

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE CONSTANTINE I  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de  
**DOCTORAT ES SCIENCE EN CHIMIE**

**Spécialité: Chimie Analytique**  
**Option: Environnement**

Par

**Mounia Chaguer**

**Analyse et Spéciation des Métaux dans un  
Oued en zone Minière  
Cas de l'Oued Essouk**

Président :	Pr. A. Mennour	Université Constantine I
Rapporteur :	Pr. C. Boukhalfa-Djebbar	Université Constantine I
Examineurs :	Pr. F. Sadi-Hassaine	Université USTHB (Alger)
	Dr. L. Reinert	Université de Savoie (France)
	Pr. M. Boufatit	Université USTHB (Alger)
	Pr. K. Djebbar	Université Constantine I

**Juin 2013**

*A mon père et ma mère ;  
A mon mari, ma fille, mon fils ;  
A mes sœurs.*

## *Remerciements*

Au terme de ce travail, il m'est vraiment agréable de remercier toutes celles et ceux qui ont participé à sa réalisation.

**J**e voudrais d'abord exprimer toute ma reconnaissance à M<sup>me</sup> Chahrazed Boukhalfa-Djebbar, Professeur au Département de chimie de l'Université de Constantine I, pour avoir éminemment supervisé l'exécution des travaux de recherche ainsi que la rédaction de ce mémoire. Son appui et son intérêt sans réserve, sa grande disponibilité ainsi que son expertise du domaine ont été une source de motivation constante.

**J**e tiens à remercier Monsieur Ammar Mennour, Professeur au Département de Chimie de l'Université de Constantine I, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

**J**e remercie les membres de jury, Mme Sadi-Hassaine Fatma Professeur à l'Université de Bab Ezzouar, M<sup>me</sup> Laurence Reinert Maître de Conférence à l'Université de Savoie, Mr Boufatit Makhlouf Professeur à l'Université de Bab Ezzouar et Mr Djebbar Kamel Ezzine Professeur à l'université de Constantine I, pour avoir accepté d'évaluer et de critiquer les résultats et mon travail.

**D**es remerciements particuliers reviennent aux personnels du laboratoire régional de Constantine, dans lequel une partie de cette thèse a été réalisée: Monsieur Ben morellah Redha Directeur du Laboratoire Régional de Constantine (CACQE), Monsieur Zaabat Massaoud Chef de section analyse fine, M<sup>me</sup> Bencheikh El houcine Rayane et M<sup>elle</sup> Abbas Fatima Zahra qui m'ont aidé pour réaliser les dosages par absorption atomique ainsi que M<sup>me</sup> Malou Nafissa, M<sup>me</sup> Bouanaka Sabrina, M<sup>elle</sup> Doukhane Noura et M<sup>elle</sup> Hamdi Laila.

**J**e tiens aussi à remercier Mme Laurence Reinert pour les analyses EDS et MEB, M<sup>me</sup> Sanhadji Ouassila pour les analyses DRX et Mr Khelfellah pour les analyses MEB.

## *RÉSUMÉ*

Depuis plus d'une trentaine d'années, l'abandon de la mine de Sidi Kamber a entraîné un ennoyage progressif des anciens travaux miniers avec pour conséquences une dégradation de la qualité de l'eau de l'Oued Essouk. Dans ce contexte, l'objectif de la présente étude est de caractériser l'évolution de la qualité de l'eau et des sédiments de l'oued en combinant des approches physico-chimiques et minéralogiques.

Des campagnes de prélèvement d'eaux et de sédiments ont été réalisées durant l'année 2008. Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse de différents paramètres physico-chimiques. Les métaux Fe, Zn, Cu, Pb, Cd ont été dosés dans les eaux filtrées, les matières en suspension et les sédiments. La distribution des métaux dans les sédiments a été évaluée par des essais d'extractions séquentielles. L'évolution de la composition minéralogique des sédiments a été évaluée par MEB-EDS, DRX et IR.

Les résultats obtenus montrent que les eaux des effluents miniers sont plus acides en période d'étiage. Les métaux sont principalement dans la phase dissoute. Leurs concentrations sont plus importantes au mois de Juin.

Le long de l'oued, les valeurs de pH sont plus élevées en hivers. La minéralisation et les concentrations des ions sulfates sont plus importantes en Novembre. Les métaux sont majoritairement dans la phase dissoute.

La majorité des métaux étudiés se retrouvent piégés dans les sédiments. Les concentrations de ces derniers sont élevés, en particuliers le fer, le zinc et le plomb

La spéciation des métaux dans les sédiments des effluents miniers montre la prédominance de la fraction réductible pour le plomb; la fraction échangeable est importante pour le cadmium et le zinc, le cuivre est lié à fraction oxydable.

Dans les sédiments de l'oued, les fractions sensibles aux variations des conditions physico-chimiques du milieu, présentent des taux de piégeage des métaux importants.

Les minéraux majoritaires au niveau des effluents miniers sont la jarosite et la schwertmannite. Les sédiments de l'oued contiennent de la lepidocrocite en plus des oxyhydroxydes amorphes qui sont des adsorbants efficaces pour les métaux.

**Mots clés** : drainage minier acide, eau de surface, oued, métaux, sédiments, spéciation des métaux, composition minéralogique.

## لمخص

قد أدى التخلل عن ضاح سدي كبلبر إلى تشبه الماء الحمض ملتتب عن هتد مورنوع<sup>ة</sup>  
الم<sup>اه</sup> ف<sup>اه</sup> والملسوق.

الهدف من هذا العمل هو واسقتطورنوع<sup>ة</sup> م<sup>اه</sup> وراوبب الواد م خلال الجمعب<sup>ن</sup> الهنهج  
الفز<sup>ا</sup> علىك<sup>م</sup> ا<sup>ى</sup> وللامعد<sup>ن</sup>.

أجرت خرجات م<sup>دل</sup>ة ألخذ ع<sup>ن</sup>ات من الم<sup>اه</sup> اليرواسب خلال عام 2008. ومزت هذه ع<sup>ن</sup>ات  
من خلالتخلل م<sup>تط</sup>فال مع<sup>ا</sup> رالفز<sup>ئ</sup>ة ملك<sup>م</sup> م<sup>ئ</sup>ة. بتحق<sup>ق</sup> استر الكزال معادن الحد، لزنك، النحاس،  
الرص اصولك ادم<sup>وم</sup> ف<sup>ال</sup> الماعلمارشح، الموالطس لباقي عالق<sup>ة</sup> اليرواسب. لي مع<sup>ف</sup>ة التركب<sup>ل</sup> لامعد<sup>ن</sup>  
للرواسب أجرت التالحواسطة SEM-EDS ، XRD الأشعقتحت ل<sup>ح</sup>مراء.

التخلل المتحصل عل<sup>ه</sup> لتوض<sup>ح</sup> أن الم<sup>ة</sup> المنجم<sup>ة</sup> تم تسربك وأكثرحمضة خلال الص<sup>ف</sup>.  
بصفة عامتك ونال معادن من حل<sup>ف</sup> ل<sup>ح</sup>لب<sup>ة</sup> إلى نسبة لم<sup>اه</sup> الوادال حمضالمقاسة ل<sup>ح</sup>ل<sup>ف</sup> تفصل الشتاء ،  
ترك<sup>ال</sup> كبريتات ورقال<sup>ة</sup> الم<sup>اه</sup> أكث<sup>ر</sup> أهم<sup>ة</sup> ف<sup>ي</sup>وف<sup>م</sup> بر. الم<sup>ع</sup>ادن من حل<sup>ف</sup> ل<sup>ح</sup>ل<sup>ف</sup> ن سيل<sup>ل</sup>ن سيل<sup>ل</sup>ن رواسب،  
تر الكزال معادن عال<sup>ة</sup> خاصة الحد<sup>د</sup> اليزنك ل<sup>ل</sup>رصاص.

رواسقتوز<sup>ع</sup> الم<sup>ع</sup>ادن ف<sup>ال</sup> ل<sup>ل</sup>راسب الم<sup>ج</sup>م<sup>ت</sup> ق<sup>ت</sup>وض<sup>ح</sup> غليب<sup>ق</sup> س<sup>ب</sup>ة ل<sup>ح</sup>ل<sup>ف</sup> المتصل<sup>ل</sup> المر<sup>ك</sup>بات  
لم<sup>ر</sup>ج<sup>ة</sup>. لام<sup>ع</sup> ال<sup>ق</sup>لب<sup>ل</sup> ل<sup>ق</sup>ب<sup>ا</sup> دل<sup>ل</sup> ل<sup>ح</sup>ل<sup>ف</sup> ريسق<sup>ل</sup> لك ادم<sup>وم</sup> والزنك. بل<sup>ل</sup> الم<sup>ل</sup>ن سيل<sup>ل</sup>ن ح<sup>ا</sup>فين سيب<sup>ه</sup> الأكب<sup>ر</sup>تصل<sup>ل</sup>  
بالمريلقت القبال<sup>ة</sup> لأكسد ه<sup>ي</sup>رواسبان وادف<sup>ان</sup> م<sup>ع</sup>ادن من سيب<sup>خ</sup>رج<sup>ة</sup> خلال ل<sup>ل</sup>مر<sup>اح</sup>م الأولى من اتوف<sup>ي</sup>ع  
ت<sup>ل</sup> تر<sup>ل</sup>يس<sup>ع</sup> ان<sup>ي</sup>. ان<sup>ر</sup>واسبان<sup>م</sup> جم<sup>ي</sup> ق<sup>ت</sup>كون أس<sup>ا</sup> م<sup>ه</sup> : Jarosite و Schwertmannite. وع<sup>ه</sup>ي  
م<sup>س</sup>توى ان<sup>و</sup>الن<sup>ر</sup>واسب<sup>ك</sup>ون م<sup>ه</sup> : Lepidocrocite أكاسي<sup>ذ</sup> و ه<sup>ر</sup>وكس<sup>د</sup>ات<sup>ال</sup> حد<sup>د</sup> ال<sup>ت</sup>ل<sup>م</sup>ك  
خص<sup>ل</sup> ص<sup>ل</sup> ادم<sup>ز</sup>از ع<sup>ال</sup> ال<sup>ل</sup>ن سيل<sup>ل</sup>ن سيل<sup>ل</sup>ن معادن.

كلم<sup>ال</sup> ابتل<sup>ب</sup> ح<sup>ث</sup> : م<sup>اه</sup> من ج<sup>ي</sup>ة ح<sup>ا</sup>مض<sup>ة</sup>، واد، لم<sup>ع</sup>ادن للرواسب توز<sup>ع</sup> الم<sup>ع</sup>ادن، الت<sup>ر</sup>ك<sup>ب</sup> لامعد<sup>ن</sup>.

## *Abstract*

The abandonment of the Sidi Kamber mine has led to a gradual submergence and a degradation of the water quality of Oued Essouk. In this context, the objective of this study is to characterize the evolution of water and sediment qualities of the river by combining physico-chemical and mineralogical approaches.

Water and sediments Samples were taken during 2008. The samples were characterized by the analysis of various physico-chemical parameters. Metals Fe, Zn, Cu, Pb, Cd were analyzed in filtered water, suspended matter and sediments. The distribution of metals in sediments was assessed by sequential extraction tests. The identification of the mineralogical composition of sediments was evaluated by SEM-EDS, XRD and IR.

The obtained results show that the mine waters are more acidic in low flow periods. Metals are mainly in the dissolved phase. Their concentrations are highest in June.

Along the river, the pH values of water were higher in winter. Mineralization and sulphate concentrations are more important in November. Metals are mostly in the dissolved phase. The majority of the studied metals are trapped in sediments. Their concentrations are high in particular iron, zinc and lead.

Speciation of metals in sediments of mining effluent shows the predominance of the reducible fraction for lead, the exchangeable fraction for cadmium and zinc. Copper is bound to oxidizable fraction.

In the river sediments, the fractions sensitive to physico-chemical conditions changes have higher rates of metals uptake.

Sediments of the mining effluents are mainly jarosite and schwertmannite. The sediments of the river contain lepidocrocite and amorphous oxyhydroxides which are effective adsorbents for metals.

**Keywords:** acid mine drainage, oued, metals, sediment, speciation of metals, mineral composition.

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Références bibliographiques</b> .....	4
<b>CHAPITRE I Synthèse bibliographique</b>	
I.1) Les cours d'eaux.....	6
I.1.1) Caractéristiques et types de cours d'eau.....	6
I.1.1.1) Les différents types de cours d'eau.....	6
I.1.1.2) Les différentes parties du cours d'eau .....	7
I.1.1.3) Les différentes formes des cours d'eaux .....	7
I.1.1.4) Exemple de cours d'eaux - Oued Rhumel .....	7
I.2) Qualité des eaux des cours d'eaux .....	9
I.2.1) Evaluation de la qualité de l'eau.....	9
I.2.2) Pollution des cours d'eaux .....	10
I.2.2.1) origine des polluants.....	10
I.2.2.2) Types de polluants.....	11
I.3) Pollution des cours d'eaux par les métaux .....	13
I.3.1) Origines des métaux lourds.....	13
I.3.2) Le drainage minier acide .....	15
I.4) Spéciation des métaux dans le milieu aquatique.....	19
I.4.1) Les différentes formes des métaux en milieux aquatique.....	19
I.4.2) Les métaux dans les sédiments.....	22
I.4.2.1) Définition et origine des sédiments.....	22
I.4.2.2) Composition minéralogique des sédiments.....	23
I.4.2.3) Cycle des métaux dans les sédiments.....	25
I.5) Toxicité des métaux dans le milieu aquatique.....	27
<b>Références bibliographiques</b> .....	30
<b>CHAPITRE II Site d'étude, Matériel et méthodes</b>	
II.1) Site d'étude.....	36
II.1.1) Localisation et description de l'oued Essouk.....	36
II.1.2) Conditions hydro-climatiques.....	37
II.2) Matériels et méthodes.....	39





III.3) Spéciation des métaux dans les sédiments.....	92
III.3.1) Spéciation des métaux dans les sédiments des effluents miniers.....	93
III.3.1.1) Spéciation des métaux au mois de Février.....	94
III.3.1.2) Spéciation des métaux au mois de Juin.....	99
III.3.1.3) Spéciation des métaux au mois de Novembre.....	103
III.3.2) Spéciation des métaux dans les sédiments de l'oued Essouk.....	109
III.3.2.1) Spéciation des métaux dans les sédiments proches de la mine...	109
III.3.2.2) spéciation des métaux à l'entrée du barrage.....	115
III.4) Caractérisation minéralogique.....	120
III.4.1) Analyse minéralogique des sédiments prélevés aux niveaux des effluents miniers.....	120
III.4.1.1) Identification des phases minéralogiques.....	120
III.4.2) Analyse minéralogique des sédiments prélevés aux niveaux de l'oued.....	122
III.4.2.1) Identification des minéraux.....	122
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>124</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>130</b>

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

### Liste des figures

#### Chapitre I

**Figure 1:** Types de cours d'eau

**Figure 2:** Illustration photographique des principales formes de cours d'eau

**Figure 3:** Carte géographique de l'oued Rhumel

**Figure 4:** Représentation schématique des différents types de rejets et de pollutions

**Figure 5:** Schématisation du cycle hydrologique des métaux traces en milieu aqueux

**Figure 6:** Schéma du processus de formation du drainage minier acide

**Figure 7:** Schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires se déroulant au cours d'un phénomène de drainage minier acide

