à 60 % du haut vers le bas du profil (Fig.IV.3.3b).

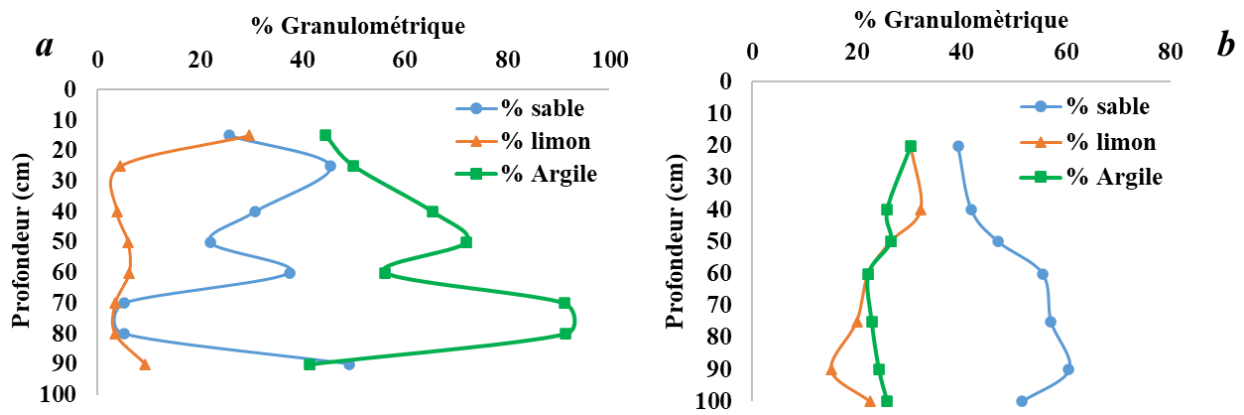


Figure IV.3.A 3 : Profil textural des sites miniers Sidi Bouaouane (a) et Jebel Ressas (b)

IV.3.A. III Caractérisation minéralogique

La caractérisation minéralogique des profils a été effectuée par une analyse semi quantitative par DRX.

Cette analyse a permis de déterminer les espèces minérales majeures constituantes du sol.

D'après les diffractogrammes RX (annexe 5 et 7) des échantillons bruts des profils de sol (tableau IV.3.1) et des lames orientées associées, pour les échantillons de P-SB se présentent avec une composition minéralogique des horizons ne variant pas beaucoup en fonction de la profondeur, excepté l'horizon de surface qui est plus riche en calcite que les niveaux inférieurs. Par ailleurs, des variations de minéralogie sont observées entre les couches 0-50 cm et 50-90 cm le long du profil pour P-JRS. La calcite et le quartz sont toujours présents, ces deux minéraux constituant la fraction minéralogique la plus abondante dans les échantillons de sol.

Pour P-SB, de bas en haut, on note la présence du quartz, calcite, barite, goethite, illite et kaolinite avec de la pyrite seulement dans le niveau de surface (annexe 5 et 6). Entre 25-50 cm de profondeur, on note la présence de l'hématite (Fig. 3 et 4 annexe 5).

Pour P-JRS, les minéraux principaux détectés de la surface jusqu'à 50 cm, en plus de la calcite et du quartz, on note la présence de la cérusite (PbCO_3), l'hémimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$), la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la minrecordite ($\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$), et la smectite (Tab.1 et annexe 7 et 8).

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

Tableau IV.3.A 1: composition minéralogique des profils de sols de Sidi Bouaouane (P-SB) et Jebel Ressas (P-JRS)

Sites	Echantillons	quartz	calcite	barite	goethite	Oxyhyd roxyde de fer	pyrite	dolomite	minrecordite	Cérusite	Hémimorphite	Illite	Kaolinite	Smectite
P-SB	SB (0-15 cm)	xx	xxxxxxxx	o	o	ND	o	ND				+	+	
	SB (15-25 cm)	xxxxxxxx	xxx	o	o	o	ND	ND				+	+	
	SB (25-40 cm)	xxxxxxxx	xxx	o	o	o	ND	ND				+	+	
	SB (40-50 cm)	xxxxxxx	xxxx	o	o	o	ND	ND				+	+	
	SB (50-60 cm)	xxxxxxxx	xxx	x	o	o	ND	ND				+	+	
	SB (60-70 cm)	xxxxxxxxx	xx	x	o	o	ND	ND				+	+	
	SB (70-80 cm)	xxxxxxxxx	xx	x	x	o	ND	ND				+	+	
	SB (70-80 cm)	xxxxxxxx	xx	x	x	o	ND	ND				+	+	
P-JRS	JRS (0-20 cm)	xx	xxxxxxxx					Xo	o	Xo	xo	+	+	+
	JRS (20-40 cm)	xx	xxxxxxxx					Xo	o	Xo	xx	+	+	+
	JRS (40-50 cm)	xxx	xxxxxxxx					xo	o	xo	xo	+	+	+
	JRS (50-60 cm)	xxxxxxxx	xxxx					ND		ND	ND	+	+	
	JRS (60-70 cm)	xxxxxxxx	xxxx					ND		ND	ND	+	+	
	JRS (70-90 cm)	xxxxxxxx	xxxx					ND		ND	ND	+	+	
	JRS (>90 cm)	xxxxx	xxxxxx					ND		ND	ND	+	+	

ND : non détecté (either wt % < 1.0 or, error >= wt % (eg 2.0 ± 2.0 wt %))

o : 1.0 to 4.9 wt %

x : 5.0 to 10.0 wt %

xx : 10.1 to 20.0 wt %

xxx : 20.1 to 30.0 wt %

+ : Pourcentage non estimé

NB : Tous ces pourcentages sont approximatifs

IV.3.A. IV Paramètres physico-chimiques

IV.3.A. IV.1 Teneurs en carbonates et pH des profils de sol

Les taux des carbonates des deux profils varient de la surface vers le bas du profil. Les niveaux superficiels (0-15 cm) pour P-SB et (0-50 cm) pour P-JRS montrent un taux de CaCO_3 de plus de 48 % et 60 % respectivement alors qu'en profondeur les teneurs diminuent pour atteindre 8 % au niveau du profil P-SB (Fig. IV.3.4a) et 34 % vers le bas du profil P-JRS (Fig. IV.3.3b). Le profil P-JRS est beaucoup plus carbonaté que le profil P-SB. Aussi, la dolomimétrie a fait apparaître la présence de la dolomite en faible teneur mais beaucoup plus à Jebel Ressas qu'à Sidi Bouaouane (Fig. IV.3.4.ab).

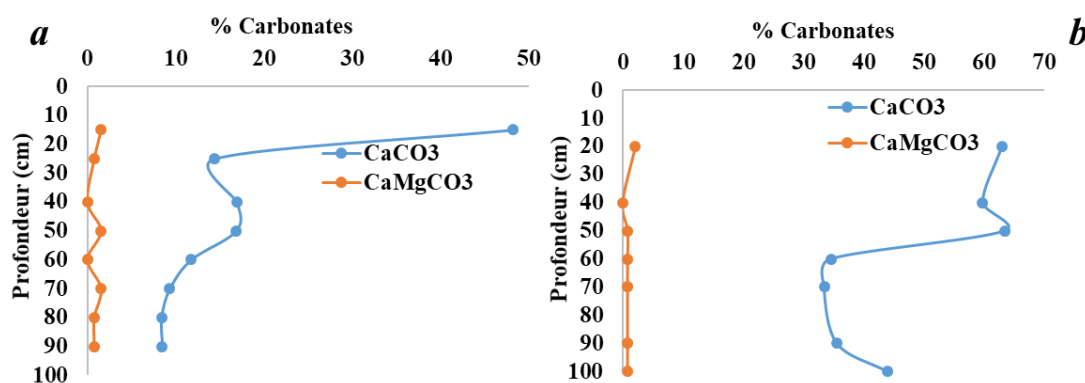


Figure IV.3.A 4 : Profil de taux des carbonates : calcite (CaCO_3) et dolomite (CaMgCO_3) des sites Sidi Bouaouane (a) et Jebel Ressas (b)

Ces profils sont caractérisés par un pH neutre à légèrement alcalin (entre 7 et 8), tout le long du profil ; ceci peut être lié aux taux élevés en carbonates (Fig IV.3.5.ab). D'après les figures IV.3.4 et IV.3.5, l'évolution de pH est compatible avec la variation du taux des carbonates.

Baize et Jabiol (1995) et Marschner (1998), ont montré que la marge de pH mesurée entre 7,3 et 8,5 caractérisent les sols calcaires.

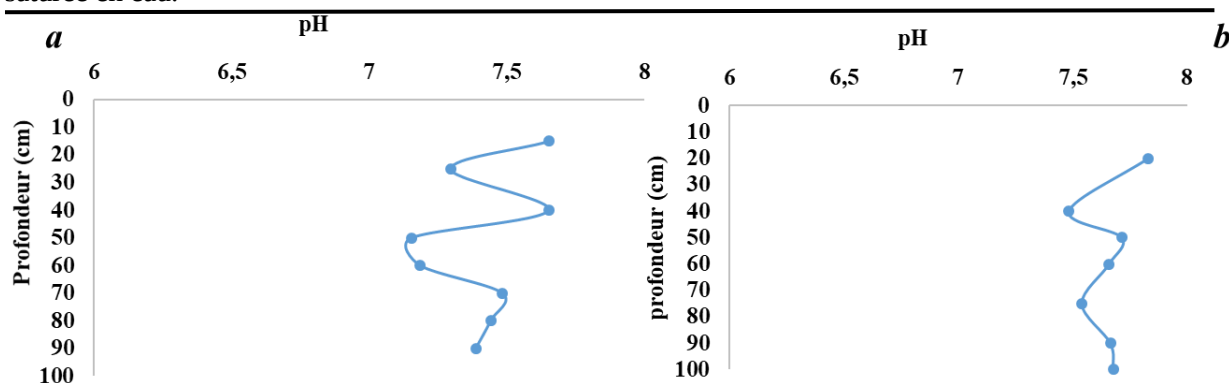


Figure IV.3.A 5 : Profils de pH des sols de sites Sidi Bouaouane (a) et Jebel Rerras (b)

IV.3.A. IV.2 Conductivité électrique (EC)

La conductivité (EC) augmente de la surface vers la profondeur pour les deux sites. La valeur à la surface est de l'ordre de $268 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ au niveau de P-SB et $203 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ pour P-JRS. Les valeurs atteintes en bas du profil sont de $436 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ et $295 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ pour P-SB et P-JRS respectivement (Fig. IV.3.6ab). Cela pourrait être dû au lessivage des sels qui se trouvent dans les sols, par l'eau de pluie et leur accumulation en profondeur (Louati *et al.*, 2013).

D'après Brevick *et al.*, 2006 la conductivité varie avec la teneur en eau et avec la température, aussi l'augmentation de ce paramètre dans ces profils vers la profondeur peut être expliquée par la forte humidité des sols en profondeur vu le taux élevé d'argile.

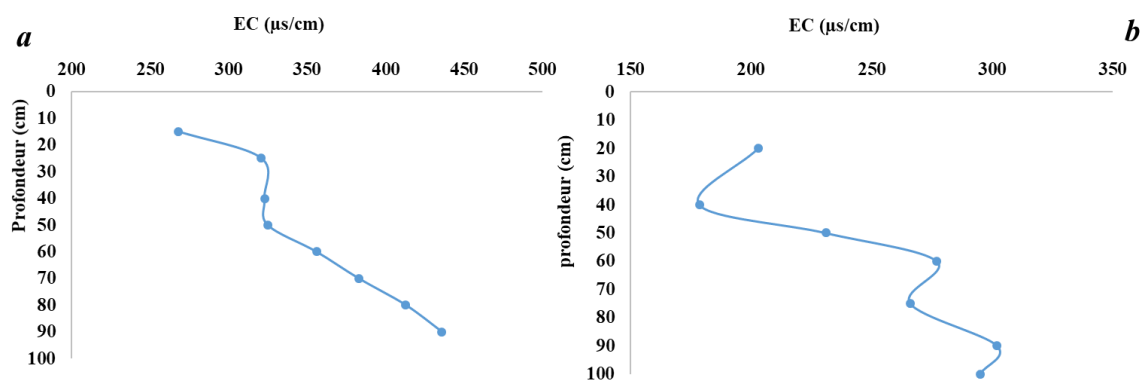


Figure IV.3.A 6 : Profils de conductivité des sols de sites Sidi Bouaouane (a) et Jebel Rerras (b)

IV.3.A. IV.3 Carbone Organique Total (COT)

Les teneurs en carbone organique total (COT) sont globalement plus élevées pour P-SB que pour P-JRS. Pour P-SB la teneur est de 0,67 % (0-15 cm) dans le premier horizon et de 1,4 % entre 15-25 cm. Le COT diminue par la suite et reste presque stable en fonction de la profondeur

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

avec une valeur de l'ordre de 1% (Fig. IV.3.7a). En revanche à J. Ressay (P-JRS), le taux du COT est variable et tend vers la baisse à partir de 60 cm de profondeur avec des teneurs comprises entre 0,42 % et 1,4 % (fig. IV.3.7b).

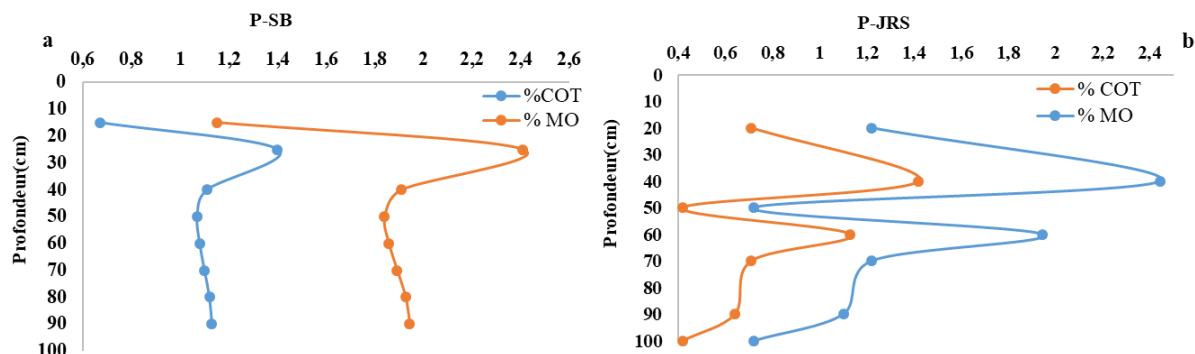


Figure IV.3.A 7 : Profils de COT et MO des sols de Sidi Bouaouane (P-SB) (a) et Jebel Ressay (P-JRS) (b)

IV.3.A.IV.4 La matière organique (MO)

L'estimation de la matière organique a été effectuée d'une façon conventionnelle en multipliant le pourcentage en carbone organique par 1,72 .

Comme décrit pour le COT, les teneurs en MO sont plus importantes dans les sols de Sidi Bouaouane que ceux de Jebel Ressay. Dans les sols de P-SB la teneur en MO a augmenté de 1,15 % à 2,4 % du premier niveau jusqu'au 20 cm de profondeur, et au-delà de ce niveau la teneur a diminué et garde le même pourcentage qui est de l'ordre de 2 % (Fig. IV.3.7a).

Pour les sols de Jebel Ressay, l'évolution de la MO est hétérogène tout au long du profil dont la teneur varie entre 0,72 % et 2,44 % (Fig. IV.3.7b).

IV.3.A.IV.5 Capacité d'échange Cationique (CEC)

Les mesures de la capacité d'échange cationique (CEC) montrent une variation en fonction de la profondeur pour les deux sites. Les valeurs les plus importantes sont enregistrées à P-SB. Ceci est susceptible d'être lié aux forts taux d'argiles et de matière organique au niveau de ces sols. Généralement les minéraux argileux et la matière organique constituent les surfaces d'adsorption ayant les CEC les plus importantes par rapport à un sol dit minéral (Alloway, 1990).

Pour P-SB la forte CEC a été mesurée entre 25 et 50 cm et varie entre 170 et 105 méq/100 g (fig.6a). En revanche, pour P-JRS, la plus forte capacité a été mesurée dans les niveaux les plus profonds, et varient entre 66 et 74 méq par 100g (fig. IV.3.8b). Le fait que la CEC de P-SB est

beaucoup plus élevée que celle de P-JRS pourrait être dû au fort taux d'argiles au niveau du profil P-SB.

En effet la capacité d'échange cationique (CEC) est la quantité totale de cations que peut retenir le sol sur son complexe absorbant (Baize, 2000).

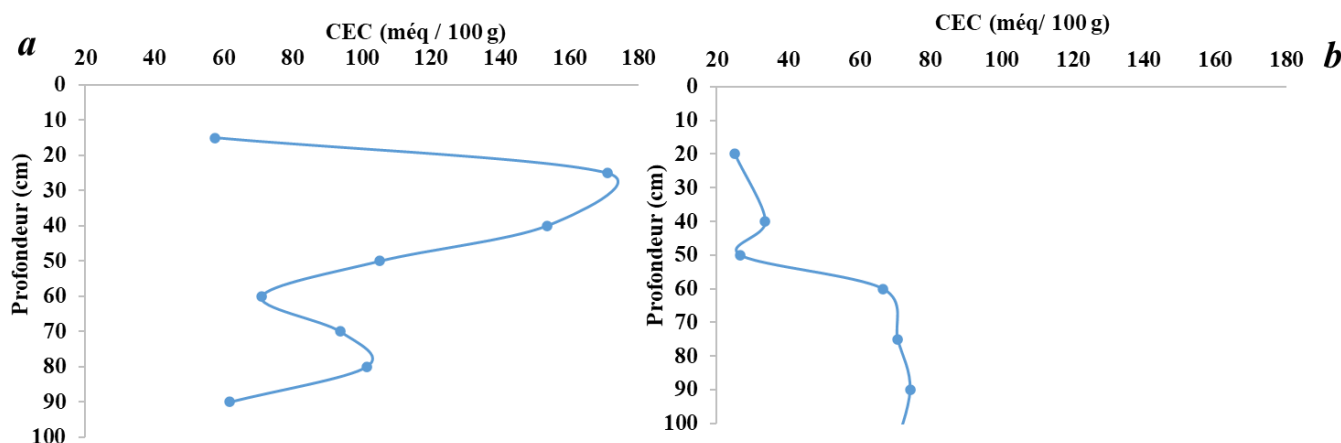


Figure IV.3.A 8 : Profils de CEC des sols P-SB (a) et P-JRS (b)

V. Teneurs totales en EPT dans les profils des sols

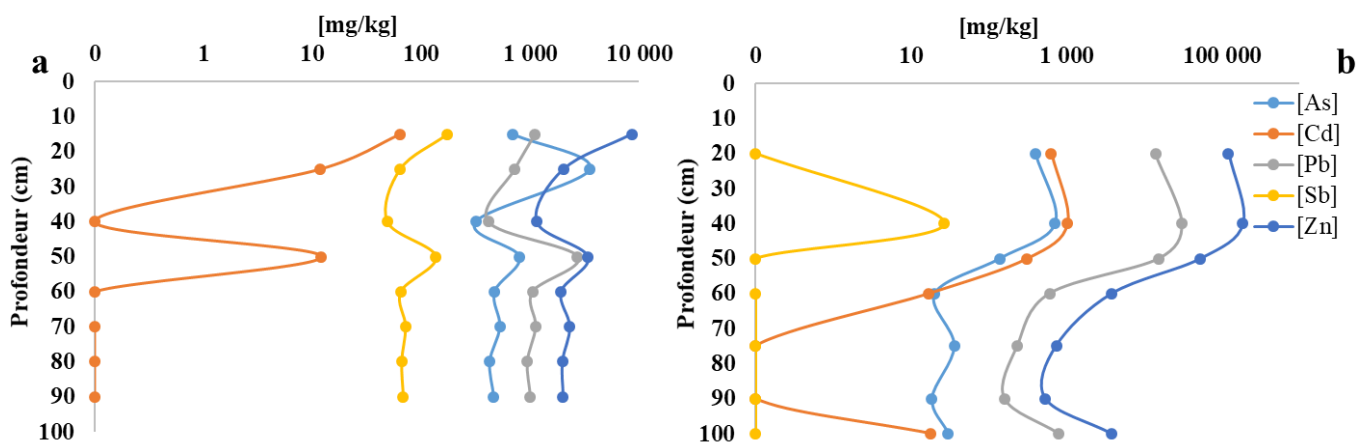


Figure IV.3.A 9 : Profils de teneurs totales en Zn, Pb, Cd, As, Sb dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)

La distribution verticale des contaminants métalliques dans les sols se distingue par des teneurs les plus élevées dans l'horizon de surface des deux profils étudiés (Fig.IV.3.9). Les teneurs en Zn sont les plus élevées dans les deux sites.

Pour P-SB, le niveau supérieur se caractérise par des teneurs de 8585 mg.kg⁻¹ pour le Zn, 1103 mg.kg⁻¹ pour le Pb, 63 mg.kg⁻¹ pour le Cd, 686 mg.kg⁻¹ pour l'As et 174 mg.kg⁻¹ pour Sb. Sous l'horizon de labour, les teneurs en métaux et en métalloïdes ont diminué à l'exception de l'As

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

qui a présenté son maximum dans le niveau 2 (entre 15 et 25 cm) de l'ordre de 3526 mg.kg^{-1} .

Cette diminution est suivie d'un pic à 50 cm pour tous les EPT. Ceci pourrait être expliqué par la présence des minéraux porteurs (galène, arsénopyrite...) à ce niveau et qui n'ont pas été détectés par DRX à cause de leur faible quantité. Une autre hypothèse peut être supposée, suite à l'oxydation des sulfures (pyrite) en surface, les métaux ont été piégés par les carbonates et accumulés à 50 cm de profondeur.

Au-delà de 50 cm les teneurs ont continué à diminuer et la teneur en Cd est devenue totalement nulle.

Pour P-JRS, les teneurs en métaux (Pb, Zn, Cd) ont été plus élevées que pour P-SB. Aussi l'allure des courbes est un peu différente de celles observées dans le profil P-SB. Il faut noter que les concentrations ont augmenté de la surface vers 40 cm de profondeur de $121\,549 \text{ mg.Kg}^{-1}$ à $185\,037 \text{ mg.Kg}^{-1}$ pour le Zn, de $13\,948,35 \text{ mg.Kg}^{-1}$ à $30\,839,58 \text{ mg.Kg}^{-1}$ pour le Pb de $637,64 \text{ mg.Kg}^{-1}$ à $1\,021,56 \text{ mg.Kg}^{-1}$ pour le Cd, de $398,52 \text{ mg.Kg}^{-1}$ à $713,17 \text{ mg.Kg}^{-1}$ pour l'As. Sb n'a été détecté que dans le niveau 20-40 cm avec environ 27 mg.Kg^{-1} . Au-delà de ce niveau la concentration a diminué progressivement jusqu'à environ 90 cm de profondeur. Après ce niveau les concentrations des EPT ont légèrement augmenté de nouveau.

B. Dynamique des éléments traces en condition saturée

Les propriétés hydrodynamiques des colonnes ont été déterminées par un test de traçage au Kbr (présenté en annexe). Ces résultats peuvent servir pour un travail supplémentaire comme la modélisation du transport réactif dans les conditions de saturation en eau.

IV.3.B.I Processus biogéochimiques dans les colonnes des sols : caractéristiques des eaux de percolation

La percolation d'eau de type « eau de pluie » à travers ces profils a été réalisée sur une période de 4 mois, dans des conditions de saturation en eau, durant laquelle 4 prélèvements ont été effectués sur les colonnes de P-SB et 3 sur les colonnes de P-JRS (Tab. IV.3.2).

Des problèmes opératoires ont été rencontrés avec la colonne P-JRS, en particulier liés au colmatage du profil par les argiles qui au cours de l'expérience sont devenues de moins en moins perméables. L'écoulement gravitaire est devenu difficile, ainsi que les prélèvements d'eau par les septas. Pour cette raison, nous avons acquis moins de données sur ce profil, en particulier au niveau du nombre de prélèvements et des caractérisations finales (microbiologie et spéciation de l'As).

Tableau IV.3. B.1 : Temps de prélèvements des eaux de percolation des niveaux de sols des colonnes

Profil	Colonne	Echantillons	Temps écoulés depuis le début de l'expérience au moment de prélèvement (jours)			
			P1	P2	P3	P4
P-SB	SB1	0-15 cm	1	13	19	96
		15-25 cm	1	14	19	96
		25-40 cm	1	15	20	96
		40-50 cm	2	15	20	96
	SB2	50-60 cm	6	16	20	96
		60-70 cm	6	16	21	96
		70-80 cm	9	16	21	97
		80-90 cm	9	19	22	97
P-JRS	JRS1	0-20 cm	1	13	70	
		20-40 cm	4	14	71	
		40-50 cm	4	15	71	
		50-60 cm	6	15	71	
	JRS2	60-75 cm	6	18	71	
		75-90 cm	6	18	71	
		> 90 cm	1	18	71	

IV.3.B.I.1 Variations des paramètres physico-chimiques

IV.3.B.I.1.1 pH

Les profils de pH mesuré pour les deux profils montrent un pH neutre à légèrement alcalin, avec une légère variation ΔpH comprise entre 0,5 et 1 unité (Fig. IV.3.10). Une augmentation de pH est observée dans les derniers prélèvements par rapport aux premiers.

Pour les deux sites, les variations sont peu importantes et presque constantes dans le temps et dans l'espace et surtout pour la colonne de Jebel Rerras (P-JRS).

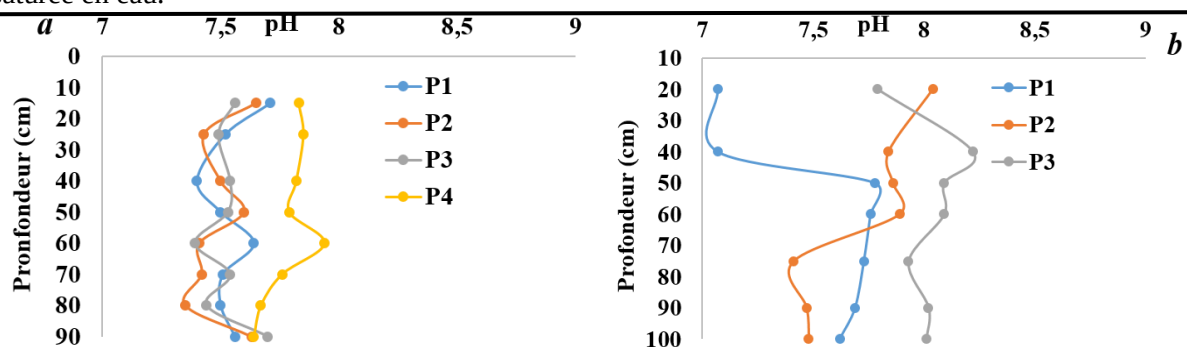


Figure IV.3. 10 : Profils du pH dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)

IV.3.B.I.1.2 Potentiel redox (Eh)

Le potentiel redox conditionne la succession de réactions d'oxydo-réduction thermodynamiquement favorables dans l'environnement considéré. Ce paramètre a été mesuré directement sur les eaux prélevées avec une électrode Ag/AgCl.

Les profils du potentiel redox montrent qu'il diminue dans les profils de sol entre le premier et le dernier prélèvement. Cependant, d'importantes variations sont observées entre les deux sites.

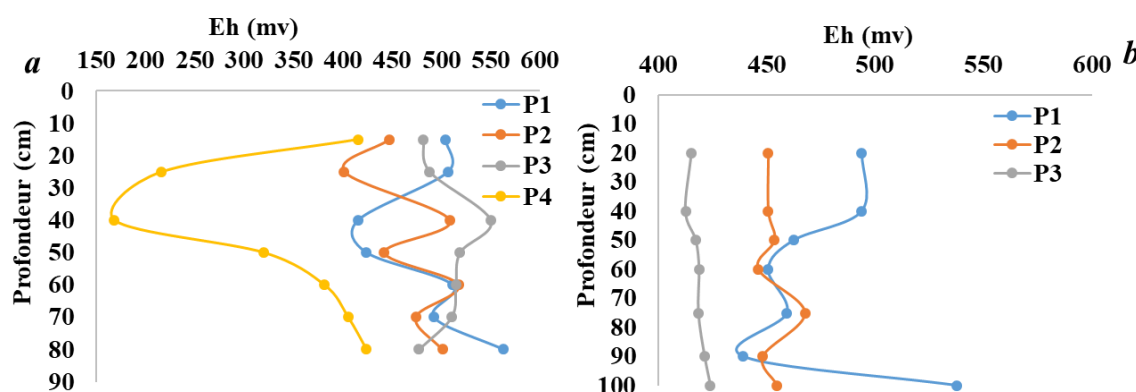


Figure IV.3. 11 : Profils du potentiel redox dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)

- ✓ P-SB est le site qui présente les plus fortes variations du potentiel redox (Fig. IV.3.11a). La chute du redox après presque 3 mois de saturation (P4) pourrait être expliquée par la biodégradation de la matière organique dans ce site et aussi par la consommation de l'oxygène par les sulfures en surface. Comme indiqué dans la partie IV.4, en comparant les deux sites la matière organique dans les sols de P-SB est plus élevée que dans les sols de P-JRS.
- ✓ Les profils redox de P-JRS montrent une importante variation surtout pour le premier prélèvement (Fig. IV.3. 12B), pour lequel Eh diminue en fonction de la profondeur de 493 mV dans le niveau de surface jusqu'à 439 mV à 90 cm de profondeur ; au-delà de ce niveau

il augmente pour atteindre 537 mV. Cette variation de potentiel redox lors du premier prélèvement est symétrique à celle du pH pour le même profil (qui augmente brutalement à 50 cm), et semble correspondre à la transition de composition minéralogique (Tableau IV.3.2). Pour les deux autres campagnes de prélèvements, il continue à diminuer mais reste quasi stable en fonction de la profondeur.

IV.3.B.I.1.3 Conductivité (EC)

Les profils de la conductivité électrique des solutions de percolation sont caractérisés par une augmentation progressive en fonction de la profondeur, les valeurs les plus fortes étant enregistrées au niveau de P-SB (Fig.16a), celles de P-JRS étant un peu moins élevées (Fig. IV.3.12). Dans les niveaux superficiels de la colonne de P-SB les valeurs d'EC varient entre 100 et 150 $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ entre les différents prélèvements et tendent à des valeurs de l'ordre de 400 $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ en profondeur. Par contre pour les sols de P-JRS les valeurs maximales obtenues au bas du profil n'excèdent pas 254 $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$.

La conductivité électrique est liée à la teneur en sels dissous.

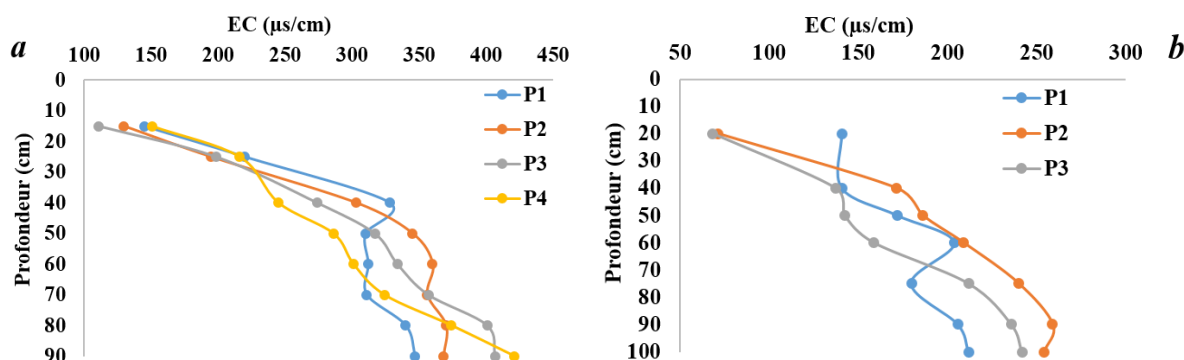


Figure IV.3. 13 : Profils de la conductivité (EC) des sols de P-SB (a) et P-JRS (b)

IV.3.B.II Variations des concentrations en espèces chimiques

IV.3.B.II.1 Les ions majeurs

IV.3.B.II.1.1. Les anions

Carbonates

Le carbone inorganique dissous est principalement constitué par les espèces carbonatées.

Dans cette étude il est indispensable de noter que les espèces carbonatées sont représentées seulement par les ions bicarbonates HCO_3^- , vu le pH alcalin du milieu coïncidant avec la zone de précipitation des ions HCO_3^- (Fig. IV.3.13).

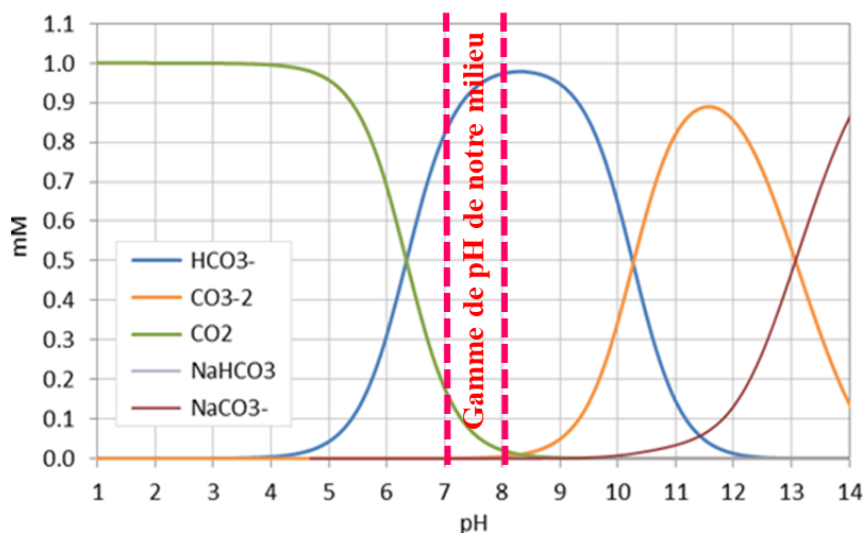


Figure IV.3. 14 : Diagrammes de prédominance des espèces carbonatées en fonction du pH

L'anion bicarbonate est l'anion le plus important qui a été mesuré analytiquement pour les deux colonnes des deux sites miniers (P-SB et P-JRS) et dont la gamme de concentration varie entre 1,5 et 3,5 mmol. L^{-1} (Fig. IV.3.14). Ceci est expliqué principalement par la dissolution de la calcite présente en quantité importante dans les sols et aussi par l'oxydation de la matière organique ([Soro et al., 2019](#)) : les réactions de dégradation de la matière organique produisent la libération d'ions HCO_3^- ([Braissant et al., 2002](#)).

Sur certains niveaux la concentration en bicarbonate diminue, en particulier au-dessous de 60 cm dans le profil SB, après le premier prélèvement. Ceci pourrait être attribué à la précipitation des ions bicarbonates avec les EPT et le fer dissous issus de l'oxydation des sulfures ou de la réduction des oxydes, en fonction de la disponibilité de l'oxygène.

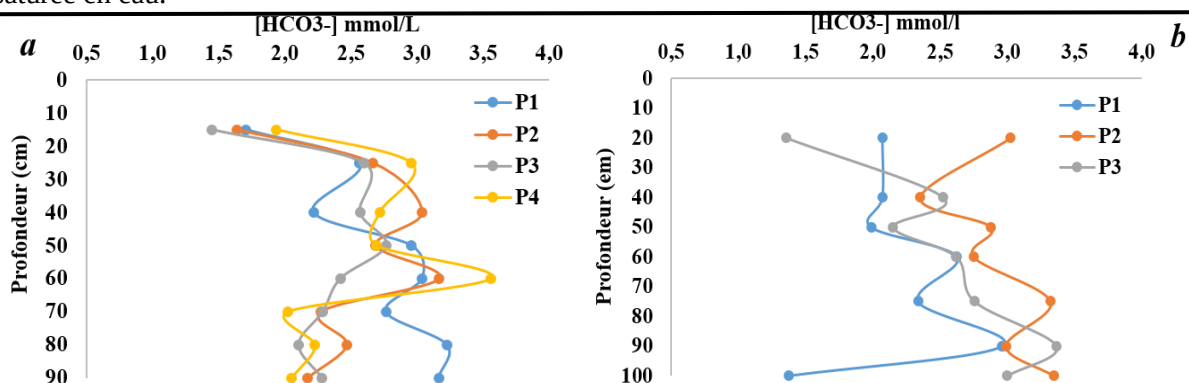


Figure IV.3. 15 : Profils des carbonates dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)

Sulfates

Après les ions carbonates, les ions sulfates sont les plus concentrés dans les eaux de percolation. Les concentrations en sulfates varient entre 0,06 et 0,83 mmol. L⁻¹ pour P-SB et entre 0,04 et 0,42 mmol.L⁻¹ pour P-JRS. Les profils de concentrations en sulfates montrent pour le site P-SB (Fig.IV.3.16a), une augmentation de ces concentrations beaucoup plus rapides avec la profondeur que pour le profil P-JRS. Pour ce dernier, (Fig. IV.3.15b), la variation est moins marquée excepté pour le prélèvement P2 qui montre une augmentation de la concentration en sulfates au-dessous de 70 cm.

La diminution de la concentration en sulfate en fonction du temps pourrait être liée à une plus forte vitesse de l'oxydation au début de l'expérience que vers la fin. Pour le profil P-JRS, la chute de concentration en sulfates observée lors du dernier profil est certainement liée à la chute de potentiel redox qui pourrait être associée à une moindre disponibilité d'oxygène pour oxyder les sulfures. Un phénomène analogue mais moins marqué pourrait être invoqué pour le profil P-SB, pour lequel le potentiel redox était également plus faible en fin d'expérience.

Selon [Strömberg & Banwart, 1999](#), les sulfates sont issus principalement de l'oxydation des sulfures. Les sulfures des métaux sont en effet plus instables en conditions oxydantes ([Bril & Floc'h, 2001](#)).

La différence dans les deux profils est peut-être liée aux pourcentages de teneurs en minéraux sulfurés qui se trouvent dans chaque site. De la pyrite avait été détectée en surface du profil SB.

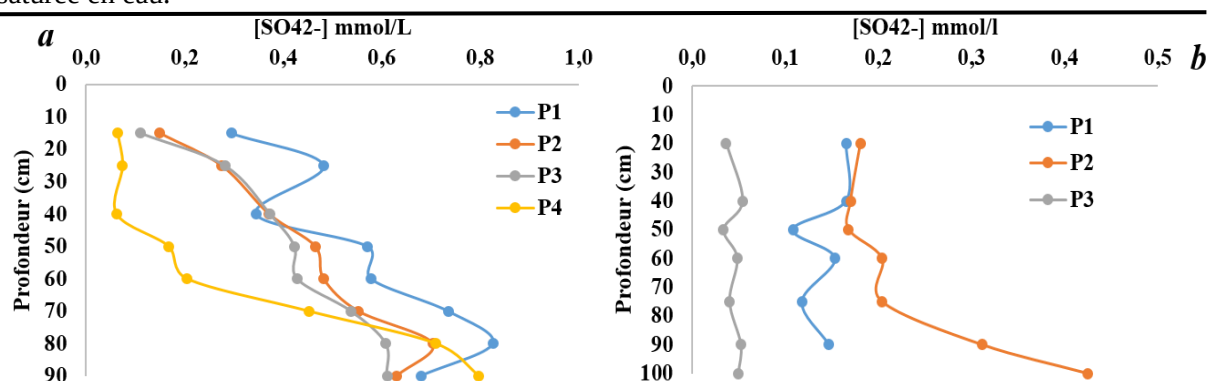


Figure IV.3. 17 : Profils des sulfates dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)

Nitrates

Les profils de concentrations en nitrates montrent qu'elles demeurent faibles pour les deux sites. Pour P-SB, la concentration en nitrates diminue dès les premiers centimètres du profil, et sa concentration maximale est de l'ordre de $0,17 \text{ mmol. L}^{-1}$ et ce pour le premier prélèvement (Fig. IV.3.16a).

Pour P-JRS la concentration était inférieure à $0,1 \text{ mmol. L}^{-1}$, sauf pour le niveau 90 cm, où les nitrates atteignent $0,4 \text{ mmol. L}^{-1}$ (Fig. IV.3.16b) lors du second prélèvement.

La principale source des nitrates est les engrais utilisés pour la culture sur les deux sites. Pour P-JRS la plus forte teneur est détectée en bas du profil. Les nitrates peuvent également provenir de la biodégradation de la matière organique. Sa faible teneur dans le dernier prélèvement de P-SB est en accord avec la chute de potentiel redox.

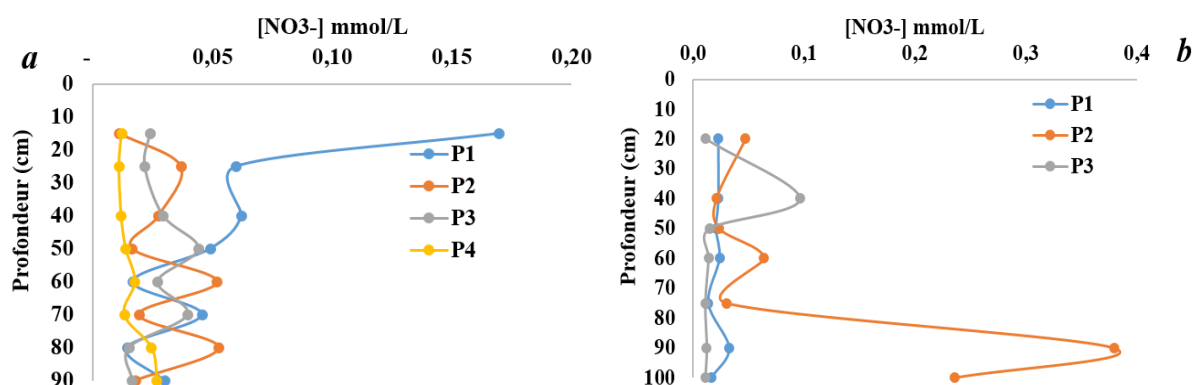


Figure IV.3. 18 : Profils des nitrates dans les sols de P-SB (a) et P-JRS (b)

IV.3.B.II.1.2 Les cations majeurs

Calcium et magnésium

Les profils montrent que la concentration du calcium augmente en fonction de la profondeur et la plus forte concentration est enregistrée pour P-SB, pour lequel elle varie entre 0,7 et 2,1 mmol. L⁻¹ (Fig. IV.3.18a) contre 0,17 et 1,61 mmol.L⁻¹ pour P-JRS (Fig. IV.3.18b). Le calcium en solution est issu principalement de la dissolution des carbonates. En effet sa mobilité témoigne de la solubilité de la calcite, les ions H⁺ ont interagi avec la calcite pour donner Ca²⁺ en solution et l'anion HCO₃⁻ (Fig. IV.3.14). Ceci a été confirmé par une corrélation positive significative entre Ca²⁺ et HCO₃⁻ (r = 0,88 ; p < 0,01). Pour le profil P-SB, la chute de la concentration en Ca²⁺ en bas de profil, excepté pour le premier prélèvement, est similaire à celle observée pour les bicarbonates (Fig. IV.3.17a).

Le passage en solution du magnésium a été détecté dans tous les échantillons étudiés, la concentration en Mg²⁺ a été plus faible que celle de Ca²⁺. La tendance globale des courbes tend vers l'accroissement, et est similaire à celle du Ca²⁺. Cette similarité est surtout remarquable pour P-JRS. Ceci pourrait être expliqué par la dissolution de la même phase minéralogique porteuse de ces deux éléments qui est la dolomite.

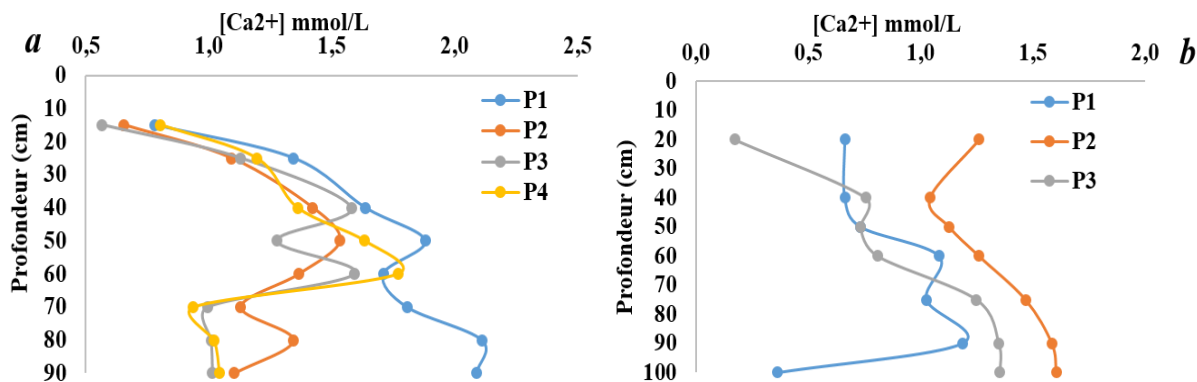


Figure IV.3. 19 : Courbes de concentrations en Ca en fonction du temps et de la profondeur (a) P-SB, (b) P-JRS

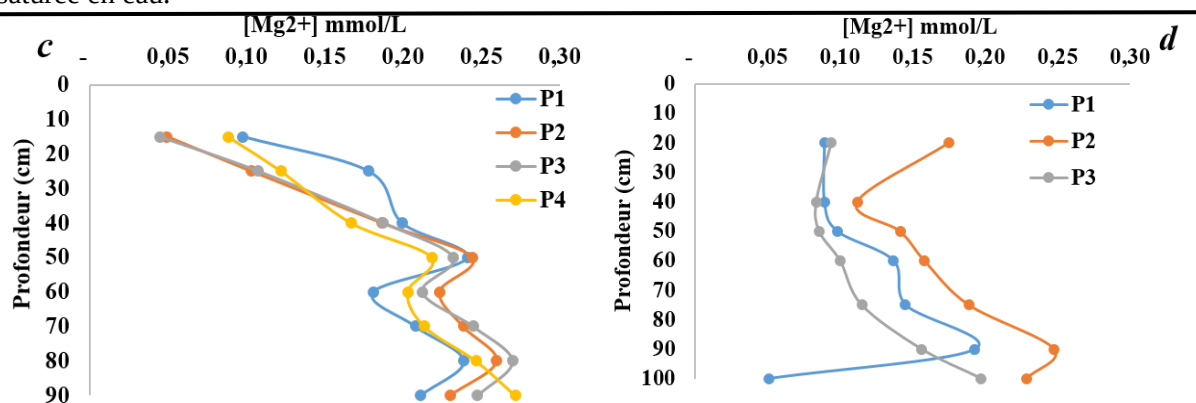


Figure IV.3. 20 : Courbes de concentrations en Mg en fonction du temps et de la profondeur (a) P-SB, (b) P-JRS

Potassium et sodium

Les concentrations en cations majeurs Na^+ et K^+ sont variables entre les deux sites concernés.

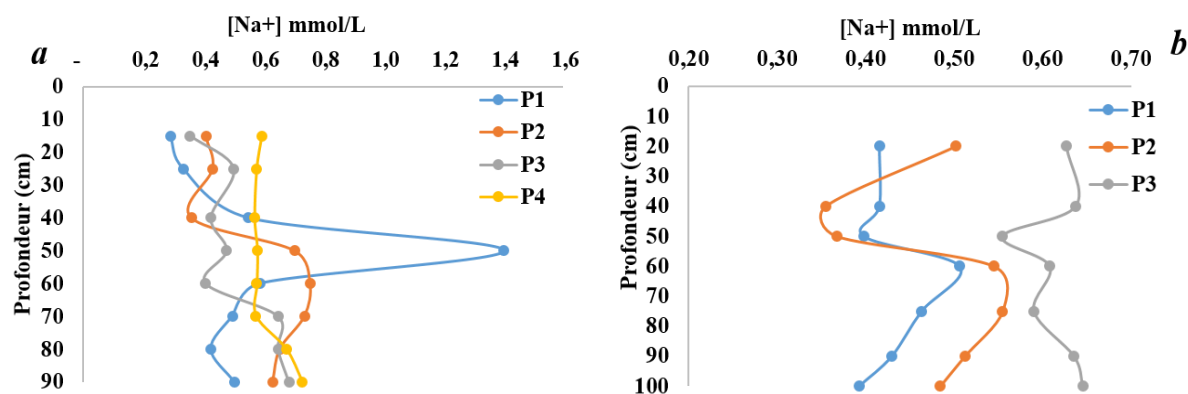


Figure IV.3. 21 : Profils des ions sodium en fonction du temps (prélèvements) P-SB (a), P-JRS (b)

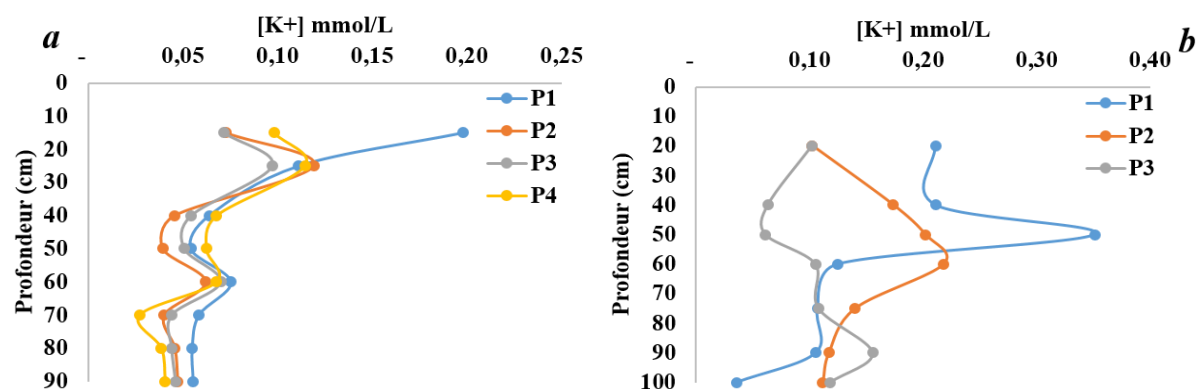


Figure IV.3. 22 : Profils des ions potassium en fonction du temps (prélèvements) P-SB (a), P-JRS (b)

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

Les teneurs en Na^+ , K^+ , et Mg^{2+} sont relativement faibles et variables au cours du temps et en fonction de la profondeur.

Généralement ces cations peuvent être impliqués dans des échanges ioniques avec les minéraux argileux.

IV.3.B.II.1.3 Carbone Organique Dissous (COD)

Les profils de COD montrent des variations en fonction du temps et de la profondeur. Le profil P-SB présente des teneurs les plus élevées en COD que P-JRS.

Les profils de COD (Fig.IV.3.21) montrent que les concentrations diminuent avec la profondeur. La gamme de valeur varie entre 5 mg. L^{-1} et presque 20 mg. L^{-1} .

La source principale de COD est la dégradation de la matière organique solide qui libère des composés organiques dissous dans les eaux de percolation.

La composition de ce COD correspond généralement à des substances humiques et des composés organiques simples (sucres, acides aminés, acides gras, alcools...) (William, 2003).

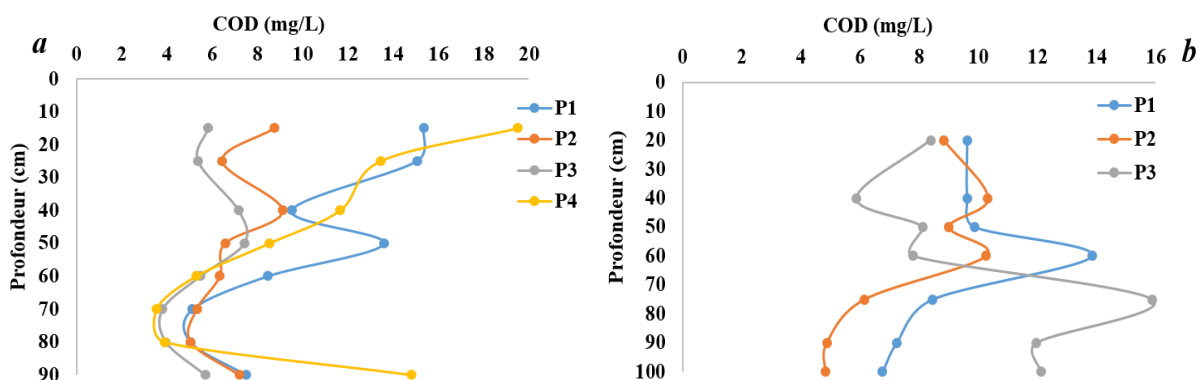


Figure IV.3. 23 : Profils du COD en fonction du temps (prélèvements) P-SB (a), P-JRS (b)

IV.3.B.II.2. Comportement des EPT dans les colonnes des sols

IV.3.B.II.2.1 Les métaux : Zn, Cd et Pb

L'évolution verticale des teneurs en Pb, Zn et Cd a montré que les concentrations dans les solutions des sols sont beaucoup plus élevées en surface qu'en profondeur pour les deux sites. A noter que ces métaux sont beaucoup plus concentrés dans les sols de P-JRS que P-SB. Les profils de concentrations des métaux dissous suivent la même tendance pour chaque site (c'est-

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

à-dire la solubilisation la plus élevée est toujours dans les niveaux de surface et vers la profondeur la concentration de tous les éléments diminue dans les deux sites).

Le Zn est l'élément le plus concentré dont la plus forte teneur est de l'ordre de $31 \mu\text{mol. L}^{-1}$ enregistrée dans les deux niveaux supérieurs de P-JRS. La concentration de Zn chute ensuite avec le temps et la profondeur (Fig. IV.3.22d). Ceci pourrait être expliqué par la dissolution des silicates de zinc (hémimorphite) qui a été détectée dans les niveaux de surface (3 premiers niveaux), ou bien une fraction de Zn échangeable comme mis en évidence par l'extraction de BCR (chapitre IV.2), qui a été desorbée à cause des fortes concentrations en Ca^{2+} ou autres cations.

Pour P-SB la concentration de cet élément n'excède pas $2 \mu\text{mol. L}^{-1}$ dans les niveaux de surface et à partir de 40 cm elle devient nulle. C'est peut-être l'oxydation de la pyrite en surface qui a relargué le zinc, ou la libération en solution d'une fraction adsorbée en raison de la compétition avec d'autres cations.

Le Cd est le métal le plus faiblement relargué. Il était inférieur au début de la saturation à la teneur limite dans les eaux de surface établie par l'OMS (2006, $< 0,03 \mu\text{mol.L}^{-1}$). Ensuite il a augmenté surtout au niveau des premiers niveaux des sols mais sa concentration maximale n'excède pas $0,017 \mu\text{mol. L}^{-1}$ pour le deuxième prélèvement (P2) des solutions de P-SB (Fig.IV.3.22b). Sa présence pourrait être liée à l'oxydation de la pyrite.

Pour P-JRS, la concentration maximale de Cd est de l'ordre de $0,05 \mu\text{mol. L}^{-1}$ (Fig. IV.3.22e). Également pour Pb, l'évolution des profils montrent que le plus fort relargage a été enregistré dans la couche superficielle (0 -15 cm) pour P-SB (Fig.IV.3.22c) et dans le niveau (0 - 40 cm) pour P-JRS (Fig. IV.3.22f). Ensuite, la concentration en Pb a diminué pour atteindre des valeurs au-dessous de la limite de détection. Pour certains niveaux, la chute de concentration de Pb coïncide avec la diminution des ions sulfates, comme dans le niveau (25-40 cm) ; ceci peut indiquer un phénomène de précipitation avec les sulfates, ce qui donne naissance à l'anglésite (PbSO_4).

Pour le profil P-SB des pics intenses de Pb, Zn et Cd ont été enregistrés dans les niveaux 80 cm et 50 cm pour le premier prélèvement. Ce phénomène pourrait être lié à la simple dissolution de sels de ces éléments (des sulfates par exemple).

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

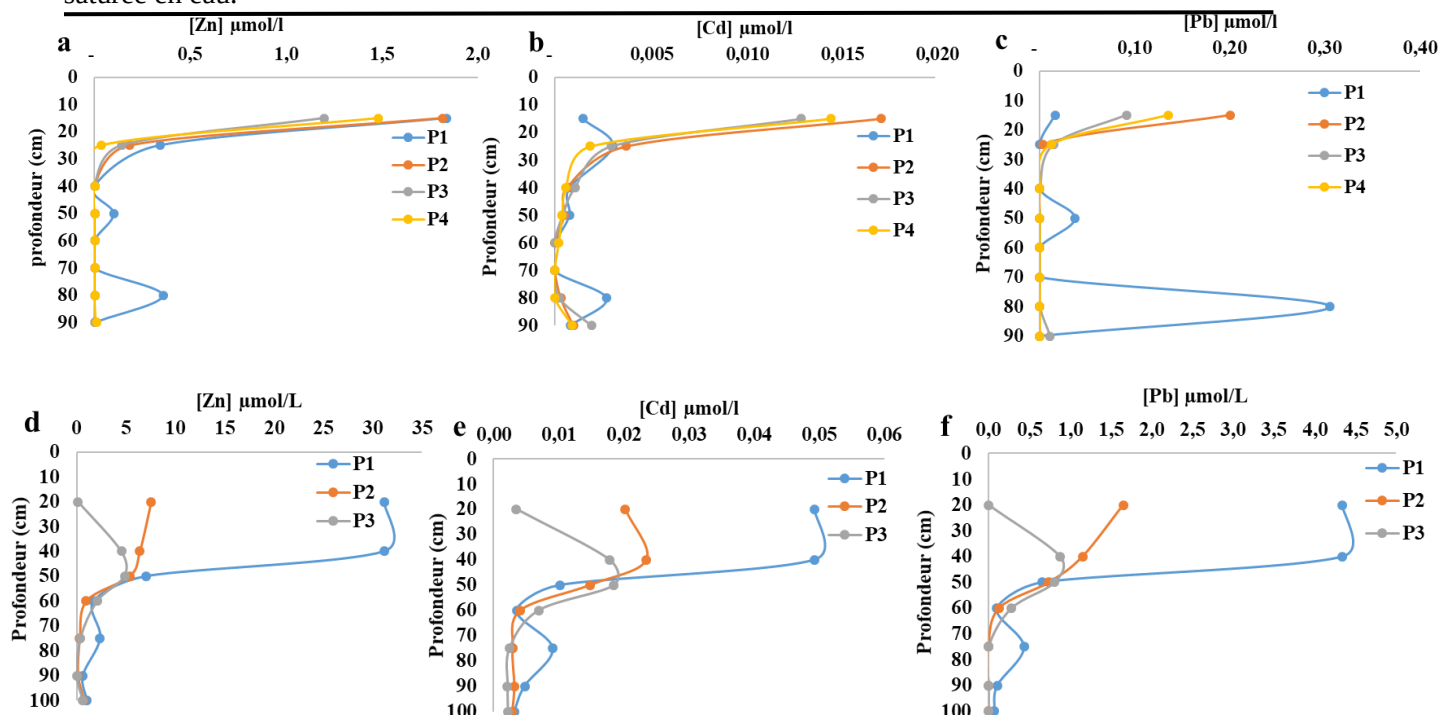


Figure IV.3. 24 : Evolutions des concentrations en Zn, Pb, Cd dissous (en $\mu\text{mol/L}$) dans les colonnes des sols de P-SB (a, b, c) et P-JRS (d, e, f)

IV.3.B.II.2.2 Les métalloïdes As et Sb

Les plus importantes concentrations en As et Sb dissous sont mesurées au niveau du profil P-SB et les plus faibles au niveau du site Jebel Ressas. L'As est plus concentré dans l'eau que Sb dans les deux sites (Fig. IV.3.23 a c).

Les profils de concentration de Sb montrent sa diminution en fonction de la profondeur. Pour P-SB à partir de 40 cm de profondeur la concentration devient stable (Fig. IV.3.23b). Par contre pour P-JRS deux pics de Sb ont été enregistré, un pour le niveau 60 cm pour P1 et P2 et l'autre à 90 cm pour P3 (Fig. IV.3.23d). Dans les sols contaminés par des activités minières, Sb est plus particulièrement concentré dans les couches de surface (premier horizon) et sa concentration diminue en fonction de la profondeur (Li et Thornton, 1993).

Cette diminution peut être expliquée par son piégeage dans une phase adsorbante. Généralement dans les milieux naturels, les hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse sont des adsorbants majeurs de Sb (Chen *et al.*, 2003).

La forte concentration en As dissous sur le site de P-SB dans les premiers niveaux, surtout en fin d'expérience (P4), peut être expliquée par l'oxydation de la pyrite à la surface c'est-à-dire

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

dans le niveau 0-15 cm. Dans les niveaux les plus profonds, sa concentration diminue et plus particulièrement en-dessous de 50 cm. Dans les niveaux 15-25 cm et 25-40 cm, la teneur élevée en As peut être due à la réduction des oxydes de fer, ce qui serait cohérent avec la diminution du potentiel redox (Fig. IV.3.23a).

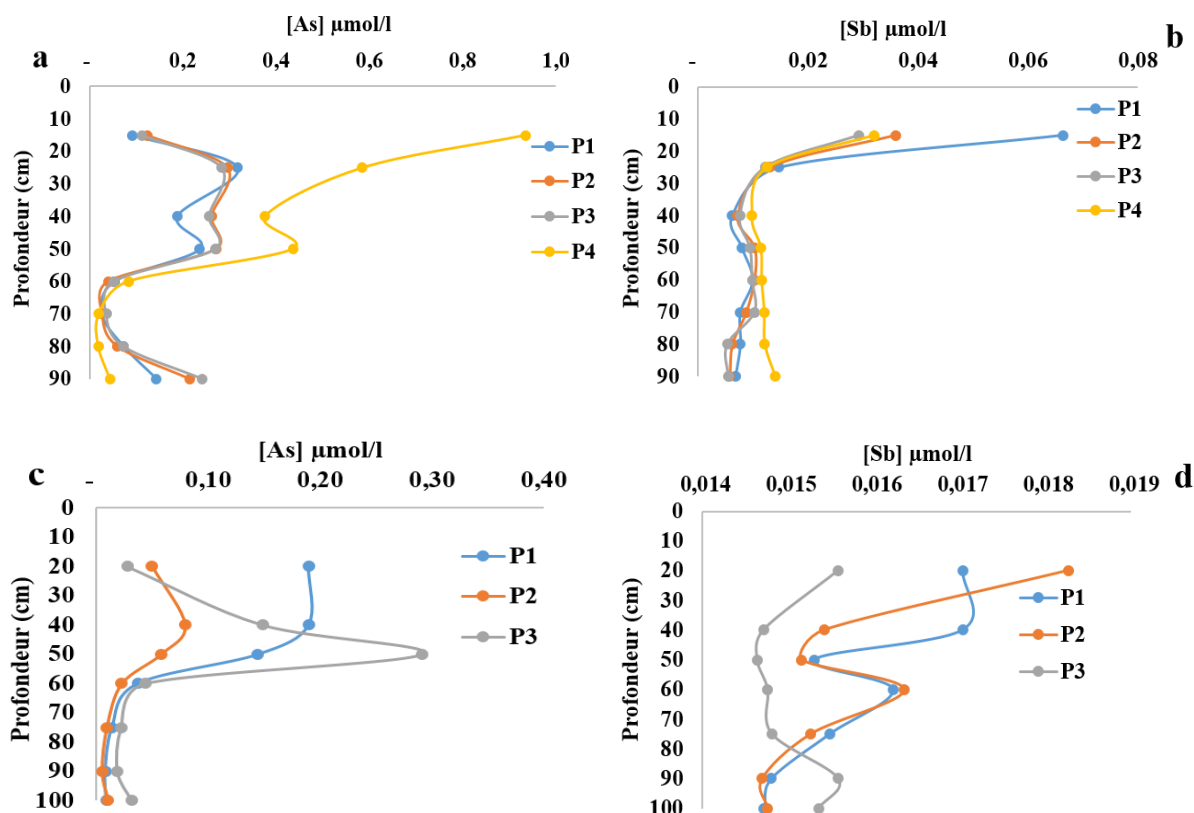


Figure IV.3. 25 : Evolutions des concentrations en As et Sb dissous (en µmol/L) dans les colonnes des sols de P-SB (a, b) et P-JRS (c, d)

IV.3.B.III. Spéciation de l'As

L'analyse des formes d'As nous montre que l'allure des courbes d'As(III) suit presque la même allure que l'As total dans les percolats. Il s'avère que la forme d'As majoritairement présente dans l'eau interstitielle du profil est globalement, l'As(III) (arsénite). Dans les sols non saturés, l'As(V) est généralement la forme majeure de l'As inorganique (Smith *et al.*, 1998). Cependant, notre expérience a été réalisée en conditions saturées en eau, et de nombreuses études ont montré une réduction de l'As(V) en As(III) dans des sols inondés ou saturés (Frohne *et al.*, 2011 ; Shaheen *et al.*, 2016, LeMonte *et al.*, 2017). Ces modifications de spéciation pourraient être liées au redox et à l'équilibre entre les activités microbiennes d'oxydation et de réduction de l'arsenic (Battaglia-Brunet *et al.*, 2021).

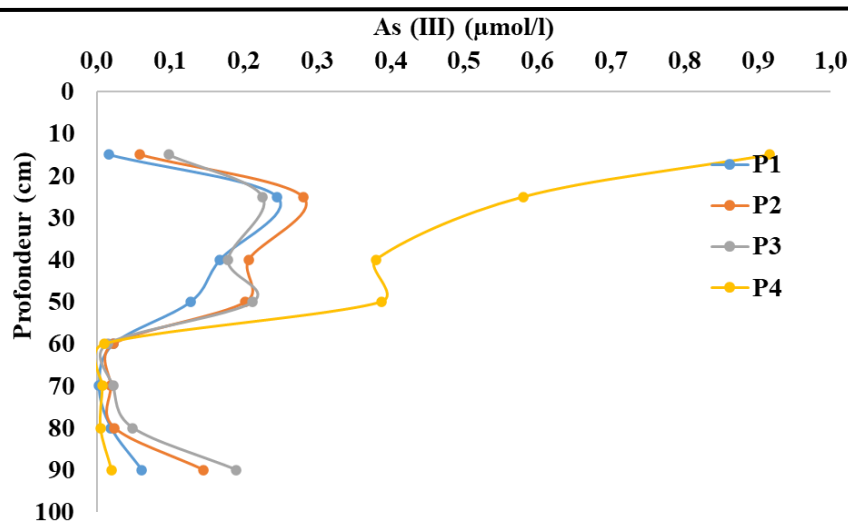


Figure IV.3. 26 : Concentration en Arsénite (As(III)) dans la colonne P- SB

IV.3.B.IV Analyse microbiologique

L'analyse microbiologique a été effectuée seulement sur les sols du site P-SB. Le nombre de bactéries réductrices d'As et du Fe, et oxydantes d'As est beaucoup plus important à la fin de la saturation (à Tf : dans les sols en condition de saturation continue en eau pendant presque 4 mois) qu'au début (à T0 : sols bruts secs). Ceci est expliqué par le développement des bactéries en présence de l'eau et de la matière organique du sol.

D'après les histogrammes des bactéries réductrices ou oxydantes de l'arsenic (Fig. IV.3.25), dans les conditions de saturation en eau (Tf) l'abondance des bactéries oxydantes de l'As(III) est plus élevée pour le premier niveau du profil (0-15 cm) que pour les trois suivants, de 15 cm jusqu'à 50 cm de profondeur, au niveau desquels le potentiel redox a diminué (Fig IV.3.27). Ensuite, de (50 cm) en allant vers le fond (90 cm) le potentiel redox a remonté et l'abondance des bactéries As(III)-oxydantes est de nouveau plus élevée. Il est donc possible que le développement des bactéries As(III)-oxydantes soit lié au potentiel redox. Globalement, les deux groupes de bactéries impliquées dans l'oxydo-réduction de l'As se sont développées au cours de l'expérience, cependant l'accroissement de l'abondance en bactéries As(V) réductrices est plus régulier le long du profil. Les conditions de saturation en eau ont été favorables à ces bactéries réductrices, qui ont produit de l'As(III) dont la présence a pu stimuler la croissance de bactéries capables d'oxyder l'As(III). Les résultats de spéciation, montrant que l'As(III) était l'espèce majoritaire dans l'eau, suggèrent que la réaction de réduction de l'As(V) était plus

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

rapide que la réaction d'oxydation de l'As(III). Les réactions d'adsorption sur les phases solides ne devraient pas être plus favorables à l'As(V) qu'à l'As(III) dans les conditions de pH légèrement basique relevées au cours de l'expérience (Dixit *et al.*, 2003).

En ce qui concerne les bactéries Fe III-réductrices (Fig. IV.3. 26), leur abondance est plus élevée dans la première moitié du profil (0-50 cm) que dans la seconde moitié (50-90 cm), tout comme la concentration en As (Fig. IV.3. 25 a). Ce résultat serait en accord avec une mobilisation de l'As liée à la dissolution réductive des oxydes de fer présents dans le sol (Corsini *et al.* 2011).

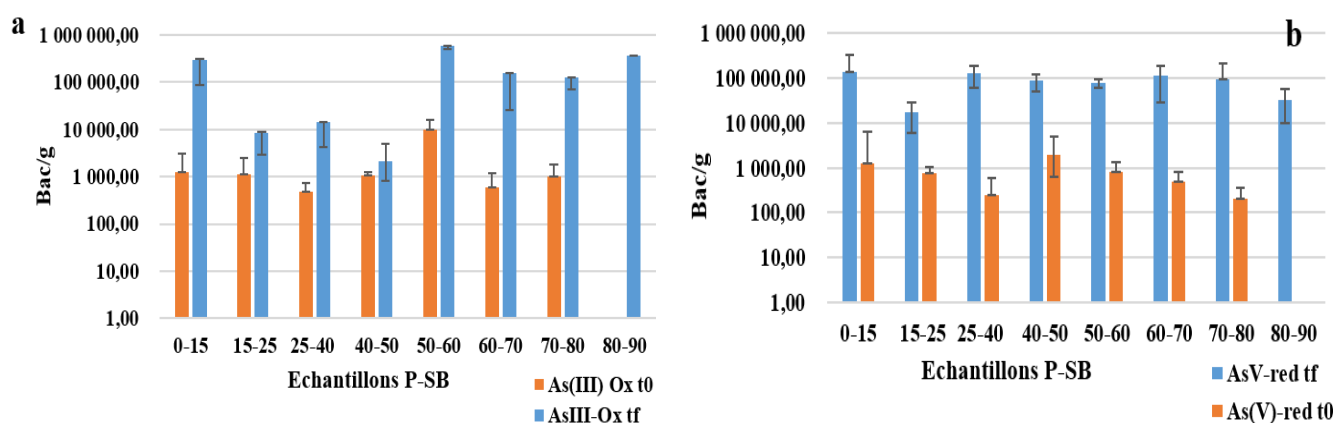


Figure IV.3. 28 : Nombre des bactéries oxydantes (a) et réductrices de l'arsenic entre T0 et Tf (valeur manquante à T0 pour la profondeur 90 cm en raison d'un problème expérimental).

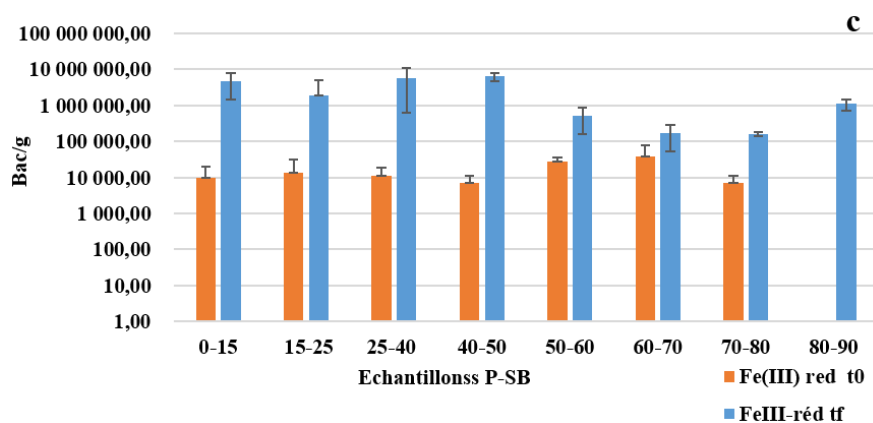


Figure IV.3. 29 : Nombre des bactéries réductrices du Fe entre T0 et Tf. (Valeur manquante à T0 pour la profondeur 90 cm en raison d'un problème expérimental).

IV.3.B.V Spéciation théorique des éléments traces (Pb, Zn, Cd, As et Sb) dans les solutions des sols de P-SB et P-JRS

Pour l'étude de la spéciation chimique théorique des métaux (Pb, Zn, Cd) et des métalloïdes (As et Sb) dans la solution dissoute du sol, un modèle de calcul thermodynamique

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

« PHREEQC » a été choisi (Parkhurst et Appelo, 1999). Ce code géochimique permet aussi le calcul des indices de saturation des phases minérales et par conséquent est susceptible de mettre en évidence les réactions de précipitation et dissolution. La base de données thermodynamique utilisée est phreeqc.dat.

Les paramètres physico-chimiques tels que pH, pe, température, et les concentrations totales en éléments majeurs et mineurs des échantillons étudiés ont été introduites dans le modèle.

Les valeurs de pe utilisées pour chaque niveau correspondent à la valeur de redox divisée par 0.0591 (Annexe).

Les calculs de spéciation par ce modèle n'ont été faits que sur les fractions dissoutes du profil de P-SB sur la première et la dernière campagne de prélèvements afin de dégager des hypothèses qui seraient applicables pour l'ensemble de l'expérience.

IV.3.B.V.1. Spéciation du cadmium et du zinc

De manière similaire pour Cd et Zn, ils se trouvent principalement sous leurs états d'oxydation divalent Zn^{2+} et Cd^{2+} pour les deux sites (P-SB et P-JRS) (Fig. IV.3.27). La distribution de ces éléments est différente en fonction de la profondeur et le temps (entre P1 et P4 / P3), Ils sont à la fois sous leurs formes libres et aussi complexées avec d'autres composées. Pour Zn, les formes libres prédominent, avec néanmoins 10 à 20 % sous formes de carbonates (ZnCO_3). Une partie est également complexée avec les HCO_3^+ et OH^+ . Pour P-SB le complexe de sulfate de zinc (anglésite ZnSO_4) a été détecté avec un pourcentage de l'ordre de 10 % seulement dans les niveaux 0-15 cm et 70-80 cm du premier prélèvement (P1) (Fig. IV.3. 27a). Aussi pour P-JRS un complexe avec les ions phosphate (ZnPO_4^-) a été formé à la fin de la saturation (P3) seulement dans le niveau de surface et entre 50-60 cm (Fig. IV.3. 27d).

De même pour Cd, il existe dans la solution de sol majoritairement sous forme Cd^{2+} pour les deux sites. Des complexes de types CdCl^+ , CdHCO_3^+ et aussi avec la matière organique dissoute (Cd acetate^+) ont été formé dans les solutions de sol (Fig. IV.3. 27 e,f,g,h).

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

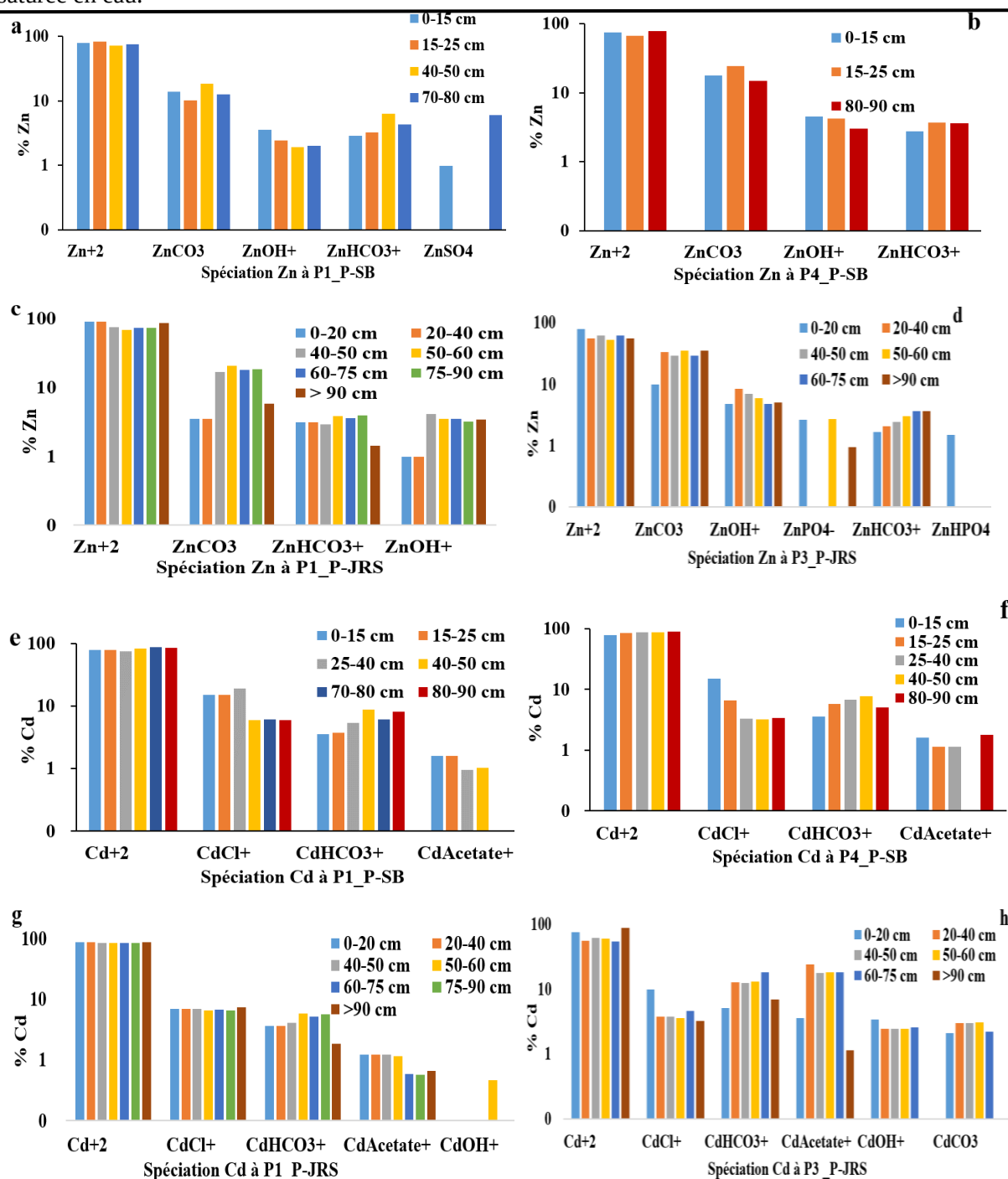


Figure IV.3. 30 : Spéciation théorique de Zn et Cd calculée par PHREEQC dans les solutions du profil de sol de P-SB au début (P1=prélèvement 1) et à la fin de la saturation (P4 = Prélèvement 4 pour P-SB et P3 = Prélèvement 3 pour P-JRS)

IV.3.B.V.2 Spéciation du plomb

La fraction la plus importante de Pb est complexée avec les carbonates (PbCO_3) avec plus que 90 % de la concentration totale en solution pour les deux profils. Les autres formes étant PbHCO_3^+ ; PbOH^+ ; Pb^{2+} et $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (Fig. IV.3. 28).