**Figure 8:** Illustration de l'état d'avancement du drainage minier acide

**Figure 9:** Exemple de cycle des métaux traces dans les milieux aquatiques

**Figure 10:** Diagramme triangulaire de classement des sédiments selon leur texture

**Figure 11:** Localisation et mobilité des métaux dans les sédiments

**Figure 12:** Diagramme de transfert des métaux

#### Chapitre II

**Figure 1:** Localisation de l'oued Essouk

**Figure 2:** La moyenne de la température maximale et minimale entre 1989 et 2004 dans la région de l'oued Essouk

**Figure 3:** La moyenne de la pluviométrie annuelle entre 1989 et 2004 dans la région de l'oued Essouk

**Figure 4:** La moyenne de l'évaporation entre 1989 et 2004 dans la région de l'oued Essouk

**Figure 5:** Représentation schématique de la structure méthodologique de l'étude

**Figure 6:** Localisation des stations d'échantillonnage

**Figure 7:** Photos des sites de prélèvements en mois de Juin

**Figure 8:** Réactions entre les différentes formes des métaux (M) en milieu aqueux

**Figure 9:** Spectre des tailles de particules dans le milieu aquatique et schématisation des différentes fractions

**Figure 10:** Protocole d'extractions séquentielles des sédiments

### Chapitre III

**Figure 1:** Schéma du phénomène de propagation du drainage minier acide

**Figure 2:** Précipités d'hydroxyde de fer dans le cours d'eau de l'oued Essouk

**Figure 3:** Répartition des métaux dans les eaux des effluents miniers (Février)

**Figure 4:** Répartition des métaux dans les eaux des effluents miniers (Juin)

**Figure 5:** Répartition des métaux dans les eaux de l'effluent minier M<sub>2</sub> (Novembre)

**Figure 6:** Evolution spatiotemporelle du pH des eaux le long de l'oued Essouk

**Figure 7:** Evolution spatiotemporelle de la conductivité électrique des eaux de l'oued Essouk

**Figure 8:** Evolution spatiotemporelle des sulfates le long de l'oued Essouk

**Figure 9:** Répartition du fer entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l'oued Essouk

**Figure 10:** Répartition du zinc entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l'oued Essouk

**Figure 11:** Répartition du Plomb entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l'oued Essouk

**Figure 12:** Répartition du cuivre entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l'oued Essouk

**Figure 13:** Répartition du cadmium entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l'oued Essouk

**Figure 14:** Evolution du coefficient de partage (K<sub>d</sub>) des métaux dans les eaux de l'oued Essouk en fonction du pH

**Figure 15:** Evolution spatiotemporelle du fer dans les sédiments de l'oued Essouk

**Figure 16:** Evolution spatiotemporelle du zinc dans les sédiments de l'oued Essouk

**Figure 17:** Evolution spatiotemporelle du plomb dans les sédiments de l'oued Essouk

**Figure 18:** Teneurs en métaux dans les différentes fractions des sédiments des effluents miniers (Février)

**Figure 19:** Teneurs totales en métaux dans les sédiments des effluents miniers – Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles (Février)

**Figure 20:** Répartition des métaux dans les sédiments des effluents miniers (Février)

**Figure 21:** Teneurs en métaux dans les différentes fractions des sédiments des effluents miniers (Juin)

**Figure 22:** Teneurs totales en métaux dans les sédiments des effluents miniers – Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles (Juin)

**Figure 23:** Répartition des métaux dans les sédiments des effluents miniers (Juin)

**Figure 24:** Teneurs en métaux dans les différentes fractions des sédiments des effluents miniers (Novembre)

**Figure 25:** Teneurs totales en métaux dans les sédiments des effluents miniers – Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles (Novembre)

**Figure 26:** Répartition des métaux dans les sédiments des effluents miniers (Novembre)

**Figure 27:** Teneurs en métaux dans les fractions des sédiments de l'oued Essouk proches des effluents miniers

**Figure 28:** Teneurs totales en métaux dans les sédiments de oued Essouk proches des effluents miniers – Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles

**Figure 29:** Répartition des métaux dans les sédiments de l'oued Essouk proches des effluents miniers

**Figure 30:** Teneurs en métaux dans les fractions des sédiments de l'oued Essouk à l'entrée du barrage de Guénitra

**Figure 31:** Teneurs totales en métaux dans les sédiments Essouk à l'entrée du barrage de Guénitra– Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles

**Figure 32:** Répartition des métaux dans les Sédiments de l'oued Essouk à l'entrée du barrage de Guénitra

**Figure 33:** Photos MEB et spectres EDX des sédiments prélevés au niveau des effluents miniers (a) M<sub>1</sub>; (b) M<sub>2</sub>

**Figure 34:** Spectres DRX des sédiments prélevés au niveau des effluents miniers (a) M<sub>1</sub>; (b) M<sub>2</sub>

**Figure 35:** Spectres infrarouges des sédiments prélevés au niveau des effluents miniers (a) M<sub>1</sub>; (b) M<sub>2</sub>

**Figure 36:** Photo MEB, spectre EDS, DRX et IR des sédiments prélevés à proximité du deuxième effluent minier (O<sub>1</sub>)

## Liste des tableaux

### Chapitre I

**Tableau 1:** Grille simplifiée pour l'évaluation de la qualité des eaux de rivières

**Tableau 2:** Utilisation courante des métaux dans l'industrie

**Tableau 3:** Classement granulométrique des sédiments

### Chapitre II

**Tableau 1:** Caractéristiques de l'oued Essouk

**Tableau 2:** Localisation des stations de prélèvements le long de l'oued

**Tableau 3:** Paramètre physico-chimique et méthodes d'analyses des eaux

**Tableau 4:** Conditions opératoires du dosage des métaux

**Tableau 5:** Paramètre physico-chimique et méthodes d'analyses des sédiments

**Tableau 6:** Schémas d'extractions séquentielles des métaux dans la phase particulaire

### Chapitre III

**Tableau 1:** Paramètres physico-chimique des eaux des effluents miniers

**Tableau 2:** Concentrations des métaux ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) dans les eaux filtrées des effluents miniers

**Tableau 3:** Concentrations des métaux dans les matières en suspension des effluents miniers

**Tableau 4:** Caractérisation physico-chimique des eaux de l'oued Essouk

**Tableau 5:** Teneurs des métaux ( $\text{mg/l}$ ) dans les eaux filtrées de l'oued Essouk

**Tableau 6:** Concentrations des métaux ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) dans les matières en suspensions

**Tableau 7:** Caractérisation physico-chimique des échantillons de sédiments des effluents  
Miniers

**Tableau 8:** Teneur en métaux dans les sédiments des effluents miniers

**Tableau 9:** Caractéristiques physicochimique des sédiments de l'oued Essouk

**Tableau 10:** Teneurs en métaux dans les sédiments de l'oued Essouk

**Tableau 11:** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux (Février)

**Tableau 12:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention de chaque métal  
(Février)

**Tableau 13:** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux (Juin)

**Tableau 14:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention des chaque métal  
(Juin)

**Tableau 15:** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux (Novembre)

**Tableau 16:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention de chaque métal (Novembre)

**Tableau 17:** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux dans les sédiments de l'oued Essouk proches des effluents miniers

**Tableau 18:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention de chaque métal dans les sédiments de l'oued Essouk proches de la mine

**Tableau 19 :** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux des sédiments de l'oued Essouk à l'entrée du barrage de Guénitra

**Tableau 20:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention de chaque métal dans les sédiments à l'entrée du barrage de Guénitra

Les rivières sont des milieux vivants. Outre leur rôle physique, qui est d'écouler les eaux issues de leur bassin versant tout en modelant le relief, elles ont un rôle biologique car elles sont le support de communautés végétales et animales.

La pollution des cours d'eau s'est amplifiée au fil du temps. Elle était faible et d'origine organique où l'autoépuration restaurait rapidement la qualité des eaux, mais avec l'amplification des activités humaines et l'urbanisation, certaines rivières se retrouvent soumises à de réelles agressions nuisibles.

La présence des métaux dans les milieux aquatiques naturels résultent des processus d'altération des roches, des dépôts atmosphériques et des activités anthropiques [1]. La pollution industrielle émet dans l'environnement de nombreux métaux ; provenant principalement des activités métallurgiques et des processus industriels [2].

Dans le cas de l'activité minière, en fonction de la composition minéralogique des roches, du mode de construction de halde et des conditions climatiques régionales, des réactions chimiques peuvent avoir lieu. Sous l'effet combiné de l'eau, de l'oxygène et de bactéries, les réactions d'oxydation des sulfures, produisent une forte acidité des eaux, avec des pH pouvant atteindre dans les cas extrêmes des valeurs inférieures à 0. Ces processus favorisent ainsi l'attaque des minéraux de la roche avec mise en solution de polluants [3]. Ce phénomène représente une problématique environnementale importante, particulièrement dans le cas des mines abandonnées. Il provoque la dégradation de la qualité de l'eau superficielle et/ou souterraine [4].

Contrairement aux polluants organiques susceptibles de se dégrader, les polluants métalliques dans le milieu aquatique persistent. C'est pourquoi l'étude de leur mobilité et de leur transfert est de première importance. Généralement, les métaux qui y sont transférés se présentent sous les formes dissoutes dans l'eau et l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire et fixée sur les particules des sédiments ou en suspension dans l'eau. Sous cette dernière forme, les métaux peuvent s'accumuler dans le compartiment sédimentaire formant ainsi des stocks de polluants, potentiellement toxiques pour l'environnement [5].

La répartition des métaux dans les sédiments détermine leurs comportements dans l'environnement. Les métaux issus des apports anthropiques ont un comportement différent des métaux présents naturellement, car apportés sous des formes chimiques réactives [6]. Dès leur introduction dans les sédiments, ils vont s'associer avec différents constituants de ces derniers sous des formes chimiques variées. Cette répartition dépend des caractéristiques

intrinsèques à l'élément (forme chimique initiale, valence, réactivité, ...) et des caractéristiques du milieu (pH, potentiel d'oxydoréduction, CEC, température,...) [7].

La spéciation des métaux dans les sédiments est définie comme la répartition et la quantification des différentes formes chimiques d'un élément [8]. La spéciation contribue à définir la mobilité des éléments traces et donc permet d'établir des perspectives de comportement et d'évolution des éléments traces en fonction des conditions du milieu et de leur modification [9].

L'abandon de la mine de zinc-plomb de Sidi Kamber, et surtout l'arrêt des exhaustes, a entraîné un ennoyage progressif des travaux et l'apparition d'un drainage minier acide sur l'oued Essouk qui traverse cette zone minière et qui alimente le barrage réservoir de Guénitra. Cette contamination peut être dispersée par les agents de l'érosion et du transport, sous forme solide et dissoute. L'activité minière peut donc générer des concentrations en métaux lourds supérieures au fond géochimique dans les sédiments et les eaux par rapport à celle qui existaient avant l'exploitation.

En relation avec cette problématique, cette thèse essaiera d'apporter une meilleure connaissance sur la qualité des eaux et des sédiments de l'oued et les risques d'évolution de cette qualité. Dans ce contexte, l'objectif primordial est de déterminer l'intensité de la contamination minière, à travers:

la caractérisation de la distribution des métaux dans les différents compartiments de l'oued (eau, matières en suspensions et sédiments) en fonction des conditions climatiques;

l'évaluation de la spéciation des métaux dans les sédiments;

l'étude des évolutions minéralogiques qui contrôlent les teneurs des métaux lourds.



Le présent manuscrit, est divisé en trois chapitres:

**Chapitre I** nommé « Synthèse bibliographique » constitue un rappel sur des connaissances concernant les cours d'eaux, la qualité et les polluants de ces derniers, la pollution anthropique due aux métaux issus du drainage minier acide et les effets de ces derniers dans le milieu aquatique.

**Chapitre II** « Site d'étude, Matériels et Méthodes », donne un aperçu sur l'oued Essouk, et décrit l'échantillonnage, la préparation des échantillons, les méthodes analytiques et les techniques d'analyses utilisées.

**Chapitre III** « Résultats et Discussion », est la partie consacrée aux études approfondies des compartiments des effluents miniers et de l'Oued Essouk (eaux, matières en suspensions et sédiments).

## Références bibliographiques

**[1] Adeline A, 2011.**

Décontamination métallique et capacités de récupérations de deux composantes biologiques d'un hydrosystème naturel - biofilms diatomiques et bivalves filtreurs - après remédiation d'un site industriel, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 378p.

**[2] Gimbert F, 2006.**

Cinétiques de transfert de polluants métalliques du sol à l'escargot, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 192p.

**[3] Sorrenti E, 2007.**

Etude de la passivation de la pyrite - Chimie de surface et réactivité, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Lorraine, 247p.

**[4] Collon P, 2003.**

Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation *in situ*, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique De Lorraine, Ecole Supérieure de Géologie de Nancy, 247p.

**[5] Devallois V, 2009.**

Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux, Thèse de doctorat, Académie d'Aix-Marseille, Université de Provence, 304p.

**[6] Baize D, 1997.**

Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA éditions, Versailles, 410p.

**[7] Ablain F, 2002.**

Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de boue de station d'épuration dans un sol agricole, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 152p.

**[8] Tessier A, Campbell P. G. S. & Bisson M, 1979.**

Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. Analytical Chemistry; 51, pp: 844-851.

**[9] Bourrelrier P.H. & Berthelin J, 1998.**

Contamination des sols par les éléments en traces - Les risques et leur gestion. Académie des Sciences - Techniques et documentation, Paris, 440p.

**CHAPITRE I**

**SYNTHESE**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1) Les Cours d'eaux

Les cours d'eau sont des composantes naturelles du système hydrique terrestre. Ils concentrent les eaux de pluie et recueillent les eaux de sources.

### I.1) Caractéristiques et types de cours d'eau

#### I.1.1) Les différents types de cours d'eau

Un cours d'eau peut porter divers noms en lien avec ses dimensions, et certaines autres caractéristiques physiques (Figure 1) [1]:

- **Fleuve** : cours d'eau important, long et au débit élevé, comptant de nombreux affluents et se jetant dans la mer [2].
- **Rivière** : en hydrologie, ce terme désigne un cours d'eau moyennement important, à écoulement continu ou intermittent, suivant un tracé défini et se jetant dans un autre cours d'eau, un lac, une mer, une dépression ou un marais. En géographie physique, ce terme désigne un cours d'eau faiblement ou moyennement important, recevant de l'eau d'autres cours d'eau tributaires, et se jetant dans un cours d'eau de plus grande importance [3].

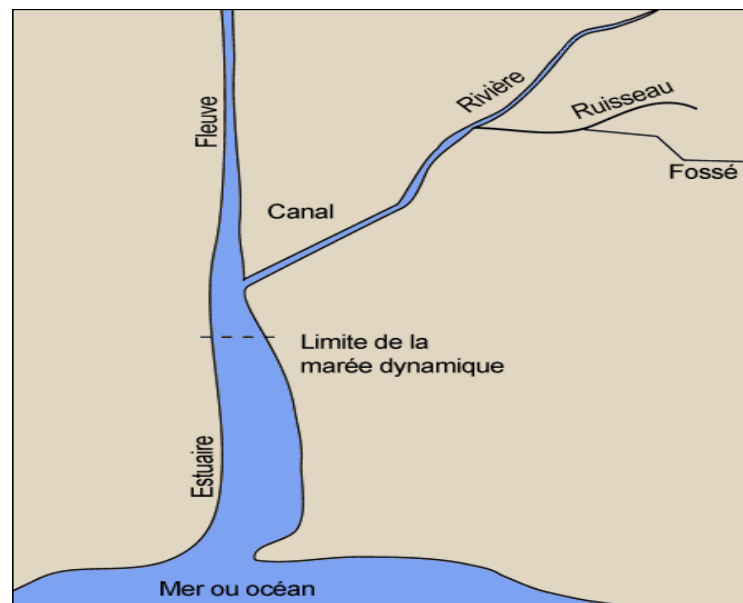


Figure 1: Types de cours d'eau [1]

- **Oued:** terme d'origine arabe désignant un cours d'eau temporaire dans les régions arides ou semi-arides. Son écoulement dépend des précipitations et il peut rester à sec pendant de très longues périodes [2].
- **Estuaire:** partie aval d'un cours d'eau permanent débouchant sur une mer.
- **Ruisseau:** cours d'eau permanent ou intermittent, de petite dimension, qui recueille l'eau des sources et des fossés et l'achemine aux rivières [1].
- **Canal:** cours d'eau artificiel permettant l'écoulement de l'eau ou le lien entre des cours d'eau naturels ou des plans d'eau. Le canal est souvent une partie d'un cours d'eau naturel redressé et endigué [1].

### I.1.2) Les différentes parties du cours d'eau

L'existence d'un cours d'eau est caractérisée par la permanence du lit, le caractère naturel du cours d'eau et une alimentation suffisante qui ne se limite pas à des rejets ou à des eaux de pluies, l'existence d'une source est nécessaire [4].