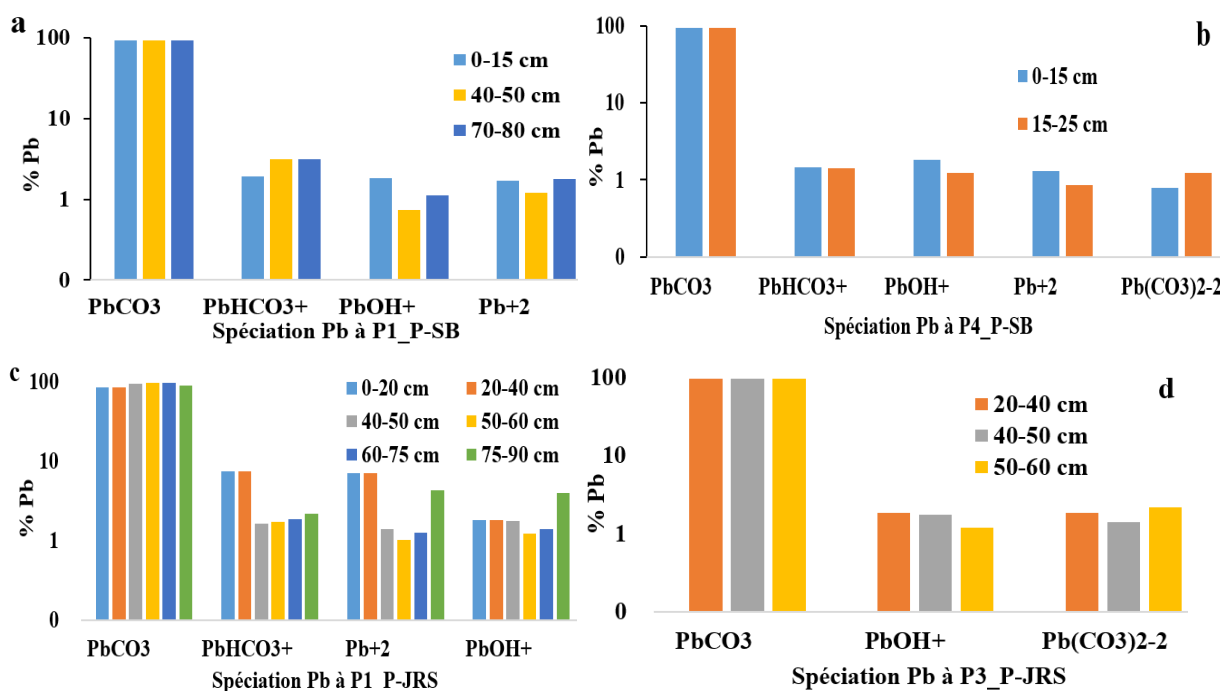


Figure IV.3. 31 : Spéciation théorique de Pb calculée par PHREEQC dans les solutions du profil de sol de P-SB au début (P1=prélèvement 1) et à la fin de la saturation (P4 = Prélèvement 4 pour P-SB et P3 = Prélèvement 3 pour P-JRS)

IV.3.B.V.3 Spéciation de l'arsenic et l'antimoine

Comme déjà remarqué dans les parties qui précèdent les concentrations de Sb en solution sont très négligeables et d'après notre modèle cette concentration est présente sous la forme hydroxylée $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

Par contre, l'As se trouve avec des différents complexes. Majoritairement il est sous forme d'arséniate d'hydrogène (HAsO_4^{2-}) et (H_2AsO_4^-). Les autres espèces chimiques sont arséniate de calcium (CaAsO_4^-) et (CaHAsO_4), arséniate de magnésium (MgAsO_4^- et MgHAsO_4) (Fig. IV.3. 29).

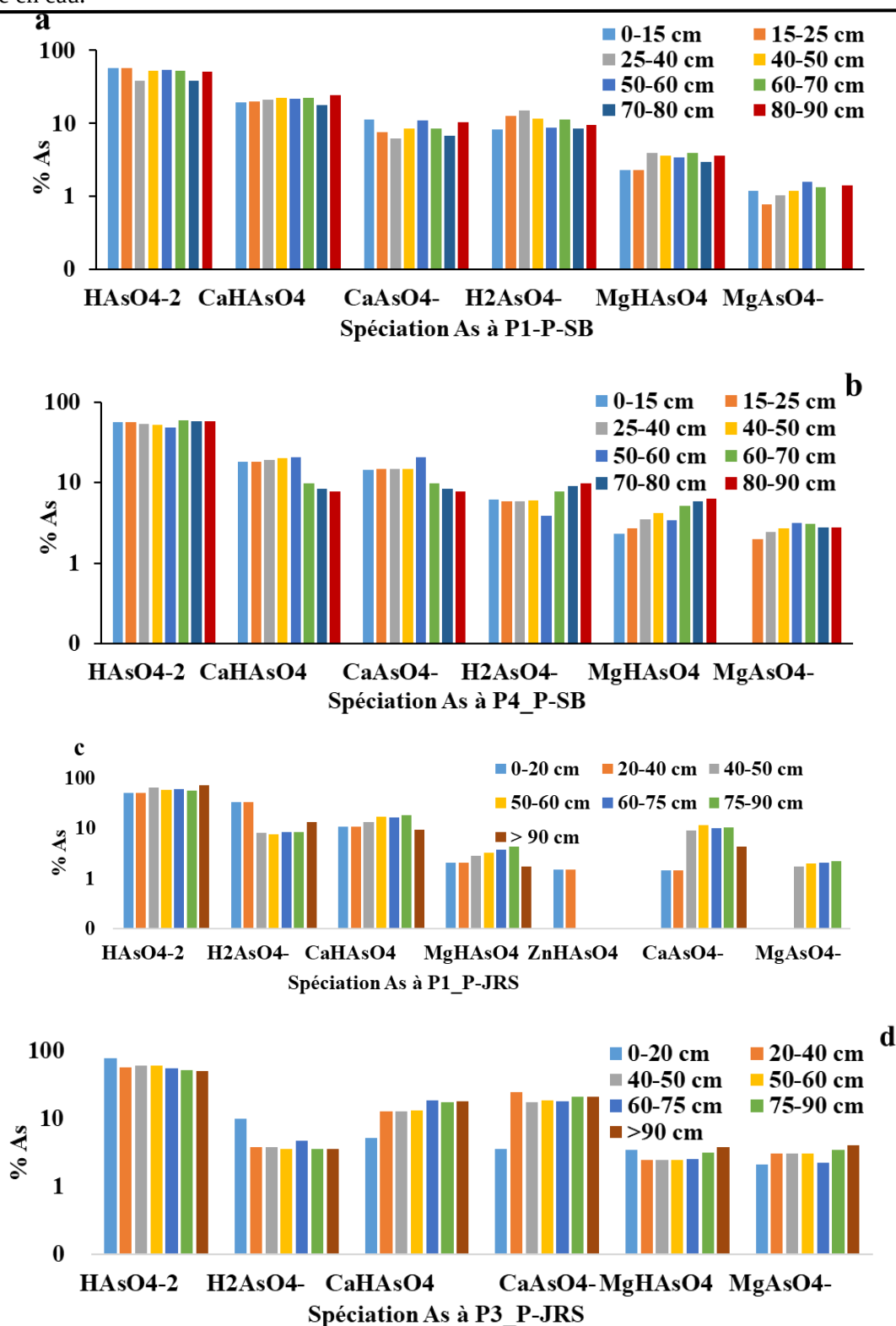


Figure IV.3. 32 : Spéciation théorique de As calculée par PHREEQC dans les solutions du profil de sol de P-SB au début (P1=prélèvement 1) et à la fin de la saturation (P4 = Prélèvement 4 pour P-SB et P3 = Prélèvement 3 pour P-JRS)

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

Ces spéciations prédites par la modélisation géochimique ne semblent pas en accord avec les résultats d'analyse de la spéciation de l'As en solution dans le profil P-SB (Fig. IV.3. 29). Cependant, ce résultat peut s'expliquer par le fait que les espèces de l'arsenic en solution ne sont pas à l'équilibre thermodynamique en raison des réactions biologiques liées aux activités microbiennes (Bodenan *et al.*, 2004).

IV.3.B.VI. Evolution de la minéralogie des profils au cours de la percolation

Les indices de saturation calculés par le modèle indiquent si les solutions de percolation de sol contiennent suffisamment d'éléments pour précipiter un minéral secondaire ($IS > 1$), ou si un minéral va se dissoudre ($IS < 1$) (Fig. IV.3. 36).

Dans la simulation du premier et du dernier prélèvement du P-SB, les solutions sont saturées que vis-à-vis de la calcite et la dolomite. Une sous saturation vis-à-vis de ces deux minéraux a été calculée seulement dans le niveau 15-25 cm du premier prélèvement.

Pour As, aucun minéral ne montre un indice de saturation proche de zéro. Par conséquent la présence de As dans les eaux de percolation de ce profil est probablement liée à un phénomène différent de celui de dissolution d'un minéral constitutif de cet élément.

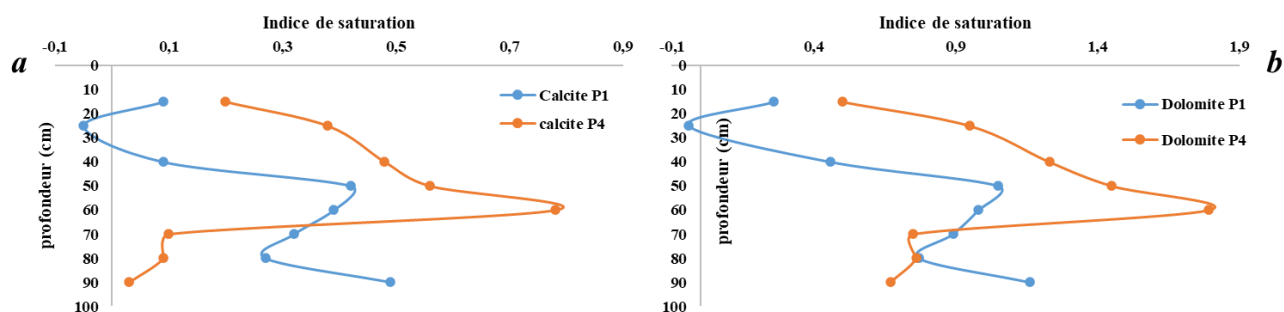


Figure IV.3. 33 : Variation de l'indice de saturation de la calcite et de la dolomite dans la solution de percolation P-SB entre le début (P1) et la fin (P4) de la saturation.

Le calcul de l'indice de saturation des eaux de percolation de P-JRS montre que les lixiviats sont sursaturés vis-à-vis des minéraux carbonatés ($IS > 0$) (calcite, dolomite, aragonite) surtout à la fin de la saturation à partir de 40 cm de profondeur et vis-à-vis de la pyromorphite au début de la saturation, ce qui signifie que ces minéraux ont l'aptitude à précipiter pour atteindre l'équilibre thermodynamique avec la solution.

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

L'indice de saturation vis-à-vis de la cérusite dans le premier prélèvement (P1) varie entre 0,8 et -0,8 et vis-à-vis de la mimetite varie entre 3,7 et -10,3 indiquant que ces deux minéraux ont l'aptitude à précipiter dans les premiers niveaux, soit entre 0 et 50 cm pour la cérusite et entre 0 et 40 cm pour la mimetite, et au-delà de ces niveaux une sous-saturation systématique des solutions de sol a été enregistrée (fig. IV.3. 31 e, f).

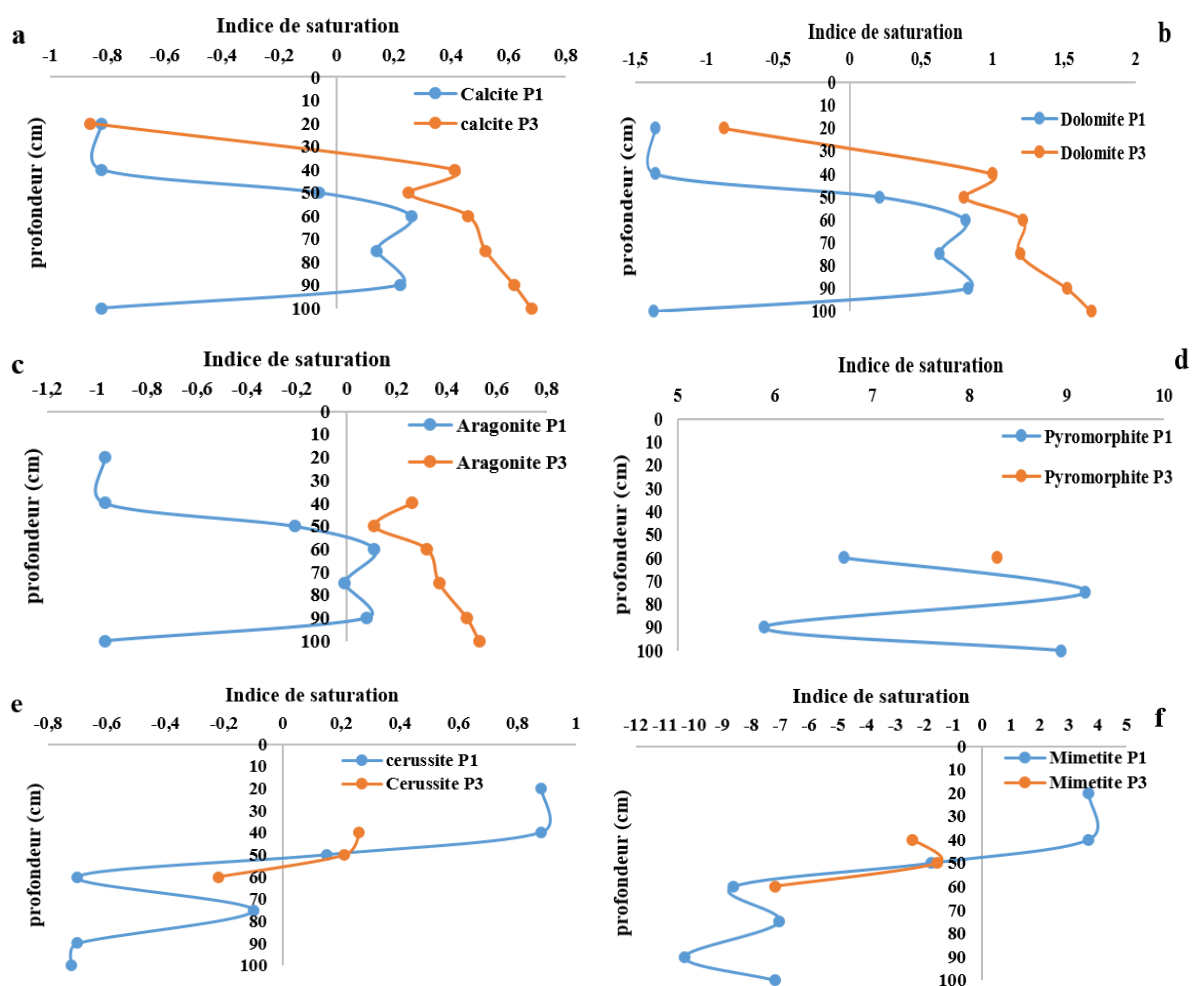


Figure IV.3. 34 : Variation de l'indice de saturation des minéraux dans la solution de percolation de P-JRS entre le début (P1) et la fin (P3) de la saturation

IV.3.B.VI. Discussion et analyses statistiques

La saturation en eau des sols carbonatés a engendré la dissolution des minéraux tels que les carbonates ce qui a produit à un pH neutre à légèrement basique pour les eaux de percolation le long des profils, ceci est aussi cohérent avec l'augmentation des concentrations en bicarbonates

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

(HCO_3^-) en solution. La neutralité de ces eaux de percolation peut être expliquée par l'effet tampon de la calcite, et par conséquent par la faible diffusion des espèces mobiles.

Cette saturation a aussi engendré la dissolution des minéraux porteurs des EPT comme l'hémimorphite et la cérusite à P-JRS et l'oxydation de la pyrite et la dissolution de la goethite à Sidi Bouaouane. Par conséquent la libération des sulfates en solution pourrait être expliquée par la dissolution des sulfures en surfaces comme la pyrite dans P-SB.

Les analyses des EPT obtenus au cours de l'alimentation continue en eau des profils, montrent que les concentrations en métaux (Pb, Zn, Cd) et en métalloïdes (As et Sb) dans les deux colonnes de P-SB et P-JRS sont faibles et généralement en dessous ou proches de la norme de l'organisation mondiale de la santé (OMS, 2011) pour les eaux de surface (As, $10 \mu\text{g L}^{-1}$; Sb, $20 \mu\text{g.L}^{-1}$; Zn, $3000 \mu\text{g.L}^{-1}$; Pb, $10 \mu\text{g.L}^{-1}$; Cd, $3 \mu\text{g.L}^{-1}$). As, Zn et dans une moindre mesure Pb sont les EPT les plus mobiles dans les deux sites.

Ceci peut être expliqué par le contexte carbonaté, puisque la présence des carbonates est un facteur majeur pour la diminution de la disponibilité des métaux (Jalali *et al*, 2008) ceci peut expliquer les faibles teneurs en EPT mobilisées en solution.

Le pH alcalin influence le comportement des EPT en maintenant insolubles les formes chimiques tels que les hydroxyles, les complexes de métaux, les carbonates de métaux, empêchant l'évolution vers des formes ioniques échangeables (Lindsay, 1979 ; Chuan *et al*. 1996).

Par ailleurs, la plus forte solubilisation de ces éléments a été enregistrée dans les niveaux superficiels pour les deux profils (P-SB et P-JRS). Ceci peut être expliqué par l'oxydation de la pyrite en surface pour P-SB en début d'expérience, suivie par des processus de réduction d'oxydes plus tardive en lien avec la diminution de potentiel redox . et pour P-JRS ceci peut être par la dissolution de l'hémimorphite et de la cérusite dans les trois premiers niveaux, ainsi que par la mise en place de processus de réduction comme dans SB, en fin d'expérience. En comparant les deux sites, les concentrations des métaux (Zn, Pb, Cd) sont plus élevées pour P-JRS que pour P-SB ; ceci peut être lié à la texture des sols puisque les sols de P-JRS sont moins argileux que P-SB ce qui supporte alors l'hypothèse de la rétention de EPT par les argiles. En revanche pour les métalloïdes (As et Sb), les concentrations les plus élevées en solution sont enregistrées dans le profil P-SB, ceci peut être lié aux taux élevés en oxyhydroxydes de fer qui

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

sont, d'après nos résultats, la source principale d'As en solution par le biais de l'activité bactérienne de ferri-réduction.

D'après la modélisation géochimique, dans la solution du sol de P-SB et P-JRS, les métaux Cd et Zn sont présents en grande partie sous leurs formes libre Cd^{2+} et Zn^{2+} mais par contre Pb est beaucoup plus complexé avec les ions carbonates (PbCO_3).

Le taux d'oxydation de l'As(III) et la réduction de l'As(V) résultent de l'activité globale de tous les microorganismes impliqués dans la spéciation de l'As. En fait ces deux réactions peuvent se produire simultanément, même en conditions aérobies. Afin d'observer l'impact des paramètres du milieu sur ces communautés microbiennes capables de transformer l'As. Un ACP comprenant les variables décrivant la nature du milieu, les paramètres physicochimiques de l'eau de prélèvement (pH, Eh et COD), les abondances de bactéries capables de transformer l'As et le Fe (As(III)-oxydantes, As(V)-réductrices, Fe(III)-réductrices) a été construite avec les données finales du profil P4 (Fig. IV.3. 32).

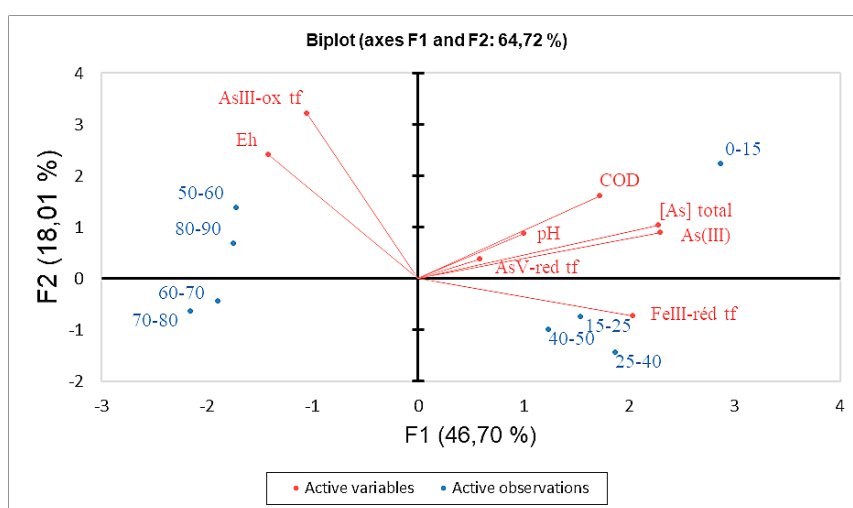


Figure IV.3. 35 : ACP utilisant les paramètres biogéochimiques, la teneur totale en As dans les solutions de sol et en microorganismes oxydants de l'As(III) et réducteurs de l'As(V) et le Fe(III) de Sidi Bouaouane, profil P4.

Dans cette ACP, la concentration des bactéries oxydantes de l'As(III) et le redox sont positivement corrélés. Le potentiel redox et les bactéries ferri-réductrices sont positionnés de façon séparée par l'axe F1 ce qui suggère que plus le potentiel redox est faible plus les bactéries ferri-réductrices sont nombreuses. De plus, la concentration en As est anti-corrélée avec Eh et est positionnée du même côté que la concentration en bactéries ferri-réductrices. Ceci supporte

l'hypothèse selon laquelle un faible Eh favorise la mobilité de l'As (Föhn, *et al.*, 2011) qui était piégé sur les oxydes de Fer, et est libéré par leur réduction microbienne (Hindersmann *et al.*, 2014). En effet, les sulfures, les oxy-hydroxydes de Fer, d'aluminium et de manganèse, jouent un rôle essentiel dans la rétention des éléments traces comme l'arsenic (Kabata-Pendias *et Krakowiak*, 1995 ; Sadiq, 1997; Goldberg *et* Glaubig, 1998 ; Smedley *and* Kinniburgh, 2002; Quemeneur ; 2008) et l'antimoine (Gal *et al.*, 2006; Ritchie *et al.*, 2013).

Les concentrations de micro-organismes oxydants As(III) étaient anti-corrélées avec la matière organique dissoute (COD). Plusieurs études ont montré que des concentrations importantes de matière organique biodisponible ont un impact négatif sur l'efficacité de l'activité bactérienne oxydante l'As(III) (Challan-Belval *et al.*, 2009; Bachate *et al.*, 2012; Lescure *et al.*, 2016). De plus, le COD est positivement corrélé à l'arsenic total, As(V) et As(III), et positionné du même côté de l'axe F1 que l'abondance des bactéries ferri-réductrices. Cela pourrait supporter l'hypothèse selon laquelle la biodégradation du carbone organique est liée à la croissance des bactéries ferri-réductrices et à la diminution du potentiel redox, entraînant la dissolution des oxydes de fer et le relargage d'arsenic. Cependant, étant donné que le pH est élevé, les oxydes de fer dissous peuvent re-précipiter sous forme de minéraux de fer secondaires (carbonates, green rust...), ce qui pourrait expliquer une faible concentration en Fe dissous.

C. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons combiné différentes approches scientifiques, la caractérisation des profils de sol, une expérimentation de percolation à travers des colonnes de sol, l'acquisition de données géochimique et microbiologiques, et une analyse des données analytiques avec modèle géochimique phreeqc.

Les colonnes de sol sont très utilisées, comme un outil classique de laboratoire afin d'étudier le transport de solutés.

Ces différentes approches nous ont permis de montrer que :

- ✓ L'analyse texturales des profils avoisinants les rejets de traitement des anciennes mines a mis en évidence une texture argileuse pour P-SB et majoritairement sableuse pour P-JRS.
- ✓ L'étude minéralogique a montré une composition différente entre les deux sites avec l'abondance du quartz et de la calcite et des minéraux argileux (illite, kaolinite) dans les deux profils, la présence d'oxydes de fer (Goethite et hématite), et des sulfates (barite)

uniquement dans P-SB. Des silicates (hémimorphite), des carbonates (dolomite, cérusite, minrecordite) et la smectite ont été détecté dans P-JRS.

- ✓ L'évolution spatiale des concentrations en EPT dans les différents horizons des profils des sols qui sont développés au voisinage de deux sites miniers du nord de la Tunisie (Sidi Bouaouane et Jebel Ressas) a montré que ces profils sont fortement contaminés en métaux et métalloïdes. Le profil P-SB contient entre 1000 et 10 000 mg.Kg⁻¹ de Zn, Pb et As, environ 100 mg.Kg⁻¹ de Sb et ces concentrations varient peu en fonction de la profondeur ; seule la concentration en Cd est plus élevée en surface (de l'ordre de 100 mg.Kg⁻¹) puis diminue. Le profil P-JRS contient des concentrations très fortes en Zn et Pb (en surface jusqu'à 100 000 mg.Kg⁻¹ pour le Zn et 10 000 mg.Kg⁻¹ pour le Pb), et jusqu'à 1000 mg.Kg⁻¹ d'As et de Cd. Cependant, sur ce profil, une diminution de ces concentrations en fonction de la profondeur est observée.
- ✓ Une diminution des concentrations en ET a été observée dans les différents niveaux depuis les horizons de surface jusqu'aux horizons profonds.
- ✓ Dans les conditions de saturation en eau et en conditions de percolation, la mobilité des éléments étudiés dans les solutions du sol est faible, et liée à différents facteurs, notamment aux caractéristiques physico-chimiques (pH, pe, ...) associées à la composition minéralogique des matériaux, en particulier la présence de carbonate qui tamponne le pH, et d'argiles et oxydes de fer qui peuvent adsorber des EPT,
- ✓ Pendant la période de saturation (4 mois), le milieu est oxydant au début puis évolue vers des conditions plus réductrices. Nos résultats suggèrent le modèle conceptuel suivant : en début d'expérience, l'oxydation des sulfures libère des EPT qui sont piégés sur des oxydes de fer précipitant en raison du fort pH ; les réactions de bio-oxydation de sulfures et de matière organique consomment l'oxygène et font progressivement chuter le potentiel redox. Ce dernier phénomène stimule la croissance de bactéries ferri-réductrices, qui libèrent de l'As en solution par dissolution des oxydes de fer. Le milieu demeurant saturé en eau, la réaction de réduction microbienne de l'As(V) induit une prédominance de l'As(III) en solution.
- ✓ La spéciation chimique du Zn, Cd, Pb, et Sb a été étudiée particulièrement par le logiciel géochimique « Phreeqc », montre que la majorité des éléments sont sous leurs formes libres et les réactions de complexation en solution avec la matière organique sont

CHAPITRE IV.3 Ecodynamiques des éléments potentiellement toxiques dans une colonne de sol saturée en eau.

négligeables, ou du moins qu'elles ne sont pas fréquentes dans ce type de sol. Par contre, les mécanismes d'adsorption et/ou co-précipitation avec les carbonates sont prédominants ainsi que la complexation avec les hydroxyles surtout pour Sb.

CONCLUSION GENERALE

&

PERSPECTIVES

I. Conclusion Générale

L'industrie minière qui a été extractive au siècle dernier dans le nord de la Tunisie, a généré des quantités importantes de déchets miniers fins riches en éléments potentiellement toxiques (EPT) tels que Pb, Zn, Cd, As et Sb. Ces rejets sont une source potentielle de contamination car les EPT, en fonction de leur mobilité, peuvent être transférés dans les différents compartiments de l'environnement et donc présentent un risque pour la santé humaine par contamination de la chaîne alimentaire. Le devenir et le transfert de ces éléments sont une problématique environnementale majeure. Dans ce contexte, les sols agricoles avoisinants les anciens districts miniers ou qui se développent sur ce type de substrat présentent par conséquent des teneurs importantes en métaux et métalloïdes. Cette étude a visé à l'évaluation de la contribution des constituants du sol dans la mobilité des contaminants métalliques (Pb, Zn, Cd, As, Sb) dans des sols agricoles carbonatés entourant les anciens sites miniers de la Tunisie Septentrionale et de définir les mécanismes qui conditionnent leur réactivité et leur transfert vers les végétaux.

La stratégie suivie a été de type multi - échelle (allant de la rhizosphère, à l'horizon de sols et enfin au profil de sol) et multi – techniques.

L'objet de l'étude, les sols des anciens districts miniers de Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane, Jebel Ressay, Jalta, Jebel Ghozlane et Hammam Zriba, ont été caractérisés par des méthodes pédologiques, physico-chimiques, géochimiques et minéralogiques. Ces sols sont dominés par la fraction argileuse, à l'exception de l'échantillon Jebel Ressay qui est dominé par la fraction sableuse. Ce sont des sols carbonatés, de pH neutre à légèrement alcalin (pH (H₂O) entre 7 et 8). Ces valeurs de pH résultent des quantités élevées de carbonates. Les teneurs totales en carbonates varient entre 20 % et 75 % entre les différents échantillons de sols.

Les analyses minéralogiques des différents sols (rhizosphérique, horizon de surface et le long d'un profil) ont mis en évidence non seulement la présence de quartz, de calcite et d'argiles (kaolinite, illite et smectite) dans les sols, mais aussi de phases porteuses de métaux et métalloïdes comme l'anglésite (PbSO₄), la galène (PbS), la sphalérite (ZnS), l'hémimorphite (Zn₄Si₂O₇(OH)₂(H₂O)), la smithsonite (ZnCO₃), la cérusite (PbCO₃), ainsi que les oxyhydroxyde de fer et la pyrite (FeS₂). L'abondance de la calcite dans ces sols témoigne de leur nature carbonatée.

Ces sols sont surtout marqués par de fortes concentrations en métaux (Pb, Zn, Cd) et métalloïdes (As, Sb) qui restent largement supérieures au fond géochimique local. Les concentrations de Pb peuvent atteindre 27000 mg.kg⁻¹ dans les sols de Jebel Hallouf - Sidi Bouaouane et 30839

mg.Kg⁻¹ dans les sols de Jebel Ressas. Les teneurs en Zn se situent entre 2000 mg.Kg⁻¹ et 9500 mg.Kg⁻¹ dans les prélèvements de Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane et 185037 mg.Kg⁻¹ au Jebel Ressas. Pour le Cd, les concentrations varient entre 22 mg.Kg⁻¹ et 77 mg.Kg⁻¹ à Jebel-Hallouf-Sidi Bouaouane et entre 17 mg.Kg⁻¹ et 1021 mg.Kg⁻¹ à Jebel Ressas. Pour les métalloïdes (As et Sb), les concentrations les plus élevées d'As sont enregistrées à Sidi Bouaouane de l'ordre de 3526 mg.Kg⁻¹ et 174 mg.Kg⁻¹ pour Sb. A Jebel Hallouf l'As peut atteindre 1355 mg.Kg⁻¹ et 338 mg.Kg⁻¹ pour Sb. Les concentrations de ces métalloïdes ont été plus faibles à Jebel Ressas, environ 713 mg.Kg⁻¹ pour As et 27 mg. Kg⁻¹ pour Sb.

L'étude de la répartition verticale des EPT dans les profils de sol a montré que la contamination touche 1 m de profondeur.

Une étude de lixiviation cinétique au laboratoire du sol rhizosphérique, en particulier les quelques millimètres de sol entourant les racines des plantes, a été réalisée. Ceci constitue un système très dynamique, influencé par l'activité biologique du sol et caractérisé par un ensemble de réactions entre les constituants du sol, les processus racinaires et aussi l'activité de la population microbienne correspondante. Ainsi, la rhizosphère correspond à un microenvironnement géochimique influencé par l'activité des plantes (composés d'acides organiques, exsudats racinaires, sidérophores... etc.) et des microorganismes (minéralisation de la matière organique ...etc.). Ces activités influencent l'écodynamique des EPT d'une manière directe par précipitation, complexation, et absorption et indirecte par l'effet rhizosphérique sur le pH et le potentiel redox, la dissolution des minéraux C'est pourquoi, pour comprendre l'écodynamique des EPT en contexte de phytoremédiation ou d'atténuation naturelle des sols contaminés, l'évaluation de l'influence des processus rhizosphériques sur la mobilité des EPT constitue un enjeu majeur.

La première étude réalisée sur les échantillons rhizosphériques avait pour objectif d'étudier l'effet des exsudats de plantes sur la mobilité des EPT. Les résultats des essais de lixiviation cinétique avec des LMWOAs simulant ces exsudats ont montré que la solubilisation de certaines phases minérales (carbonates) provoquait une augmentation du pH de la solution de départ (2,8) jusqu'à des valeurs proches de la neutralité et que la dissolution des EPT variait d'un échantillon à l'autre et d'un élément à l'autre dans les lixiviats des cinq zones d'étude. La fraction extraite par ce type de réactifs est la fraction « biodisponible » capable d'être absorbée par les plantes.

Le taux d'extraction le plus élevé obtenu après 960 min d'agitation a été enregistré pour le Cd, atteignant 25 % pour Sidi Bouaouane et Jebel Ghoulane, et 22 % pour Hammam Zriba. Le Zn est le deuxième élément le plus mobile, la valeur la plus élevée (17 %) caractérise le sol de Hammam Zriba.

Le taux d'extraction de Pb était faible et ne dépassait pas 1 % dans le sol de Jalta. La mobilité des métalloïdes (As et Sb) était pratiquement négligeable sauf à Jebel Hallouf et Sidi Bouaouane. Le pourcentage d'extraction de Sb n'a pas dépassé 1% dans l'échantillon de Sidi Bouaouane et celui de l'As 0,1% pour le même sol.

En conclusion l'étude des EPT (As, Sb, Cd, Pb et Zn) par le test de lixiviation cinétique (LMWOAs) a montré que ces éléments se comportent différemment en conditions alcalines. Une grande partie de ces éléments (Sb, Zn, Cd) a été retrouvée dans des formes solubles dépassant les normes de l'OMS (2011) dans les eaux de surface. Pb et As ont fait l'exception par leur tendance à précipiter dans des conditions alcalines.

Une étude plus approfondie a été réalisée sur des sols de deux sites (Jebel Hallouf - Sidi Bouaouane et Jebel Ressas). L'objectif de cette étude était (i) de rendre compte de la répartition entre les différentes fractions de sol et d'identifier les formes chimiques des éléments potentiellement toxiques (EPT) (Pb, Zn, Cd, As, et Sb) en utilisant deux procédures d'extraction séquentielles (le schéma de Maiz et le schéma BCR), (ii) d'évaluer la disponibilité des EPT et de leur remobilisation, en mesurant leur concentration dans l'eau interstitielle du sol et les gradients diffusifs dans les films minces (par des méthodes de mesure de concentration par DGT (C-DGT)) et (iii) d'évaluer la phytodisponibilité des EPT, par un test de culture avec de l'orge et de petit pois comme indicateur végétal.

L'extraction séquentielle de Maiz a montré que les teneurs en EPT dans la fraction mobile et mobilisable sont faibles par rapport à leur concentration totale dans les sols. Pour les métaux, la fraction mobilisable (A2) est supérieure à la première fraction (A1) mais toujours avec des pourcentages faibles qui ne dépassent pas 2 % alors que pour les métalloïdes la fraction mobile est la plus importante, notamment pour As qui peut atteindre 1,75 % à JRS(T).

Le schéma de BCR a révélé que la majeure partie des EPT est principalement liée à la fraction résiduelle (Fr4) à l'exception du Zn à JRS qui est beaucoup plus concentré dans la fraction échangeable (Fr1). Une exception a été observée aussi pour le Pb dans les sols JH(1) et JH(2) où il est distribué de façon égale entre les fractions échangeable, oxydable et résiduelle, dont le pourcentage varie entre 23 % et 32 %.

Le petit pois et l'orge cultivés sur les sols contaminés ont montré des teneurs différentes en métaux et métalloïdes dépassant les teneurs absorbées par les plantes dans les sols témoins. Ces résultats ont indiqué un transfert des EPT (Zn, Pb, As, Cd, Sb) du sol vers les organes supérieurs des plantes, ce qui pourrait présenter un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire. Le Zn (oligo-élément) est l'élément le plus absorbé par les deux plantes, notamment dans les sols les plus contaminés (JRS). Tandis que l'accumulation de Cd dans tous les échantillons a été faible. Aucune de ces plantes n'a absorbé le Pb, ce qui a suggéré son immobilisation dans la partie rhizosphérique par précipitation sous forme de pyromorphite et sous forme de sulfate dans les sols JRS (PbSO_4).

Etudiant l'effet des propriétés du sol sur la biodisponibilité, certains paramètres influencent d'une manière indirecte la quantité des EPT absorbées par les plantes. Le pH qui représente le facteur dominant du sol contrôle l'absorption des EPT par les espèces végétales tout en minimisant à des valeurs élevées, la disponibilité des métaux et des métalloïdes dans la solution des sols.

En ce qui concerne la matière organique aucune de ces espèces végétales n'a pu absorber les éléments qui sont combinés avec. Ce qui est confirmé aussi par la littérature, en décrivant la difficulté de solubilisation des EPT lié à cette phase.

De même pour la CEC, il est à noter que l'absorption des EPT par le petit pois et l'orge dans cette étude ont montré une corrélation négative supportant l'hypothèse que les métaux fixés sur les argiles ne sont pas disponibles pour les plantes, en particulier l'orge et le petit pois.

Les quantités des métaux (Pb, Zn, Cd) extraites avec les dispositifs DGT n'ont pas été corrélées avec les concentrations totales dissoutes des EPT dans les eaux interstitielles des sols. Les valeurs du ratio R qui relie la concentration des métaux accumulées dans la résine de DGT et la concentration des métaux mesurée dans l'eau interstitielle (C-DGT/C-EI) (autrement ce ratio représente la mesure dont laquelle l'eau interstitielle adjacente au dispositif DGT est maintenu malgré l'épuisement induit localement par les puits DGT); estimées ont été hétérogènes pour les différents éléments et échantillons. Elles ont été $\leq 0,1$ pour la plupart des échantillons et des éléments. Cela a été expliqué par l'absence de réapprovisionnement de ces éléments dans l'eau interstitielle correspondante, et que le dispositif DGT n'a donc été alimenté que par diffusion de l'eau interstitielle qui s'est progressivement appauvrie. Une particularité a été observée pour le Cd de JH-SB(T), JRS(T) et JH(2) pour l'orge où la valeur R a été comprise entre 0,2 et 0,3. Les valeurs R obtenues pour le Pb pour les sols JH(1) ($R=0,2$), JH(2) ($R=0,2$) et SB ($R=0,5$) avec le petit pois, suggèrent un réapprovisionnement modéré à partir de la phase solide.

Aucune corrélation n'a été observée entre chacune des concentrations des EPT déterminées dans les eaux interstitielles, les concentrations des EPT mesurées par DGT (C-DGT) et l'accumulation des EPT dans les feuilles primaires de l'orge et de petit pois, à l'exception du Cd, qui a montré une corrélation hautement significative entre la concentration dans l'eau interstitielle et la DGT et son absorption seulement par le petit pois. On peut en conclure que l'utilisation des échantillonneurs d'humidité du sol Rhizon et les dispositifs DGT peuvent être considérés comme de bonnes méthodes pour prédire la biodisponibilité du Cd seulement pour le petit pois dans les sols contaminés de ces sites.

Bien que les extractants CaCl_2 (A1) et le DTPA (A2) présentent l'extractibilité de Cd la plus faible, ils fournissent une bonne prédiction de la phytodisponibilité de cet élément pour leurs concentrations foliaires dans l'orge et le petit pois (r entre 0,91 – 0,98, $p < 0,05$).

Le Zn a montré une corrélation positive significative entre sa concentration accumulée dans les feuilles primaires de l'orge et de petit pois et celles extraites par les schémas de Maiz (A1 et A2) et de BCR (Fr1 et Fr2), à l'exception de la fraction extractible par l'acide acétique (Fr1) pour le petit pois et la fraction extractible par le CaCl_2 (A1) pour l'orge qui ont montré des corrélations positives mais non significative ($r = 0,8$ et $0,64$ respectivement). Ces résultats indiquent que le schéma de Maiz convient à l'évaluation de la biodisponibilité de Cd et de Zn pour le petit pois et l'orge à l'exception de CaCl_2 (A1) pour le Zn dans l'orge.

Dans cette étude n'était pas possible de prédire la phytodisponibilité de Pb, vu sa précipitation dans l'environnement rhizosphérique.

Afin d'étudier le risque de transfert des EPT vers les eaux de surface ou souterraines, l'étude du transport réactif des EPT dans deux colonnes de sol saturées en eau a montré que :

- ✓ Malgré des teneurs totales en EPT très élevées, la mobilité de ces éléments dans les solutions du sol est faible, et est liée à différents facteurs, notamment aux caractéristiques physico-chimiques (pH, Eh, ...), et à la composition minéralogique et géochimique des sols,
- ✓ Plusieurs réactions, telle que la dissolution des carbonates, des oxydes de fer, d'aluminium, et de manganèse, et la minéralisation de la matière organique, peuvent contrôler la mobilité des éléments métalliques.
- ✓ Au cours de la période de percolation étudiée (de février 2020 à Mai 2020), le milieu a progressivement évolué de conditions oxydantes au début à des conditions plus réductrices et ne semble pas avoir atteint un équilibre. Cette évolution semble liée à la

présence de matière organique dans le sol, et probablement aux réactions microbiennes associées à la biodégradation de cette matière organique. Nos résultats suggèrent le modèle conceptuel suivant : en début d'expérience, l'oxydation des sulfures libère des EPT qui sont piégés sur des oxydes de fer précipitant en raison du fort pH ; les réactions de bio-oxydation de sulfures et de matière organique consomment l'oxygène et font progressivement chuter le potentiel redox. Ce dernier phénomène stimule la croissance de bactéries ferri-réductrices, qui libèrent de l'As en solution par dissolution des oxydes de fer. Le milieu demeurant saturé en eau, la réaction de réduction microbienne de l'As(V) induit une prédominance de l'As(III) en solution.

La spéciation chimique du Zn, Cd, Pb, As et Sb, simulée avec le logiciel de modélisation géochimique « Phreeqc », montre que la majorité des éléments sont sous leurs formes libres et que les réactions de complexation en solution avec la matière organique sont négligeables, ou du moins qu'elles ne sont pas fréquentes dans ce type de sol. En revanche, les mécanismes d'adsorption et/ou co-précipitation avec les carbonates sont prédominants. La complexation avec les hydroxyles est également importante, surtout pour Sb.

Par contre pour As il y a eu un désaccord entre les spéciations prédites par la modélisation géochimique et les résultats d'analyse de la spéciation de l'As en solution dans le profil P-SB (Fig. 30) (par la résine échangeuse). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les espèces de l'As en solution ne sont pas à l'équilibre thermodynamique en raison des réactions redox liées aux activités microbiennes.

Cette étude a montré globalement que la composition des sols agricoles pollués par les activités minières présente des caractéristiques qui limitent la mobilité des EPT et que le risque de transfert par solubilisation vers les eaux souterraines est faible, en raison de leur caractère carbonaté et de leurs teneurs en argiles qui tendent à piéger les EPT. Cependant, le transfert des EPT dans les plantes cultivées varie beaucoup d'une espèce végétale à l'autre. Il serait donc important de vérifier les concentrations en EPT dans les parties consommables des espèces cultivées, en particulier à chaque modification des pratiques agricoles (types de récoltes, apports d'engrais, irrigation...).

II. Perspectives

Dans la présente thèse, nous avons procédé à l'étude de l'écodynamique des EPT (Pb, Zn, Cd, Sb et As) et à l'évaluation de l'effet rhizosphérique et des conditions de saturation en eau sur le

comportement de ces éléments métalliques. Les expériences réalisées au cours de cette étude ont fait progresser les connaissances dans le domaine du comportement des EPT dans les sols pollués par des activités minières en contexte carbonaté et semi-aride, mais ont également révélé la nécessité d'acquérir des données complémentaires qui peuvent orienter utilement les perspectives envisagées :

- ✓ Il pourrait être important de compléter les résultats établis par les schémas d'extraction séquentielle, qui ne peuvent être considérées que comme indicatifs, et interprétés au regard des autres méthodes d'analyses. Le schéma de BCR n'est pas le plus adapté aux métalloïdes ; il serait donc intéressant d'appliquer d'autres méthodes d'extractions séquentielles sur les échantillons de sols, spécialement développées pour les métalloïdes en particulier l'As vu sa concentration et sa toxicité.
- ✓ Des investigations méthodologiques complémentaires sur la faisabilité des capteurs passifs DGT seraient utiles pour déterminer s'ils sont un outil adéquat pour la prédiction de la disponibilité et de la biodisponibilité des métaux et des métalloïdes dans les sols en contexte carbonaté. C'est pourquoi nous proposons d'appliquer cette technique sur différents sols avec des degrés de contamination contrastés et surtout propriétés du sol différentes (pH acide, neutre, CEC à des grandeurs différentes) et avec plusieurs modèles de plantes.

L'étude du couplage entre écoulement et mécanismes réactionnels dans notre étude a été réalisée par percolation en condition saturée dans des colonnes de sol reproduisant le profil de sol. Les résultats ont montré une diminution progressive du potentiel redox en fonction du temps liée à la concentration en carbone organique dans le sol qui a induit un accroissement de la mobilité de l'As probablement liée à la réduction microbienne des oxydes de fer. Ce phénomène ne se produirait qu'en cas de saturation prolongée du sol, ce qui est peu probable au niveau des sites étudiés vu leurs climat semi-aride. Une poursuite de travail sur la même matrice avec d'autres conditions telle que la vitesse d'écoulement, des teneurs en eau plus faibles pourrait alors être envisagée, pour comprendre ce qui se passerait sur le site dans des conditions plus réelles en fonction du climat de la région. Toutes ces informations complémentaires serviraient à comprendre ce qu'il adviendrait en cas de changement climatique où de pratiques agricoles (irrigation, apports d'engrais organiques, choix des cultures...), et enfin pourraient fournir une idée sur des recommandations à faire aux exploitants des zones agricoles concernées, pour limiter le plus possible le transfert des EPT vers les eaux ou les cultures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- Abratis, P. K., Pattrick, R. A. D. and Vaughan, D. J., 2004.** Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1-4), 41-59. [DOI : 10.1016/j.minpro.2003.09.002](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2003.09.002)
- ADRIANO D.C. (1986)** - Trace elements in the terrestrial environment. New-York, NY: Springer - Verlag, 533p.
- Adriano, D.C (2001)** Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition, Springer, New York, 867. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>
- ALLOWAY B. J. (1990)** - Heavy metals in soils: their origins, chemical behavior et bioavailability. Wiley, John & Sons (ed), London, 339p.
- ALLOWAY B. J. (1995)** - Soil processes and the behaviour of metals. In: B.J. Alloway (Ed) Heavy metals in soils. New York, NY. Blackie Academic and Professional publication, 368p.
- Alloway, B.J., (1995)** Heavy metals in soils. Chapman & Hall, London. p. 368.
- Amato, Elvio D.; Simpson, Stuart L.; Jarolimek, Chad V.; Jolley, Dianne F. (2014).** Diffusive Gradients in Thin Films Technique Provide Robust Prediction of Metal Bioavailability and Toxicity in Estuarine Sediments. *Environmental Science & Technology*, 48(8), 4485–4494. [DOI :10.1021/es404850f](https://doi.org/10.1021/es404850f)
- Anju M, Banerjee DK., (2010)** Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*. Mar;78(11):1393-402. [doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.12.064](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.064). Epub 2010 Jan 27. PMID: 20106503.
- Anna Chlopecka (1996).** Forms of Cd, Cu, Pb, and Zn in soil and their uptake by cereal crops when applied jointly as carbonates. , 87(1-4), 297–309. [doi:10.1007/bf00696843](https://doi.org/10.1007/bf00696843)
- Åsgeir R. Almås, Peder Lombnæs, Trine A. Sogn, Jan Mulder, (2006)** Speciation of Cd and Zn in contaminated soils assessed by DGT-DIFS, and WHAM/Model VI in relation to uptake by spinach and ryegrass, *Chemosphere*, Volume 62: 1647-1655, Issue 10, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.06.020>
- Asher, C. J., and P. F. Reay. 1979.** Arsenic uptake by barley seedlings. *Australian Journal of Plant Physiology* 6: 459–466.
- Badawy, S. H.; Helal, M. I. D.; Chaudri, A. M.; Lawlor, K.; McGrath, S. P. (2002).** Soil Solid-Phase Controls Lead Activity in Soil Solution. *Journal of Environment Quality*, 31(1), 162–. [DOI:10.2134/jeq2002.1620](https://doi.org/10.2134/jeq2002.1620)

- Bagherifam, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Komarneni, S., (2014).** In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: Bioaccessibility, bioavailability and speciation studies. *Journal of Hazardous Materials*, 273(6), 247–252. [DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.03.054](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.054)
- Baize, D. (1997)** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris, 408p.
- Baize, D. et Tercé M., (2002).** Les éléments traces métalliques dans les sols : approche fonctionnelles et spéciales. INRA, Paris, 570 p.
- Baize, D., 2000.** Guide des analyses en pédologie: choix, expression, présentation, interprétation, Inra, , Paris, 570 p.
- Battaglia-Brunet F, Le Guédard M, Faure O, Charron M, Hube D, Devau N, Jouliau C, Thouin H, Hellal J (2020)** Influence of agricultural amendments on arsenic biogeochemistry and phytotoxicity in a soil polluted by the destruction of arsenic-containing shells, *J Haz Mat* 124580. [DOI : 10.1016/j.jhazmat.2020.124580.](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124580)
- Bayard R., Desjardin V. & Gourdonr. (2002)-** Biolixiviation et bio-immobilisation des métaux lourds dans les sols, Contrat ADEME N° 9874034, Essais de traitement de sol, Villeurbanne, France : LAEPSI-INSA de Lyon, 159p.
- Belkhodja M., Bidai Y., 2004** – la réponse des graines d’*Altriplex halimus* L. à la salinité au stade de la germination. Edit. Sécheresse, Vol.15, N°4 app 331-335..
- Belogolova, G.A.; Sokolova, M.G.; Gordeeva, O.N.; Vaishlya, O.B. (2015).** Speciation of arsenic and its accumulation by plants from rhizosphere soils under the influence of *Azotobacter* and *Bacillus* bacteria. *Journal of Geochemical Exploration*, 149, 52–58. [doi:10.1016/j.gexplo.2014.11.017](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.11.017)
- Ben Arfa O. (2003)** Caractérisation minéralogique et chimique des rejets miniers et des sédiments de surface du district de Jalta. DEA, Université Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis 97p.
- Bennett, W. W., Arsic, M., Panther, J. G., Welsh, D. T. & Teasdale, P. R. 2016a,** ‘Binding Layer Properties’, in W. Davison (ed.), *Diffusive Gradients in Thin-Films for Environmental Measurements*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 32-65.
- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T. & Jolley, D. F. 2011,** ‘Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films: Selective binding of As III by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel’, *Analytical Chemistry*, vol. 83, no. 21, pp. 8293-8299.

- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T. & Jolley, D. F. 2010**, ‘New diffusive gradients in a thin film technique for measuring inorganic arsenic and selenium(IV) using a titanium dioxide based adsorbent’, *Analytical Chemistry*, vol. 82, no. 17, pp. 7401-7407.
- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T., Zhao, H. & Jolley, D. F. 2012a**, ‘Investigating arsenic speciation and mobilization in sediments with DGT and DET: A mesocosm evaluation of oxic-anoxic transitions’, *Environmental Science and Technology*, vol. 46, no. 7, pp. 3981-3989.
- Benninger L.K.; Lewis D.M. Et Turekian K.K. (1975)**-In Marine chemistry in the coastal environment; Church, T. M., Ed.; American Chemical Society Symposium Series 18; American Chemical Society: Washington, DC, 201 – 210.
- BERNARD F. (2012)** les Rayons X: Diffraction- Diffusion-Fluorescence (Rapport interne d’Exemples d’applications à l’ICGM: Institut Charles Gerhard Montpellier). Pôle chimie Balard. Université Montpellier 14p.
- BERTHELIN J., LEYVA C. & TOUTAIN F. (1994)** - Biologie des sols: Rôle des organismes dans l’altération et l’humification. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds), *Pédologie, Constituants et Propriétés du sol. Tome II*. Paris, France : Masson, 143 – 237.
- Bihouix, P., & de Guillebon, B. (2010)**. Quel futur pour les métaux. EDP Sciences, Paris, 299.
- Blanchard C., 2000**. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de Doctorat en Sciences et Techniques du déchet, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon ,278 p.
- Bonnefous, J. (1972)**. Contribution à l’étude stratigraphique et micropaléontologique du Jurassique de Tunisie. Thèse doctorat ès Sciences Naturelles, Université de Paris VI.
- BOURG A. C.M. (1988)** - Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation and mobilisation. In: W. Salmons and U. Forstener (Eds), *Chemistry and biology of solid waste*. New York, NY: Springer Verlag, 3 – 30.
- Bourrelrier P.H. & Berthelin J. (1998)**- Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l’académie des Sciences. Paris, France: Lavoisier Tec & Doc. 440p.
- Bowen G.D., Rovira A.D., Donald L.S. (1999)** The rhizosphere and its management to improve plant growth. *Advances in Agronomy* 66 : 1-102
- Braissant, O., Verrecchia, E., Aragno, M., (2002)** Is the contribution of bacteria to terrestrial carbon budget greatly underestimated? *Natur wissenschaften* (2002) Aug;89(8):366-370. [DOI: 10.1007/s00114-002-0340-0](https://doi.org/10.1007/s00114-002-0340-0). Epub 2002 Jul 12. PMID: 12435038

- Brennan, R.F., Bolland, M.D.A., 2014.** Application of increasing levels of zinc to soil reduced accumulation of cadmium in lupin grain. *J. Plant Nutr.* 37, 147–160. <https://doi.org/10.1080/01904167.2013.859700>.
- BREVICK, E.C., Fenton, T. E., Lazari, A., (2006)** « Soil electrical conductivity as a function of soil water content and implications for soil mapping ». *Precision Agriculture*, December 2006, Volume 7, Issue 6, pp. 393-404
- Brookins, D.G., 1988.** Eh–pH Diagrams for Geochemistry. Springer, Berlin.
- Bujalka. P., Johan, K., Krivy, M., Rakus, M., Vacek, J., 1971.** Notice explicative de la carte géologique de la Tunisie (1/50.000), feuille n°29, Grombalia, Tunis 1971.
- C. Fernandez; J. Labanowski; P. Cambier; A. G. Jongmans; F. Van Oort (2007).** Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 1. Zn and Pb distributions in soil profiles. , 58(3), 547–559. [DOI :10.1111/j.1365-2389.2006.00827.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00827.x)
- Cal G., 2006** – l'étude des mécanismes physiologiques et génétiques à l'origine du stress salin chez les plantes supérieures a mené les biologistes à choisir deux plantes modèles : *Arabidopsis thaliana* et *thellumgielle halophila*.
- Carvalho, P.C.S., Neiva, A.M.R., Silva, M.M.V.G., 2012.** Assessment to the potential mobility and toxicity of metals and metalloids in soils contaminated by old Sb–Au and As–Au mines (NW Portugal). *Environ. Earth Sci.* 65 (4), 1215–1230.
- Casiot C., Ujevic M., Munoz M., Seidel J. L., Elbaz-Poulichet F., 2007,** Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Appl. Geochem.*, vol. 22, pp. 788–798.
- Castany, G. (1951).** Etude géologique de l'Atlas tunisien oriental. *Ann. Min. et Géol.*, Tunis. n°8. Thèse d'Etat, Paris. 632 p.
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., Hinsinger, P., 2003.** Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environ. Pollut.* 123, 229–238
- Chakroun H.K. (2004)** Etude minéralogique et géochimique des rejets miniers du district de Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane: impact sur le sol et la végétation. Master FSS, 90p.
- Chakroun H.K. (2012)** Etude des rejets miniers et impacts du transport des métaux lourds vers le sol et la végétation dans le district de Jbel Hallouf-Sidi Bouaouane. Thèse de doctorat. Université Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis. Département de Géologie, 259 p.
- Chakroun H.K., Souissi F., Bouchardon J., Souissi R; Moutte J ., Abdeljaoued S. (2009)** Etude de la mobilité et de la spéciation de Pb-Zn-Cd-Cu-Sb dans les sols d'un site minier

abandonné du Nord-Ouest de la Tunisie. *Revue Méditerranéenne de l'Environnement* 3 (2009) p567-580.

Chakroun, H.D., Souissi, F., Souissi, R., Bouchardon, J.L., Moutte, J., Abdeljaoued, S. (2013). Heavy metals distribution and mobility in flotation tailings and agricultural soils near the abandoned Pb-Zn district of Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane (NW Tunisia). *Carpathian J. Earth Environ. Sci.* 8, 249–263.

Chamayou H. Et Legros J.P., (1989). Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Technique vivante. Presses universitaires de France. Paris. pp 212-213.

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.

Chen, Y.-W., Deng, T.-L., Filella, M., Belzile, N. (2003). Distribution and early diagenesis of antimony species in sediments and porewaters of freshwater lakes. *Environmental Science & Technology* 37, 1163–1168.

Cherif, L. (1988) - Récupération des sulfures et percussion sur le flow-sheet de traitement de la fluorine de Hammam Zriba (Zaghouan). Faculté des Sciences de Tunis, 165p.

Choudhry G.G., 1984. Humic substances: sorption interactions with environmental chemical. In: *Humic substances: structural, photophysical, photochemical and free radical aspects and interactions with environmental chemicals*. New York: Gordon and Breach Science Publishers Inc, 95-134.

Clarisse, O. & Hintelmann, H. 2006, ‘Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT)’, *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 8, no. 12, pp. 1242-1247.

Combémoré, R., Donze, P., Le Hégarat, G., Memmi, L. (1985). Les dépôts du Jurassique terminal et du Crétacé basal en Tunisie nord-orientale. *Actes du premier Congrès National des Sciences de la Terre* (1981), Tunis, pp. 151–158

Comegna, V., A. Coppola and A. Sommella (1999). "Nonreactive solute transport in variously structured soil materials as determined by laboratory-based time domain reflectometry (TDR)." *Geoderma* 92(3-4): 167-184.

Cookej. A., Andrewss. M. & Johnsonm.S. (1990) - Lead zinc, cadmium, and fluoride in small mammals from contaminated grassland established on fluor spar tailings. *Water, Air and Soil Pollution* 51, (1-2), 43 – 54.

- Copard, Y., J.R. Disnar, et J.F. Becq-Giraudon. 2002.** Erroneous maturity assessment given by $T_{\max}$ and HI Rock-Eval parameters on highly mature weathered coals. *International Journal of Coal Geology* 49(1):57-65. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(01\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(01)00065-9)
- Cornu, S., Clozel, B., (2000)** Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. In: *Etude et Gestion des sols*, vol 7, 3rd ed. 179-189.
- Crampon, N. (1965b).** Présence de minéraux variés de néoformation dans les séries salifères du Nord de la Tunisie. *Comptes rendus de l'Académie des sciences* 260, 6648–6651.
- Crampon, N. (1971).** Etude géologique de la bordure des Mogods, du pays de Bizerte et du Nord des Hédil (Tunisie septentrionale). Thèse Nancy, 522.
- Cusnir, R., Steinmann, P., Bochud, F. & Froidevaux, P. 2014,** 'A DGT Technique for Plutonium Bioavailability Measurements', *Environmental science & technology*, vol. 48, no. 18, pp. 10829-10834. <https://doi.org/10.1021/es501149v>
- Curtin, D.; Fraser, P. M.; Beare, M. H. (2015).** Loss of soil organic matter following cultivation of long-term pasture: effects on major exchangeable cations and cation exchange capacity. *Soil Research*, 53(4), 377–. [doi:10.1071/SR14173](https://doi.org/10.1071/SR14173)
- Dahlqvist, R., Zhang, H., Ingri, J. & Davison, W. 2002,** 'Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater', *Analytica Chimica Acta*, vol. 460, no. 2, pp. 247-256. [DOI: 10.1016/S0003-2670\(02\)00248-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00248-9)
- Daldoul, G., Souissi, R., Souissi, F., Jemmali, N., & Chakroun, H. K. (2015).** Assessment and mobility of heavy metals in carbonated soils contaminated by old mine tailings in North Tunisia. *Journal of African Earth Sciences*, 110, 150-159. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.06.004>
- Danckwerts, P. V. (1953).** "Continuous flow systems. Distribution of residence times " *Chemical Engineering Science* 2(1): 1-13.
- Davison, W., Fones, G., Harper, M., Teasdale, P., Zhang, H., (2000)** Dialysis, DET and DGT: in situ diffusional techniques for studying water, sediments and soils, In *Situ Monitoring of Aquatic Systems – chemical analysis and speciation*, Buffle, J. and Horvai, G (Eds.), IUPAC, Wiley, Chichester, 495-569.
- Davison, W., Zhang, H., (1994)** In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548.
- Defaye, S., Plumail, D., & Vitré, E. (1998).** Les boues d'épuration comportent-elles un risque de pollution des sols?. *Environnement & technique*, (177), 41-44.

Degryse F, Smolders E, Oliver I, Zhang H (2003) Relating soil solution Zn concentration to diffusive gradients in thin films measurements in contaminated soils. *Environ Sci Technol* 37:3958–3965. DOI: [10.1021/es034075p](https://doi.org/10.1021/es034075p)

Deneux-Mustin S., Roussel-Debet S., Mustin C., Henner P., Munier-Lamy C., Colle C., Berthelin J., Garnier-Laplace J. And Leyval C., 2003. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. TEC & DOC Lavoisier, Paris, 280 p.

Dère C., 2006. Mobilité et redistribution a long terme des éléments traces métalliques exogènes dans les sols : Application à des Luvisols polluée par 100 ans d'épandage d'eau usées brutes dans la plaine de Pierrelaye. Thèse de Doctorat de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, 106 p.

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem T., Mbonimpa, M., « Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement* [En ligne], Volume 7 Numéro 2 | septembre 2006, mis en ligne le 08 septembre 2006, Consulté le 2 décembre 2011. URL: <http://vertigo.revues.org/2171> ; DOI : [10.4000/vertigo.2171](https://doi.org/10.4000/vertigo.2171).

Di-Giovanni, C., J.-R. Disnar, V. Bichet, et M. Campy. 1998. Sur la présence de matières organiques mésocénozoïques dans des humus actuels (bassin de Chaillexon, Doubs, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 326(8):553-559.

Ding, S., Xu, D., Sun, Q., Yin, H. & Zhang, C. 2010, 'Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique with a High-Capacity Binding Phase', *Environmental science & technology*, vol. 44, no. 21, pp. 8169-8174. <https://doi.org/10.1021/es1020873>.

Direction Générale Des Mines 2005. Annuaire statistique, mines et dérivés. Ministère de l'industrie (1997-2005). Tunis. 30p.

Disnar, J.R., B. Guillet, D. Keravis, C. Di-Giovanni, et D. Sebag. 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34(3): 327-343. . DOI : [10.1016/s0146-6380\(02\)00239-5](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(02)00239-5)

Divis P, Docekalova H, Brulik L, Pavlis M, Hekera P (2007) Use of the diffusive gradients in thin films technique to evaluate (bio)available trace metal concentrations in river water. *Anal Bioanal Chem* 387:2239–2244. DOI : [10.1007/s00216-006-0996-y](https://doi.org/10.1007/s00216-006-0996-y)

- Dixit, S., Hering, J. G., 2003.** Comparison of Arsenic (V) and Arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Technol.* 37, 82-4189. DOI :[10.1021/es030309t](https://doi.org/10.1021/es030309t)
- Duchaufour P. (1970)-** Précis de pédologie. 3ème Ed Paris France : Masson. 481p.
- Duchaufour P. (1988)-** Abrégé de pédologie. France : Editions Masson, SA. 220p.
- Duchaufour P. (1997) -** Abrégé de pédologie/ Sol, Végétation, Environnement. 5ème Ed. Paris, France : Editions Masson, SA. 291p.
- DUNNIVANT AND GINSBACH (2008)** Flame Atomic Absorbance and Emission Spectroscopy and Inductively Coupled Spectrometry – Mass Spectrometry. An Internet Textbook (Chapter 3 et 4), Chemistry Department, Whitman College.
- Eick, M. J., Peak, J.D., Brady, P.V. & Pesek, J.D. (1999)** Kinetics of lead adsorption/desorption on goethite: residence time effect. *Soil Sci.*, 164, 28-39.
- Environmental Protection Agency (EPA) (1992) -** Behavior of Metals in Soils. EPA/540/S-92/018. Technology Innovative Office. Washington, DC.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977.** Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 32, 23–42.
- Evans J. L.** Chemistry of metal retention by soil. *Environ Sci Technol*, 1989, vol. 23, pp. 1046-1056
- F. Bodéan, P. Baranger, P. Piantone, A. Lassin, M. Azaroual, E. Gaucher, G. Braibant,** Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, Massif Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures, *Applied Geochemistry*, Volume 19, Issue 11, 2004, Pages 1785-1800, ISSN 0883-2927, DOI : [10.1016/j.apgeochem](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem)
- Fan, D., Zhang, T., Ye, J., 2004.** The Xikuangshan Sb deposit hosted by the Upper Devonian black shale series, Hunan, China. *Ore Geol. Rev.* 24 (1–2), 121–133
- Fernández E, Jiménez R, Lallena AM, Aguilar J.-(2004)** Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environ Pollut.* 2004 Oct;131(3):355-64. DOI: [10.1016/j.envpol.2004.03.013](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.03.013). PMID: 15261398.
- Foued Souissi (1987) :** Etude géologique et conditions de formation des gisements de fluorine (Pb, Zn, Ba) du Jebel Zaghouan (j. Stah et sidi taya) et du Jebel oust (Tunisie nord-orientale). Université Paul Sabatier - Toulouse. 220p.

- Francesco Nannoni; Giuseppe Protano; Francesco Riccobono (2011).** Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. , 161(1-2), 0–73. [doi:10.1016/j.geoderma.2010.12.008](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.12.008)
- Frohne, T., Rinklebe, J., Diaz-Bone, R.A., Laing, G.D., 2011.** Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma*, 160, 3–4, 414-424. [DOI : 10.1016/j.geoderma.2010.10.012](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.10.012)
- G. de Marsily.2004.** Transport de masse et d'énergie en milieu poreux. In Cours d'hydrogéologie. Université ParisVI.
- Gál, J., Hursthouse, A. S., & Cuthbert, S. J. (2006).** Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. *Environmental Chemistry Letters*, 3(4), 149-153. [DOI : 10.1007/s10311-005-0022-1](https://doi.org/10.1007/s10311-005-0022-1)
- Galvez-Cloutier. & Lefrancoisp. J. (2005)** - Les sols contaminés par des métaux lourds : Distribution géochimique et techniques de restauration sols et eaux souterraines VECTEUR ENVIRONNEMENT, 38 (3), 30 – 38.
- Gao Y, Lesven L, Gillan D, Sabbe K, Billon G, De Galan S et al (2009)** Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast. *Mar Chem* 117:88–96. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.05.002>
- Gao Y, Lesven L, Gillan D, Sabbe K, Billon G, De Galan S et al (2009)** Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast. *Mar Chem* 117:88–96. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.05.002>
- Gao, Y., De Craemer, S. & Baeyens, W. 2014,** ‘A novel method for the determination of dissolved methylmercury concentrations using diffusive gradients in thin films technique’, *Talanta*, vol. 120, pp. 470-474. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.12.023>
- Gao, Y., Lesven, L., Gillan, D., Sabbe, K., Billon, G., De Galan, S., Elskens, M., Baeyens, W. & Leermakers, M. 2009,** ‘Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast’, *Marine Chemistry*, vol. 117, no. 1-4, pp. 88-96.[DOI:10.1016/j.marchem.2009.05.002](https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.05.002)
- Garmo, Ø. A., Røyset, O., Steinnes, E. & Flaten, T. P. 2003,** ‘Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements’, *Analytical Chemistry*, vol. 75, no. 14, pp. 3573-3580. [DOI: 10.1021/ac026374n](https://doi.org/10.1021/ac026374n)
- Gaudet, J. P., Jegat, H., Vachaud, G. and Wierenga, P. J. (1977)** 'Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand', *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 41(4): 665-671. <https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100040009x>

- Gay, P. (1966).** (R. M.) Garrels and (C. L.) Christ. Solutions, minerals and equilibria. New York (Harper and Row), 1965. xiii 450 pp. Price: 108s. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 35(275), 1024-1025. [doi:10.1180/minmag.1966.035.275.21](https://doi.org/10.1180/minmag.1966.035.275.21)
- Gebel, T., Claussen, K. & Dunkelberg, H., (1998)** Human biomonitoring of antimony. International Archives of Occupational and Environmental Health, 71, 221-224.. [DOI: 10.1007/s004200050273](https://doi.org/10.1007/s004200050273). [PMID: 9591164](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9591164/).
- Ghorbel M. (2007)** Etude et évolution minéralogique et géochimique des déchets de la mine Pb-Zn de Jebel Ressas (Tunisie nord orientale). Mastère des Ressources Minérales, Université Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, 51p.
- Ghorbel M., Marguerite M., Courjault-Rade P., Destrigneville C., Parseval P., Souissi R., Souissi F., Ben Mammou A And Abdeljaouad S .(2010)** Health risk assessment for human exposure by direct ingestion of Pb, Cd, Zn bearing dust in the former miners' village of Jebel Ressas (NE Tunisia). Eur. J. Mineral.22, p639–649. [DOI: 10.1127/0935-1221/2010/0022-203](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-203)
- Gorsuch JW, Lower WR, Lewis MA, Wang W (1991)** Plants for toxicity assessment, ASTM STP 1115. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA
- Gottis, C. (1953).** Stratigraphie et tectonique du " flysch " numidien en Tunisie septentrionale. Comptes rendus de l'Académie des sciences 236, 1059–1061.
- Guan, D.X., Williams, P.N., Xu, H.C., Li, G., Luo, J., Ma, L.Q., 2016.** High-resolution measurement and mapping of tungstate in waters, soils and sediments using the low-disturbance DGT sampling technique. J. Hazard Mater. 316, 69e76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.026>
- Guan, Dong-Xing; Williams, Paul N.; Luo, Jun; Zheng, Jian-Lun; Xu, Hua-Cheng; Cai, Chao; Ma, Lena Q. (2015).** Novel Precipitated Zirconia-Based DGT Technique for High-Resolution Imaging of Oxyanions in Waters and Sediments. Environmental Science & Technology, 49(6), 3653–3661. [DOI:10.1021/es505424m](https://doi.org/10.1021/es505424m)
- Guillaume, P., (2008).** Recherche d'un protocole de traitement de solides zincifères par voie électrochimique : Couplage electro lixiviation/électrodéposition dans une cellule unitaire. Thèse de Doctorat en chimie. Ecole Doctorale SESAMES. Université Paul Verlaine –Metz, 222p.
- Gutierrez S. (2006)** GRANULOMÉTRIE LASER, Mastersizer 2000 Malvern. Annual Review of Materials Research, 36, 1, p 397-429.

- Hamilton EI (2000).** Environmental variables in a holistic evaluation of land contaminated by historic mine wastes: a study of multi-element mine wastes in West Devon, England using arsenic as an element of potential concern for human health., *Sci Tot Environ*, 249: 171-221.
- Hammel W, Debus R, Steubing L. (2000).** Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*. 2000 Dec;41(11):1791-8. doi: [10.1016/s0045-6535\(00\)00037-0](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00037-0). PMID: 11057620.
- Hatira A, Gallal T, Rouiller I, Guillet B (1990)** Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques. 123-135.
- Hatira, N., Perthuisot, P., Rouvier, H. (1990).** Les minéraux à Cu, Sb, Ag, Hg des minerais de Pb-Zn de Sakiet Koucha (diapir de Sakiet Sidi Youssef, Tunisie septentrionale). V 25, no 2, 112-117. DOI: [10.1007/BF00208853](https://doi.org/10.1007/BF00208853)
- He, M., 2007.** Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China. *Environ. Geochem. Health* 29 (3), 209–219. <https://doi.org/10.1007/s10653-006-9066-9>
- Heinrichs H. & Mayer R. (1980)** - The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 9, 111 – 118. <https://doi.org/10.2134/jeq1980.00472425000900010025x>
- Hettiarachchi G. M. & Pierzynski G.M. (2002)** - In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *J. Environ. Qual.* 31, 564 – 572. DOI: [10.2134/jeq2002.0564](https://doi.org/10.2134/jeq2002.0564)
- Hindersmann, I., Mansfeldt, T., (2014)** Trace Element Solubility in a Multimetal-Contaminated Soil as Affected by Redox Conditions *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(10), 2158–DOI:[10.1007/s11270-014-2158-8](https://doi.org/10.1007/s11270-014-2158-8)
- Hlavackova, P., (2005).** Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de doctorat en Chimie. Ecole doctorale Chimie de Lyon. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 179p.
- Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W., Stingeder, G.J. (2004).** Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 76, 415–442. DOI:[10.1351/pac200476020415](https://doi.org/10.1351/pac200476020415)
- Hopkins G W., 2003** – Physiologie végétale / traduit de l'anglais par Rambour S. Edit. De Boeck, pp 38-58 ; 451 - 458.

- Hseu, Z.-Y., Lai, Y.-J., 2017.** Nickel accumulation in paddy rice on serpentine soils containing high geogenic nickel contents in Taiwan. *Environ. Geochem. Health* 39, 1325e1334. DOI:10.1007/s10653-017-9925-6
- Hulsemann J (1996)** An inventory of marine carbonate materials. *J Sediment Petrol.* ASCE 36:622–625.
- Huynh, T. T., Zhang, H., Laidlaw, W. S., Singh, B. & Baker, A. J. M. 2010,** ‘Plant-induced changes in the bioavailability of heavy metals in soil and biosolids assessed by DGT measurements’, *Journal of Soils and Sediments*, vol. 10, no. 6, pp. 1131-1141. DOI:10.1007/s11368-010-0228-0
- Huynh, T., Zhang, H. & Noller, B. 2012,** ‘Evaluation and application of the diffusive gradients in thin films technique using a mixed-binding gel layer for measuring inorganic arsenic and metals in mining impacted water and soil’, *Analytical Chemistry*, vol. 84, no. 22, pp. 9988-9995. DOI: 10.1021/ac302430b.
- I Maiz; I Arambarri; R Garcia; E Millán (2000).** Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. , 110(1), 0–9. doi:10.1016/s0269-7491(99)00287-0
- Jalali, M., Khanlari, Z.V., 2008.** Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. *Geoderma* 143. 26-40. DOI:10.1016/j.geoderma.2007.10.002
- Jemmali, N. (2011)** Le Trias du Nord de la Tunisie et les minéralisations associées : minéralogie, géochimie (Traces, isotopes O, C, S, Pb) et modèles génétiques. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Tunis. 255p.
- Jemmali, N., Souissi, F., Villa, IM., Vennemann, TW. (2011)** Ore genesis of Pb–Zn deposits in the Nappe zone of Northern Tunisia: constraints from Pb–S–C–O isotopic systems. *Ore Geol Rev* 40(1):41–53 DOI: 10.1016/j.oregeorev.2011.04.005
- Johan, Z., & Krivy, M. (1969).** Carte géologique de la Tunisie à 1/50,000, feuille no. 36, Bou Fichta et notice explicative. Serv. Géol. Nat. Tunis, Tunisie.
- JUSTE C (1995).** Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d’épuration urbaines, convention ADEME-ANRA, ADEME éd., 209 p.
- Juste C., Solda P. (1988)** – Influence de l’addition de différentes matières fertilisantes sur la biodisponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenu dans un sol sableux amendé par des boues de station d’épuration, *Agronomie*, No. 8, pp. 897-904.
- Juste, C. (1988)** Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Science du Sol.* 26, 103-112.
- Kabata-Pendias A.** Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press; 2010.

- Kabata-Pendias A., 1993.** Behavioural properties of trace metal in soils. *Applied Geochemistry* 8 (2), 3-9.
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. B. (2007).** Trace elements from soil to human. Springer Science & Business Media. DOI:10.1007/978-3-540-32714-1
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001).** Trace element in soil and plants. Boca Raton. 413.
- Kabata-Pendias, A., 2004.** Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma* 122, 143–149.
- Keon N. E., Swartz C. H., Brabander D. J., Harvey C., Hemond H. F. (2001)** Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environmental Science and Technology* 35, 2778–2784. DOI:10.1021/es0111028
- Kim, MJ. 2001.** Separation of inorganic arsenic species in groundwater using ion exchange method. *Bull Environ Contam Toxicol* 67: 46-51. DOI: 10.1007/s001280089
- Kitobo Samson, W., (2009).** Dépollution et valorisation des rejets miniers sulfurés du Katanga, Cas des tailings de l’Ancien Concentrateur de Kipushi thèse de doctorat en science de l’ingénieur, Faculté des sciences appliquées, université de Liège, 254p.
- Kloke A., Sauerbeck D. Et Vetter H. (1984)**-The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains, in: Nriagu. J.O. (Ed.), *Changing Metal Cycles and Human Health*. Springer Verlag, Berlin, 113 – 141.
- Kreidie N., Armiento G., Cibir G., Cinque G., Crovato C., Nardi E., Pacifico R., Cremisini C., Mottana A. (2011)** An integrated geochemical and mineralogical approach for the evaluation of arsenic mobility in mining soils. *Journal of Soils and Sediments*, 11 : 37–52. DOI: 10.1007/s11368-010-0274-7
- Krishnamurti, G.S.R., Naidu, R., 2002.** Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2645–2651.
- Lamotte soil texture unit code 1067** <https://lamotte.com/products/soil/individual-soil-plant-tissue-test-kits/soil-texture-test-1067>
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N. (1996)** -Intérêt de différents réactifs d’extraction chimique pour l’évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronome*, Vol. 16, No 4., pp. 201-215
- Ledin, M., 2000.** Accumulation of metals by microorganisms — processes and importance for soil systems. *Earth-Science Reviews* 51, 1-31. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00008-8)
- Leermakers M, Phrommavanh V, Drozdak J, Gao Y, Nos J, Descostes M (2016)** DGT as a useful monitoring tool for radionuclides and trace metals in environments impacted by

uranium mining: case study of the Sagnes wetland in France. *Chemosphere* 155:142–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.138>

LeMonte, J.J., Stuckey, J.W., Sanchez, J.Z., Tappero, R., Rinklebe, J., Sparks, D.L., 2017. Sea Level Rise Induced Arsenic Release from Historically Contaminated Coastal Soils. *Env. Sci. Technol.*, 51, 5913-5922. DOI: [10.1021/acs.est.6b06152](https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06152).

Lescure, T., Moreau, J., Charles, C., Ben Ali Saanda, T., Thouin, H., Pillas, N., Bauda, P., Lamy, I., Battaglia-Brune, F., (2016) Influence of organic matters on AsIII oxidation by the microflora of polluted soils. DOI: [10.1007/s10653-015-9771-3](https://doi.org/10.1007/s10653-015-9771-3)

Li, X., & Thornton, I. (1993). Arsenic, antimony and bismuth in soil and pasture herbage in some old metalliferous mining areas in England. *Environmental geochemistry and health*, 15(2-3), 135-144.