La partie la plus élevée du cours d'eau s'appelle l'amont, la partie la moins élevée vers lequel s'écoule l'eau s'appelle l'aval. Il faut se mettre dans le sens du cours d'eau de l'amont vers l'aval pour définir la rive droite et la rive gauche. Le niveau d'eau et l'espace occupé par le cours d'eau varie en fonction de son débit. Un cours d'eau analysé selon sa coupe transversale présente une section principale occupée par les écoulements normaux appelée lit mineur et une plaine d'inondation occupée lorsque le cours d'eau est en crue appelée lit majeur [5].

### I.1.3) Les différentes formes des cours d'eaux

Outre la forme des réseaux hydrographiques, les cours d'eau eux-mêmes peuvent présenter diverses formes le long de leur parcours [6]. Les principales formes sont illustrées dans la Figure 2.

### I.1.4) Exemple de cours d'eaux - Oued Rhumel (Figure 3)

Le bassin versant de l'oued Rhumel est situé dans le constantinois (Algérie) entre la chaîne littorale kabyle et les massifs méridionaux du Tell. Une grande partie de sa superficie est soumise à un climat de type méditerranéen semi-aride, c'est le plus important cours d'eau de Constantine [7]. Il prend sa source vers 1160 m dans les marges méridionales du Tell, au nord de Bellaa. Il est limité au nord par les deux bassins côtiers constantinois ouest et centre, au sud par le bassin versant des Hauts plateaux constantinois, à l'est par le bassin versant de la Seybouse, drainé par l'oued Seybouse et à l'ouest le bassin hydrographique Algérois-Hodna-

Soummam. L'oued Kébir-Rhumel, long de 200 km, draine plusieurs domaines géologiques et hydrogéologiques différents [8].



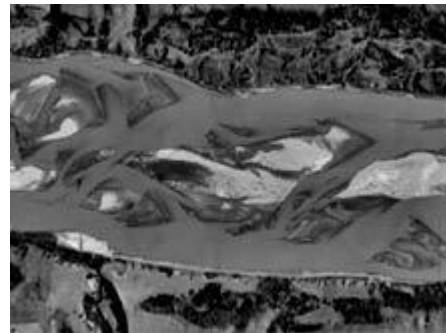
**Rectiligne**



**Divisé**



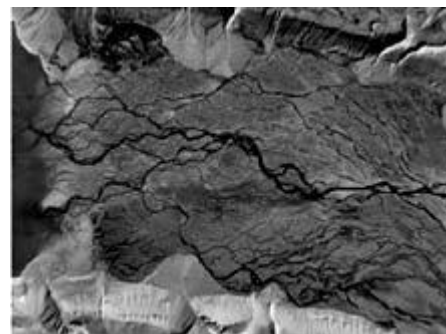
**Sinueux**



**En tresse**



**À méandres**



**Anastomosé**

**Figure 2:** Illustration photographique des principales formes de cours d'eau [6]



Figure 3: Carte géographique de l'oued Rhumel [9]

## I.2) Qualité des eaux des cours d'eau

La qualité de l'eau d'une rivière est variable dans le temps. A l'échelle d'une journée, des phénomènes naturels comme la photosynthèse influent sur la teneur en oxygène dissous. Par ailleurs, le débit du cours d'eau peut être très variable ce qui peut avoir une influence sur la qualité de l'eau.

### I.2.1) Evaluation de la qualité de l'eau

Le Système d'Evaluation de la Qualité de l'eau (SEQ-Eau) fournit un diagnostic précis sur l'aptitude de l'eau à la vie dans les cours d'eau et à différents usages. A partir des mesures physico-chimiques et bactériologiques, des indices sont classés par famille de paramètres, permettant un classement sur une échelle de qualité. Il identifie la nature des perturbations et évalue les incidences sur l'environnement. Ces données peuvent être complétées par l'analyse des sédiments, qui constituent une "mémoire" de la vie d'un cours d'eau. Ce qui permet d'évaluer le degré de pollution des cours d'eau et d'apprécier leur capacité à s'auto épurer [10].

Le système d'évaluation de qualité - Eau Physique s'intéresse à l'ensemble des paramètres intervenant dans la forme du cours d'eau et dans son fonctionnement hydrodynamique. Il évalue la qualité physique du cours d'eau selon des critères de qualité, regroupés dans les trois compartiments physiques: le lit majeur, les berges et le lit mineur.

Le système d'évaluation de qualité - Bio s'appuie sur des méthodes fondées sur l'examen de différents groupes d'organismes, végétaux et animaux. L'information de base est apportée par les invertébrés benthiques, inventoriés selon l'indice biologique global normalisé. Généralement l'outil système d'évaluation de qualité-Bio évalue l'intégralité biologique des cours d'eau pour chaque groupe biologique et pour chaque compartiment physique [11].

**Tableau 1:** Grille simplifiée pour l'évaluation de la qualité des eaux de rivières [12]

	<b>O<sub>2</sub> dissous</b>	<b>DBO<sub>5</sub></b>	<b>DCO</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>Phosphore total</b>	<b>Coliformes fécaux</b>
<b>Classe de qualité</b>	mg/l	mg O <sub>2</sub> /l	mg O <sub>2</sub> /l	mg NH <sub>4</sub> /l	mg P/l	par 100 ml
Excellente	> 7	< 3	< 20	< 0,1	< 0,1	< 20
Bonne	7 - 5	3 - 5	20 - 25	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	20 - 2000
Moyenne	5 - 3	5 - 10	25 - 40	0,5 - 2	0,3 - 0,5	2000 - 20
Mauvaise	3 - 1	10 - 25	40 - 80	2 - 8	0,5 - 3	> 20000
Très mauvaise	< 1	> 25	> 80	> 8	> 3	-

## **I.2.2) Pollution des cours d'eaux**

La qualité de l'eau peut être altérée suite à des rejets polluants. Les milieux aquatiques sont susceptibles d'être affectés par un éventail très large de polluants qui peuvent être classés selon leur origine, leur nature et leur capacité à persister dans le milieu.

### **I.2.2.1) Origine des polluants**

Les rejets polluants présentent principalement trois origines distinctes [13]:  
Domestique y compris urbaine, agricole et industrielle, avec ou sans traitement en station d'épuration avant rejet dans le milieu naturel. Du fait de ces différentes sources d'effluents polluants, les composés susceptibles de parvenir au milieu naturel sont très variés (Figure 4). Les eaux usées domestiques sont caractérisées par de fortes teneurs en matières organiques, en composés minéraux tels que NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, en détergents et en germes fécaux. En milieu urbain, les eaux pluviales qui ruissellent se chargent de matières minérales en suspension, d'hydrocarbures et de divers débris solides.



La pollution d'origine agricole résulte des effluents d'élevage et de l'emploi de pesticides et d'engrais organiques ou minéraux pour la fertilisation des terres. Ces composés peuvent être lessivés lors des précipitations et entraînés vers les milieux aquatiques.

La pollution industrielle est très diversifiée. Selon le type d'activité concerné, les rejets peuvent être composés de matières organiques, d'hydrocarbures, et de diverses substances chimiques. Les polluants toxiques affectent les organismes, alors que les polluants trophiques affectent le fonctionnement de l'écosystème.

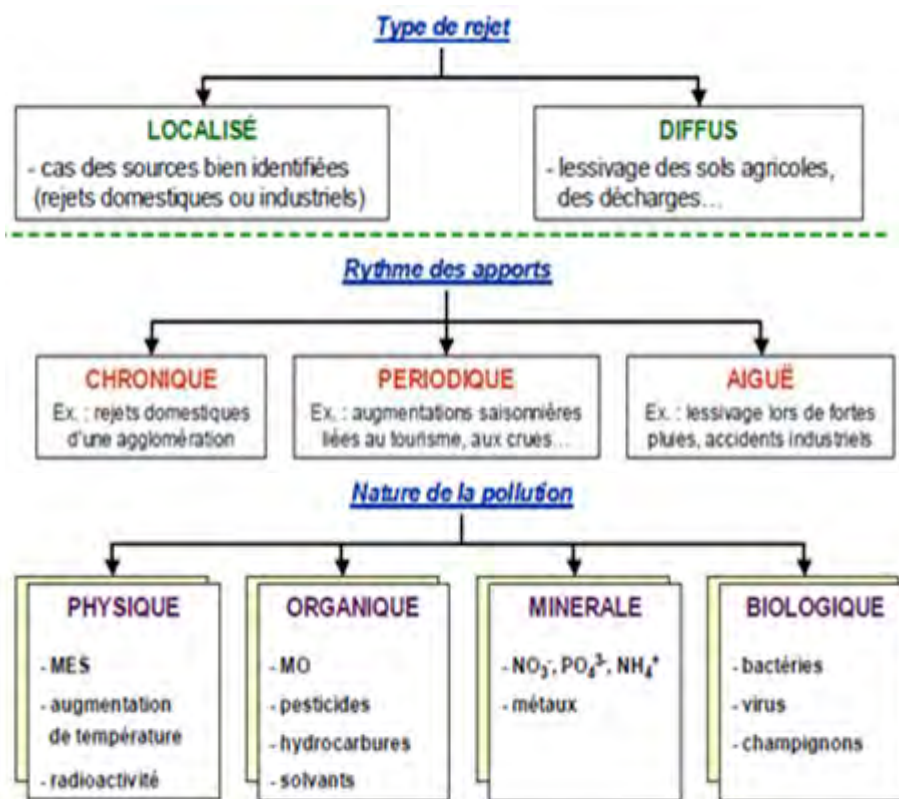


Figure 4: Représentation schématique des différents types de rejets et de pollutions [13]

### I.2.2.2) Types de polluants

#### ➤ Pollution par la matière organique

Les matières organiques présentes dans les cours d'eau, ne sont pas des poisons. Cependant, les micro-organismes se nourrissent de ces substances et ils consomment l'oxygène dissous contenu dans l'eau. C'est ainsi qu'un excès de matières organiques implique une désoxygénation de l'eau et provoque la mort de poissons par asphyxie. La quantification de la quantité des matières organiques se fait essentiellement par la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et par la Demande Biochimique en Oxygène (DBO). Les

résultats expriment les quantités d'oxygène que les matières organiques sont susceptibles de consommer dans diverses conditions.

La matière organique peut être à l'état libre ou en association plus ou moins étroite avec les constituants minéraux. Une grande quantité de matière organique est généralement accumulée dans les sédiments anaérobies. Elle est composée de substances humiques (acides fulviques : soluble pour une large gamme de pH et acide humique : soluble uniquement en milieu alcalin). La matière organique est classée selon sa taille et son état physique en carbone organique particulaire (COP), colloïdal (COC) et dissous(COD). C'est une composante essentielle du sédiment en raison de son rôle trophique vis-à-vis du compartiment microbien et de son rôle d'adsorption des contaminants. Elle est donc importante dans le contrôle de la biodisponibilité des polluants [14].

#### ➤ **Pollution par les matières azotées et phosphatées**

Selon leur forme, ces matières ont des effets différents. L'azote organique contribue à la désoxygénation de l'eau. L'azote ammoniacal est gênant pour la fabrication d'eau potable et génère un poison, qui est l'ammoniac, dangereux pour les poissons. L'azote nitrique amène une surproduction d'algues avec des inconvénients écologiques et esthétiques très graves.

Les phosphates favorisent la prolifération d'algues et contribuent à la surproduction de végétaux, aux mauvaises odeurs, et aux mortalités piscicoles.

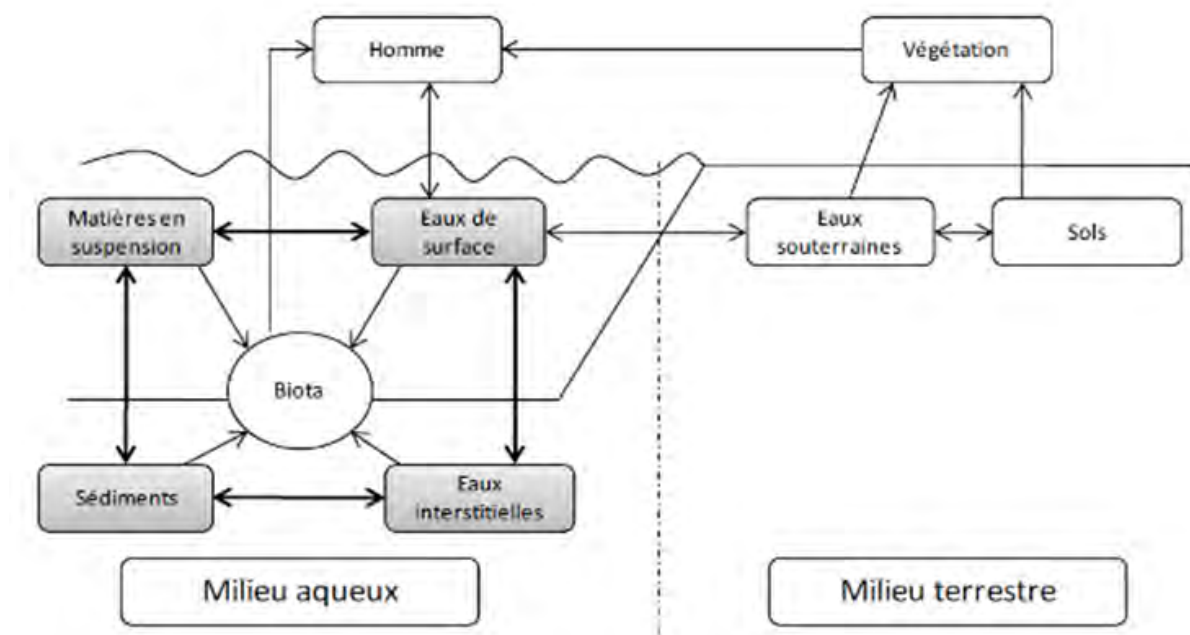
#### ➤ **Pollution par les métaux et métalloïdes**

Les éléments métalliques sont présents normalement à de faibles teneurs dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [15]. Ce qui constitue le fond géochimique d'un certain environnement, ils peuvent être répartis selon deux grandes catégories.

- La première réunit tous les éléments présents à l'état de trace mais indispensables à la vie des organismes. Ils sont rassemblés sous le terme d'oligo-éléments (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, V, Mo, Se, Sn) [16].
- La deuxième catégorie regroupe tous les éléments inutiles à la vie des organismes vivants dans les milieux aquatiques, ces éléments sont des micropolluants. Ils entraînent des nuisances même s'ils sont rejetés en quantités très faibles, à cause de l'existence du phénomène de bioaccumulation [15].

### I.3/ Pollution des cours d'eaux par les métaux

Les métaux sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, des mécanismes tel que l'adsorption/désorption, (co)-précipitation/dissolution interviennent entre les matières en suspension et les métaux dissous en solution. Des échanges entre les matières en suspension et les sédiments interviennent lors des processus de sédimentation, d'érosion et de resuspension. Des échanges de métaux se produisent entre les différentes fractions du sédiment et les eaux interstitielles (Figure 5) [17].



**Figure 5:** Schématisation du cycle hydrologique des métaux traces en milieu aqueux [17]

#### I.3.1) Origines des métaux lourds

##### ➤ Origine naturelle

Les métaux sont des éléments lourds, concentrés dans le magma granitique. Depuis la formation de la Terre, ils suivent un cycle géochimique qui conduit à une distribution hétérogène de leurs concentrations à la surface du globe [18]. L'érosion de l'écorce terrestre est susceptible d'enrichir les cours d'eau en éléments métalliques. Les roches sont altérées et désagrégées par l'action mécanique de l'érosion et par l'attaque des acides formés dans l'atmosphère ou issus de la décomposition de la matière organique. Les métaux fixés dans les roches sous forme d'oxydes ou de silicates sont peu altérables chimiquement. Les oxydes et les silicates métalliques sont libérés de la roche par érosion et transportés sous forme de particules. Les métaux présents dans les roches sous forme de sulfures et de carbonates sont

au contraire attaqués chimiquement et très facilement dissous dans l'eau qui transporte en aval les débris rocheux et les divers sels mis en solution. En plaine, lorsque le courant de l'eau devient insuffisant pour assurer le transport des particules rocheuses, celles-ci s'accumulent dans le lit du cours d'eau et sédimentent. Ces particules solides sont plus ou moins riches en éléments métalliques selon la nature géologique du terrain dont elles sont issues. Comparativement aux terrains siliceux, les terrains carbonatés sont pauvres en éléments métalliques. Les métaux sont préférentiellement associés chimiquement aux aluminosilicates. Le dépôt des particules au fond du lit des cours d'eau conduit potentiellement à une accumulation des éléments métalliques dans les sédiments [18].

➤ **origine anthropique**

Du fait de leurs propriétés physiques intéressantes. Les métaux sont largement utilisés par l'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquelles ils sont présents dans l'environnement [19].

Certains engrais, fabriqués à partir de minerais riches en phosphates, peuvent aussi avoir de fortes concentrations en cadmium présent en impureté. Les boues des stations d'épuration et les composts d'ordures ménagères utilisés pour amender les surfaces agricoles sont également susceptibles d'être contaminés par les métaux. D'autres activités agricoles sont également à l'origine d'une contamination de l'environnement. Le sulfate de cuivre est utilisé pour traiter les arbres fruitiers [18].

Généralement du point de vue industriel, on distingue les métaux d'usage courant et les éléments plus rares dont le rôle est stratégique pour certaines applications [20]. Le Tableau 2 recense les principales utilisations des métaux dans l'industrie.

**Tableau 2:** Utilisation courante des métaux dans l'industrie [21]

Métal	Utilisation
Al	Transport, bâtiment, emballage, construction électrique, autres.
Cd	Piles, pigments, autres usages industriels.
Cr	Aciers inoxydables, chimie de réfractaires, utilisations métallurgiques diverses.
Co	Superalliages, aimants, carbures cémentés, céramiques, chimie (pigments, catalyseurs, agents siccatifs...).
Cu	Constructions électrique, bâtiment, équipement industriel, transport, autres.
Fe	Sidérurgie, autres.
Ni	Aciers inoxydable, alliages de nickel, aciers et fontes alliées, revêtements de surface, autres.
Hg	Cellules d'électrolyse, construction électrique, autres.
Pb	Batteries, laminés et munitions, chimie, autres.
Zn	Galvanisations, pièces moulés, laiton et autres métaux d'alliages, demi-produits, chimie et autres.
Sn	Fer blanc, soudure, chimie, étain ouvré et divers.
Mo	Ferromolybdène et alliages, Chimie (catalyseurs).

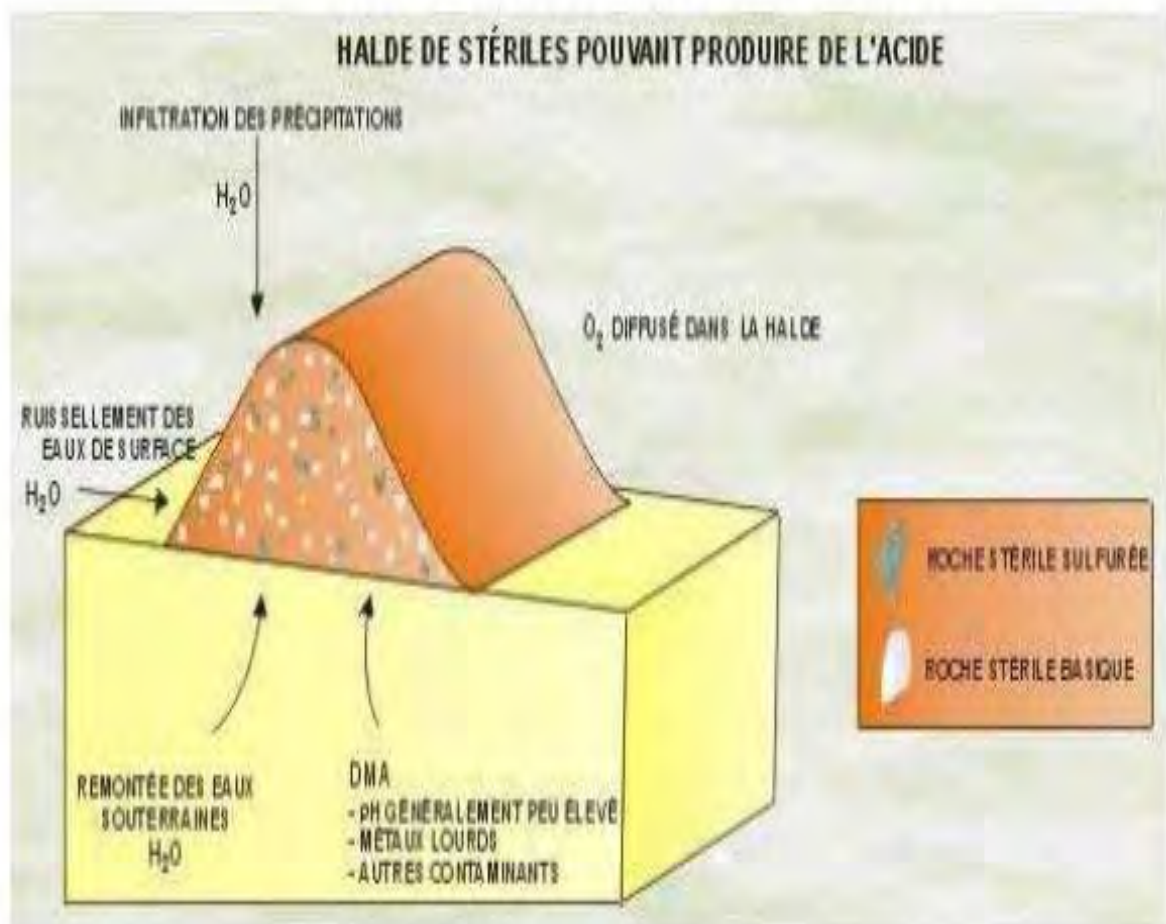
### I.3.2) Le drainage minier acide

Il semble que la source anthropique principale de métaux lourds pour l'environnement est celle produite par l'activité minière et les industries associées. Elle a été aussi identifiée comme un des premiers impacts environnemental provoqué par l'homme [22].

Les traitements d'extraction et séparation métallurgiques, exposent le minerai à des conditions physico-chimiques tout à fait différentes de celles de la roche. De plus, la construction de galeries dans la masse rocheuse crée une exposition à l'air du gisement différente de l'exposition naturelle. Les dépôts de déchets miniers en contact libre avec l'environnement, génère un grand changement de conditions de stabilité de ces substances chimiques [23, 24]. Ce changement produit en général une oxydation des sulfures, ce qui induit des eaux à pH très bas et riches en fer et sulfates nommées drainages acides miniers.

Le drainage acide minier est engendré par l'oxydation de minéraux sulfurés. On retrouve la plus grande concentration de sulfures générateurs d'eau acide à l'intérieur des parcs à résidus miniers où sont entreposés les rejets provenant des usines de traitement des minerais. L'oxydation des minéraux sulfureux a lieu principalement dans la zone non saturée et peu profonde des parcs à résidus miniers, là où il y a généralement un apport abondant d'oxygène (Figure 6). Le taux d'oxydation dépend du type de sulfure présent, de la taille des

particules, de la température, du pH, de l'agent oxydant et du potentiel d'oxydation ainsi que du type de bactérie présent et de son potentiel d'activité. Le drainage acide favorise la mise en solution des métaux lourds et des métaux de transition, une coloration rouge brique caractérise habituellement ces drainages acides due au contenu en fer des résidus miniers. Les écoulements acides se manifestent pendant quelques années ou pendant quelques siècles, généralement jusqu'à épuisement de la source de sulfure. Ils apparaissent dès le début de l'exploitation ou plusieurs années après la fermeture du site minier [25].



**Figure 6:** Schéma du processus de formation du drainage minier acide [25]

Parmi les facteurs qui influencent la formation du drainage minier acide, on distingue les facteurs à l'origine du phénomène et dont les variations contrôlent les mécanismes chimiques tels que la disponibilité de l'eau pour l'oxydation, la disponibilité de l'oxygène et les caractéristiques physiques du solide.

D'autres facteurs peuvent intervenir dans les cinétiques de ces mécanismes initiateurs tels que la température, le pH et l'activité microbologique [26].

La production du drainage minier acide comporte une série de réactions chimiques et biochimiques. Pour que ces réactions se produisent, il faut du minerai sulfuré réactif, de l'oxygène, de l'eau et des bactéries ferroxydantes de type *Thiobacillus ferrooxidans* qui se retrouvent naturellement dans le milieu et qui accélèrent les réactions d'oxydation. Ces bactéries tirent l'énergie nécessaire à leur croissance des réactions d'oxydation du soufre et du fer. Pour se développer, ils doivent disposer d'oxygène et d'eau, ainsi que d'azote et de petites quantités de phosphates, de calcium et de magnésium. Il faut noter que *T. ferrooxidans* est la seule espèce de ce genre à pouvoir oxyder le fer en absence de soufre. Les bactéries ferroxydantes participent à l'acidification du milieu et, selon leur affinité pour un pH défini, se développent plus particulièrement. Elles agissent comme de véritables catalyseurs des réactions chimiques qui se déroulent à la surface des minéraux et en solution [25]. Les Figures 7 et 8 résument l'ensemble de ces réactions.

L'impact majeur du drainage minier acide est la remise en cause des usages de l'eau en aval des sites miniers, comme l'alimentation en eau potable, l'irrigation, la pêche et l'utilisation industrielle de l'eau. L'acidité des effluents miniers entraîne la corrosion des infrastructures, des équipements et des canalisations. Le pH n'a pas de signification sanitaire directe, mais une acidité trop élevée traduit une eau instable et donne lieu à des phénomènes de corrosion. D'après l'OMS, à partir de 400 mg/l, les sulfates confèrent à l'eau un goût salé et accélèrent la corrosion des canalisations métalliques. Ils auraient un effet purgatif au-delà de 1000 mg/l. Les métaux sont généralement des poisons du métabolisme. Par conséquent, ils constituent le risque associé au drainage minier le plus important pour l'homme. Si la surveillance des eaux destinées à l'alimentation humaine exclut les risques d'intoxication par ingestion directe, une intoxication indirecte via la consommation de poissons est possible [27].

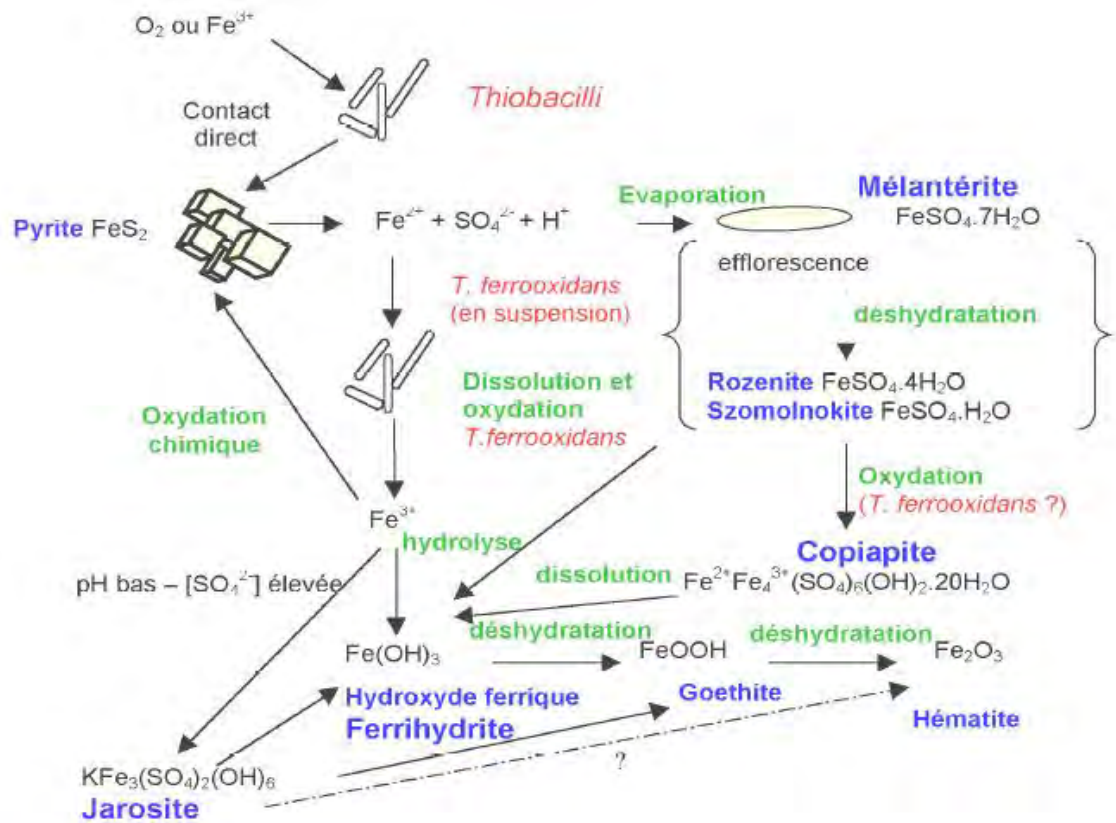


Figure 7: Schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires se déroulant au cours d'un phénomène de drainage minier acide [27]

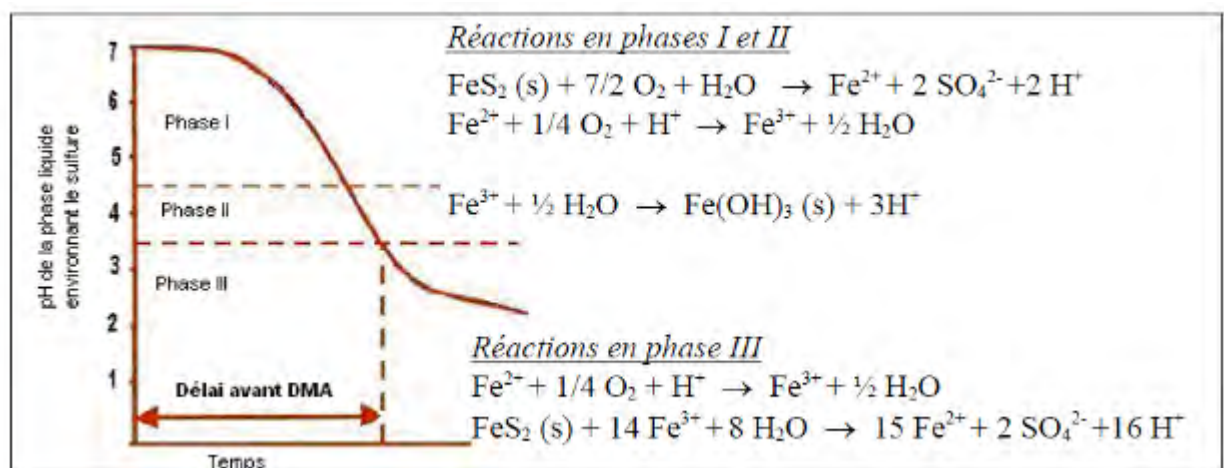


Figure 8: Illustration de l'état d'avancement du drainage minier acide [28, 29].



## I.4) Spéciation des métaux dans le milieu aquatique

Le terme spéciation décrit le taux et la nature des espèces, des formes et des phases présentes. L'analyse de spéciation est l'activité analytique d'identification et de mesure de la quantité d'une ou de plusieurs espèces chimiques dans un échantillon [30, 31]. Pour déterminer la spéciation d'un élément, il faut déterminer toutes les formes chimiques selon lesquelles il est présent dans un milieu donné, ce qui est très difficile d'autant plus que l'analyse d'une forme chimique modifie et déstabilise souvent les autres formes chimiques présentes [30].

Dans l'environnement, la détermination de la spéciation est cruciale pour caractériser le comportement et les effets des différents éléments. Deux formes chimiques différentes d'un même élément peuvent avoir des toxicités très différentes, par conséquent la donnée de la teneur totale d'un élément ne donne qu'une indication globale du degré de pollution, mais ne permet pas de connaître avec précision le risque toxique lié à l'élément [21].

En milieu aquatique, les micropolluants existent sous deux formes: dissoute ou particulaire. Le métal dissous sous la forme ionique, dite libre, existe en général en faible proportion car il forme des complexes avec de nombreux ligands inorganiques et organiques, ou s'adsorbe sur des surfaces immergées. Les métaux dissous sont en contact avec les sédiments ou matières en suspension, qui agissent comme des surfaces d'échange complexes [32].