Li, X., Thornton, I., (2001) Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry* 16, 1693–1706. DOI: [10.1016/s0883-2927\(01\)00065-8](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(01)00065-8)

Liénard A, Colinet G. 2018. Transfert en cadmium et zinc vers l'orge de printemps en sols contaminés et non contaminés de Belgique : évaluation et prédiction. *Cah. Agric.* 27: 25002. <https://doi.org/10.1051/cagri/2018008>

Liu, F., Le, X.C., McKnight-Whitford, A., Xia, Y., Wu, F., Elswick, E., Johnson, C.C., Zhu, C., 2010. Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area, China. *Environ. Geochem. Health* 32 (5), 401–413. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9284-z>

LOUATI, D., MAJDOUB, R., ABIDA, H., (2013) Dégradation du sol au niveau d'un périmètre irrigué de la région de sidi-Alouane (gouvernorat de mahdia). *International Conference on Natural Hazards and Geomatics, ICNHG 2013* : 287 - 292

Luo, J., Zhang, H., Santner, J. & Davison, W. 2010, 'Performance characteristics of diffusive gradients in thin films equipped with a binding gel layer containing precipitated ferrihydrite for measuring arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V)', *Analytical Chemistry*, vol. 82, no. 21, pp. 8903-8909. <https://doi.org/10.1021/ac101676w>

M. Motelica-Heino., O. F. X. Donarda., and J. M. Mermet., (1999) Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, 14, 675–682

- 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, pp. 412-425.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., (2002).** Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428. DOI: [10.2138/gsrmg.49.1.341](https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341)
- Mandal B. K. & Suzuki K.T. (2002)** Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58: 201-235p. PMID: 18968746.
- Mansouri, A. (1980).** Gisements de Pb-Zn et Karstification en milieu continental: le district du Jebel Hallouf-Sidi Bouaouane (Tunisie Septentrionale). Unpublished Thèse, Paris VI.
- Martinez, C.E., McBride, M.B., (1998)** Solubility of Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 32, pp.743-748.
- Martin-Garin A. & Simon O. (2004)** Fiche radionucléide Cadmium 109 et environnement. Direction de l'environnement et de l'intervention. Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. IRSN. 14p.
- Mason, S., Hamon, R., Nolan, A., Zhang, H. & Davison, W. 2005,** 'Performance of a mixed binding layer for measuring anions and cations in a single assay using the diffusive gradients in thin films technique', *Analytical Chemistry*, vol. 77, no. 19, pp. 6339-6346.
- Matschullat, J., (2000.)** Arsenic in the geosphere-a review. *Sci. Total Environ.* 249, 297-312.
- McBride M.B., (1989).** Reaction controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science* 10, 1-56.
- McBride M.B., (1994).** *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press, New York.
- Mckenzie R. M. (1978)** - The effect of two manganese dioxides on the uptake of lead, cobalt, nickel, copper and zinc by subterranean clover. *Aust. J. Soil Res.* 16, 209 – 214.
- Mckenzie R. M. (1980)** - The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of Manganese and Iron. *Aust. J. Soil Res.* 18, 61 – 73.
- McLaughlin, M.J., Zarcinas, B.A., Stevens, D.P., Cook, N., (2000)** Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31, 1661-1700. [doi:10.1080/00103620009370531](https://doi.org/10.1080/00103620009370531)
- Melki, F, Alouani, R., Boutib, L., Zargouni, F., Tlig, S. (2001).** Notice explicative de la carte géologique de la Tunisie à 1/50.000, Bizerte, Feuille n°2.

- Meharg, A. A., and M. R. Macnair. 1990.** An altered phosphate uptake system in arsenate-tolerant *Holcus lanatus* L. *New Phytologist* 116: 29–35.
- MIQUEL G. (2001)**-Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. 366p
- Moisseff, A. (1959).** Etude géologique et métallogénique du district minier El Grefa-Bazina-Le Semène (Tunisie). Doct. Univ. Paris, Géol. Appl.
- MOUGUINA M. (1999)** - Etude géologique et minéralogique du gisement plombo-zincifère de Jalta. DEA. Fac. Sci. Tunis, 90p.
- Murciego, A., Sanchez, A.G., Gonzalez, M.A.R., Pinilla Gil, E., Toro Gordillo, C., Cabezas Fernández, J., Buyolo Triguero, T., (2007)** Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain). *Environmental Pollution*, 145, 15– 21.
- Nelms, S., (2005)** ICP Mass Spectrometry Handbook, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK.
- Newman, M.C., & Jagoe, C.H., (1994)** Ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments. Bioavailability: physical, chemical and biological interactions. J. M. Heamelinck, P. F. Landrum, H. L. Bergman and W. H. Benson. Boca Raton, USA, Lewis Publishers.
- Nolan, A. L., Zhang, H. & McLaughlin, M. J. 2005,** 'Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques', *Journal of Environmental Quality*, vol. 34, no. 2, pp. 496-507. DOI: [10.2134/jeq2005.0496](https://doi.org/10.2134/jeq2005.0496)
- Normes européennes (1998)** ; Arrêté du 8 Janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n°97-1133 du 8 Décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées
- Nóvoa-Muñoz, J.C., Queijeiro, J.M., Blanco-Ward, D., Alvarez-Olleros, C., García-Rodeja, E., Martínez-Cortizas, A., (2007)** Arsenic fractionation in agricultural acid soils from NW Spain using a sequential extraction procedure. *Sci Total Environ* 378, 18 – 22.[doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.026](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.026).
- Osterlund H, Chlot S, Faarinen M, Widerlund A, Rodushkin I, Ingri J et al (2010)** Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device. *Anal Chim Acta* 682:59–65. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.09.049>
- Österlund, H., Chlot, S., Faarinen, M., Widerlund, A., Rodushkin, I., Ingri, J. & Baxter, D. C. 2010,** 'Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive

gradients in thin films (DGT) device', *Analytica Chimica Acta*, vol. 682, no. 1- 2, pp. 59-65.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.09.049>

Othmani Ma. (2006) Les résidus miniers de Touiref et impacts sur l'environnement. Mastère des Ressources Minérales, Université Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis. 91p.

Othmani Ma., Souissi F., Benzaazoua M., Bouzazah H., Bussiere B., Mansouri A. (2012) The Geochemical Behaviour of Mine Tailings from the Touiref Pb–Zn District in Tunisia in Weathering Cells Leaching Tests. *Mine Water Environ.* ISSN 1025-9112. DOI 10.1007/s10230-012-0210-8. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.

Othmani Ma., Souissi F., Mansouri A., Jrad A., Naouali H., Marzouki M., Ben Mammou A. (2007) Identification minéralogiques des métaux et leur mobilisation dans le secteur de Touiref (Nord- Ouest de la Tunisie). *Revue Méditerranéenne de l'Environnement* 2 (2007) p 313-327.

Pagotto, C., (1999). Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse: Chimie et microbiologie de l'eau: Sciences et technique: Université de Poitiers. 252 p.

Pais I. & Benton Jones J. (2000) - The handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press 223p.

Panther, J. G., Bennett, W. W., Welsh, D. T. & Teasdale, P. R. 2014, 'Simultaneous measurement of trace metal and oxyanion concentrations in water using diffusive gradients in thin films with a chelex-metsorb mixed binding layer', *Analytical Chemistry*, vol. 86, no. 1, pp. 427-434. DOI: [10.1021/ac402247j](https://doi.org/10.1021/ac402247j)

Panther, J. G., Stewart, R. R., Teasdale, P. R., Bennett, W. W., Welsh, D. T. & Zhao, H. 2013, 'Titanium dioxide-based DGT for measuring dissolved As(V), V(V), Sb(V), Mo(VI) and W(VI) in water', *Talanta*, vol. 105, pp. 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.070>

Panther, J. G., Stillwell, K. P., Powell, K. J. & Downard, A. J. 2008, 'Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters', *Analytica Chimica Acta*, vol. 622, no. 1, pp. 133-142. DOI: [10.1016/j.aca.2008.06.004](https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.06.004)

Panther, J. G., Teasdale, P. R., Bennett, W. W., Welsh, D. T. & Zhao, H. 2010, 'Titanium dioxide-based DGT technique for in situ measurement of dissolved reactive phosphorus in fresh and marine waters', *Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 24, pp. 9419-9424. DOI: [10.1021/es1027713](https://doi.org/10.1021/es1027713)

Perronop. (1999) - Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole. Mém. D.U.E.S.S. Eau et Environnement, D.E.P., Univ. Picardie, Amiens, 100p.

Pickering W.F., 1986. Metal ion speciation. Soils and sediments. *Ore Geology Reviews* 1, 83-146.

Plassard. F., (1999). Influence de la complexation sur la rétention de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eaux pluviales. Thèse : Université Claude Bernard Lyon I, 140 p.

Pranar, K., Shankararaman, C., (2007a) Microwave digestion ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter.: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material. , 599(2), 170–176. [DOI:10.1016/j.aca.2007.08.014](https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.08.014)

Pranar, K., Shankararaman, C., David, W.M. (2007b). Microwave-assisted extraction of rare earth elements from Petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma- mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 581, 247-259. [DOI: 10.1016/j.aca.2006.08.035](https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.035)

Price HL, Teasdale PR, Jolley DF (2013) An evaluation of ferrihydrite–and Metsorb™–DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P): effective capacity, competition and diffusion coefficients. *Anal Chim Acta* 803:56–65. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.07.001>

Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., Lopez-Sanchez, JF., Rauret, G., (2008) Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution* 152, 330–341. [doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.020](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.020).

P Marschner; C.-H Yang; R Lieberei; D.E Crowley (2001). Soil and plant specific effects on bacterial community composition in the rhizosphere. , 33(11), 0–1445. [doi:10.1016/s0038-0717\(01\)00052-9](https://doi.org/10.1016/s0038-0717(01)00052-9)

Qasim, B., Motelica-Heino, M. (2014) Potentially toxic element fractionation in technosoils using two sequential extraction schemes. *Environ Sci Pollut Res* 21, 5054–5065 <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2457-4>

Qasim, B., Motelica-Heino, M., Joussein, E., Soubrand, M., Gauthier, A., 2016. Diffusive gradients in thin films, Rhizon soil moisture samplers, and indicator plants to predict the bioavailabilities of potentially toxic elements in contaminated technosols. *Environ Sci Pollut Res* 23, 8367–8378. [DOI :10.1007/s11356-015-5975-4](https://doi.org/10.1007/s11356-015-5975-4).

- Quemeneur, M. (2008).** Les processus biogéochimiques impliqués dans la mobilité de l'arsenic : recherche de bios indicateurs. Thèse de Doctorat en Géosciences. Université Henri Poincaré, Nancy 1. Faculté des Sciences et Techniques STMP. Laboratoire des Interactions Microorganismes- Minéraux-Matière Organiques dans les Sols.245p
- Rakus, M. (1973).** Le Jurassique du djebel Ressas (Tunisie septentrionale). Ann. Mines et Géol, 26, 137-147.
- Ramos, FT., Carvalho Dorez EFG., L dos Santos Weber, Oscarlina., C Beber, Daniel., H Campelo Jr, José., C de Souza Maia, João., (2018)** Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under no-till farming in Brazil. J Sci Food Agric 2018; 98: 3595–3602. DOI:10.1002/jsfa.8881
- Rauret, G., (1998)** Extraction procedure for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. Talanta 46, 449–455.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999.** Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. J. Environ. Monit. 1 (1), 57–61.
- Razafindratandra Y. & Seveque J.L. (1998)-** Sites pollués et potentiellement pollués. Identification et contrôle juridique et technique. Collection Environnement. Paris ; Victoires Editions, 256p.
- Reevesr. D. & Brooks. R.(1983) -**Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from mining areas of central Europe. Environ. Pollut. Series A: Ecological and Biological, 31, 277 – 285.
- Rémon S., 2006.** Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution. Thèse de doctorat en Biologie végétale, Faculté des Sciences et Techniques, Université Jean Monnet, 157 p.
- Rhoades,1.D. 1978.** Monitoring soil salinity: A review of methods. p. 150-165. In L.G. Everett and KD. Schmidt (ed.) Establishment of water quality monitoring programs. Am. Water Resour. Assoc., Minneapolis, MN.
- Roussev, G., Raivoev, B., Papo V. (1976).** Gisement de plomb de Jalta. Rapport géologique avec estimation des réserves. Compagnie de recherche 1974-1975. Société Tunisienne d'expansion minière. Convention de renouvellement des réserves des mines en activité du 11-06-1974. Technoexportstroy-Bulgare prorémi-Bulgarie, 101.
- Rouvier H. (1995).** Carte géologique de Bou Salem. Echelle : 1/50 000.

Rouvier, H. (1977). Géologie de l'Extrême-Nord tunisien: tectoniques et paléogéographies superposées a l'extrémité orientale de la chaîne nord-maghrébienne. Thèse Doctorat es Sc., Univ. Pierre et Marie Curie.

Rouxel O, Ludden J Et Fouquet Y (2003). Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. & KHP *HRO, 200(1-2): 25-40.

Sadiq, M. (1997). Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. Water, air, and soil pollution, 93(1-4), 117-136.

Sainfeld, P. (1952) - Les gîtes plombo-zincifères de la Tunisie. Annales des mines et de la géologie N°9, 252p.

Sainfeld, P. (1956) Le district minier de Jbel Hallouf-Sidi Bouaouane : étude géologique. Quelques considérations nouvelles sur les gîtes métallifères Tunisiennes. Annales des Mines et de la géologie 21, 43p.

Salomons W., Forstner U., (1980) -Trace metal analysis on polluted sediments II. Evaluation of environmental impact, Environ Technol. Lett, No. 1, 1, pp. 506-510

Santillan-Medrano, J. & Jurinak, J.J. (1975) The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39, 851-856.

Schindler P. W., Liechi P. & Westall J.C. (1987) - Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite water interface. Netherlands journal of Agricultural Science 35, 219 –230.

SCHUT P., 1996- Manual acidity, salinity and solonchic soil. Canola responses to acidity, salinity and solonchic soil. Ed John Libbey eurotext, Canada. 8-23.

Schwartz, R. C., K. J. McInnes, A. S. R. Juo, L. P. Wilding and D. L. Reddell (1999). "Boundary effects on solute transport in finite soil columns." Water Resources Research 35(3): 671-681.

Sebag, D., J.R. Disnar, B. Guillet, C. Di Giovanni, E.P. Verrecchia, et A. Durand. 2006. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. European Journal of Soil Science 57(3): 344-355. DOI:10.1111/j.1365-2389.2005.00745.

Sebei A. (2007) Impacts des rejets miniers sur l'environnement cas des bassins versants des oueds Mellègue et Tessa (Tunisie Septentrionale). Thèse Doct. Université Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis. Département de Géologie, 259 p.

Seguin V, Gagnon C, Courchesne F (2004) Changes in water extractable metals, pH and organic carbon concentrations at the soil-root interface of forested soils. Plant Soil 260:1–17
DOI: 10.1023/B:PLSO.0000030170.49493.5f

- Senila, M., Levei, E.A., Senila, L.R., 2012.** Assessment of metals bioavailability to vegetables under field conditions using DGT, single extractions and multivariate statistics. *Chem. Cent. J.* 6, 119. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-119>
- Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Frohne, T., White, J.R., DeLaune, R.D., 2016.** Redox effects on release kinetics of arsenic, cadmium, cobalt, and vanadium in Wax Lake Deltaic freshwater marsh soils. *Chemosphere*, 150, 740-748. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.043>
- Sharma, S.S., Kaul, S., Metwally, A., Goyal, K.C., Finkemeier, I., Dietz, K.-J., 2004.** Cadmium toxicity to barley (*Hordeum vulgare*) as affected by varying Fe nutritional status. *Plant Sci.* 166, 1287–1295. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2004.01.006>.
- Sigg L., Stumm W., Behra P.,** Chimie des milieux aquatiques, Masson, 1992.
- Simpson, S. L., Yverneau, H., Cremazy, A., Jarolimek, C. V., Price, H. L. & Jolley, D. F. 2012,** ‘DGT-induced copper flux predicts bioaccumulation and toxicity to bivalves in sediments with varying properties’, *Environmental Science and Technology*, vol. 46, no. 16, pp. 9038-9046. <https://doi.org/10.1021/es301225d>
- Sirven J-B, (2006):** Détection De Métaux Lourds Dans Les Sols Par Spectroscopie D’émission Sur Plasma Induit Par Laser (Libs).
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002).** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Smith, E., Naidu, R., Alston, M.M., 1998.** Arsenic in the soil environment: a review. *Adv. Agron.*, 64, 149-195. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60504-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60504-0)
- Soetaert, K., Hofmann, A.F., Middelburg, J.J., Meysman, F.J.R. and Greenwood, J. 2007.** The effect of biogeochemical processes on pH. *Marine chemistry*, 105: 30-51. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.12.012>
- Song Z, Dong L, Shan B, Tang W (2018a)** Assessment of potential bioavailability of heavy metals in the sediments of land–freshwater interfaces by diffusive gradients in thin films. *Chemosphere* 191:218–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.048>
- SORO, G., SORO, T, D., FOSSOU, N, M, R., ADJIRI, O., SORO, N., (2019)** Application des méthodes statistiques multivariées à l’étude hydrochimique des eaux souterraines de la région des lacs (centre de la Côte d’Ivoire), *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 13(3): 1870-1889, June 2019 DOI: <https://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v13i3.54>
- SOUBRAND – COLIN M. (2004)** - Localisation, distribution et mobilité des ETM dans des sols développés sur roches basaltiques en climat tempéré. Thèse Univ. Limoges, France.133p.

Souissi F. (2007) Minéralogie et géochimie des gîtes minéraux et leur impact sur l'environnement. Mémoire d'Habilitation Universitaire, Université de Tunis el Manar, Faculté des sciences de Tunis, Département de géologie, 47-65p.

Souissi F., Souissi R., Bouchardon J., Moutte J., Marguerite M., Chakroun Hk., Othmani Ma., Ghorbel M. (2008) Mineralogical and geochemical characterization of mine tailing and the effect of Pb, Zn, Cd and Cu mobility on the quality of soils and stream sediments in northern Tunisia. Congrès International, Gestion des Déchets Solides & Développement Durable, du 27 au 30 Mars. Hammam et- Tunisie.

Souissi, R., Souissi, F., Chakroun, Hk., Bouchardon, J. (2012) Mineralogical and Geochemical Characterization of Mine Tailings and Pb, Zn, and Cd Mobility in a Carbonate Setting (Northern Tunisia). *Mine Water Environ.* ISSN 1025-9112. DOI 10.1007/s10230-012-0208-2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.

Souissi, R., Souissi, F., Ghorbel, M., Munoz, M., Courjault - Radé P. (2015) Mobility of Pb, Zn, and Cd in a soil developed on a carbonated bedrock in semi – arid climate and contaminated by Pb – Zn tailing, Jebel Ressas (NE Tunisia). *Environmental Earth Sciences*, 73(7), 3501–3512. DOI:10.1007/s12665-014-3634-6

Soulier A (1995), Thèse De L'école Supérieure Agronomique De Rennes - les formes solides du fer dans un sol hydromorphes approche géochimique, micromorphologique et minéralogique

Soussi, M., 2002. Le Jurassique de la Tunisie atlasique : stratigraphie, dynamique sédimentaire, paléogéographie et intérêt pétrolier. Département des Sciences de la Terre, Université Claude-Bernard Lyon 1.

Sposito, G., (1989) The chemistry of soils. Edition Oxford University Press, pp. 277.

Stewart, M.A., Jardine, P.M., Barnett, M.O., Mehlhoun, T.L., Hyder, L.K., Mckay, L.D., 2003. Influence of soil geochemical and physical properties on the sorption and bioaccessibility of chromium. *J. Environ. Qual.* 30, 129–137.

Stockdale, A., Davison, W. & Zhang, H. 2009, 'Micro-scale biogeochemical heterogeneity in sediments: A review of available technology and observed evidence', *Earth-Science Reviews*, vol. 92, no. 1-2, pp. 81-97.

Straface S., Rizzo E. (2013). The importance of reduced-scale experiments for the characterization of porous media. In: *Threats to the Quality of Groundwater Resources*. Springer, pp. 151-174 DOI: 10.1007/978-2013-231

Sun, Q., Chen, J., Zhang, H., Ding, S., Li, Z., Williams, P. N., Cheng, H., Han, C., Wu, L. & Zhang, C. 2014, 'Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total

dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer', *Analytical Chemistry*, vol. 86, no. 6, pp. 3060-3067. <https://doi.org/10.1021/ac404025e>

Sun, Q., Zhang, L., Ding, S., Li, C., Yang, J., Chen, J. & Wang, P. 2015, 'Evaluation of the diffusive gradients in thin films technique using a mixed binding gel for measuring iron, phosphorus and arsenic in the environment', *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, vol. 17, no. 3, pp. 570-577. [DOI:10.1039/C4EM00629A](https://doi.org/10.1039/C4EM00629A)

Tardy Y. (1980) - Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches. Tarbes: Editions Eléments. 239p.

Teasdale, P. R., Hayward, S. & Davison, W. 1999, 'In situ, high-resolution measurement of dissolved sulfide using diffusive gradients in thin films with computer-imaging densitometry', *Analytical Chemistry*, vol. 71, no. 11, pp. 2186-2191.

Tessier A., Campbell PGC, Bisson M., (1979) - Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals., *Anal Chem*, No. 51, pp. 844.

Thibieroz, J. (1974). Hammam Jedidi et Hammam Zriba: Etude géologique et minière de deux gisements stratiformes dans le cadre de la province fluorée tunisienne; l'association des concentrations fluorées aux surfaces d'émersion (Doctoral dissertation, Thèse de 3e cycle univ. Paris VI).

Thomas, M. (2021). A comparative study of the factors affecting uptake and distribution of Cd with Ni in barley. *Plant Physiology and Biochemistry*, 162, 730–736. [doi:10.1016/j.plaphy.2021.03.043](https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.03.043)

Thouin H., Battaglia-Brunet F., Gautret P., Le Forestier L., Breeze D., Séby F., Norini M. N., Dupraz S. (2017) Effect of water table variations and input of natural organic matter on the cycles of C and N, and mobility of As, Zn and Cu from a soil impacted by the burning of chemical warfare agents: A mesocosm study. *Science of the Total Environment*. 595: 279-293. [DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.03.218](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.218)

Tian Y, Wang X, Luo J, Yu H, Zhang H (2017) Evaluation of holistic approaches to predicting the concentrations of metals in field cultivated rice. *Environ Sci Technol* 42(20):7649–7654. [DOI:10.1021/es7027789](https://doi.org/10.1021/es7027789)

Tlil, H., Souissi, R., Souissi, F., Lattanzi, P., Podda, F., Concas, S., Ardaou, C., Cidu, R., (2016) Environmental mineralogy and geochemistry of Pb–Zn mine wastes, Northern Tunisia. [DOI 10.1007/s12210-016-0585-8](https://doi.org/10.1007/s12210-016-0585-8)

Toride, N., M. Inoue and F. J. Leij (2003). "Hydrodynamic dispersion in an unsaturated dune sand." *Soil Science Society of America Journal* 67(3): 703-712.

- Trivedi, P., Axe, L., & Dyer, J. (2001).** Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191(1), 107-121.
- Turin, H. J., A. R. Groffman, L. E. Wolfsberg, J. L. Roach et B. A. Strietelmeier (2002).** "Tracer and radionuclide sorption to vitric tuffs of Busted Butte, Nevada." *Applied Geochemistry* 17(6): 825-836.
- URE, A.M., (1996)** Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment.*, 178, 3-10.
- Ute, K., Sandra, J., Jurgen, K and Eckard, J., (2005)** Determination of arsenic species in fish Oil after acid digestion. *Microchimica Acta*, 151, 249-255.
- Villermaux, J. (1993).** Génie de la réaction chimique (conception et fonctionnement des réacteurs), Lavoisier, Tec et Doc.
- Wang, J., Bai, L., Zeng, X., Su, S., Wang, Y. & Wu, C. 2014,** 'Assessment of arsenic availability in soils using the diffusive gradients in thin films (DGT) technique – A comparison study of DGT and classic extraction methods', *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, vol. 16, no. 10, pp. 2355-2361. <https://doi.org/10.1039/C4EM00215F>
- Wang, X.P., Shan, X.Q., Zhang, S.Z., Wen, B., 2004.** A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere* 55, 811e822 [doi:10.1016/j.chemosphere.2003.12.003](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.003)
- Wang, Y., Ding, S., Shi, L., Gong, M., Xu, S. & Zhang, C. 2017,** 'Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO Chelex mixed binding layer', *Analytica Chimica Acta*, vol. 972, pp. 1-11. DOI: [10.1016/j.aca.2017.04.007](https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.04.007)
- Wedepohl, K.H., 1995.** The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.
- Wenzel WW, Bunkowski M, Puschenreiter M, Horak O (2003)** Rhizosphere characteristics of indigenously growing nickel hyperaccumulator and excluder plants on serpentine soil. *Environ Pollut* 123:131–138. DOI: [10.1016/s0269-7491\(02\)00341-x](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(02)00341-x)
- William H McDowell,** Dissolved organic matter in soils—future directions and unanswered questions, *Geoderma*, Volume 113, Issues 3–4, 2003, Pages 179-186, ISSN 0016-7061, [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00360-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00360-9).
- Wu Z, He M, Lin C (2011)** In situ measurements of concentrations of Cd Co, Fe and Mn in estuarine porewater using DGT. *Environ Pollut* 159:1123–1128. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.015>

- Wu, Z., He, M. & Lin, C. 2011b**, ‘In situ measurements of concentrations of Cd, Co, Fe and Mn in estuarine porewater using DGT’, *Environmental Pollution*, vol. 159, no. 5, pp. 1123-1128. DOI: [10.1016/j.envpol.2011.02.015](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.015)
- Yang, H.L., He, M.C., Wang, X.Q., 2015**. Concentration and speciation of antimony and arsenic in soil profiles around the world's largest antimony metallurgical area in China. *Environ. Geochem. Health* 37 (1), 21–33. DOI: [10.1007/s10653-014-9627-2](https://doi.org/10.1007/s10653-014-9627-2)
- Yong R.N., Lohamed A.M.O. & Warkentin B.P. (1992)** - Principles of contaminants transport in soils. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 327p (Developments in Geotechnical Engineering; 73).
- Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., & Ma, L. Q. (2006)**. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the total environment*, 368(2), 456-464.
- Yu CH, Cai QT, Guo ZX, Yang ZG, Khoo SB. 2002**. Antimony speciation by inductively coupled plasma mass spectrometry using solid phase extraction cartridges. *Analyst* 127:1380–1385. DOI: [10.1039/B206829J](https://doi.org/10.1039/B206829J)
- Zhang H, Davison W, Gadi R, Kobayashi T (1998a)** In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Anal Chim Acta* 370:29–38. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00250-5)
- Zhang H, Zhao F, Sun B, Davison W, McGrath SP (2001)** A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environ Sci Technol* 35:2602–2607. DOI: [10.1021/es000268q](https://doi.org/10.1021/es000268q)
- Zhang, H. & Davison, W. 2000**, ‘Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films’, *Analytical Chemistry*, vol. 72, no. 18, pp. 4447-4457. <https://doi.org/10.1021/ac0004097>
- Zhang, H., Davison, B., (1995)** Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, 67, 3391–400.
- Zhang, H., Davison, W., Gadi, R. & Kobayashi, T. 1998a**, ‘In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT’, *Analytica Chimica Acta*, vol. 370, no. 1, pp. 29-38.
- Zhang, H., Zhao, F.J., Sun, B., Davison, W., McGrath, S.P., 2001**. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environ. Sci. Technol.* 35 (12), 2602e2607. <https://doi.org/10.1021/es000268q>

- Zhenli L.H., Xiaoe E.Y. and Peter J.S., (2005).** Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19, 125-140. *Acta* 56, P 1941-51. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>
- A. G. Khan, C. Kuek, T. M. Chaudhry, C. S. Khoo, W. J. Hayes, (2000)** Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation, *Chemosphere* 41, 197-207.
- S. E. Smith, F. David Read, (2008)** *Mycorrhizal Symbiosis*, third ed., Academic Press, New York,.
- D. Menezes-Blackburn, C. Paredes, H. Zhang, C. D. Giles, T. Darch, M. Stutter, T. S. George, C. Shand, D. Lumsdon, P. (2016)** Cooper, Organic acids regulation of chemical-microbial phosphorus transformations in soils, *Environ. Sci. Technol.*.
- H. M. Selim, (2015)** *Phosphate in Soils: Interaction with Micronutrients, Radionuclides and Heavy Metals*, CRC Press Inc., State of Florida.
- N. S. Bolan, A. D. Robson, N. J. Barrow, (1987)** Effects of vesicular-arbuscular mycorrhiza on the availability of iron phosphates to plants, *Plant Soil* 99, 401-410.
- K. Jayachandran, A. P. Schwab, B. A. D. Hettrich, (1992)** Mineralization of organic phosphorus by vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi, *Soil Biol. Biochem.* 24, 897-903.
- Zeng, Guangming; Wan, Jia; Huang, Danlian; Hu, Liang; Huang, Chao; Cheng, Min; Xue, Wenjing; Gong, Xiaomin; Wang, Rongzhong; Jiang, Danni (2017).** Precipitation, adsorption and rhizosphere effect: The mechanisms for Phosphate-induced Pb immobilization in soils—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 339(), 354–367. [doi:10.1016/j.jhazmat.2017.05.038](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.038)

ANNEXES

Annexe 1



SOIL TEXTURE KIT

CODE 1067

QUANTITY	CONTENTS	CODE
60 mL	Soil Flocculating Reagent	5643PS-H
60 mL	Texture Dispersing Reagent	5644PS-H
1	Soil Texture Stand	1053
3	Test Tubes, Soil Texture, 50 mL, w/caps	0760
2	Pipets, 1 mL, plastic, w/caps	0372
1	A Study of Soil Science	1530

*WARNING: Reagents marked with an * are considered to be potential health hazards. To view or print a Safety Data Sheet (SDS) for these reagents go to www.lamotte.com. Search for the four digit reagent code number listed on the reagent label, in the contents list or in the test procedures. Omit any letter that follows or precedes the four digit code number. For example, if the code is 4450WT-H, search 4450. To obtain a printed copy, contact LaMotte by email, phone or fax.

Emergency information for all LaMotte reagents is available from Chem-Tel: (US, 1-800-255-3924) (International, call collect, 813-248-0585)

To order refill reagents or test kit components, use the specified code number.

This test is designed to separate soil into its three basic mineral fractions: sand, silt, and clay. The amount of time required for the soil particles of various sizes to settle in the soil separation tubes forms the basis for this test. From the amount of material collected in each tube it is possible to determine the approximate percentage of each fraction as represented in the original soil sample.

The procedure for preparation of the soil sample for testing is described in the accompanying handbook, *A Study Of Soil Science*.

PROCEDURE

1. Label the Soil Texture Tubes (0760) as **A**, **B**, and **C**.
2. Place the three Soil Texture Tubes in the rack.
3. Add the soil sample to Soil Texture Tube **A** until it is even with line 15.
NOTE: Gently tap the bottom of the tube on a firm surface to pack the soil and eliminate air spaces.
4. Use the pipet (0372) to add 1 mL of Texture Dispersing Reagent (5644PS) to the sample in Soil Texture Tube **A**. Dilute to line 45 with tap water.
5. Cap and gently shake for two minutes, making sure the soil sample and water are thoroughly mixed.

The sample is now ready for separation. The separation is accomplished by allowing a predetermined time for each fraction to settle out of the solution. Be sure that you continue to gently shake the separation tube up to the time of the first separation (Step 6).

6. Place Soil Texture Tube **A** in the rack. Allow to stand undisturbed for exactly 30 seconds.
7. Carefully pour off all the solution into Soil Texture Tube **B**. Return Tube **A** to the rack. Allow Tube **B** to stand undisturbed for 30 minutes.
8. Carefully pour off the solution from Soil Texture Tube **B** into Soil Texture Tube **C**. Return Tube **B** to the rack.
9. Add 1 mL of Soil Flocculation Reagent (5643PS) to Soil Texture Tube **C**. Cap and gently shake for one minute.
10. Place the Soil Texture Tube **C** in the rack and allow to stand until all the clay in suspension settles. This may require up to 24 hours.

NOTE: Unless there is further use of the clay sample for air drying and study as described later, it is not necessary to wait for the suspension to settle.

Due to the colloidal nature of clay in solution and its tendency to swell and form a gel, the portion of clay remaining in Tube **C** is not used to determine the clay fraction present in the soil. The clay fraction is calculated by adding the sand and silt fractions and subtracting this total from the initial volume of soil used for the separation.

EXAMPLE:

Tube A Sand	2	Initial Volume	15
+ Tube B Silt	+8	- Total A & B	-10
Total A & B	10	Clay	5

11. Read Soil Texture Tube **A** at top of soil level. To calculate percentage sand in the soil, divide reading by 15. Multiply by 100. Record as % sand.
12. Read Soil Texture Tube **B** at top of soil level. To calculate percentage silt in the soil, divide reading by 15. Multiply by 100. Record as % silt.
13. Calculate volume of clay as shown above. To calculate percent clay in the soil, divide value by 15. Multiply by 100. Record as % clay.

CALCULATION

EXAMPLE:

Soil Texture Tube **A** reads 2.

Soil Texture Tube **B** reads 8.

$$\begin{aligned}
 \text{Percent Sand} &= \frac{\text{Reading A} \times 100}{\text{Total Volume}} = \frac{2 \times 100}{15} = 13\% \\
 \text{Percent Silt} &= \frac{\text{Reading B} \times 100}{\text{Total Volume}} = \frac{8 \times 100}{15} = 53\% \\
 \text{Percent Clay} &= \frac{\text{Calculated Volume} \times 100}{\text{Total Volume}} = \frac{5 \times 100}{15} = 33\%
 \end{aligned}$$

Since the scientific basis of the test is the particle size and its mass, as related to its settling time when dispersed in solution, the following table is included for reference.

SOIL PARTICLE	DIAMETER (mm)
Very Coarse Sand	2.0 – 1.0
Coarse Sand	1.0 – 0.5
Medium Sand	0.5 – 0.25
Fine Sand	0.25 – 0.10
Very Fine Sand	0.10 – 0.05
Silt	0.05 – 0.002
Clay	Less than 0.002

INTERPRETATION

Sandy soil is described as soil material that contains 85% or more sand. The percentage of silt plus 1.5 times the percentage of clay shall not exceed 15.

Silt soil is described as soil material that contains 80% or more silt and less than 12% clay.

Clay soil is described as soil material that contains 40% or more clay, less than 45% sand and less than 40% silt.

To further describe the various graduations possible under each general soil texture classification mentioned above, additional terms have been applied. Some examples of these are loamy sand, sandy loam, silty clay loam, sandy clay or a silty clay.

Once the three textural classes for a soil have been determined it may be of further interest to place the material from each Soil Texture Tube in individual piles on a piece of paper. Allow sufficient time for air drying. Now it is possible to determine the feel of the various textural classes. This experience will be helpful when the student is in the field.

The following statements give the more obvious characteristics of a textural class based on its feel when rubbed between the fingers.

Sand is loose and single grained and will fall apart after being squeezed when dry. When sand is wet it will form a cast that falls apart after being squeezed.

Sandy loam contains mostly sand, but also some silt and clay. Individual sand grains can be felt and seen.

Silt loam has a moderate amount of the very fine grains of sand, is fine-textured and contains only a small amount of clay. A dry sample feels smooth and silky like flour or talcum powder.

Clay loam is a fine-textured soil that after working breaks up into clods or lumps that are hard to break when dry. A wet cast forms a smooth smear and is sticky when squeezed.

WATER SEDIMENTATION TEST

These tubes may also be used as sedimentation tubes for the study of turbid waters.

Fill tubes to the 50 mL line with sample water. Cap and place in the plastic rack. Leave undisturbed until all the solid material has settled.

CALCULATION

Each 0.5 mL of solid material collected is equivalent to 1% of the total volume.

Annexe 1**Tableau 1** : Table de Mac Grady

N° of tubes positive in			MPN in the inoculum	N° of tubes positive in			MPN in the inoculum
First	Middle	Last	Of the middle	First	middle	last	Of the middle
Set	Set	Set	Set of tubes	set	set	Set	Set of tubes
0	0	0	< 0,01	4	3	0	0,27
0	0	1	0,02	4	3	1	0,33
0	1	0	0,02	4	4	0	0,34
0	2	0	0,04	5	0	0	0,23
1	0	0	0,02	5	0	1	0,31
1	0	1	0,04	5	0	2	0,43
1	1	0	0,04	5	1	0	0,33
1	1	1	0,06	5	1	1	0,46
1	2	0	0,06	5	1	2	0,63
2	0	0	0,05	5	2	0	0,49
2	0	1	0,07	5	2	1	0,7
2	1	0	0,07	5	2	2	0,94
2	1	1	0,09	5	3	0	0,79
2	2	0	0,09	5	3	1	1,1
2	3	0	0,12	5	3	2	1,4
3	0	0	0,08	5	3	3	1,8
3	0	1	0,11	5	4	0	1,3
3	1	0	0,11	5	4	1	1,7
3	1	1	0,14	5	4	2	2,2
3	2	0	0,14	5	4	3	2,8
3	2	1	0,17	5	4	4	3,5
4	0	0	0,13	5	5	0	2,4
4	0	1	0,17	5	5	1	3,5
4	1	0	0,17	5	5	2	5,4
4	1	1	0,21	5	5	3	9,2

Annexes

4	1	2	0,26	5	5	4	16
4	2	0	0,22	5	5	5	>24
4	2	1	0,26				

Annexe 2

Tableau 1 : Taux d'humidité des échantillons de sols de P-SB contenu dans la colonne

Echantillons	Taux d'humidité (%)
SB 0-15 cm	79,88
SB 15-25 cm	65,69
SB 25-40 cm	57,39
SB 40-50 cm	48,31
SB 50-60 cm	93,08
SB 60-70 cm	61,59
SB 70-80 cm	71,31
SB 80-90 cm	60,63

Annexe 3

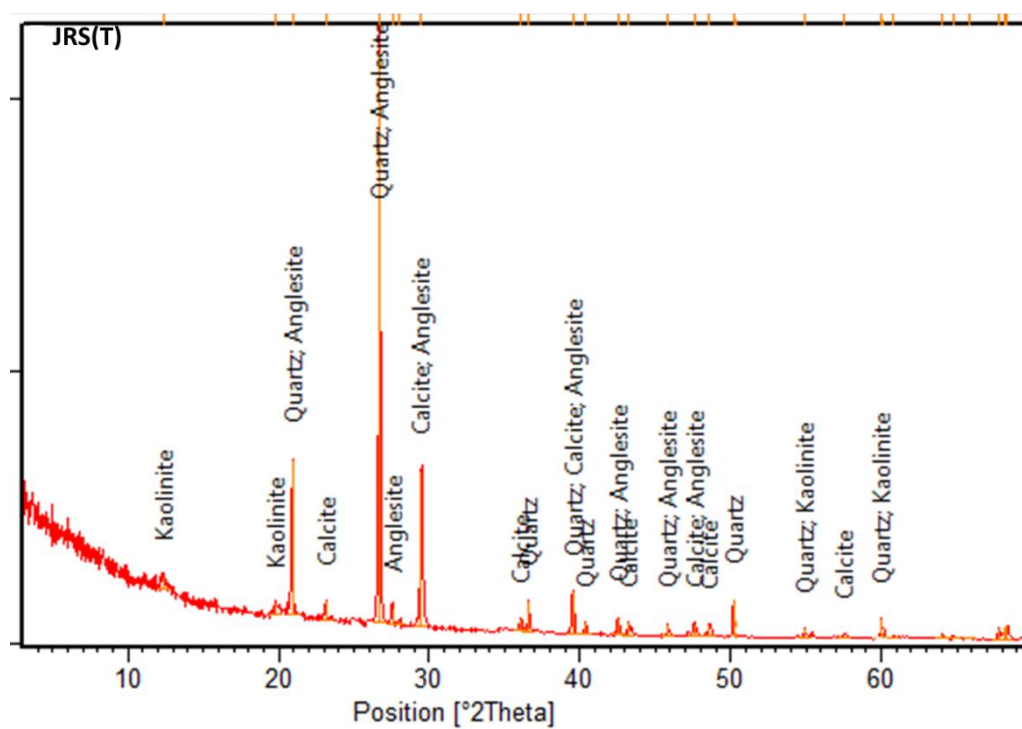


Figure 1: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol JRS (T).