Généralement le comportement d'un métal dans un écosystème aquatique dépend des conditions physico-chimiques du milieu [33]. Par exemple, les métaux dissous peuvent précipiter en cas de changements de pH ou de conditions redox. A mesure que le cours d'eau grandit, la concentration en carbone organique dissous augmente. Ceci permet la formation de complexes stables entre les métaux et la matière organique. Par ailleurs, par l'activité bactérienne, les conditions peuvent devenir anoxiques et réductrices. Les métaux tendent alors à précipiter sous forme de sulfures métalliques. L'interaction entre les organismes vivants et le métal dépend entre autres de la forme sous laquelle ce dernier se trouve dans le milieu. Par analogie, on appelle également complexation avec le ligand biotique la fixation du métal par les organismes [18].

Les processus chimiques les plus importants affectant le devenir et la mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments, sont les transferts de la phase solide vers la phase liquide et inversement [34].

### I.4.1) Les différentes formes des métaux en milieu aquatique

Un métal peut être sous différentes formes (Figure 9):

- ion libre hydraté;
- complexé par des ligands inorganiques: les principaux complexants, surtout en eaux douces, sont les ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) et carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Dans d'autres cas,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NH}_3$  peuvent aussi agir comme des complexants [33, 35];
- complexé par des ligands organiques: dans les eaux naturelles il y a une forte affinité entre les métaux et la matière organique. Les acides humiques et flaviques figurent parmi les ligands organiques qui jouent un rôle fondamental dans la disponibilité des métaux [36, 37]. La matière organique dissoute et particulaire permet d'exclure des métaux de la colonne d'eau vers les sédiments [36]. Dans les eaux à haute productivité biologique, il existe une multitude de ligands organiques de source autochtone ou allochtone, souvent sous forme colloïdale. La stabilité de ces complexes dépend de la nature de l'ion métallique et de l'énergie de liaison des groupes fonctionnels du ligand [33];
- adsorbé sur des colloïdes inorganiques et organiques et/ou précipité avec les carbonates, sulfures et hydroxydes. Les phénomènes de précipitation peuvent avoir lieu sur la surface des phases solides. Ils se traduisent soit par un accroissement de la surface du solide, soit par la formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel. La précipitation a lieu quand la teneur en métal soluble dans la solution est suffisamment élevée pour qu'une nouvelle phase solide apparaisse [34]. A la surface des particules, des réactions de précipitation ont lieu quand le transfert de soluté de la phase aqueuse vers l'interface se traduit par l'accumulation d'une nouvelle substance sous forme d'une nouvelle phase solide soluble [34, 38].

Les oxydes/hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que la matière organique sont des sites importants de liaisons pour les métaux dans les sédiments oxydés. La formation de sulfures de métaux domine dans les sédiments anoxiques [36, 39]. Les bactéries peuvent jouer un rôle dans la mobilisation des métaux par des réactions d'oxydo-réduction, de complexation, de chélation, d'adsorption, de méthylation qui conduisent soit à la solubilisation des métaux, soit à leur insolubilisation [36].

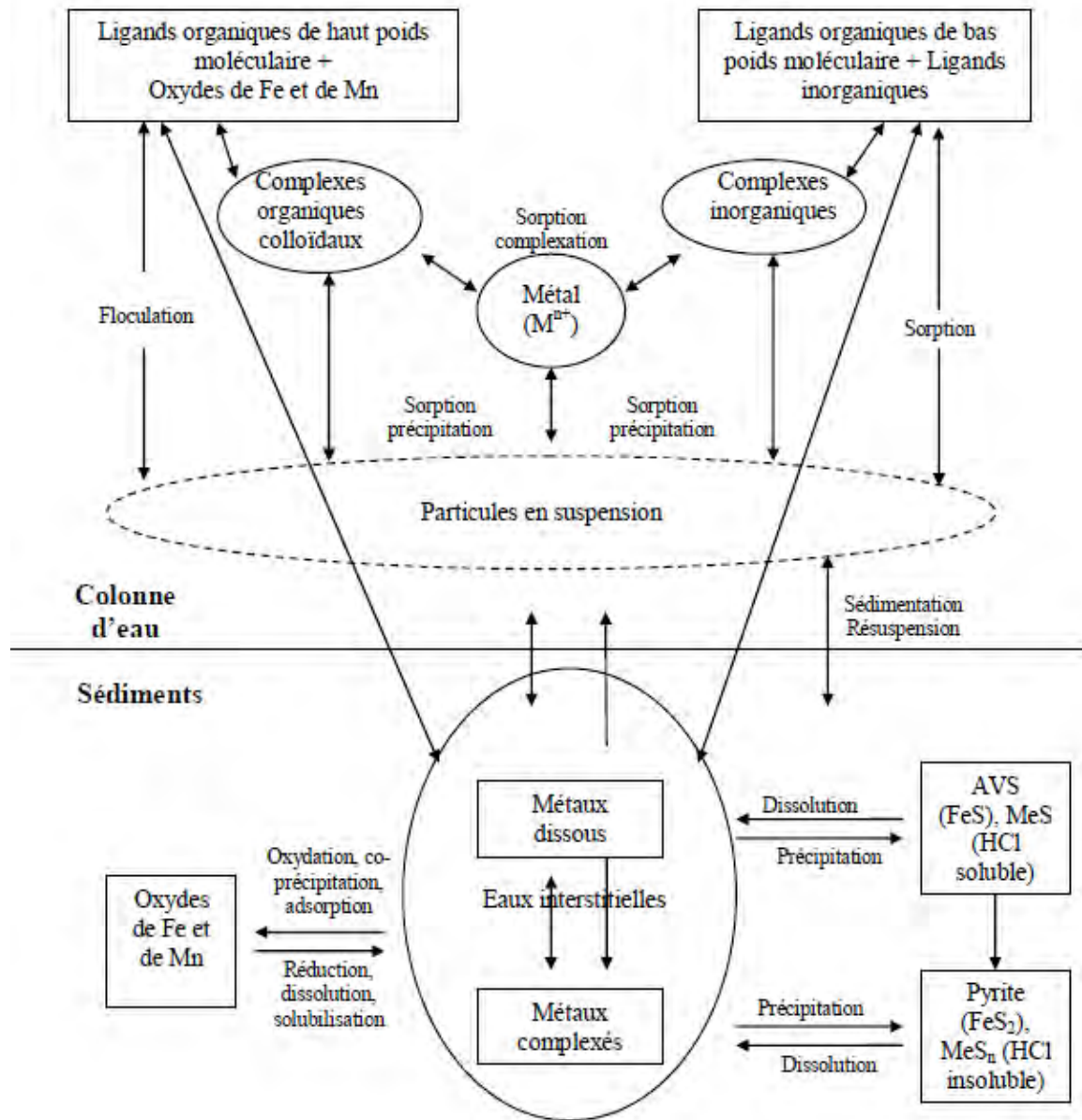


Figure 9: Exemple de cycle des métaux traces dans les milieux aquatiques [30, 40]

## I.4.2) Les métaux dans les sédiments

Le sédiment constitue le principal compartiment de stockage des métaux dans les systèmes aquatiques. La fraction fine des sédiments est celle qui concentre les métaux, à cause de sa grande surface spécifique [36]. Les polluants présentent des affinités différentes pour les phases solides du sédiment.

### I.4.2.1) Définition et origine des sédiments

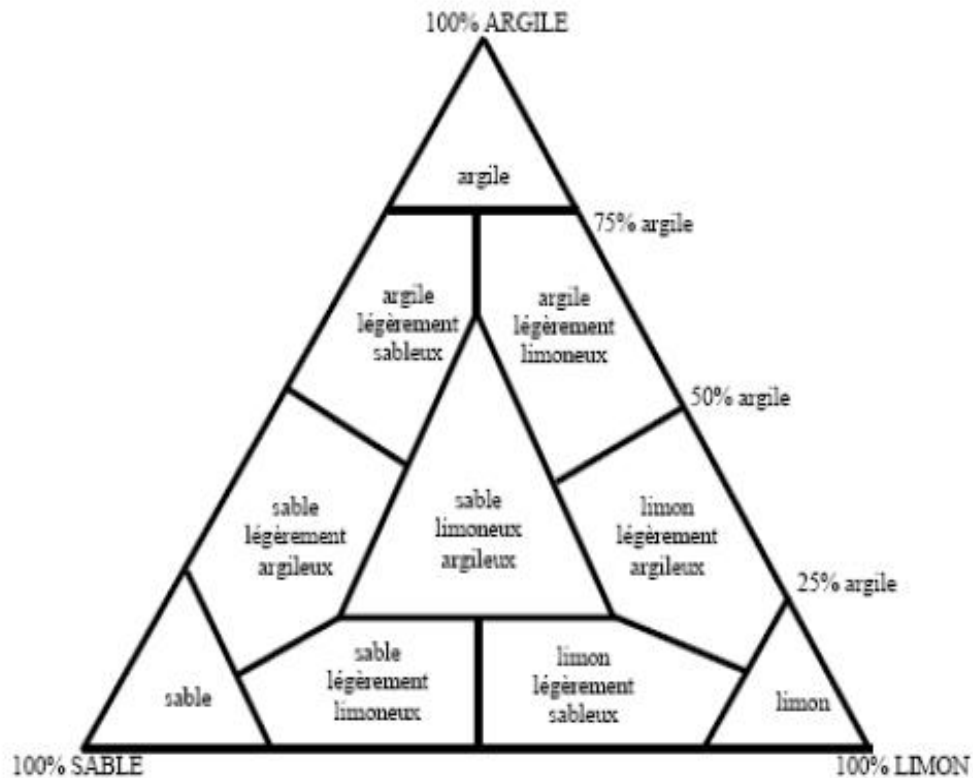
Les sédiments sont des dépôts continentaux ou marins qui proviennent de l'altération et de la désagrégation de roches préexistantes. Ces dépôts sont transportés par les cours d'eau et /ou par le vent, pour finalement se déposer dans des bassins de sédimentation et former des roches sédimentaires. Il s'agit d'un dépôt de matériel d'origine minérale ou biogénique de nature très variée qui devient rapidement le siège de différents processus qui conduisent à la transformation des particules qui le constituent en roche sédimentaire : c'est la « diagenèse » [41]. On parle généralement de sédiment lorsque le dépôt est récent et qu'il est gorgé d'eau [36].

Les sédiments ont principalement deux origines: endogène et exogène. L'origine **endogène** de la sédimentation provient de la production autochtone du milieu. Cette production primaire engendre des débris de macrophytes tels que les plantes aquatiques et les cadavres de microphytes et d'animaux. Dans le cas de l'origine **exogène**, les sédiments sont issus du ruissellement des fleuves, des effluents ou de l'atmosphère. Cet apport peut être d'origine naturelle ou anthropique [42].

Les sédiments peuvent être caractérisés par leur granulométrie (Tableau 3). Ils peuvent aussi être classés en tenant compte de leur texture (Figure 10):

**Tableau 3:** Classement granulométrique des sédiments [42]

Taille	Dénomination
Supérieur à 20cm	Blocs
De 2cm à 20cm	Galets et cailloux
De 2mm à 2cm	Graviers
De 63µm à 2mm	Sables (grossiers et fins)
De 2µm à 63µm	Limons (ou silt)
Inférieur à 2µm	Vases, bous argiles



**Figure 10:** Diagramme triangulaire de classement des sédiments selon leur texture [43]

#### I.4.2.2) Composition minéralogique des sédiments

##### *Les silicates primaires*

Les silicates primaires proviennent de la destruction physique de la roche mère. On les trouve principalement dans le sable et les limons fins ainsi que dans les argiles. La structure des silicates primaires est basée sur des tétraèdres de silice  $\text{SiO}_4^{4-}$  qui peuvent se trouver soit sous forme d'unité isolée soit liés entre eux par leurs sommets de façon à former des chaînes simples ou doubles, des couches ou des réseaux tridimensionnels. Des substitutions isomorphiques de Si par Al, Al par Fe et Mg par Fe ou Al se produisent simultanément aux substitutions de nombreux éléments traces. L'attaque chimique des silicates primaires contribue à la libération d'espèces majeures telles que le  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  [17].

### *Les argiles*

Les argiles sont des silicates d'alumine de formule générale  $(n \text{ SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3, m\text{H}_2\text{O})$ . La structure cristalline des argiles est disposée en feuillets constitués d'un empilement de couches tétraédriques de  $\text{SiO}_2$  et de couches octaédriques d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La substitution des ions  $\text{Si}^{4+}$  par les ions  $\text{Al}^{3+}$  au sein des feuillets est une propriété fondamentale des argiles, permettant d'expliquer leur affinité pour les éléments traces métalliques. Par cette substitution, les argiles sont chargées négativement. Cependant, il existe aussi d'autres charges négatives à la surface des feuillets dues à des fonctions hydroxyles. Ces charges sont capables de former des liaisons avec les éléments métalliques cationiques [17].

### *Les oxydes et hydroxydes*

De part leur grande abondance dans la lithosphère et leur faible solubilité aux pH des sols, l'aluminium, le fer et le manganèse constituent la plupart des oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes [17, 44]. Les oxydes de fer et manganèse amorphes des sédiments sont les premiers intervenants dans les processus d'adsorption. Dans la majorité des cas, ils représentent une phase de rétention privilégiée pour de nombreux cations métalliques [45]. La fraction liée aux oxydes constitue une réserve minérale potentiellement mobilisable, importante dans les équilibres chimiques entre les différentes phases porteuses des métaux dans les sols [46]. La zone oxiqne contient majoritairement des hydroxydes mal cristallisés tels que la ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ ) [47].

### *Les carbonates*

Les carbonates constituent un groupe de minéraux regroupant un nombre important d'espèces, largement dominé en milieu aquatique par la calcite ( $\text{CaCO}_{3(s)}$ ), la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(s)$ , la sidérite ( $\text{FeCO}_{3(s)}$ ) et la rhodocrosite ( $\text{MnCO}_{3(s)}$ ) [48, 49]. Dans les sédiments, ces carbonates jouent un rôle significatif, car en plus de contrôler le pH, leur surface est le siège de phénomène de sorption des ions métalliques [50].

### *La matière organique*

La matière organique joue un rôle très important dans la constitution des phases secondaires des sédiments, puisque c'est le moteur principal de la diagenèse précoce. Elle peut influencer sur le comportement des polluants métalliques en modifiant les propriétés de sorption des minéraux (formation de colloïdes) et en complexant fortement certains cations. Il n'y a pas de règle générale régissant l'affinité des métaux par rapport à la matière organique. Cela dépend de la composition du sédiment et des conditions physico-chimiques. Les

éléments sont retenus par la matière organique sous forme échangeable, ou à l'état de complexes dans lesquelles ils sont fixés plus fortement. Les groupements réactifs majoritaires sont les groupements hydroxyle et, phénol pour l'humus et les groupements hydroxyle et carboxyle pour les acides humiques et fluviques. La matière organique contient également une faible proportion de groupements thiols [47].

### *Les sulfures et les sulfates*

Les sulfures se forment en milieu anaérobie par réduction des ions sulfates et forment des composés très stables avec les métaux. En raison des conditions réductrices et de leur faible solubilité, les sulfures sont prépondérants par rapport aux sulfates et sont à l'origine de la couleur grise ou noire de certains sédiments. Dans les sédiments bien oxydés, la majorité du soufre se trouve sous forme de sulfates. La plupart des sulfures métalliques sont fortement insolubles même dans les milieux très acides. Par contre, dans un sédiment aéré, ils s'oxydent en sulfates et oxyhydroxydes métalliques [51].

### **I.4.2.3) Cycle des métaux dans les sédiments**

L'étape importante du cycle des métaux dans les sédiments est la minéralisation de la matière organique et la réduction des oxydes de fer et de manganèse. D'autant plus que ces derniers sont considérés comme étant des sites très favorables pour l'adsorption/complexation des métaux dans les sédiments. Ces processus diagénétiques qui ont comme principaux médiateurs les micro-organismes, dépendent de plusieurs facteurs dont le pH, la température, le potentiel rédox et la teneur en matière organique. Les métaux libérés dans le milieu aquatique à l'état particulaire sédimentent facilement. Ceux qui arrivent à l'état dissous réagissent avec des ligands organiques et inorganiques formant ainsi des complexes qui se fixent sur des particules en suspension et puis sédimentent. Ces complexes des métaux peuvent également rester à l'état dissous et diffuser dans l'eau interstitielle du sédiment. Au niveau de l'interface eau-sédiments, dans le cas des sédiments aérobies, la matière organique est d'abord oxydée par l'oxygène dissous puis par les nitrates ce qui modifie la composition chimique des sédiments et de l'eau interstitielle. Ces réactions d'oxydation de la matière organique particulaire entraînent la mobilisation des métaux qui y étaient initialement associés [30].

Les oxydes de fer peuvent constituer une source pour les métaux mais peuvent aussi être solubilisés par différents mécanismes physico-chimiques et microbiologiques, notamment en milieu anaérobie, où les conditions sont réductrices [17].

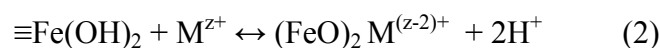
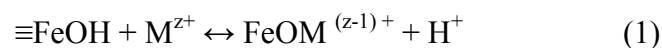
Le principal phénomène chimique mis en jeu est la coprécipitation. La probabilité de substitution cationique du fer dépend du rayon du cation métallique et de sa valence [51]. Un cation de valence +III est l'espèce la plus probable pour se substituer au Fe(III). Le cas de substitution des oxydes de fer amorphes est le plus fréquemment rencontré dans le milieu naturel [17].

L'adsorption spécifique joue un rôle particulièrement important dans le processus d'interaction entre les métaux et les sédiments. Elle diffère de la précipitation par le fait qu'elle n'aboutit pas au développement d'une structure moléculaire tridimensionnelle.

L'adsorption des métaux sur les sédiments fait intervenir deux processus (Figure 11):

- la complexation externe à la sphère d'hydratation qui correspond à une adsorption physique mettant en jeu une déformation des orbitales électroniques du ligand et du métal de part et d'autre de la sphère d'hydratation, de type dipôle-dipôle. Les cations adsorbés sont facilement échangeables.
- la complexation interne qui correspond à une adsorption mettant en jeu des liaisons covalentes donc de plus forte énergie. Aucune molécule d'eau n'est interposée entre le cation métallique et les groupes fonctionnels de l'adsorbant. Le complexe formé est assez stable et les cations sont fortement liés à l'adsorbant. La désorption est par conséquent moins facile car elle requiert une plus grande énergie pour rompre les liaisons [17, 44].

Dans le cas des oxydes de fer, il s'agit d'un phénomène d'interaction des espèces adsorbées avec les groupes hydroxyles présents à la surface. L'oxygène peut interagir avec les protons des acides alors que les cations métalliques agissent comme des acides de Lewis et échangent l'hydrogène du groupement –OH avec d'autres ligands pour former des complexes de surface [17, 52]:





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

Figure 11: Localisation et mobilité des métaux dans les sédiments [21]

### I.5) Toxicité des métaux dans le milieu aquatique

Les organismes vivants présentent des besoins en éléments essentiels en concentrations bien définies. Une carence peut entraîner l'inhibition d'une fonction de l'organisme alors qu'un excès est à l'origine d'une toxicité [17].

L'interaction des métaux traces avec les organismes aquatiques peut être décrite en trois étapes principales [18]:

- l'advection ou la diffusion du métal vers la surface de la membrane cellulaire,
- la complexation du métal au niveau de sites à la surface des membranes,
- le transport du métal de la surface de la cellule à l'intérieur de l'organisme.

La toxicité d'un métal ne dépend pas uniquement de sa concentration totale mais aussi de sa spéciation. Généralement, les formes les plus toxiques des métaux sont les formes dissoutes, et en particulier l'ion libre qui est souvent considéré comme la forme la plus biodisponible.

La Figure 12, illustre le rôle des différents processus physico-chimiques dans le transfert et le devenir d'un élément chimique depuis sa libération d'une roche ou d'un déchet jusqu'à sa mise à la disposition des organismes végétaux ou animaux avec un éventuel effet néfaste sur ces organisme [53].

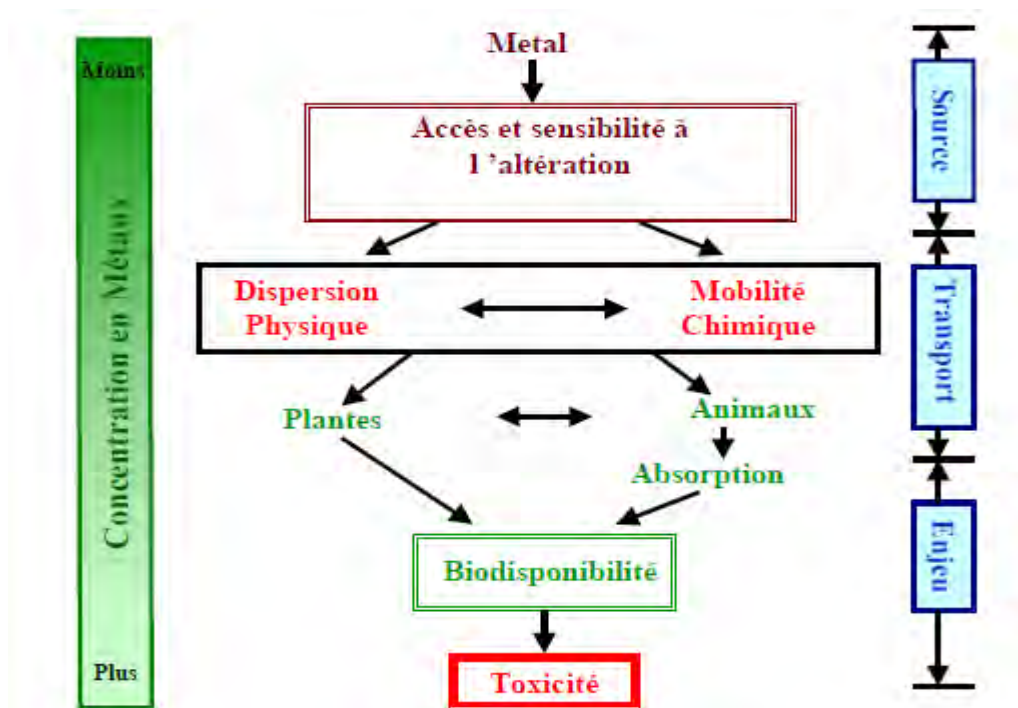


Figure 12: Diagramme de transfert des métaux [53]

Chez les algues, comme chez les autres organismes, on distingue deux types d'accumulation : l'adsorption et l'internalisation. Le premier phénomène s'exprime par la fixation du métal sur les parois des membranes cellulaires (polysaccharides, peptidoglycanes, etc.) alors que le second fait intervenir des protéines facilitant le transport membranaire [18]. L'adsorption des métaux sur les parois cellulaires des algues peut intervenir par attraction électrostatique. Avec une augmentation du pH, les parois cellulaires des algues, constituées de groupements donneurs de protons (acide polygalacturonique ou pectine, polyacétylglucosamine - chitine, cellulose, polysaccharides, etc.) peuvent se charger négativement et ainsi fixer les ions métalliques et des complexes métalliques chargés positivement. Crist et al., [54] ont identifié deux processus de protonation des parois cellulaires des algues lors d'une diminution de pH: l'un rapide correspondant à la neutralisation des sites anioniques tels que les carboxylates et l'autre, plus lent, correspondant au relargage du métal et son remplacement par les ions hydronium [18].

Parmi l'ensemble des métaux lourds, certains d'entre eux sont indispensables aux processus physiologiques majeurs, en particulier la respiration, la photosynthèse ou l'assimilation des macronutriments [55]. Ils sont aussi impliqués au niveau de processus moléculaires tels que le contrôle de l'expression des gènes; la biosynthèse des protéines, des

acides nucléiques, des substances de croissance, de la chlorophylle et des métabolites secondaires [56].

Malgré la grande diversité des besoins et des niveaux de tolérance aux métaux lourds chez les plantes, certains restent considérés comme des poisons cellulaires pour lesquels les doses admissibles sont très faibles. On retrouve parmi les plus toxiques, Hg, Cr, Ni, Pb [55].

Le premier effet des métaux lourds observable chez les végétaux est une inhibition de la croissance. Celle-ci s'accompagne très souvent de nombreux autres indices de dysfonctionnement : chlorose foliaire, importantes lésions nécrotiques, jaunissement progressif, repliement ou dessèchement du feuillage [57].

Concernant les poissons, les cellules épithéliales des branchies sont souvent recouvertes d'une matrice extracellulaire, le mucus différentes glycoprotéines. Cette matrice poly anionique peut fonctionner comme un système échangeur d'ions avec des affinités différentes suivant les métaux. Les ions métalliques sont déplacés du milieu environnant vers le mucus puis du mucus vers les sites des branchies. Ce mucus sert ainsi de stockage intermédiaire pour les métaux [18].

La fixation d'ions métalliques à des sites spécifiques perturbe à la fois l'absorption et l'excrétion des autres ions:

- Les métaux monovalents ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ) affectent le transport de  $\text{Na}^+$ .
- Les métaux divalents ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) affectent l'action de  $\text{Ca}^{2+}$  dans le métabolisme des organismes.

Les métaux peuvent également traverser les branchies et agir au sein même de l'organisme.

Les poissons, sensibles à une grande variété de facteurs de stress, sont utilisés comme indicateurs de pollution. Dépendant du réseau trophique pour leur reproduction, leur croissance et leur survie, ils intègrent les effets nocifs de stress complexes et variés affectant d'autres composantes de l'écosystème aquatique. Leur position au sommet de la chaîne alimentaire aquatique et le fait qu'ils soient consommés par l'homme rend toute contamination préoccupante. Leur grande mobilité constitue un problème majeur pour la surveillance environnementale [58].

**Références bibliographiques****[1] Centre d'information topographique, 2004.**

Norme et catalogue de la Base de données Géospatiale (BDG). Ressources naturelles Canada, Géomatique Canada, Sherbrooke, pp : 50. [www.rmcan.gc.ca](http://www.rmcan.gc.ca).

**[2] Brunet B, 1993.**

Les mots de la géographie, dictionnaire critique, *Collection Dynamiques des territoires*, 3<sup>ème</sup> Edition, RECLUS, 518p.

**[3] Fischesser B et Dupuis-Tate M F, 2003.**

Rivières et Paysages. Éditions de la Martinière, Paris, 343p.

**[4] Bravard, J.-P. et Petit, F., 2000.**

Les cours d'eau-dynamique du système fluvial. 2<sup>ème</sup> édition, Armand Colin, Paris, 222p.

**[5] Verniers, G. 1995.**

Aménagement écologique des berges des cours d'eau - techniques de stabilisation. Presses Universitaires de Namur, Belgique, 77p.

**[6] Gagnon, H., 1974.**

La photographie aérienne - son interprétation dans les études de l'environnement et du ménagement du territoire, Editions HRW, Montréal, 278p.

**[7] Farah A S, 1991.**

Etude du comportement hydrochimique d'un oued en zone méditerranéenne semi-aride d'Afrique du nord et de ses causes naturelles et anthropiques: l'oued Rhumel, Constantinois, Algérie, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 217p.

**[8] Mébarki A, 2009.**

Ressource en eau et aménagement en Algérie - les bassins hydrographiques de l'EST, Edition office des publications universitaires, 389p.

**[9] <http://lerhumel.free.fr/geologie.htm>, 2011.****[10] De Villers J, Squilbin M, Yourassowsky C, Dutrieux S, Onclincx F, Squilbin M, Thirion A, 2005.**

Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface. Rapport Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement, 16p.

**[11] [www.lesagencesdel'eau.fr](http://www.lesagencesdel'eau.fr), 2011.****[12] Boisson Neault Y, 2009.**

Etats des eaux [www.BOISSONEAULT.CA1.8IiiVi9.296-2682](http://www.BOISSONEAULT.CA1.8IiiVi9.296-2682)

**[13] Othoniel C, 2006.**

La croissance du biofilm photosynthétique - un indicateur du statut trophique des rivières, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 303p.

**[14] Paga P, 2009.**

Distribution des contaminants métalliques en zones côtières, soumises à des apports d'eau d'assainissement, Master 2, Université de sud Toulon Val, 63p.

**[15] Rudy N, 2005.**

Caractérisation et quantification des transferts dus aux petites rivières côtières méditerranéennes, Thèse de Doctorat, Université du sud Toulon Var, 198p.

**[16] Sigg L., Stumm W., Behra P., 1992.**

Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Edition MASSON, Paris, 391p.

**[17] Gunou C, 2008.**

Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments - couplage et comparaison des approches chimique et microbiologique, Thèse de Doctorat, Université Paris 12 – Val De Marne, 314p.

**[18] Le Goff F, Bonnomet V, 2004.**

Devenir et comportement des métaux dans l'eau - biodisponibilité et modèles BLM, Rapport technique Direction des Risques Chroniques Unité «Evaluation des Risques Ecotoxicologiques », Paris, 85p.

**[19] Miquel, M., 2001.**

Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport N°261.

**[20] Hocquard C, 2005.**

Les enjeux des nouveaux matériaux métalliques. Ressources minérales et développement durable, Géosciences, BRGM, N° 1, pp : 7.

**[21] Sirven J B, 2006.**

Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, pp : 252.

**[22] Nriagu, J.O., 1996.**

A History of Global metal Pollution. Science new series, 272 N° 5259: pp: 223-224.

**[23] Custer, K., 2003.**

Cleaning Up Western Watersheds, Report by Kelly Custer for the Mineral Policy Center 33p.

**[24] Price, W.A., 2003.**

Challenges posed by metal leaching and acid rock drainage at closed mines, Environmental Aspects of Mine Wastes. Mineralogical Association of Canada, 17p.

**[25] Melanson M, 2006.**

Analyse d'un système de traitement passif pour le site de la mine Eustis ; centre universitaire de formation en environnement, Essai présenté en vue de l'obtention du grade de maître en Environnement, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 69p.

**[26] Brunet, J.-F., 2000.**

Drainages Miniers Acides - Contraintes et remèdes et l'état des connaissances. Rapport BRGM/50504-FR, 299p.

**[27] Collon. P, 2003.**

Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain, De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation *in situ*, Thèse de Doctorat, l'Institut Polytechnique de Lorraine, 245p.

**[28] Sorrenti E, 2007.**

Etude de la passivation de la pyrite - Chimie de surface et réactivité, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Lorraine, 247p.

**[29] Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L., 2002.**

Analyse des écoulements de l'eau en conditions non saturées dans les haldes à stériles  
Rapport synthèse No 1. Chaire CRSNG Polytechnique - UQAT en Environnement et Gestion des Rejets Miniers, 13p.

**[30] Abi Ghanem. C, 2008.**

Spéciation des trois éléments trace mercure, plomb et cadmium dans les sédiments marins des zones côtières libanaises, Thèse de Doctorat, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, Paris, 313p.

**[31] Templeton D.M., Ariese F., Cornelis Ri., Danielsson L.-G., Muntau H. et Van Leeuwen H.P., 2000.**

Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches, Pure and applied chemistry, 72 N° 8, pp: 1453-1470.

**[32] Arrini A., 2011.**

Décontamination métallique et capacités de récupération de deux composantes biologiques d'un hydro système naturel - biofilms diatomiques et bivalves filtreurs après remédiassions d'un site industriel ; Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 378p.

**[33] Gilbin R, 2001.**

Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires - spéciation, biodisponibilité et toxicité. *Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France)*, Thèse de Doctorat, Université De Genève, 216p.

**[34] Delmas-Gadras C, 2000.**

Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 192p.

**[35] Stumm W. and Morgan J., 1996.**

Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters - Third Ed. New York, John Wiley and Sons, 1022p.

**[36] Neto M, 2007.**

Scénarios de gestion de boue de dragage de cours d'eau - Rôle des bactéries dans la mobilité des polluants métalliques, Thèse de Doctorat, Institut des sciences appliquées de Lyon, 312p.

**[37] Sigg L., Behra P., Stumm W., 2000.**

Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris, 567p.

**[38] Yong R.N. et al, 1993.**

Selective sequential extraction analysis of heavy - metal retention in soil. Canadian Geotechnical Journal, 30 N°50, pp: 834-847.

**[39] Eggleton J, Thomas K.V., 2004.**

A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events .Environment international, 30 N° 7, pp: 973-980.

**[40] Audry S., 2003.**

Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, 413p.

**[41] Ramade F., 2002.**

Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement 2<sup>ème</sup> édition. Dunod, Paris, 1075p.