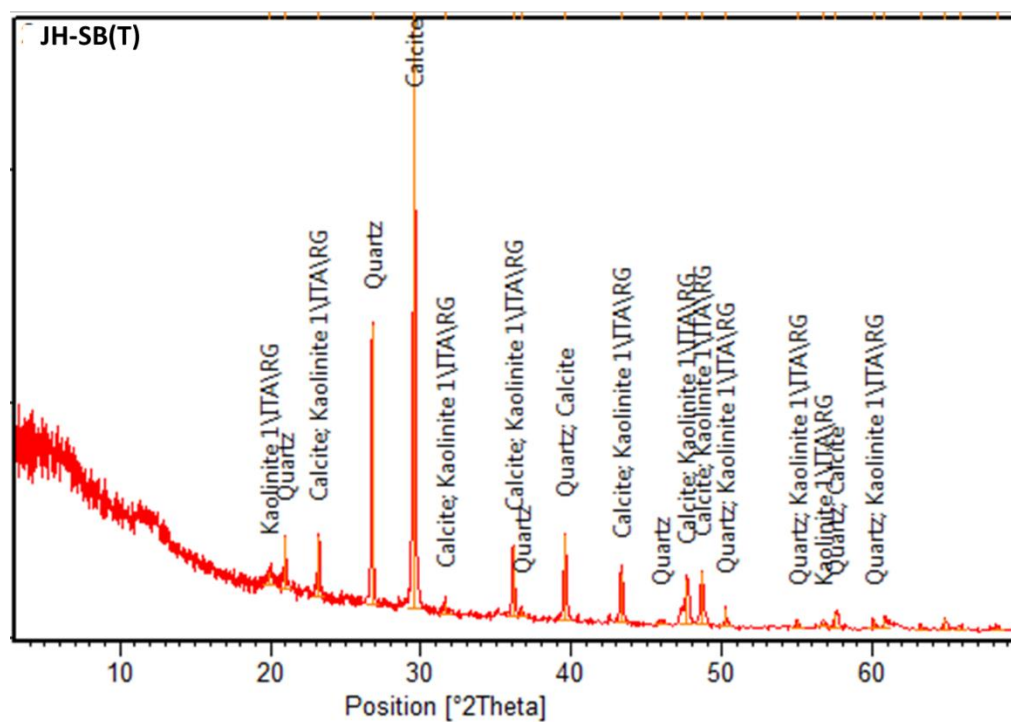


Figure 2: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol JH-SB (T).

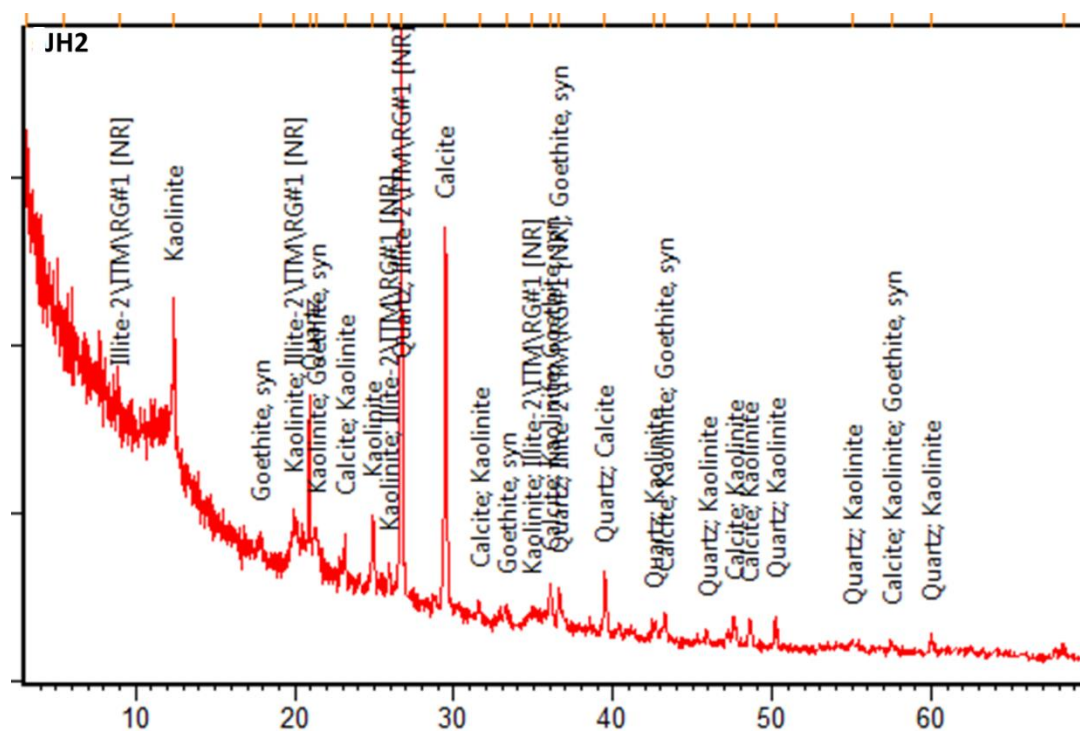


Figure 3: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol JH(2).

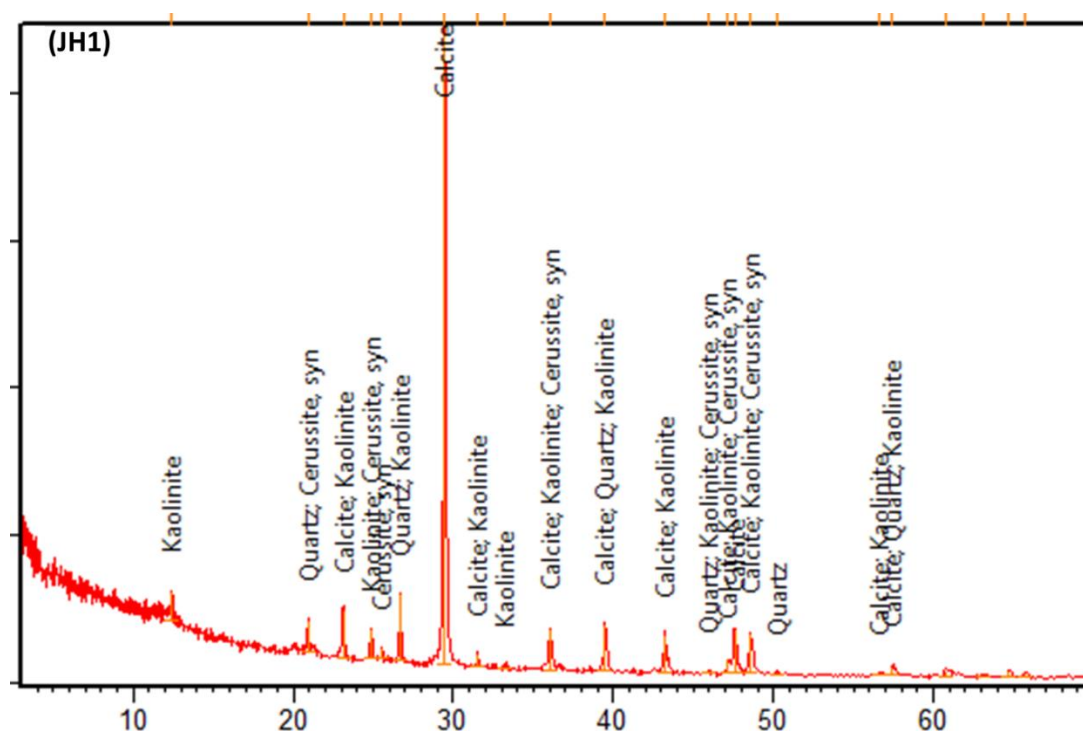


Figure 4:Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol JH (1).

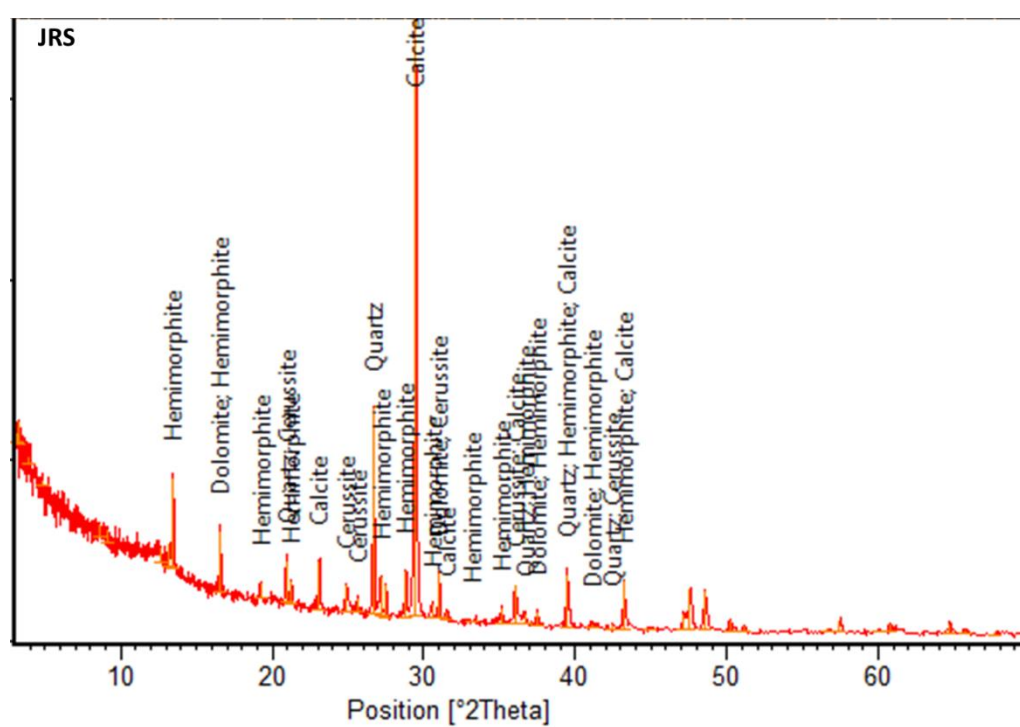


Figure 5 :Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol JRS.

Annexe 4

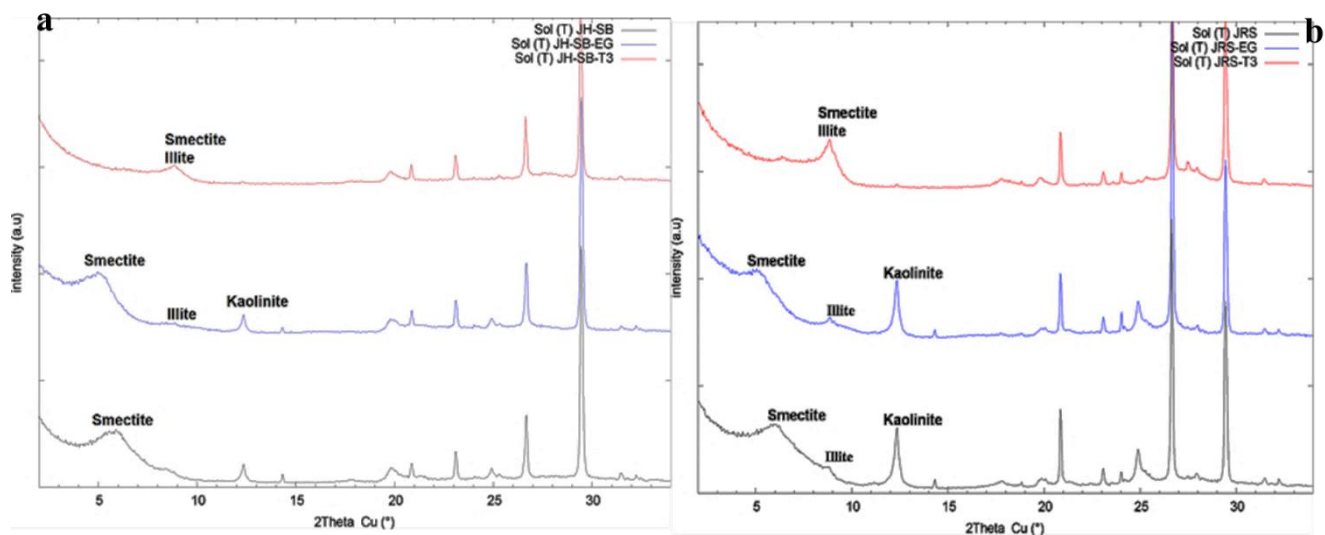


Figure 1 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols témoins JH-SB(T) (a) et JRS(T) (b).

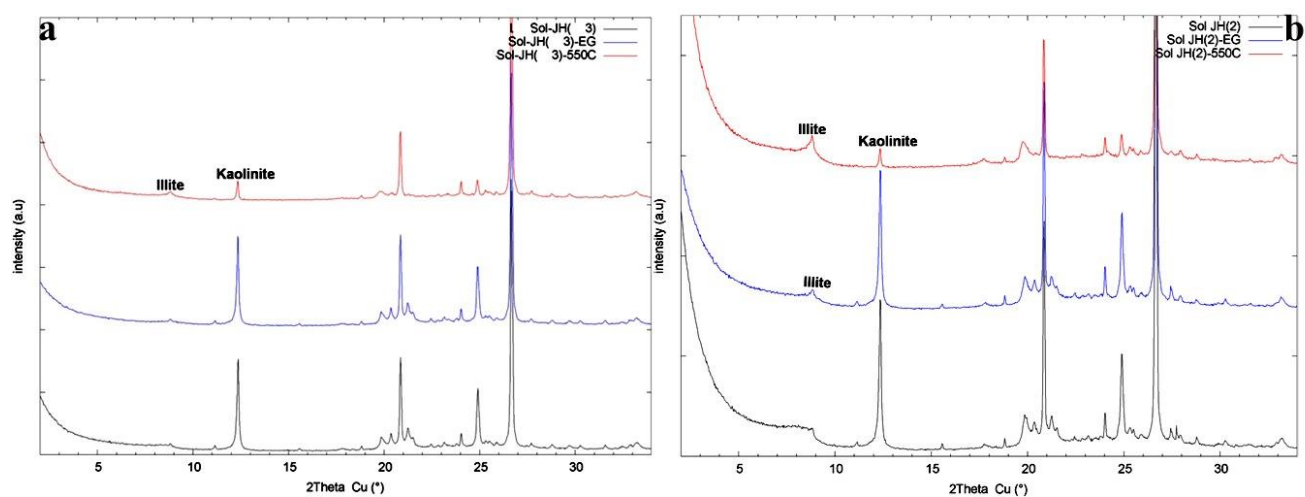


Figure 2 :Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols JH(1) (a) et JH(2) (b).

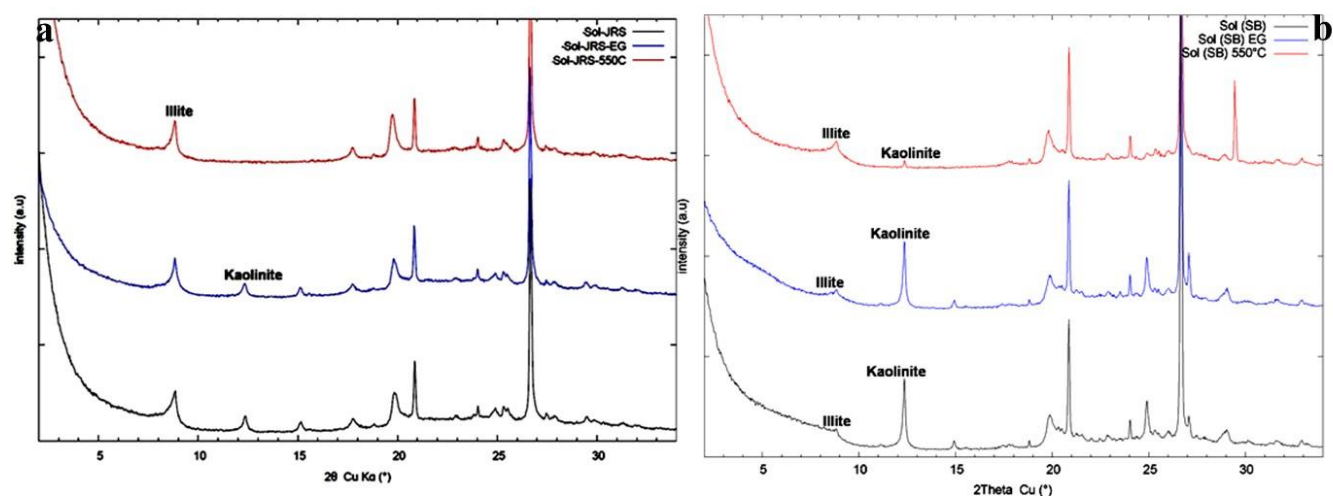


Figure 3 :Diffractogramme RX (2θ)de poudre brute de sol JRS

Annexe 5

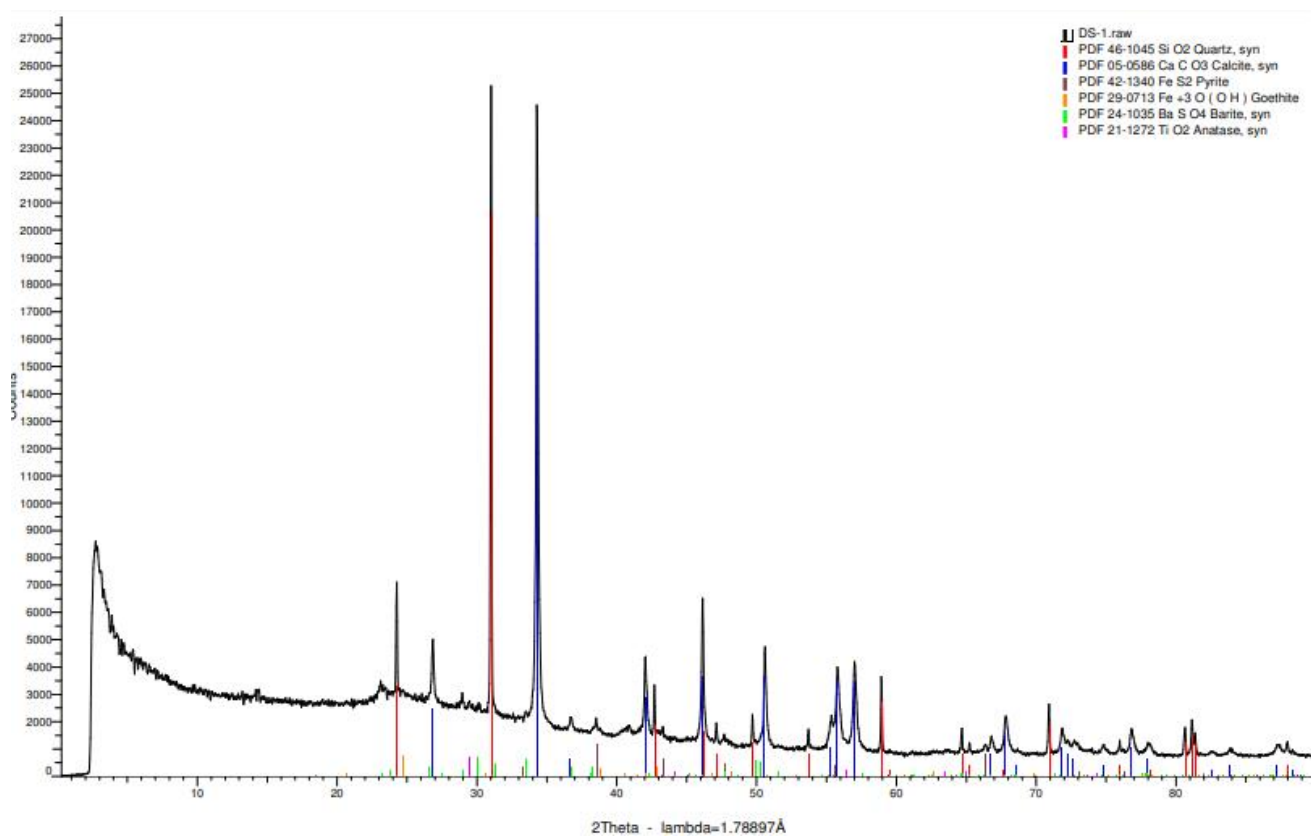


Figure 1: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-SB (0-15 cm)

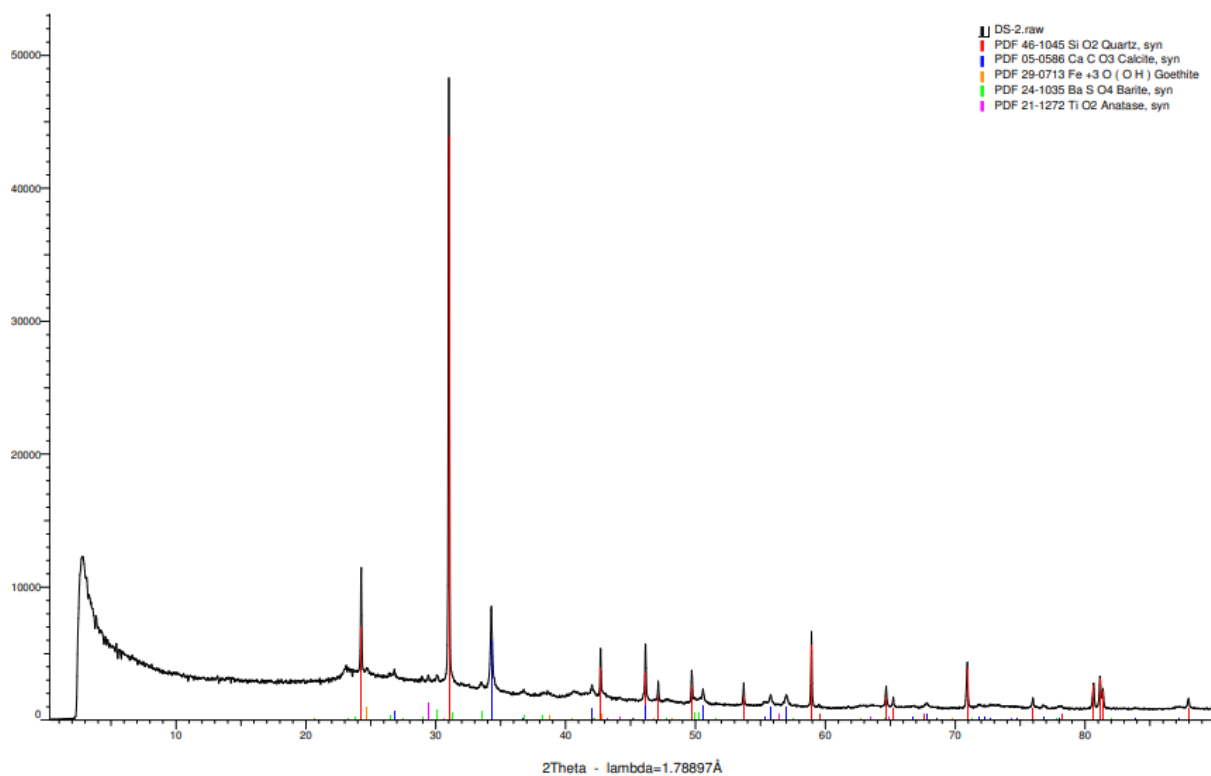


Figure 2: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-SB (15-25 cm)

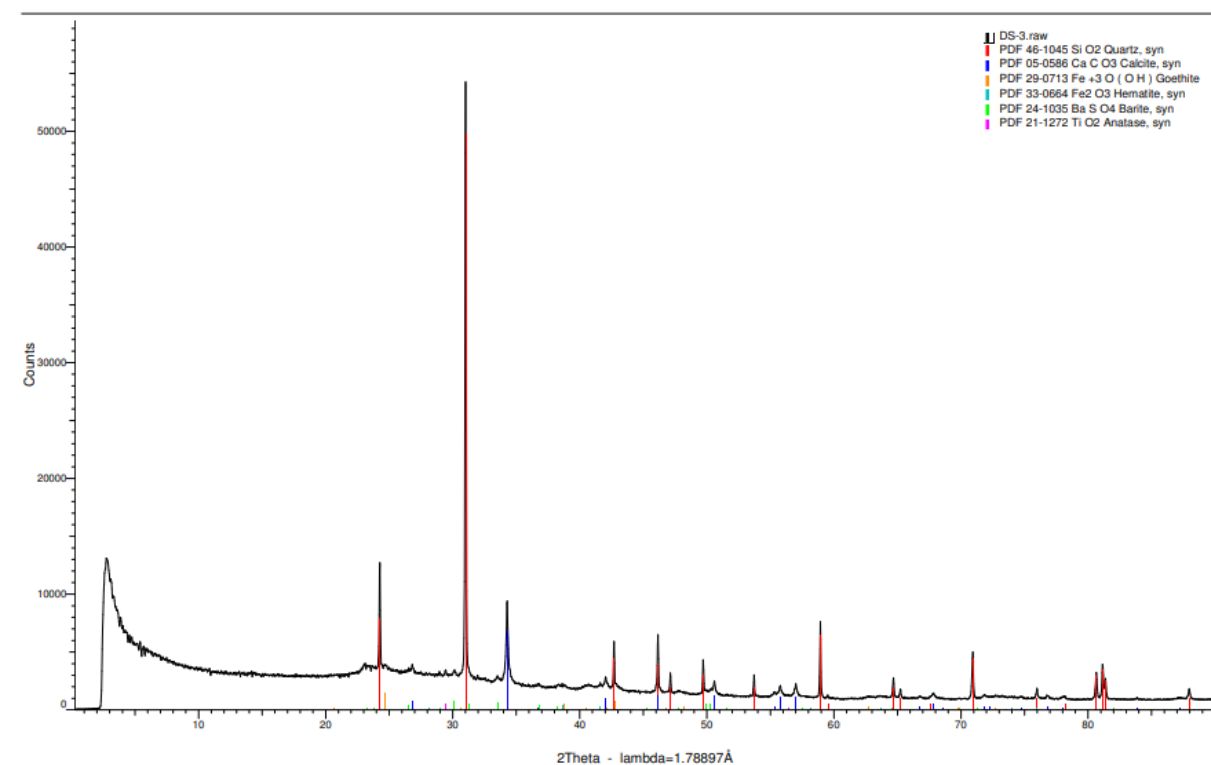


Figure 3: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-SB (25-40 cm)

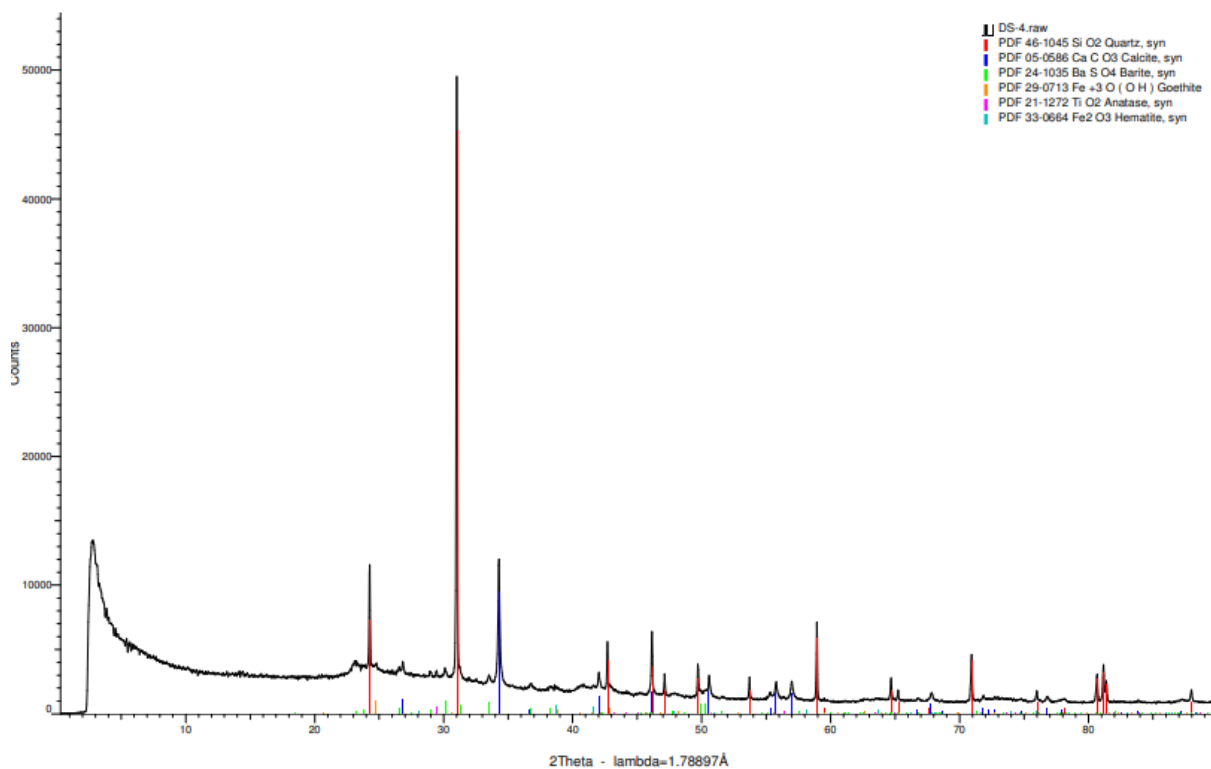


Figure 4:Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-SB (40-50 cm)

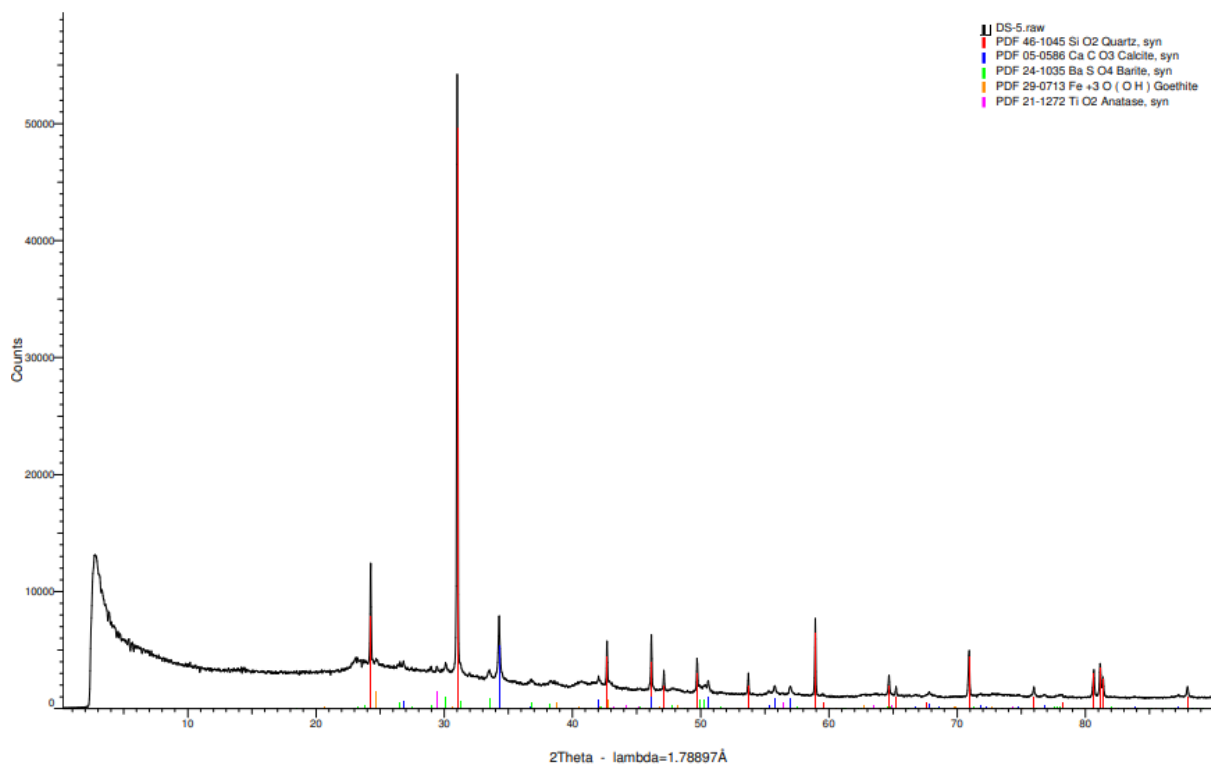


Figure 5:Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-SB (50-60 cm)

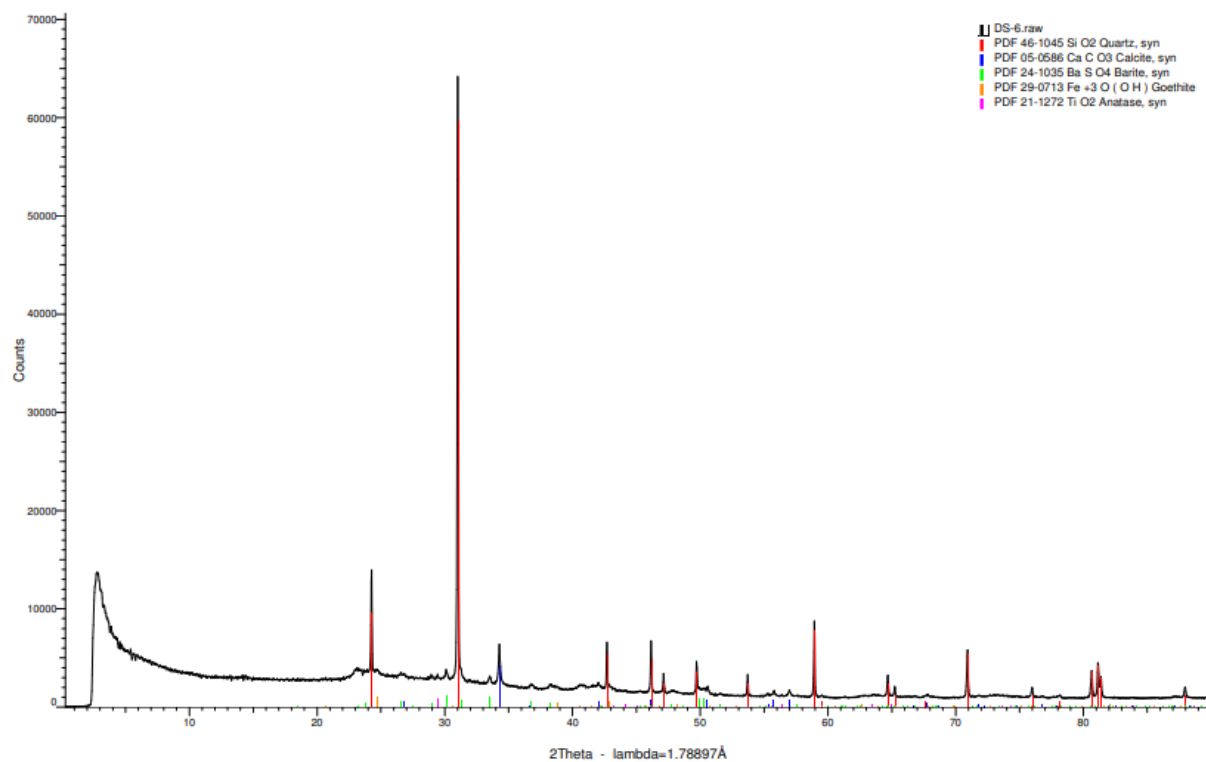


Figure 6: Diffractogramme RX (2 θ) de poudre brute de sol P-SB (60-70 cm)

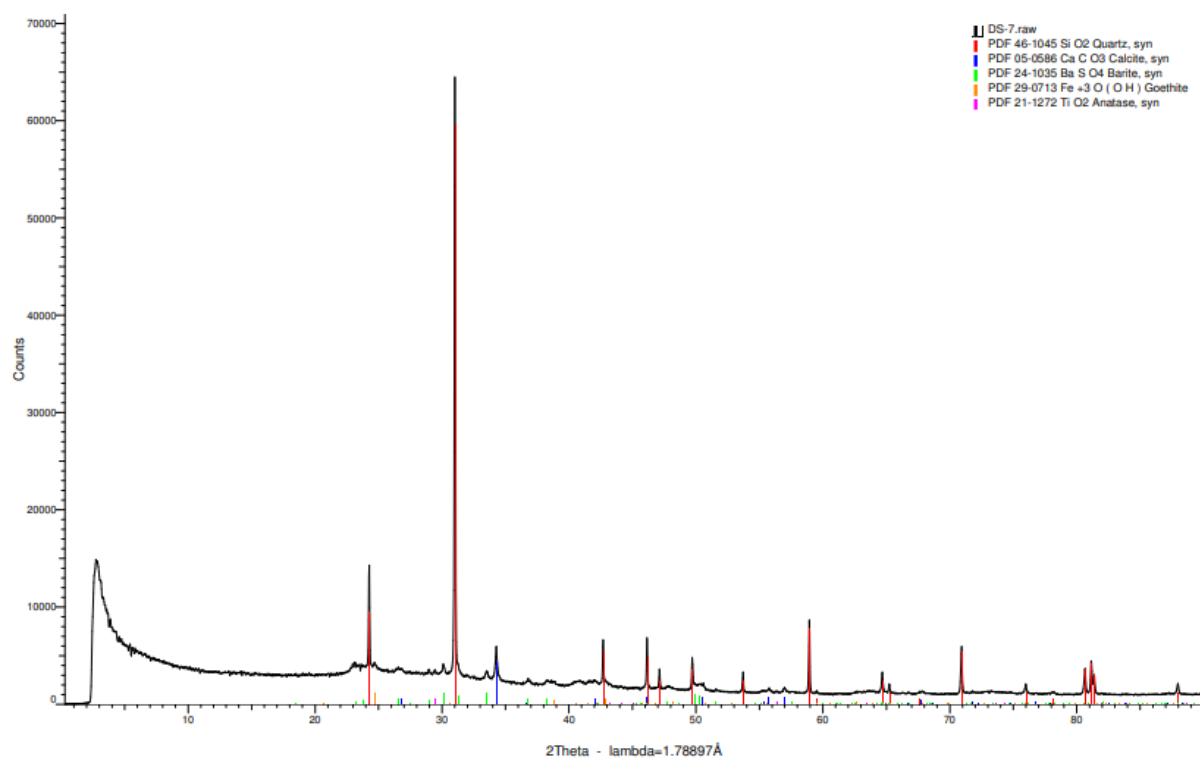


Figure 7: Diffractogramme RX (2 θ) de poudre brute de sol P-SB (70-80 cm)

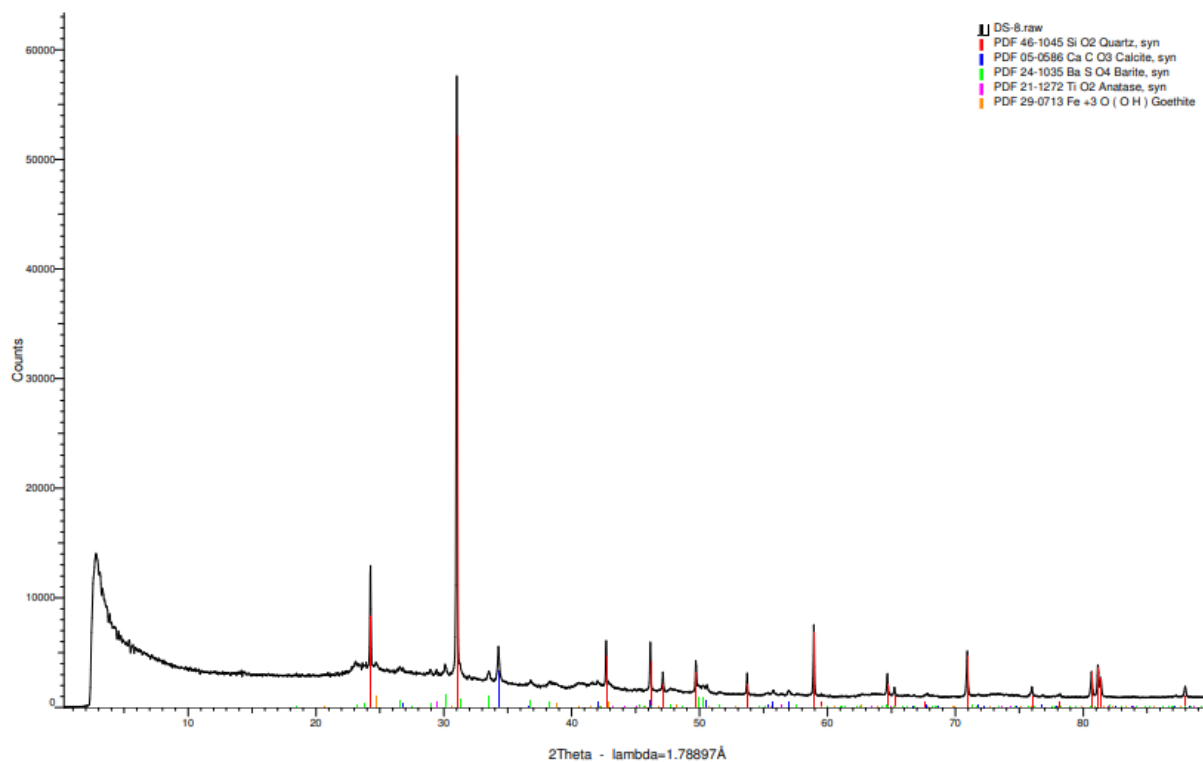


Figure 8: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-SB (80-90 cm)

Annexe 6

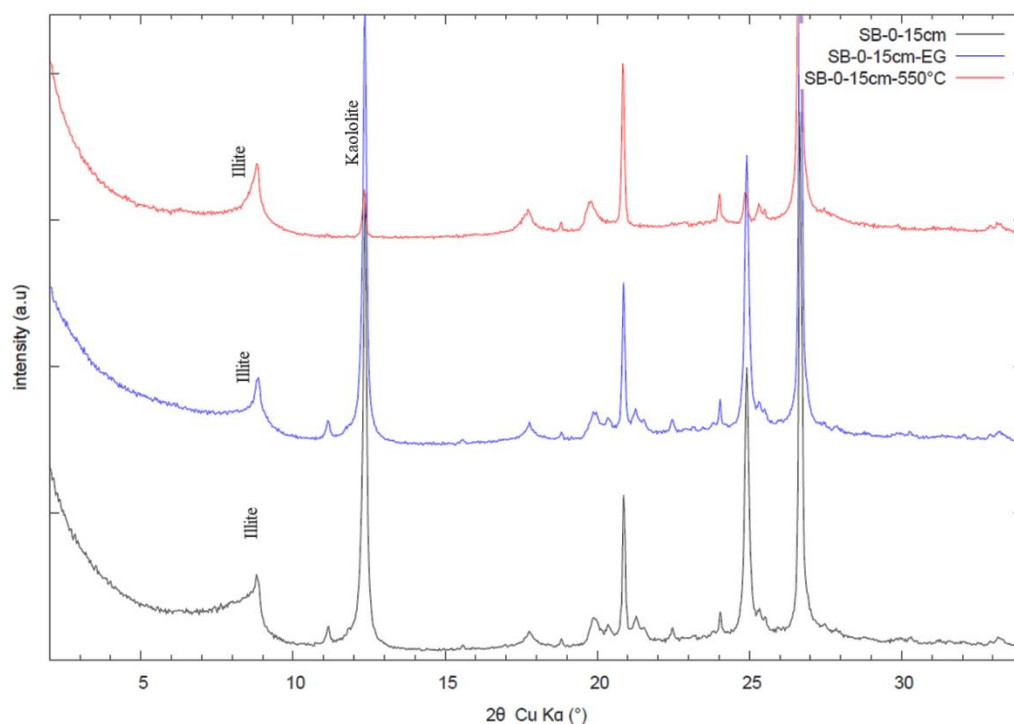


Figure 1 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-SB (0-15 cm).

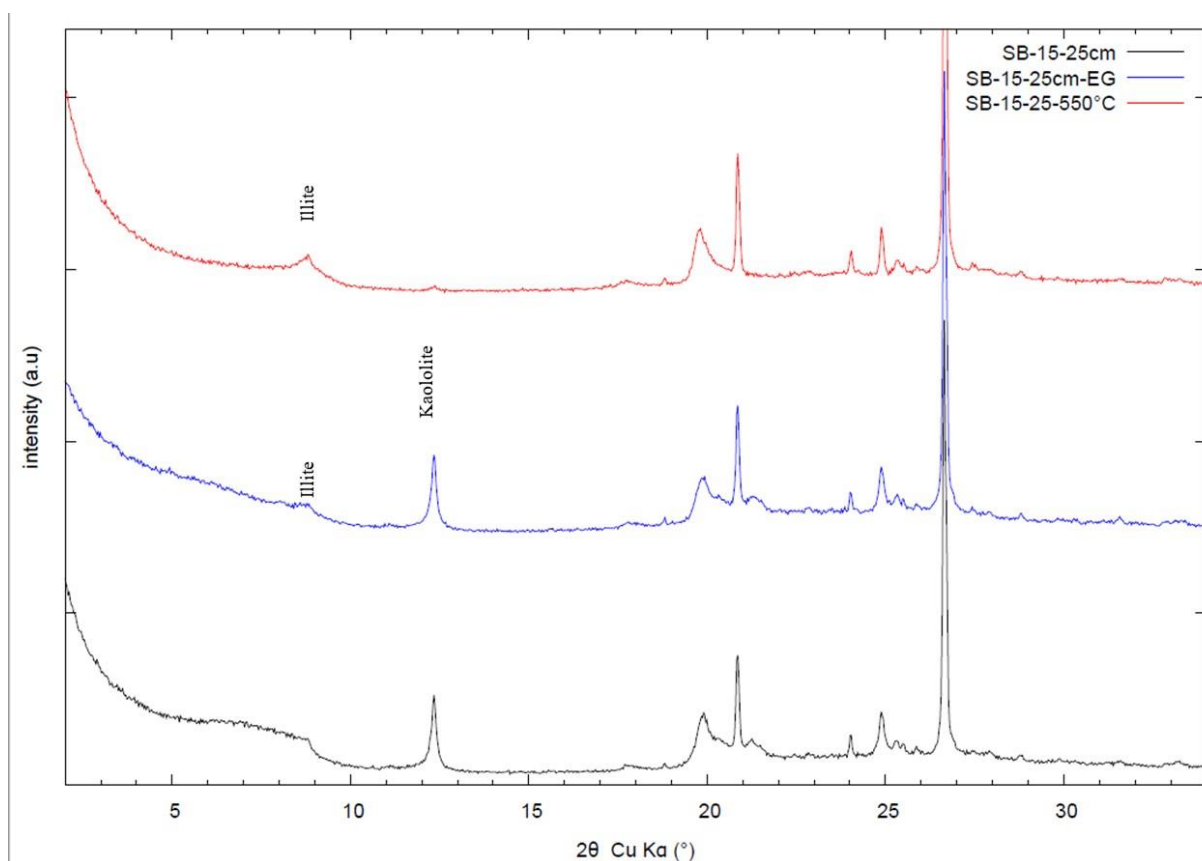


Figure 2 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-SB (15-25 cm).

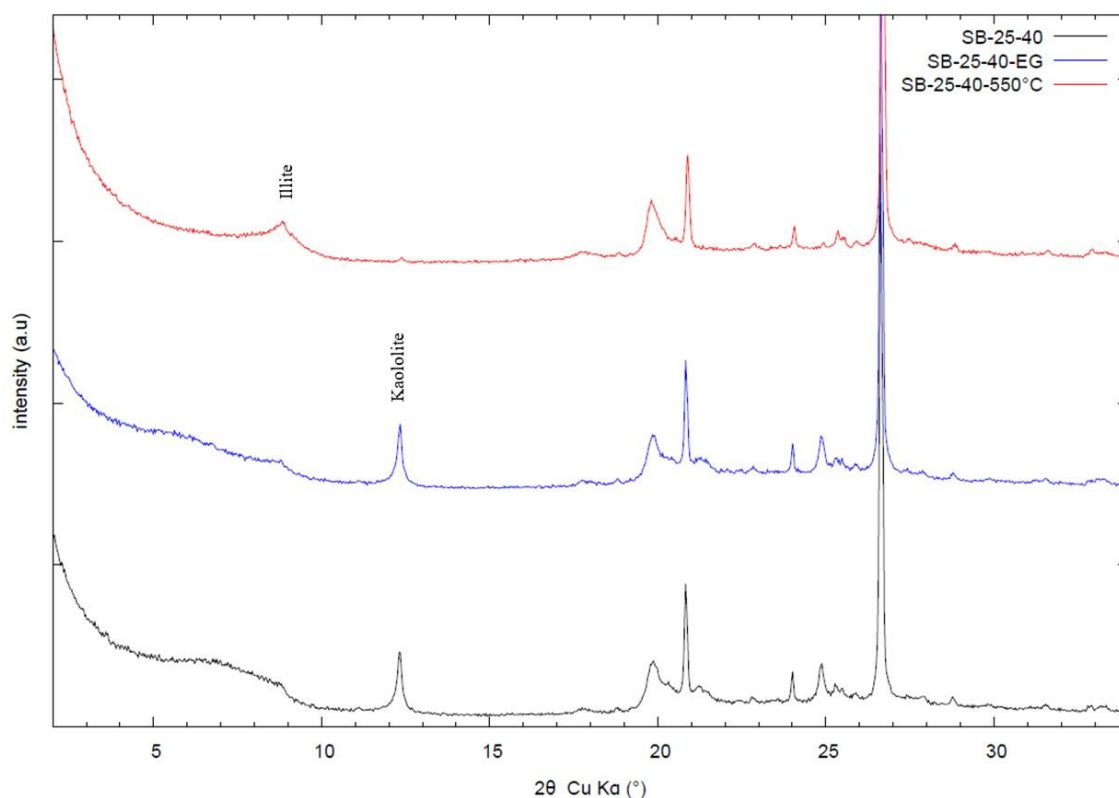


Figure 3 :Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-SB (25-40 cm).

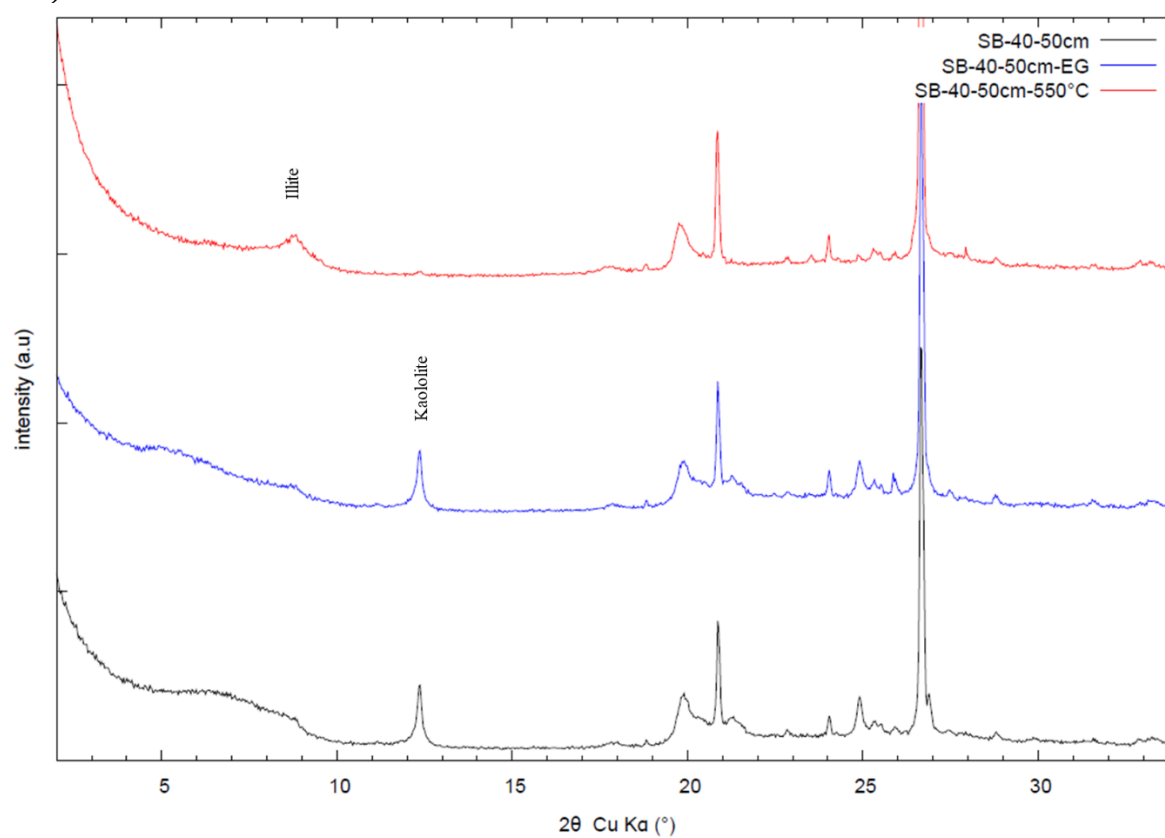


Figure 4 :Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-SB (40-50 cm).

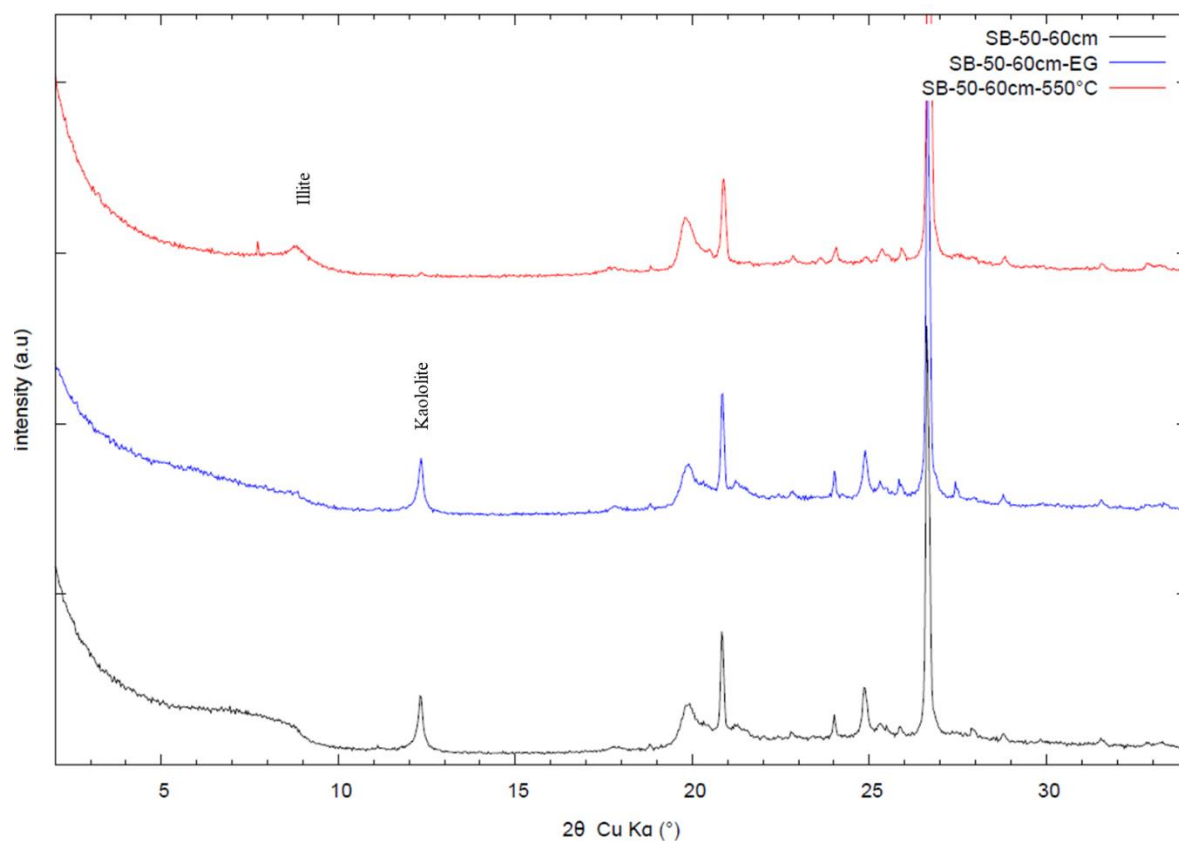


Figure 5 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-SB (50-60 cm).

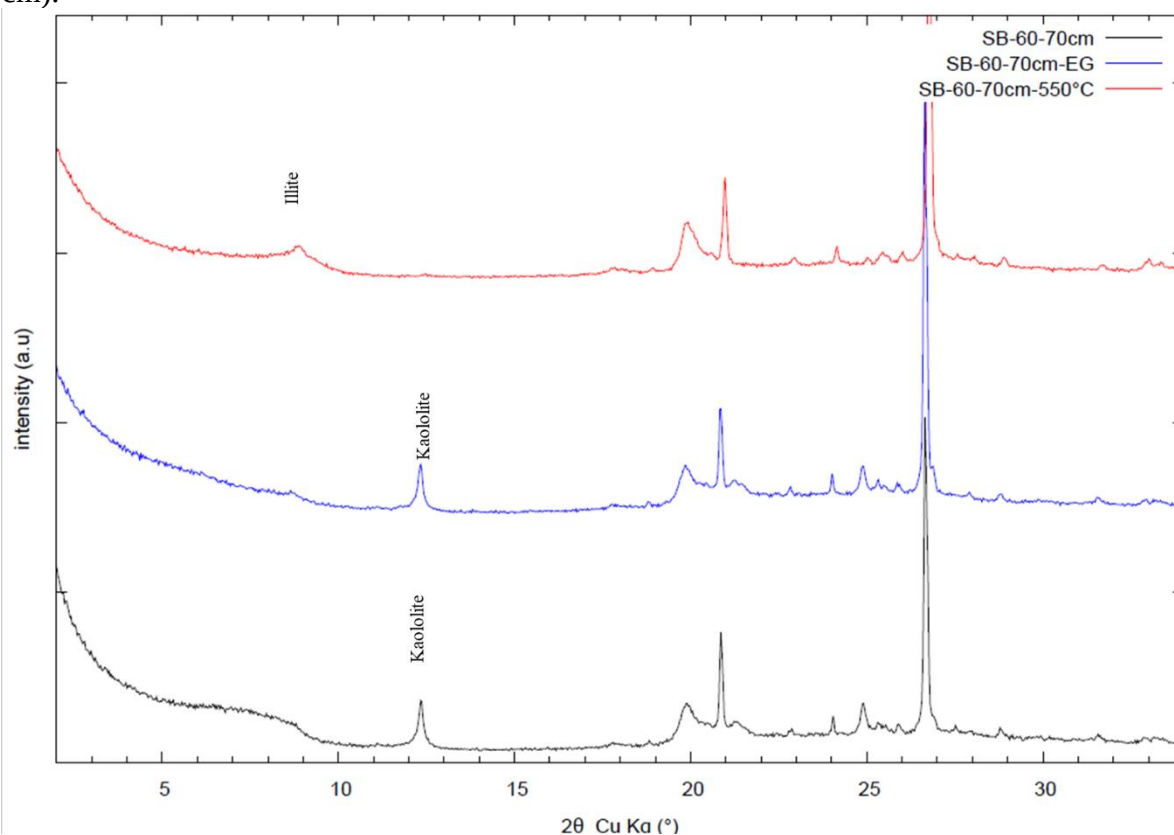


Figure 6 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-SB (60-70 cm).

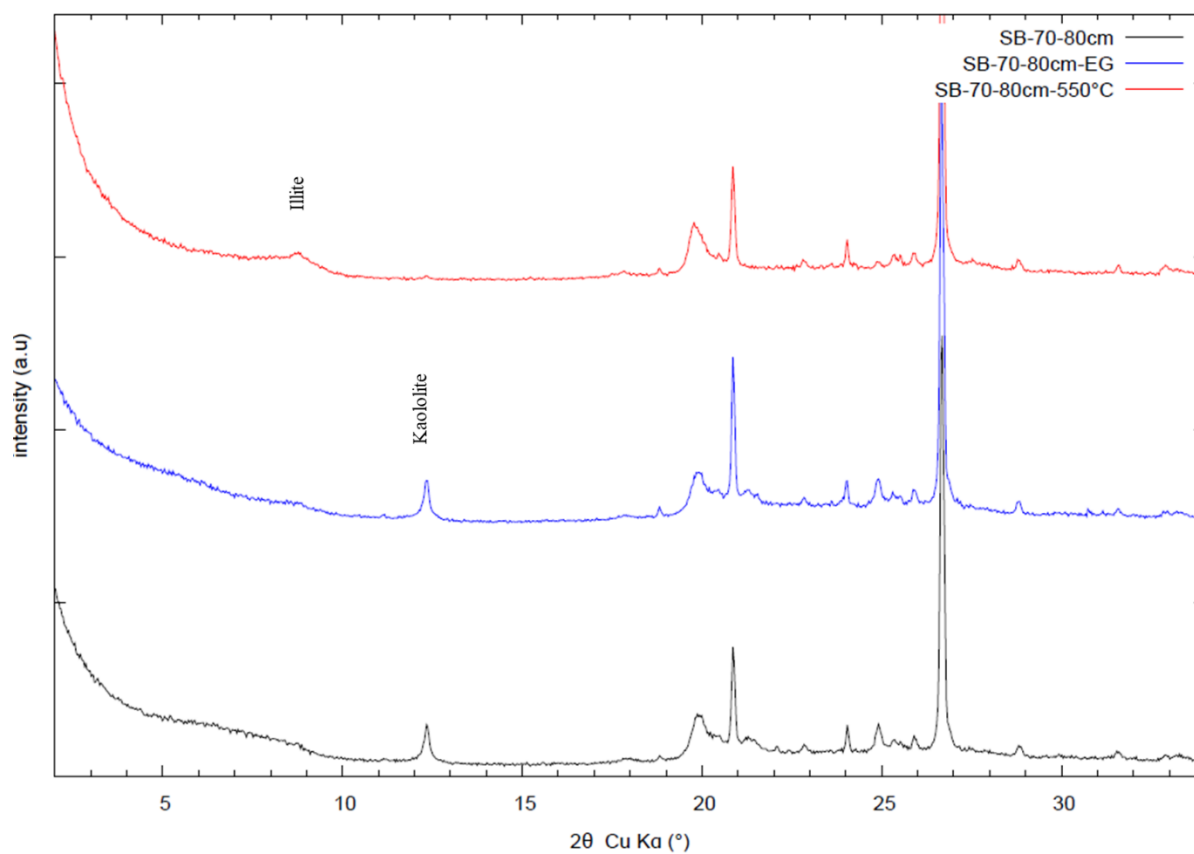


Figure 7 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-SB (70-80 cm).

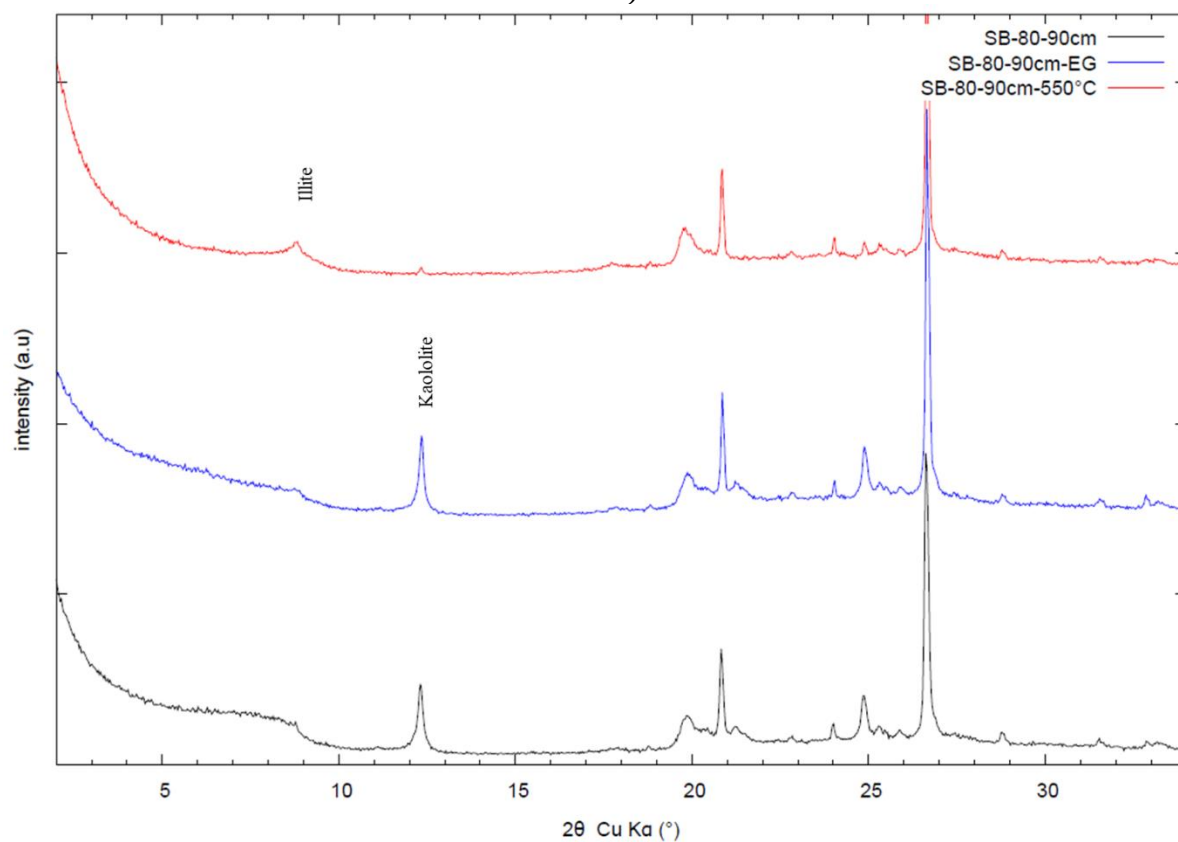


Figure 8 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-SB (80-90 cm).

Annexe 7

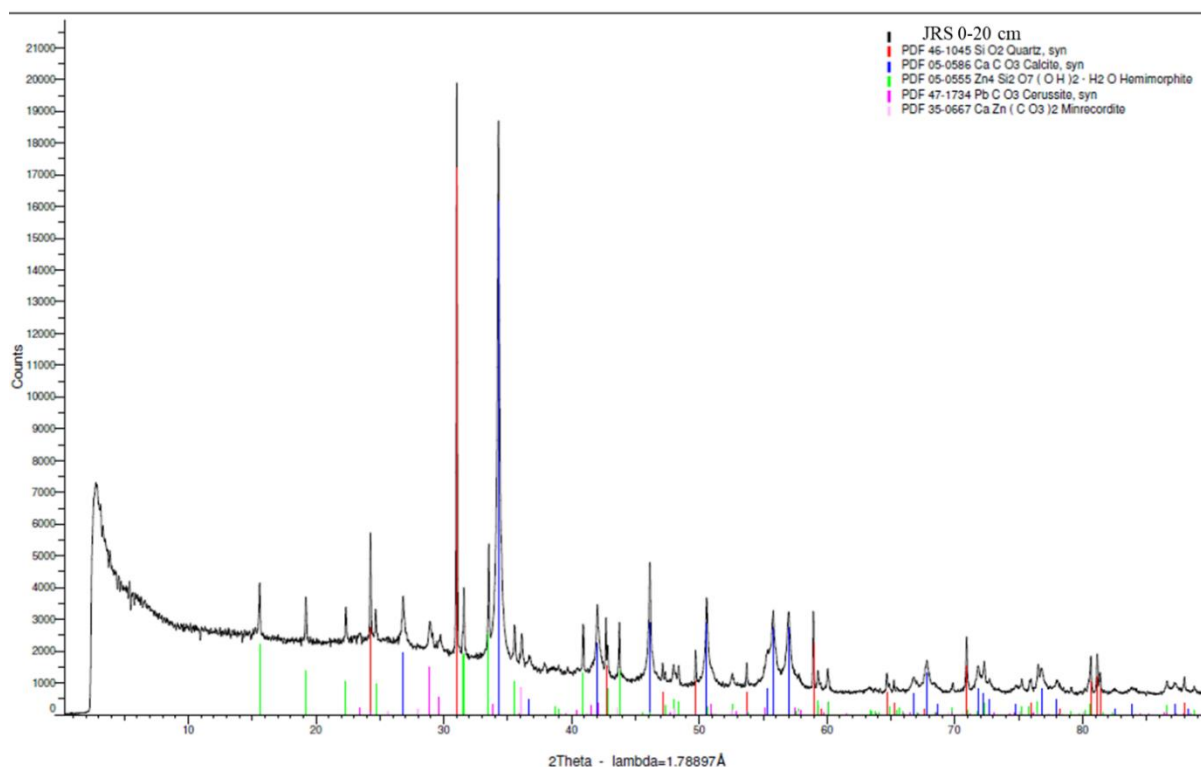


Figure 1: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-JRS (0-20 cm)

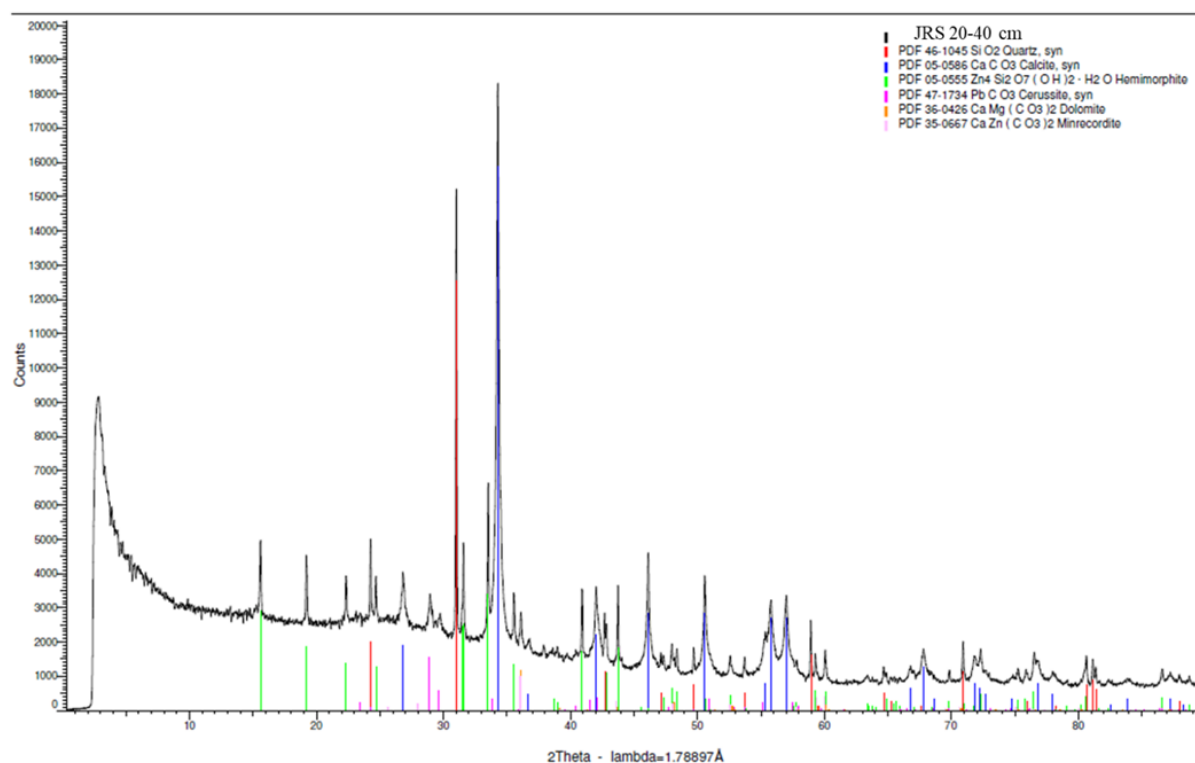


Figure 2: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-JRS (20-40 cm)

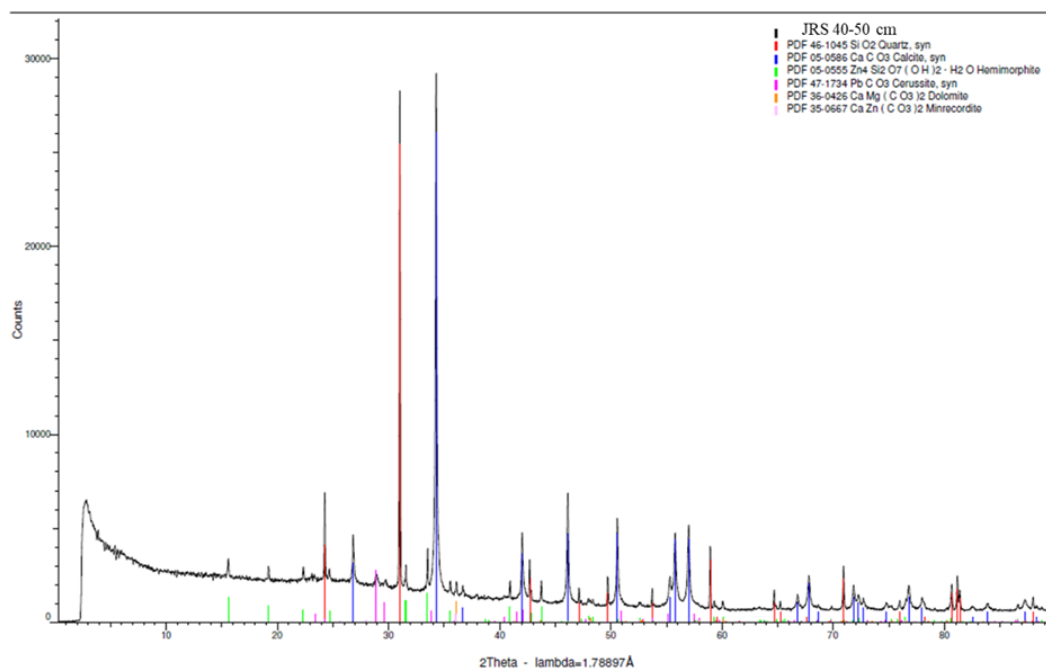


Figure 3: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-JRS (40-50 cm)

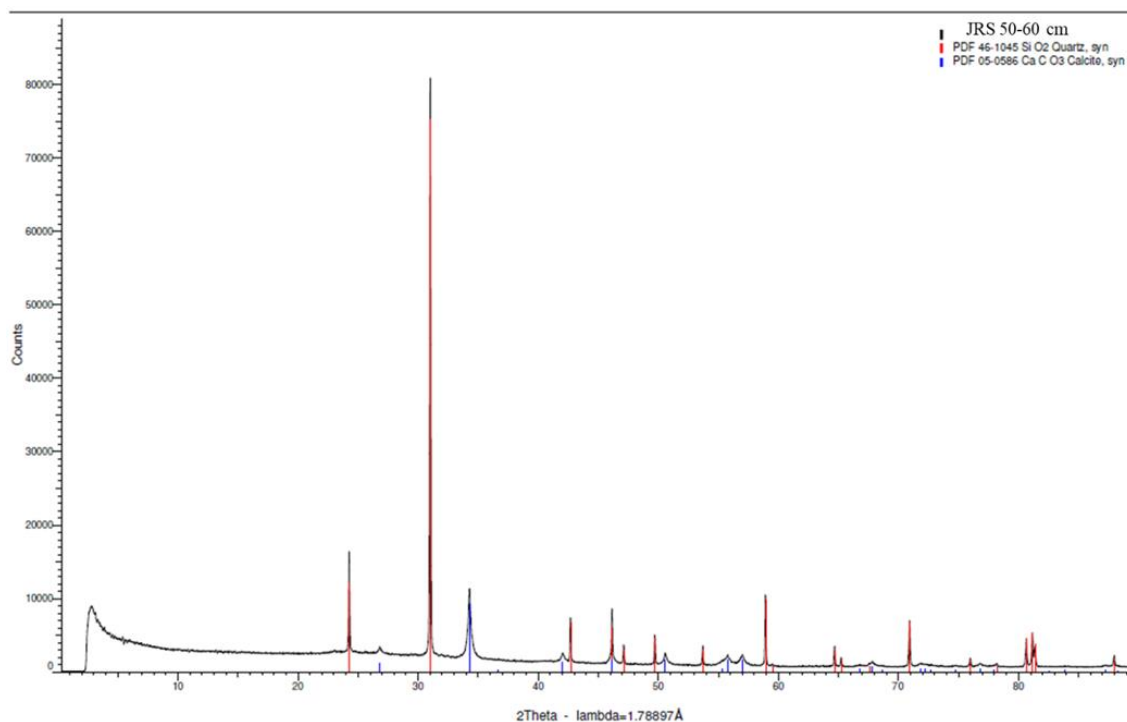


Figure 4: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-JRS (50-60 cm)

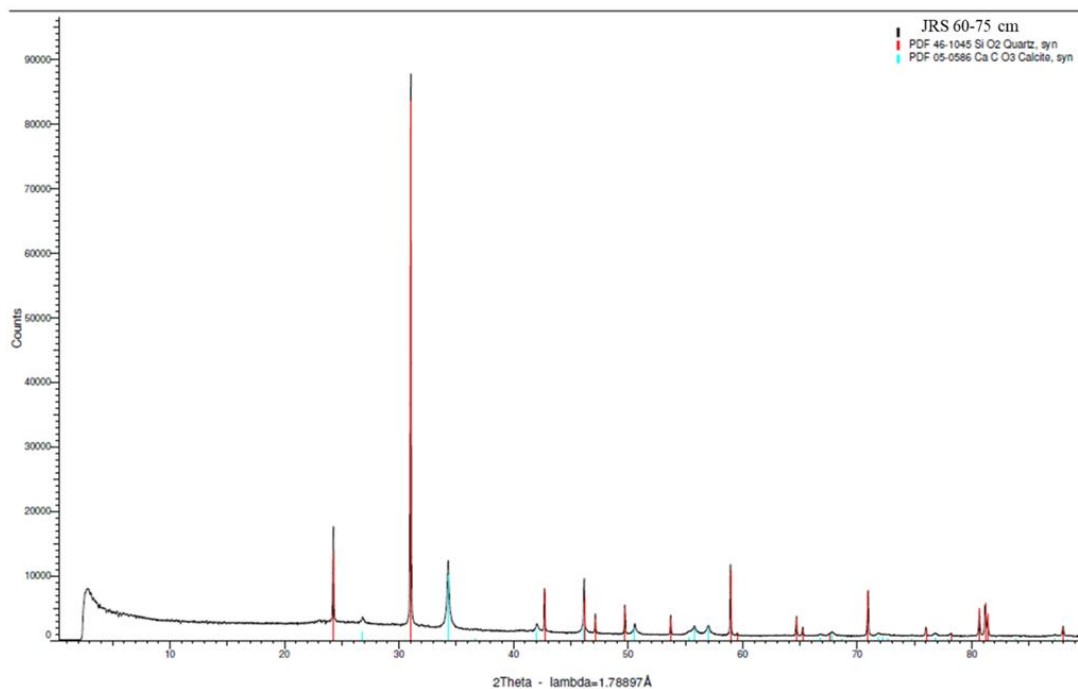


Figure 5: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-JRS (60-75 cm)

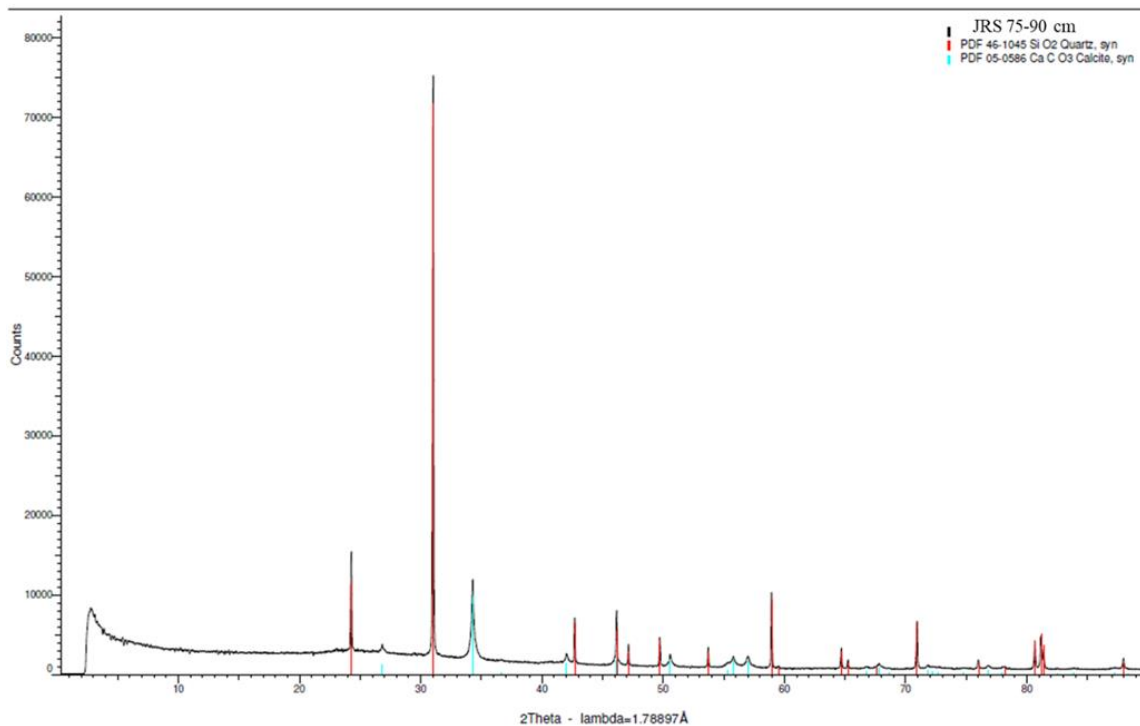


Figure 6: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-JRS (75-90 cm)