**[42] Ramaroson J, 2008.**

Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etudes des Propriétés Physico-chimiques, Thèse de Doctorat, Institut des Sciences Appliquées de Lyon, 181p.

**[43] Campy. M, Meybeck. M ; 1995.**

Les sédiments lacustres. Limnologie générale, Masson, Paris, 956p.

**[44] Sposito, G., 1989.**

The chemistry of soils. Edition Lavoisier, Oxford, Oxford University Press, 277p.

**[45] Sappin-Didier V. 1995.**

Utilisation de composés inorganiques pour diminuer les flux de métaux dans deux agro-systèmes pollués: étude des mécanismes impliqués par l'emploi d'un composé du fer, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, 189p.

**[46] Giroux M. 2005.**

La prise en compte de la biodisponibilité des contaminants en gestion des matières résiduelles fertilisantes. Journée d'information et d'échanges, Paris. ADEME, pp : 67-81.

**[47] Hugué.S, 2009.**

Etude du devenir du cadmium dans un sédiment de curage fortement contaminé et des mécanismes d'accumulation du cadmium chez *Arabidopsis halleri*, Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologies de Lille 1, 363p.

**[48] N'guessan Y M, 2008.**

Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de gascogne, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Toulouse, 253p.

**[49] Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2006.**

Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 564p.

**[50] Kribi S. 2005.**

Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 220p.

**[51] Isaure M-P., 2001.**

Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment du curage contaminé : Evolution le long du profil pédologique, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fournier-Grenoble 1, 358p.

**[52] Cornell R. M, Schwertmann U, 2003.**

The Iron Oxides - structure, properties, reactions, occurrences, and uses, 2<sup>nd</sup> Edition, Weinheim, Wiley-VCH, 664p.

**[53] Artigan D, Cottard F, 2003**

Eléments à prendre en compte pour l'évaluation des impacts environnementaux dans l'élaboration d'un plan de prévention des risques miniers (PPRM). Rapport BRGM/52049-FR, 46p.

**[54] Crist, R. H., J. R. Martin, P. W. Guptill et J. M. Eslinger , 1990.**

Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons. Environment Science & Technologie, 24 N° 3, pp: 337-342.

**[55] Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001.**

Trace elements in soils and plants. 3<sup>rd</sup> Edition, CRC Press LLC, 413p.

**[56] Rengel, Z., 1999.**

Heavy Metals as Essential Nutrients, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer-Verlag, Berlin, pp: 231-251.

**[57] Esteban. R, 2006.**

Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques - vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet, 166p.

**[58] Rapport Aquamin. <http://www.ec.gc.ca>, 2012.**



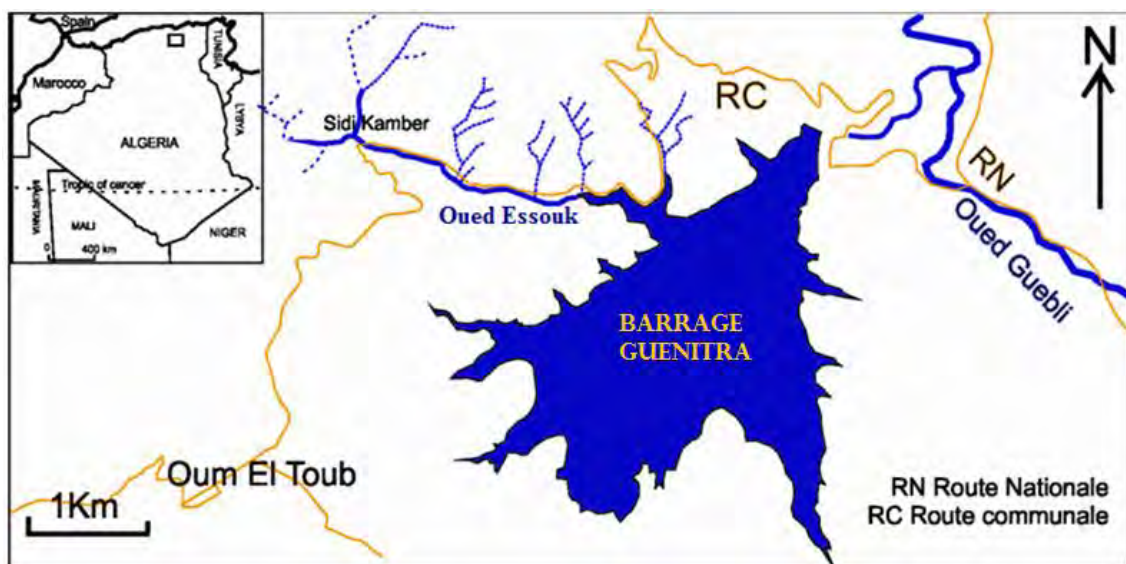
**CHAPITRE II**  
**SITE D'ETUDE**  
**MATERIEL**  
**&**  
**METHODES**

Ce chapitre décrit la démarche méthodologique des travaux présentés. Dans un premier temps, nous décrivons le site d'étude, ensuite les méthodes analytiques utilisées pour l'obtention des résultats exploités au cours de cette thèse.

## II.1) Site d'étude

### II.1.1) Localisation et description de l'oued Essouk

Oued Essouk, se situe dans le nord Est Algérien à moins de 30 km à vol d'oiseau de la côte méditerranéenne entre les villes de Skikda et Constantine [1, 2]. Il parcourt la zone minière de Sidi-Kamber. C'est un des oueds qui alimentent le barrage de Guénitra (Figure 1). Le tableau 1, résume les principales caractéristiques de l'oued.



**Figure 1:** Localisation de l'oued Essouk

La mine de Sidi Kamber est composée par des gisements d'une série de filons à minéralisation sulfurée, les grandes parties minéralogiques de leur composition sont la galène (PbS), la blende (ZnS) et la baryte [2]. Elle possède une longue histoire minière qui commence à l'époque Romaine. En 1879 le gisement a été de nouveau découvert. Les travaux d'exploitation moderne ont débuté en 1890 aux filons Dar el Hanout, avec une production très faible. C'est à partir de 1913, que son exploitation est devenue régulière [3]. L'exploitation du gisement de plomb et zinc est arrêtée en 1976, depuis, de la baryte est exploitée à ciel ouvert jusqu'à 1984, date de fermeture de la mine [1].

**Tableau 1:** Caractéristiques de l'oued Essouk [1]

Forme	En plan linéaire et sinueuse
Longueur	4km
Superficie	12,49km <sup>2</sup>
Débit	Période d'étiage moins d'un litre par seconde Période de crue environ 5 litres par seconde

### II.1.2) Conditions hydro-climatiques

En remontant son cours d'eau jusqu'à la zone minière de Sidi Kamber, on constate durant la période d'étiage qu'il est sec en amont de celle-ci et que l'eau provient principalement d'une source débouchant en face de la mine. Les effluents miniers entrent dans l'oued à travers différentes fuites et infiltrations, notamment par temps sec où le débit de base de la rivière provient en grande partie de ces eaux souterraines.

Le climat de la région est de type méditerranéen, faisant opposer un hiver doux et humide à un été sec et chaud (Figure 2). Les températures ont une grande variation annuelle, avec des températures inférieures à 20°C de Décembre à Mars et des températures qui dépassent 36°C de Juin à Septembre. Les précipitations sont plus importantes de Novembre à Février, avec plus de 70mm par mois. La saison sèche correspond à la période Juin-Aout, avec moins de 10mm par mois (Figure 3). La période d'évaporation la plus importante s'étale du mois de Mai au mois de Septembre (Figure 4).

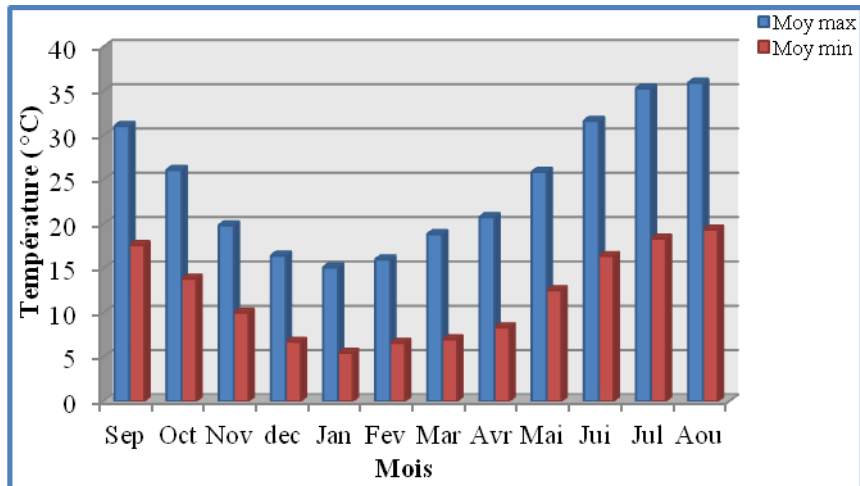


Figure 2: La moyenne de la température maximale et minimale entre 1989 et 2004 dans la région de l’oued Essouk.



Figure 3: La moyenne de la pluviométrie entre 1989 et 2004 dans la région de l’oued Essouk.

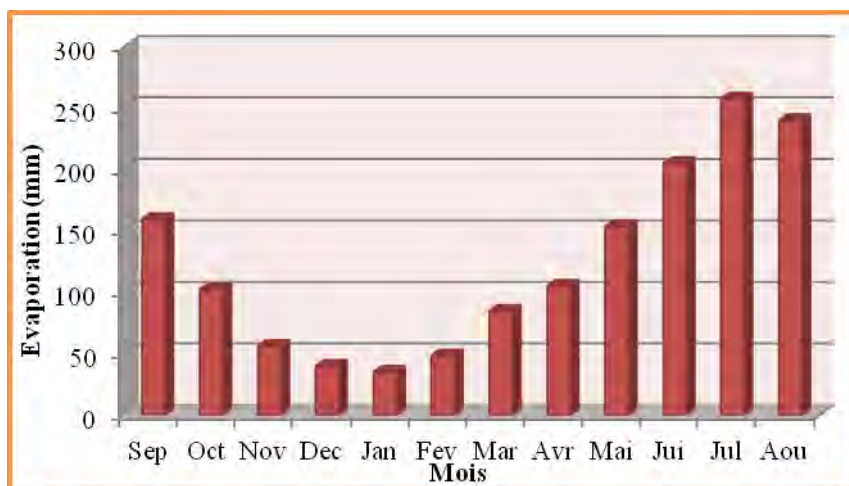
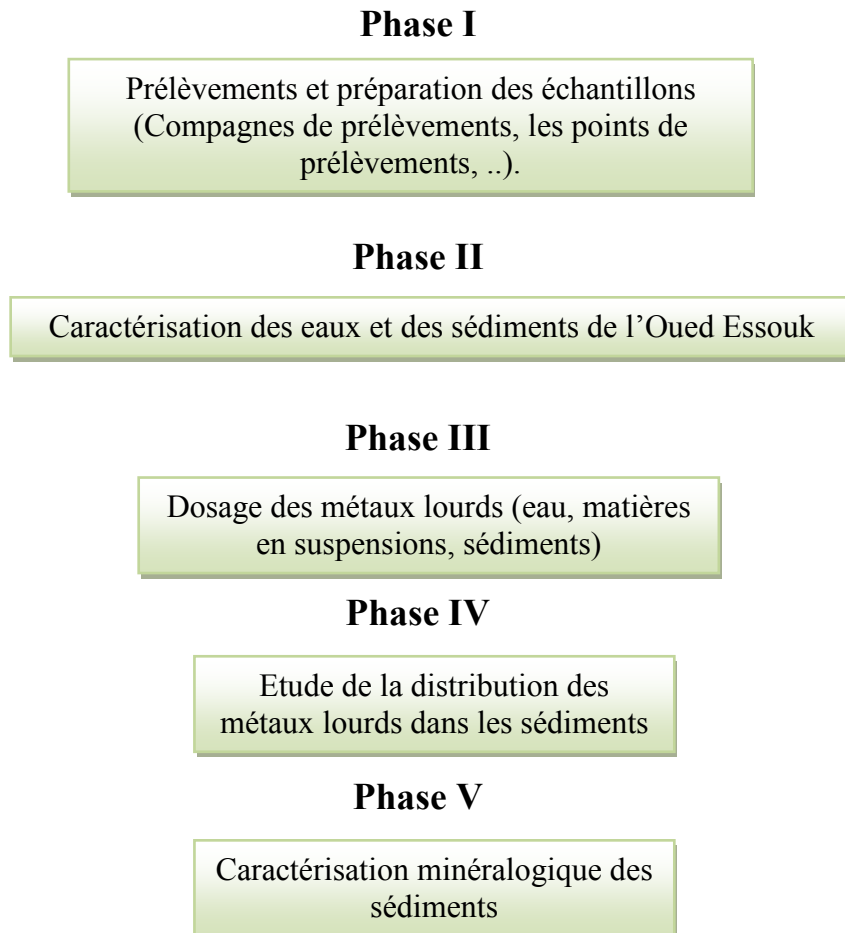


Figure 4: La moyenne de l’évaporation entre 1989 et 2004 dans la région de l’oued Essouk.

## II.2) Matériel et Méthodes

La structure méthodologique de la présente étude comporte cinq phases principales représentées par le schéma ci-dessous :



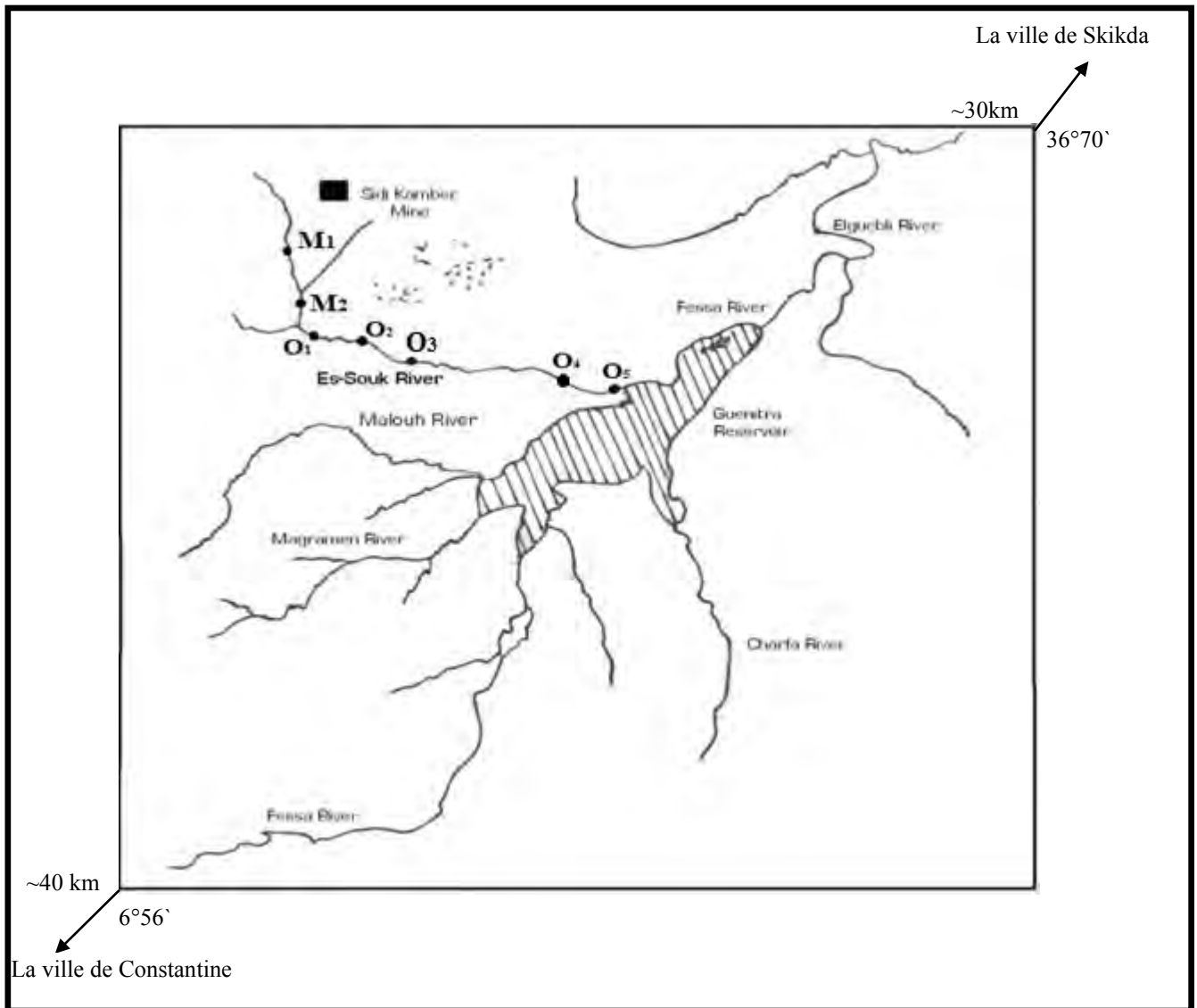
**Figure 5:** Représentation schématique de la structure méthodologique de l'étude

### II.2.1) Prélèvement et préparation des échantillons

#### II.2.1.1) Localisation des stations d'échantillonnage

Trois compagnes de prélèvements ont été réalisées au niveau de l'oued durant l'année 2008 : le 04 Février, le 06 Juin et le 04 Novembre.