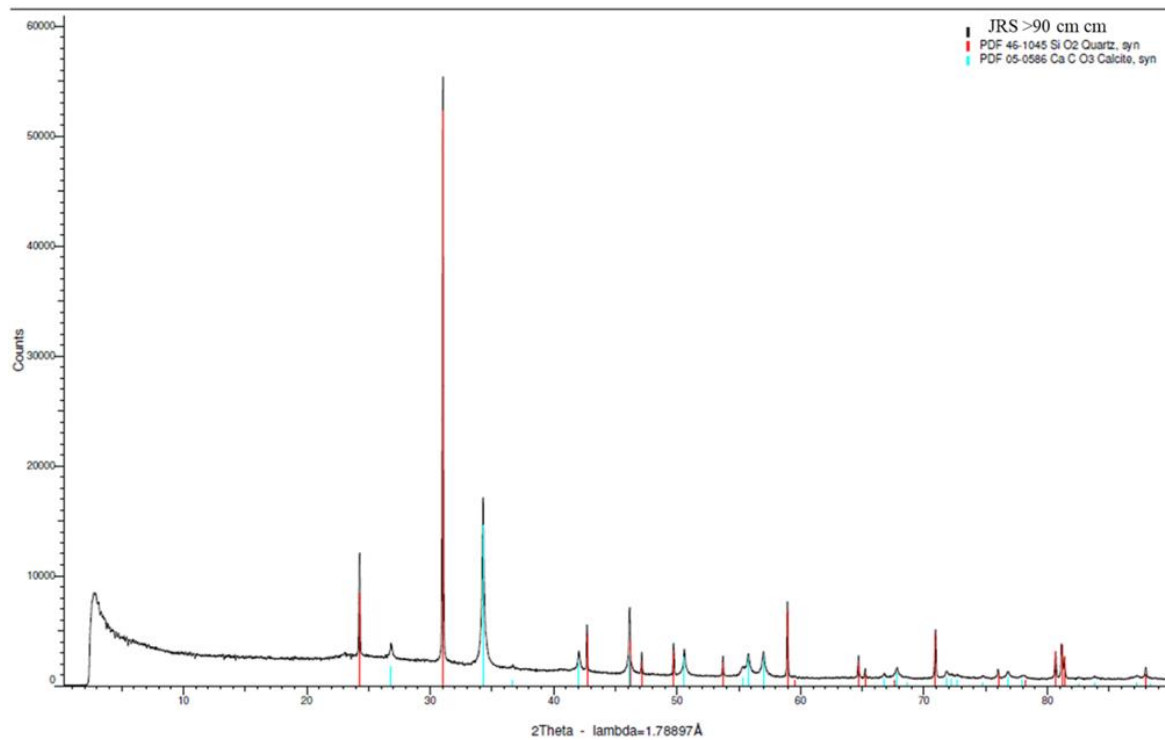


Figure 7: Diffractogramme RX (2θ) de poudre brute de sol P-JRS (> 90 cm)

Annexe 8

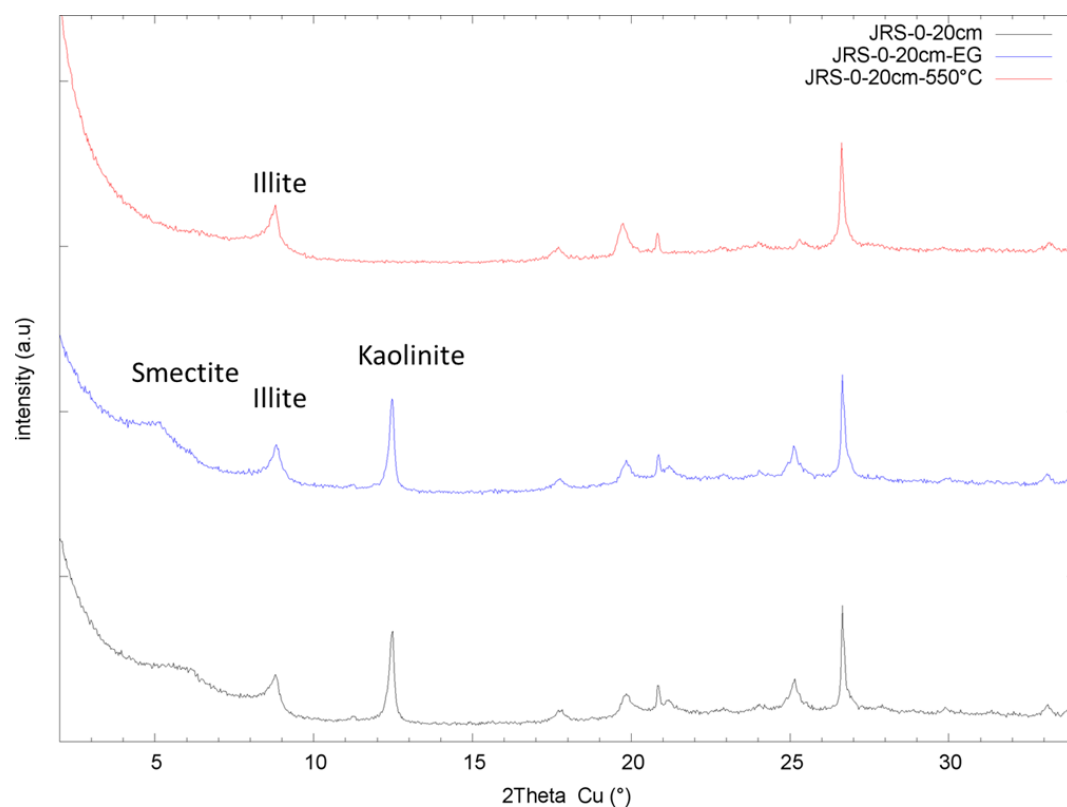


Figure 1 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-JRS (0-20 cm).

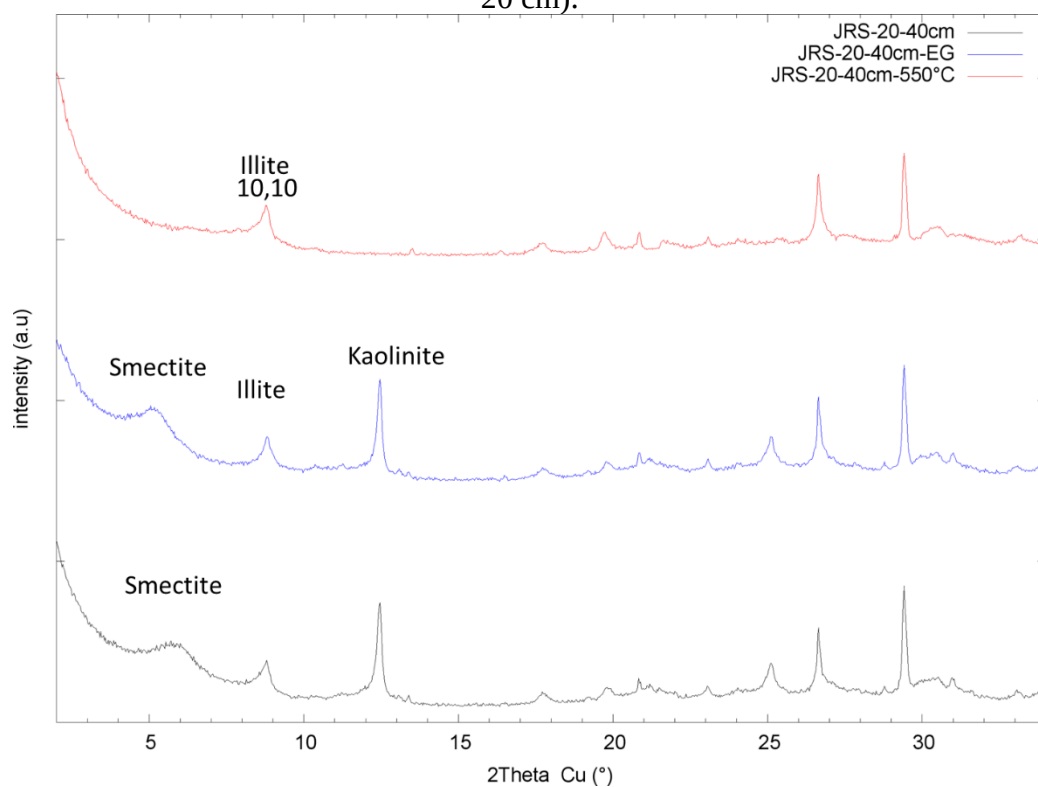


Figure 2 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-JRS (20-40 cm).

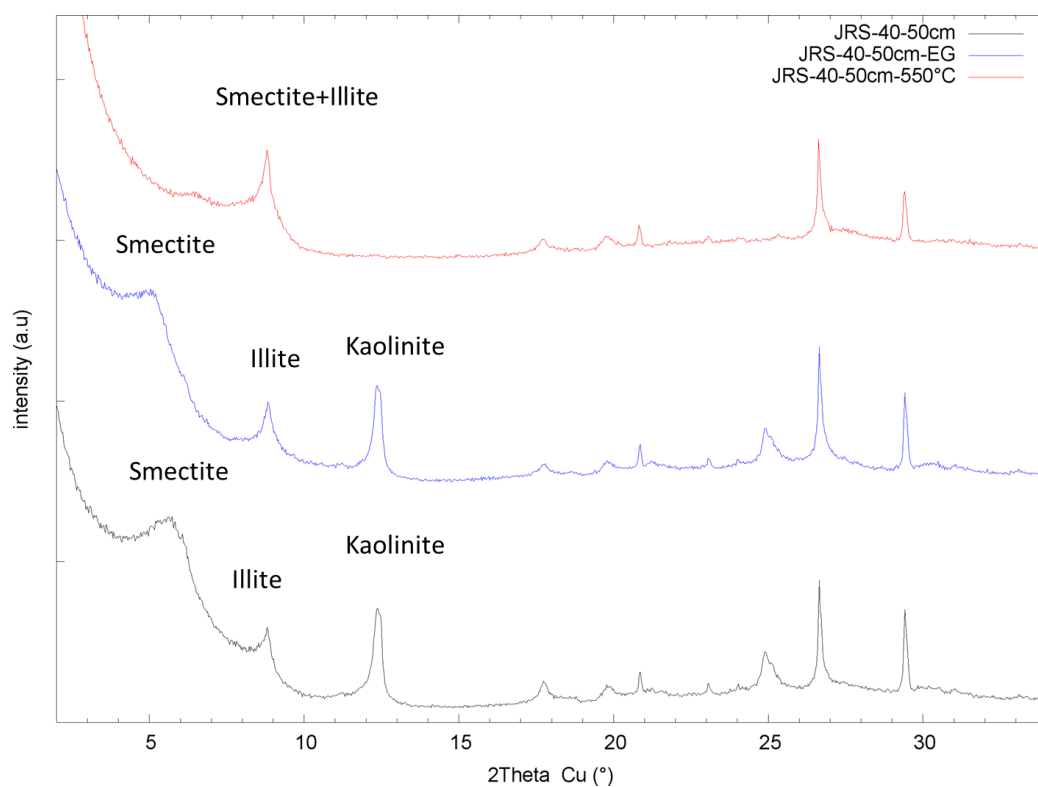


Figure 3 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-JRS (40-50 cm).

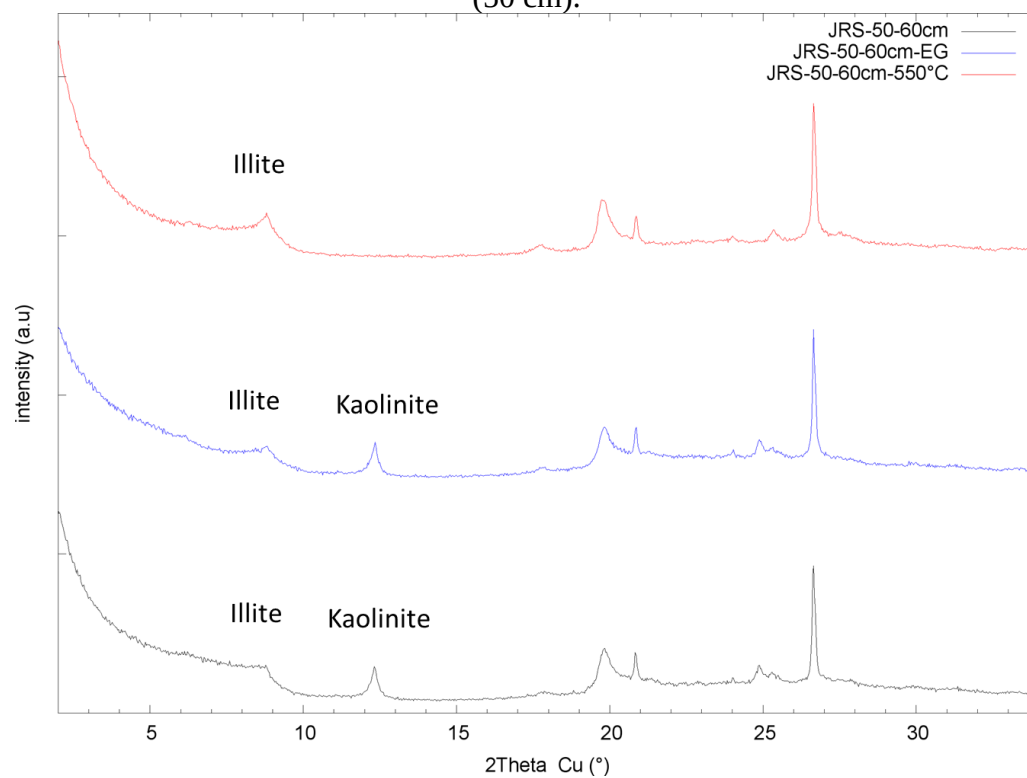


Figure 4 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-JRS (50-60 cm).

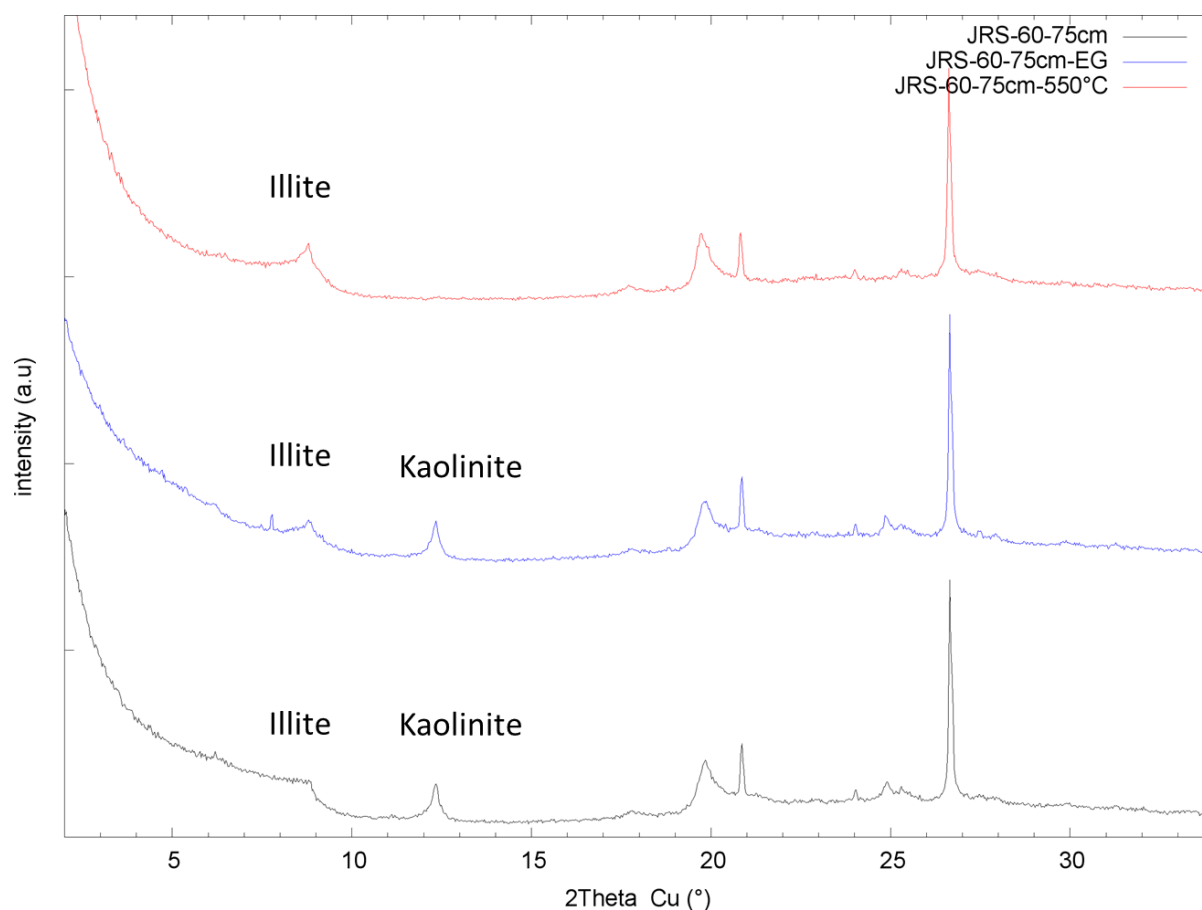


Figure 5 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-JRS (60-75 cm).

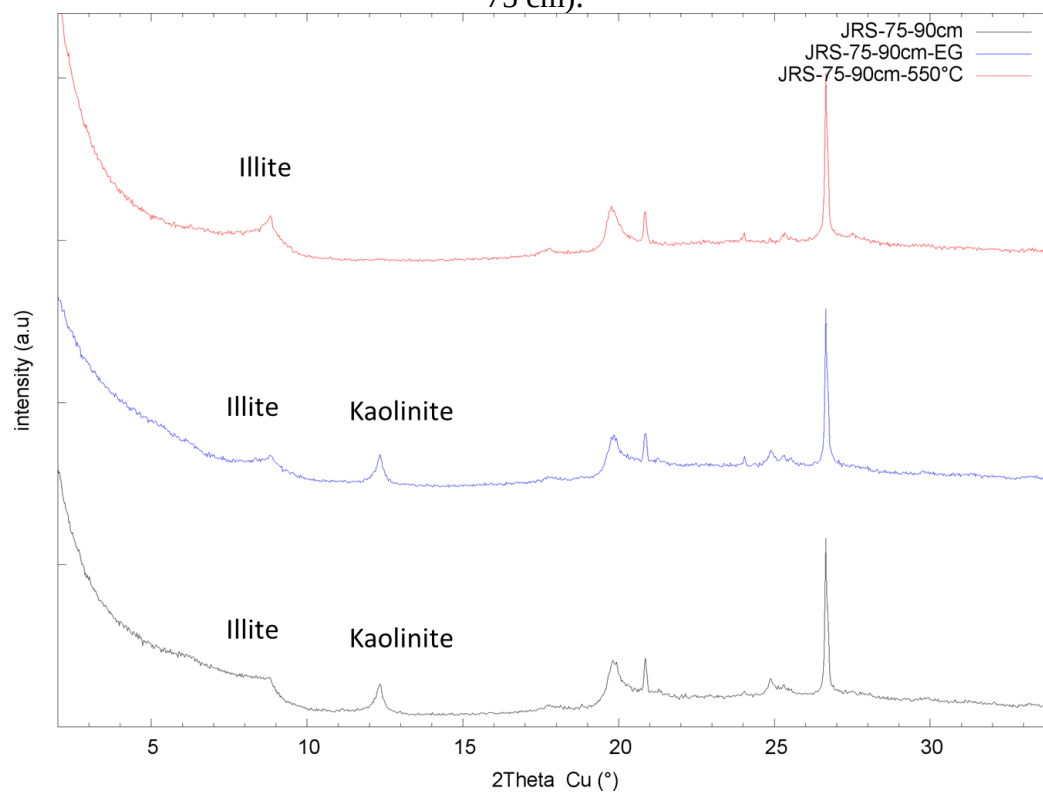


Figure 6 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-JRS (75-90 cm).

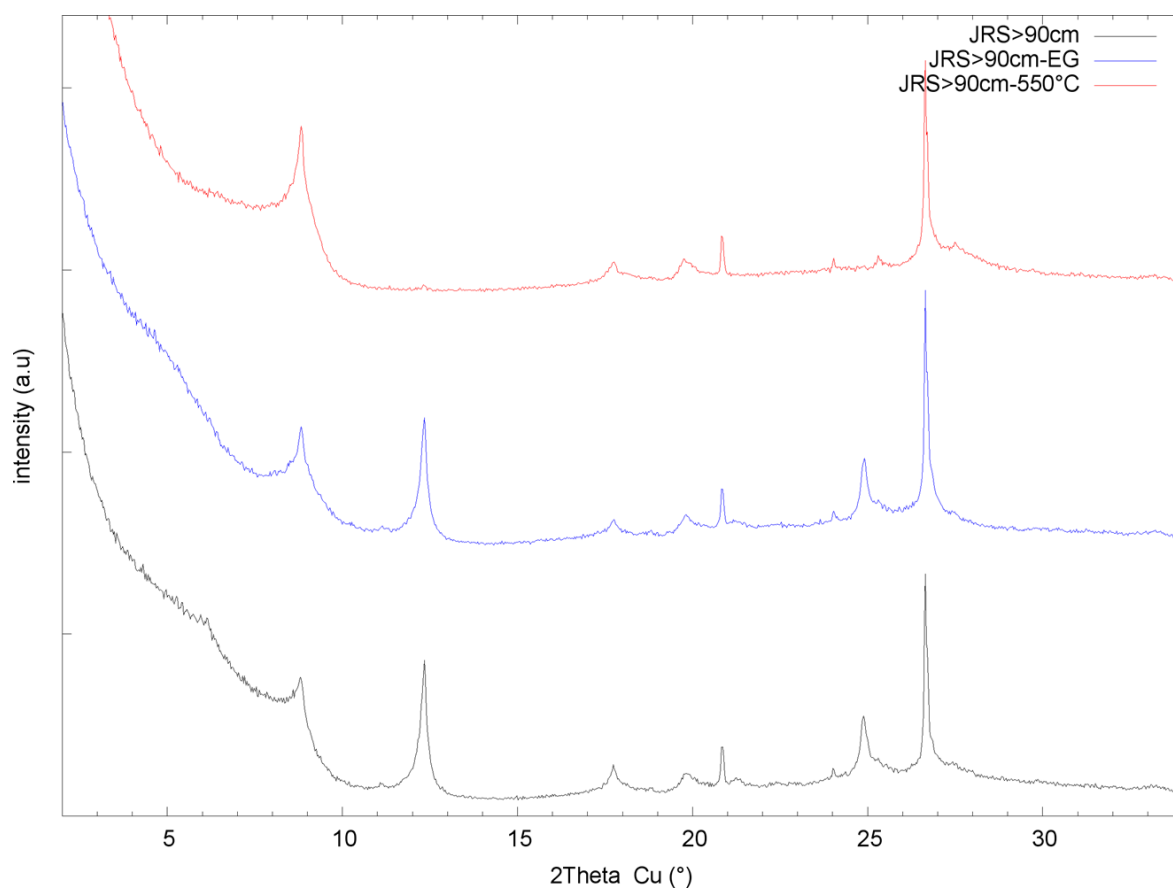


Figure 7 : Diffractogramme RX (2θ) de lame orientée (fraction argileuse) des sols P-JRS (> 90 cm).

Annexe 9

Propriétés hydrodynamiques des colonnes en régime saturé

La caractérisation des mécanismes de transport de solutés en milieu poreux nécessite la connaissance des paramètres hydrodispersifs du milieu ([Straface et Rizzo, 2013](#)), bien que l'écoulement soit fonction non uniquement de l'hétérogénéité texturale et structurale du sol mais aussi de plusieurs paramètres tels que la vitesse du fluide et le degré de saturation en eau du milieu. Des expériences de traçage ont été effectuées dans les colonnes de sol saturées et alimentées en eau (percolation descendante) à l'aide de Br, visant à déterminer les caractéristiques hydrodynamiques du système.

Le transfert de l'eau et de soluté dans le milieu poreux a été étudié selon une approche « dynamique des systèmes » ([Gaudet et al., 1977](#)). Cette dernière permet de donner des informations sur les processus de transfert dans le milieu poreux à partir du traitement des formes des courbes obtenues par les signaux détectés en sortie du système par rapport à celui d'entrée. Dans cette étude, le signal d'entrée est la concentration de soluté à T0. La réponse des signaux est la courbe d'élution du soluté qui est constituée par la concentration de soluté à la sortie de la colonne en fonction du temps (Fig. 1 et 2).

I-1 Schéma de traçage

Le tableau suivant montre les caractéristiques des colonnes et les conditions opératoires (Fig. III.16 du chapitre 3).

Cette expérience a été détaillée dans le chapitre III (section VIII).

TABLEAU 1 : Caractéristiques des colonnes des sites de Sidi Bouaouane (P-SB) et Jebel Ressas (P-JRS)

Profils	Colonne	Niveau	Masse (g)	Longueur (cm)	Diamètre (cm)	Volume totale de la colonne (mL)	Volume de pore (mL)	Débit (mL/h)
P-SB	SB1	0-15 cm	103,37	30	3,5	288,5	224,07	2,4
		15-25 cm	100,62					
		25-40 cm	102,73					
		40-50 cm	88					
	SB2	50-60 cm	92,85	30	3,5	288,5	216,59	2,3
		60-70 cm	114,41					
		70-80 cm	87,71					
		80-90 cm	93,97					
P-JRS	JRS1	0-20 cm	89,49	30	3,5	288,5	256,44	2,3
		20-40 cm	89,61					
		40-50 cm	96,5					
		50-60 cm	81,76					
	JRS2	60-75 cm	89,99	30	3,5	288,5	147,86	2,9
		75-90 cm	81,89					
		>90 cm	53,23					

Les données expérimentales du test de traçage (temps, concentrations en Br) sont présentées dans les figures suivantes :

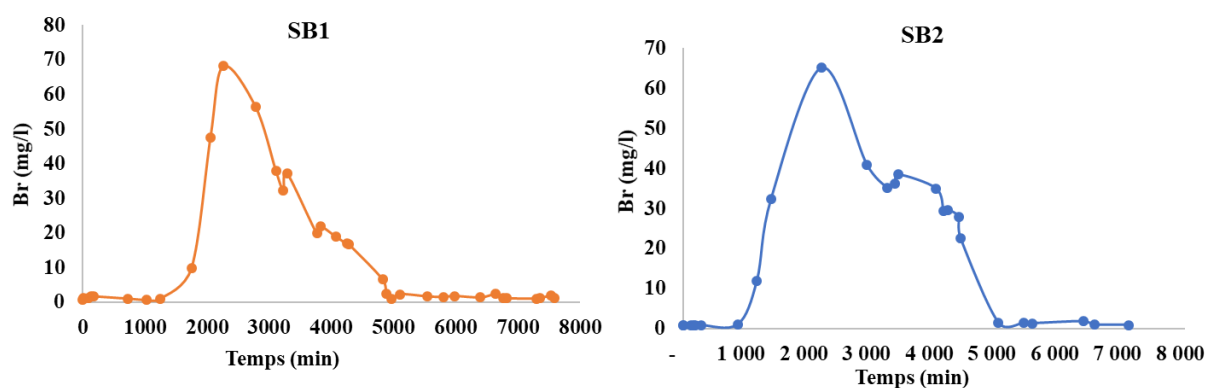
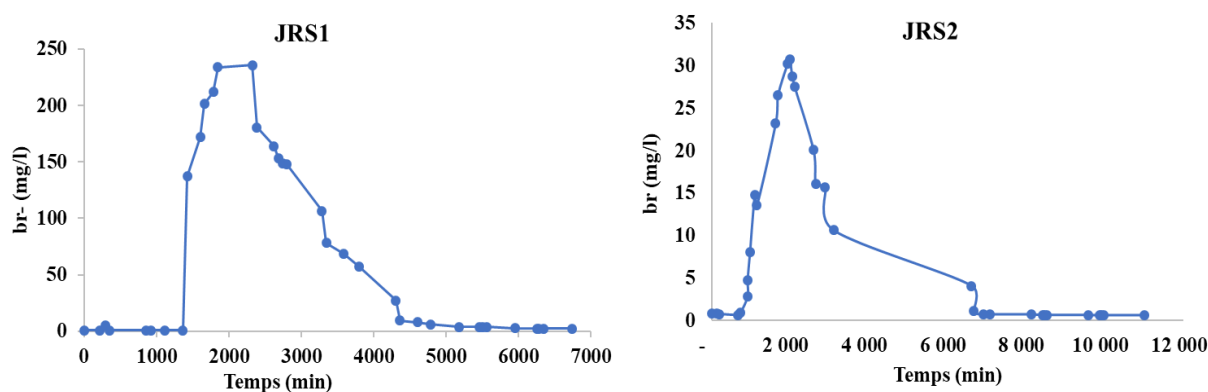
**FIGURE 1 :** Courbe d'élution du Br dans les colonnes de P-SB (1 et 2)

FIGURE 2 : Courbe d'élution du Br (200 mg.L^{-1} , $40 \text{ }\mu\text{L}$ injecté) dans les colonnes de P-JRS (1 et 2)

La réponse du test de traçage a donné une courbe d'élution de type Gaussienne, ce qui pourrait signaler l'absence de phénomènes de diffusion. La quantité totale de KBr introduite dans les colonnes est 200 mg. L^{-1} ($40 \text{ }\mu\text{L}$), ce qui indique que dans SB1 et SB2 environ 65 % du KBr injecté est adsorbé par les minéraux des sols. Par contre dans la colonne JRS1 la totalité du KBr élué est récupéré en bas de colonne, ceci pourrait s'expliquer par la présence de smectite dans les niveaux remplis dans cette colonne (tableau 1). Une étude effectuée sur un sol riche en smectite et oxydes de manganèse par [Turin et al. \(2002\)](#), a montré l'absence de phénomènes de sorption avec l'utilisation de Br^- comme traceur.

En revanche que dans la deuxième colonne de JRS (JRS2), qui contient des niveaux de sol appauvri en smectites, presque 85 % du KBr élué est adsorbé par les minéraux des sols.

% de Br récupéré =

I-2 Résolution analytique

L'interprétation du traçage et des paramètres hydrodynamiques est faite par comparaison et modélisation des données expérimentales (Fig. 12 et 13) avec celles d'une solution analytique répondant au problème de transport. Le choix de la solution dépend du système de traçage.

Dans cette étude, la solution analytique utilisée est la suivante :

$$C(x, t) = \frac{m \cdot x}{Q \cdot \sqrt{4 \cdot \pi \cdot D \cdot t^3}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - v \cdot t)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)$$

m : masse de traceur injecté

Q : débit d'écoulement fixé au début de l'expérience

D : coefficient de dispersion ; (à déterminer) traduit l'étalement du pic. Plus il est faible, plus le pic est intense ; plus il est fort et plus l'étalement du pic est important.

T : temps

C'est une solution pour un domaine unidimensionnel infini, en écoulement 1D avec injection du traceur de type Dirac (injection brève, pulse).

La réponse des courbes de traçage a suivi une forme gaussienne présentée ci-dessous (fig.12 et 13), c'est pour cela une solution analytique a été utilisé pour l'interprétation des données.

La porosité (volume de pore), et la dispersivité ont été obtenus par l'introduction de la solution analytique dans le Microsoft excel.

La validité de la solution a été testée en comparaison avec une modélisation numérique par le logiciel Phreeqc (Parkhurst et al., 1999). Cette validation consiste à traiter la compatibilité des résultats numériques et expérimentaux.

- La porosité traduit l'arrivée du pic, plus elle est forte plus l'arrivée de pic est retardée.
- Le coefficient de dispersion traduit l'étalement du pic. Plus il est faible, plus le pic est intense ; plus il est fort et plus l'étalement du pic est important.

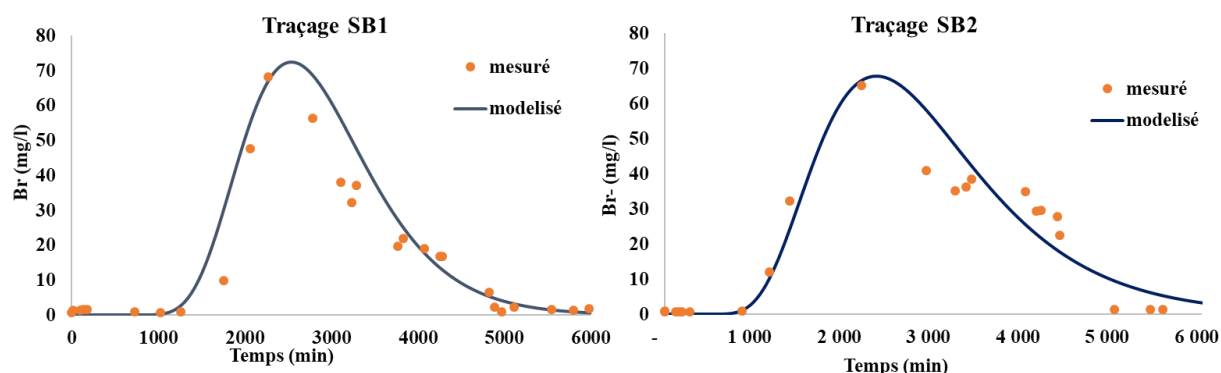


Figure 3 : Courbe d'élution du KBr dans les colonnes de P-SB

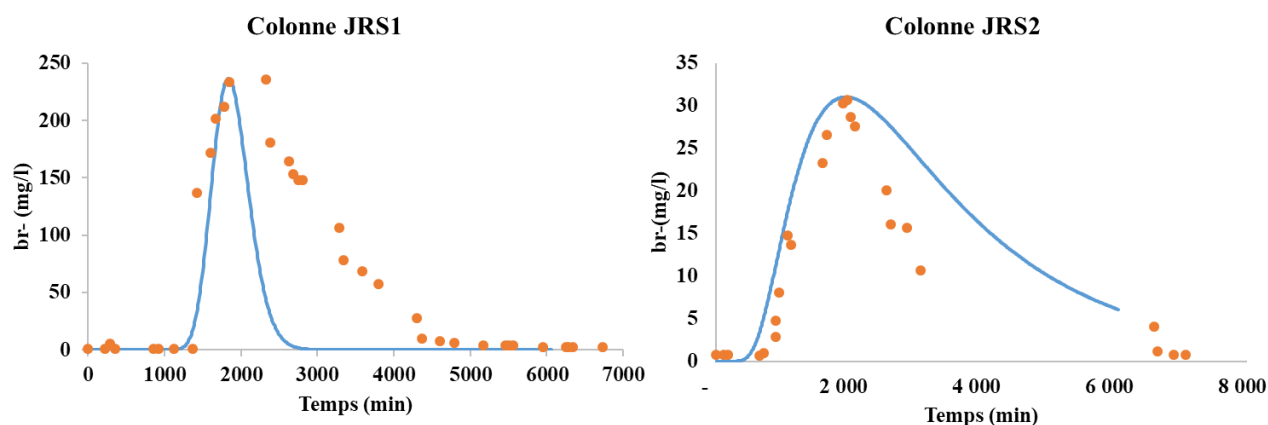


Figure 4 : Courbe d'élution du KBr dans les colonnes de P-JRS

Tableau 2 : Propriétés géométriques et physiques des colonnes du sol utilisés pour l'étude du transport réactif des EPT

Colonne	Dispersivité (cm)	Porosité (%)
SB1	1.2	40
SB2	2.2	34
JRS1	0,25	25
JRS2	6,2	59

Etude de la mobilité des métaux (Pb, Zn, Cd) et des métalloïdes (As et Sb) dans les sols carbonatés contaminés par les rejets miniers

Cette thèse porte sur plusieurs réponses sur l'écodynamisme et la phytodisponibilité des éléments potentiellement toxiques (EPT) dans des sols agricoles fortement contaminés par des rejets miniers développés sur un substrat carbonatés de la Tunisie septentrionale (Jebel Ressas (JRS), Jebel Hallouf (JH1) et Sidi Bouaouane (SB) dans un climat semi-aride.

L'effet rhizosphérique sur la mobilité des EPT a été étudié par un test cinétique avec des acides à faible poids moléculaire (LMWAOs). Les résultats ont montré une augmentation du pH de la solution initiale (2,8) jusqu'à des valeurs proches de la neutralité, résultant de la dissolution des carbonates.

Pour la détermination des formes des EPT dans les sols, deux méthodes d'extractions séquentielles ont été appliquées (BCR et Maiz). En parallèle, la concentration totale dissoute dans les eaux porales, la fraction labile (sondes DGT) et l'absorption par les plantes (orge et petit pois) ont été déterminées afin d'étudier la spéciation, la mobilité et la phytodisponibilité des EPT dans deux sites post-minier (Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane et Jebel Ressas).

Cette étude a montré que la mobilité de ces EPT dans ces sols semble limitée en raison de leur caractère carbonaté et de leurs teneurs en argiles qui tendent à piéger les EPT. Cependant, le transfert des EPT dans les plantes cultivées varie beaucoup d'une espèce végétale à l'autre en particulier pour l'As vu sa ressemblance avec le phosphate.

Le risque de transfert des EPT vers l'eau a été étudié par percolation en condition saturée dans des colonnes de sol reproduisant le profil de surface. Une diminution progressive du potentiel redox liée à la concentration en carbone organique dans le sol a induit un accroissement de la mobilité de l'arsenic probablement liée à la réduction microbienne des oxydes de fer.

Mots clés : Sol, Eléments potentiellement toxiques, contaminés, spéciation, mobilité, phytodisponibilité, effet rhizosphérique, colonne, saturée

Assessment of the mobility of heavy metals (Pb, Zn, Cd) and metalloids (Sb, As) in carbonated soils contaminated by mining waste

This thesis provides answers on the ecodynamics and phytoavailability of potentially toxic elements (PTE) in agricultural soils heavily contaminated by mining waste developed on a carbonated bedrock of northern Tunisia (Jebel Ressas (JRS), Jebel Hallouf (JH1) and Sidi Bouaouane (SB) in a semi-arid climate.

The rhizospheric effect on the mobility of PTE has been investigated using kinetic test with a mixture of low molecular weight organic acids. The results showed an increase in the pH of the solution (initial pH 2.8) up to near neutrality, leading to the dissolution of carbonates.

For the determination of the forms of the PTE in soils, two methods of sequential extractions were applied (BCR and Maiz). Jointly, the total dissolved concentration in pore waters, the labile fraction (DGT probes) and the absorption by plants (barley and peas) were measured in order to study the speciation, mobility and phytoavailability in soils of two sites post-mining (Jebel Hallouf – Sidi Bouaouane and Jebel Ressas).

This study showed that the mobility of these PTE in these soils seems limited due to their carbonate character and their clay content which tends to trap the PTE. However, the transfer of PTE in cultivated plants varies greatly from one plant species to another, in particular for As given its resemblance to phosphate.

The risk of transfer of PTE to water was studied by percolation in saturated conditions in soil columns reproducing the surface profile. A progressive decrease in the redox potential related to the concentration of organic carbon in the soil induced an increase in the mobility of arsenic probably related to the microbial reduction of iron oxides.

Keywords : soil, potential trace element, contaminated, speciation, mobility, phytodisponibility, rhizospheric effects, column, saturated.



ISTO, UMR 7327 CNRS/ Université
d'Orléans
1A, rue de la Férollerie, 45071
ORLEANS CEDEX 2, France