Les stations d'échantillonnage sont référencées par une lettre et un chiffre (Figure 6) ; la lettre est liée au nom de la localité d'échantillonnage, et le numéro à sa position relative par rapport à la localité mentionnée.



**Figure 6:** Localisation des stations d'échantillonnage

Les échantillons  $M_1$  et  $M_2$ , représentent le premier et le deuxième effluent minier respectivement. Le Tableau 2 présente les stations d'échantillonnage au niveau de l'oued Essouk. Les photos de certaines stations de prélèvement au mois de juin sont présentées dans la Figure 7.

**Tableau 2:** Localisation des stations de prélèvements le long de l'oued

Site	Distance (m) (Par rapport au premier effluent minier)
O <sub>1</sub>	200
O <sub>2</sub>	400
O <sub>3</sub>	600
O <sub>4</sub>	1000
O <sub>5</sub>	2000

Effluent minier (M<sub>1</sub>)Site O<sub>2</sub>Site O<sub>3</sub>**Figure 7:** Photos des sites de prélèvements au mois de Juin

### II.2.1.2) Echantillonnage

#### *Eau*

Les flacons de prélèvement sont en polyéthylène, ils sont nettoyés par l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) puis rincés à l'eau distillée et séchée. Une fois prélevés, tous les échantillons sont conservés dans une glacière, au laboratoire, ils sont placés dans un réfrigérateur à 4°C. Les échantillons destinés à la détermination des concentrations en métaux sont acidifié à l'aide de  $\text{HNO}_3$  jusqu'à pH 2.

#### *Sédiments*

Les sédiments sont prélevés au niveau des mêmes stations d'échantillonnage des eaux. Une pelle a été utilisée. Les prélèvements sont réalisés au niveau de zones à sédimentation riches en matériaux fins. Les échantillons sont conservés dans des sacs en plastique et transportés dans une glacière. Au laboratoire, les sédiments sont séchés à l'air libre pendant plusieurs jours. D'après Cornu et Clozel [4], le conditionnement par séchage est préféré car il permet de conserver l'échantillon plusieurs années sans évolution notable de sa spéciation. Une fois séchés, les échantillons sont broyés et tamisés à travers un tamis de 0,16mm.

### II.2.2) Analyse des eaux

#### II.2.2.1) Caractérisation physico-chimique des échantillons d'eaux

Le Tableau 3, résume les paramètres physico-chimiques analysés, les méthodes analytiques et l'appareillage utilisés.

**Tableau 3:** Paramètre physico-chimique et méthodes d'analyses des eaux

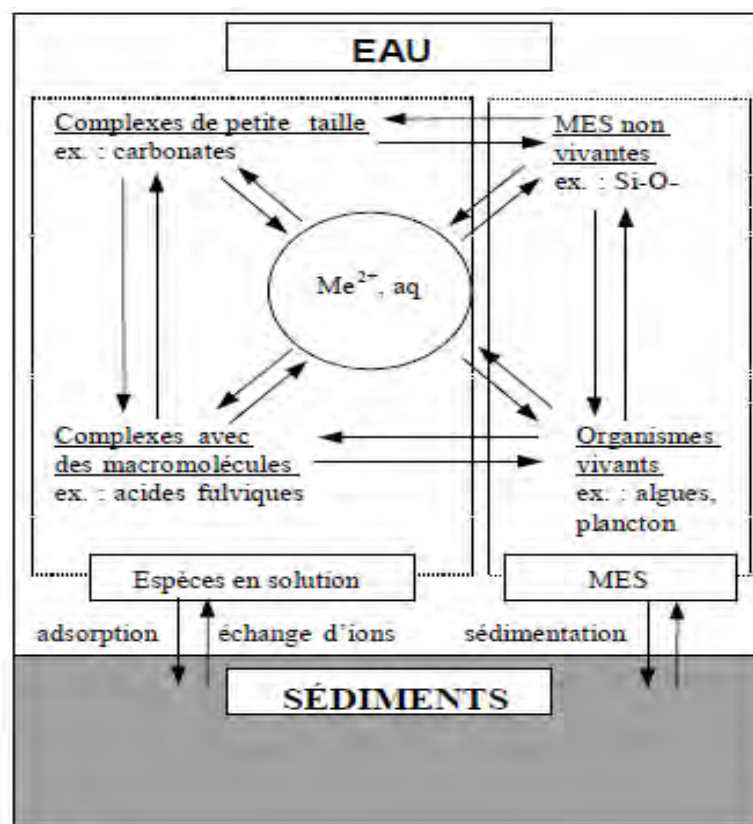
Paramètres mesurés	Référence de la méthode [5]	Appareil
pH	NF T 90-008 AFNOR	pH-mètre Jelco electronic, LTB
Conductivité électrique	NF EN 27888 ISO 7888 AFNOR	Jenway
Sulfates	NF T 90-040 AFNOR	Spectrophotomètre UV-Vis Perkin-Elmer Lambda20.
Matières en suspensions	NF T 90-105 AFNOR	/



Les eaux ont été aussi caractérisées par le dosage des éléments potassium et magnésium, par absorption atomique à flamme (Tableau 4).

### II.2.2.2) Analyse des métaux dans l'eau

Les eaux naturelles contiennent un mélange de cations ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), de ligands inorganiques ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{---}$ ) et organiques (urée, acides aminés, composés humiques et fulviques) en solution. Les éléments dissous sont en contact avec les particules du sol, des sédiments ou matières en suspension, qui agissent comme des surfaces d'échange complexes (Figure 8).



**Figure 8:** Réactions entre les différentes formes des métaux (M) en milieu aqueux [6]

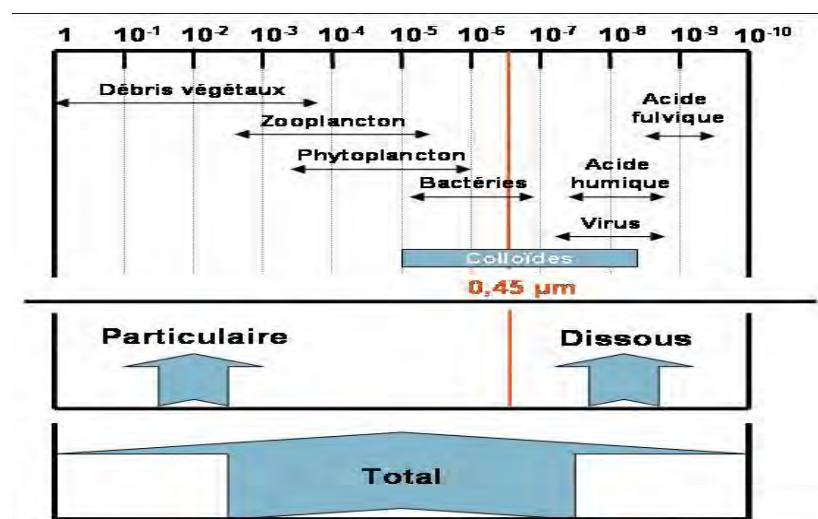
Dans les eaux, on distingue deux types de méthodes de spéciation, les méthodes séparatives et les méthodes non séparatives:

### ➤ Méthodes séparatives

#### *Séparation par taille*

C'est une séparation physique. Plusieurs techniques sont utilisées [6]; la dialyse, l'ultrafiltration, la filtration sur gel, la centrifugation et la filtration sur papier filtre de  $0,45\mu\text{m}$  qui permet d'obtenir une phase dissoute et une particulaire.

La Figure 9, décrit une représentation du concept dissous/particulaire et donne quelques exemples de tailles d'entités habituellement rencontrées dans le milieu aquatique naturel. Parmi ces entités, on retrouve généralement un mélange de cations, d'anions et de molécules inorganiques et de matières organiques dissoutes. Il faut ajouter à cela les colloïdes et les particules en suspension issus des sols et des sédiments ainsi que des particules d'origines biologiques. Ces entités sont caractérisées par des surfaces d'échange variables. La répartition d'un métal selon ces différentes formes est communément appelée spéciation [7].



**Figure 9:** Spectre des tailles de particules dans le milieu aquatique et schématisation des différentes fractions [8].

#### *Séparation des complexes lipophiles dissous*

Les méthodes utilisables s'apparentent aux extractions classiques utilisées pour la séparation des molécules organiques hydrophobes [6].

### ➤ Méthodes non séparative: Méthodes électrochimique

La fraction de métal labile est en général déterminée par polarographie. Les fractions moins labiles sont ensuite évaluées par échange sur résine complexante, définies opérationnellement par le temps de contact. Le métal inerte est évalué par différence avec le métal total [6].

Dans notre étude nous avons utilisé la méthode séparative par taille à l'aide des membranes de 0,45  $\mu\text{m}$ . Les filtres qui contiennent les matières en suspension sont minéralisés afin de quantifier les métaux dans la fraction particulaire.

➤ **Dosage des métaux par absorption atomique**

Les métaux sont dosés dans les eaux filtrées et les matières en suspensions après minéralisation acide par absorption atomique à flamme selon la méthode NF D90-112 [5] à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer AAnalyst 100. Le Tableau 4, résume les conditions opératoires utilisées.

**Tableau 4:** Conditions opératoires du dosage des métaux

<b>Élément dosé</b>	<b>Type de flamme</b>	<b>Longueur d'onde <math>\lambda</math> en nm</b>	<b>Domaine de dosage mg/l</b>
Fer	Air-Acétylène	248,3	0,05 à 4
Cuivre	Air-Acétylène	324,8	0,05 à 6
Zinc	Air-Acétylène	213,9	0,05 à 2
Plomb	Air-Acétylène	283,3	0,2 à 10
Cadmium	Air-Acétylène	228,8	0,05 à 1
Potassium	Air-Acétylène	766,5	0,043 à 2
Magnésium	Air-Acétylène	285,2	0,0078 à 0,5

### II.2.3) Analyse des sédiments

#### II.2.3.1) Caractérisation physicochimique des sédiments

Le Tableau 5, résume les analyses physico-chimiques réalisées afin de caractériser les sédiments prélevés.

**Tableau 5:** Paramètre physico-chimique et méthodes d'analyses des sédiments

Paramètre mesuré	Référence de la méthode [9]	Appareil
pH	NF X31-103	pH-mètre Jelco electronic, LTB
Humidité résiduelle	NF X31-102	/
Perte au feu	NF EN 15169	/

#### ➤ Détermination du pH

La mesure du pH est faite le plus fréquemment dans une suspension aqueuse, le rapport de la masse du sédiment au volume d'eau varie suivant les méthodes ou suivant la texture du milieu. Le ratio le plus souvent rencontré est 1/2,5. Les valeurs du pH obtenues par cette méthode de mesure sont considérées comme les plus proches du pH du milieu considéré [10].

10g d'échantillon de sédiment est préparé dans un bêcher, on y ajoute 25ml d'eau distillée, on agite à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 60 min. Ce qui permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon. La suspension obtenue est laissée au repos pendant 2h puis le pH est mesuré.

#### ➤ Détermination de l'humidité résiduelle

La méthode consiste à sécher le sédiment à l'étuve à une température de 103±2°C. Ensuite, peser les échantillons. L'humidité résiduelle  $H_r$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$H_r = \left( \frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) * 100$$

$m_0$  : masse de l'échantillon avant séchage et  $m_1$  : masse de l'échantillon après séchage.

### ➤ Détermination de la perte au feu

La méthode utilisée consiste à faire peser une masse de sédiment dans une capsule en porcelaine préalablement nettoyée, sec et taré, ensuite procéder à une calcination à 900°C pendant quatre heures.

La perte au feu  $P\%$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$P\% = \frac{m_1 - m_0}{P_e} * 100$$

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

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

$P_e$  : la prise d'essai du sédiment.

### II.2.3.2) Dosage des métaux

Les échantillons de sédiments (et matières en suspension) sont minéralisés à l'aide du mélange HCl / HNO<sub>3</sub>, le protocole opératoire peut être résumé de la façon suivante:

1. 0,5g de sédiment est pesé précisément dans un ballon propre ;
2. On ajoute lentement 2.5ml d'acide nitrique et 7.5ml d'acide chlorhydrique et 3ml d'eau bi distillée;
3. On met le ballon sur une source de chaleur (un chauffe ballon) à 70°C, munie d'un réfrigérant (sous reflux) pendant 2 heures;
4. Après refroidissement, on filtre sur papier filtre préalablement mouillé dans des fioles jaugées de 100ml ;
5. On complète avec de l'eau bi distillée jusqu'au trait de jauge.

Les métaux sont analysés par absorption atomique en utilisant l'étalonnage directe dans les mêmes conditions que les échantillons d'eau.

### II.2.3.3) Caractérisation minéralogique des sédiments :

Les techniques de diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie infrarouge sont utilisées pour déterminer la minéralogie et la composition chimique des échantillons de sédiments.

### ➤ Détermination minéralogique par microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est

exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon [11].

L'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et recueillant les particules émises. Suivant le type de particules détectées le MEB fournit des images différentes dont les informations peuvent être complémentaires [12].

Dans la présente étude, les analyses ont été réalisées dans le Laboratoire de Microstructure et Défauts dans les matériaux (LMDM) du département de physique de l'université Mentouri de Constantine sur un Microscope Electronique à Balayage de marque **VEGA TS 5130 MM**. Afin d'éliminer les charges résiduelles accumulées en surface durant l'analyse, les images sont prises sous vide poussé en mode rétrodiffusé (BEC, *Backscattered Electron Composition*) ; d'accélération comprise entre 0,5 et 30 kV (Aigouy, *pers. comm.*) avec une résolution de 3,5nm. Les échantillons ont nécessité l'emploi du vide ( $7 \times 10^{-3}$  à  $8 \times 10^{-3}$  Pa), les images sous vide poussé faisant apparaître des zones à fortes accumulations de charges électroniques.

#### ➤ Détermination minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)

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

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

**$\lambda$**  : longueur d'onde du rayonnement

**d** : distance réticulaire

**$\theta$**  : angle de diffraction.

Après diffraction on obtient un diffractogramme du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  ou de la distance réticulaire d. L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison avec des diffractogrammes de phases connues.

Les spectres DRX ont été enregistrés à l'aide des diffractomètres **Oxpert pro analytical diffractometer** et **D5005-Bruker diffractometer**.

➤ **Analyse minéralogique par infra rouge**

La spectroscopie infrarouge est un moyen d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule, elle est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [14].

Les spectres IR des échantillons prélevés ont été enregistrés sur des pastilles dans le KBr avec un spectrophotomètre de type **Shimatzu FTIR 8000 SERIES** à transformer de fourrier.

#### **II.2.4) Spéciation des métaux dans les sédiments**

La détermination des formes plus larges, basées sur les extractions chimiques, se sont montrées comme un bon compromis pour fournir des informations sur la spéciation des métaux dans les sédiments et donc le risque de contamination de l'environnement [15]. L'objectif de l'utilisation de cette technique est de connaître quels sont les éléments potentiellement disponibles et donc mobilisables dans le milieu naturel en fonction des conditions environnementales.

L'extractibilité d'une espèce contenue dans un sédiment donné est définie comme la faculté d'un élément à passer en solution. Elle est fonction de la solution d'extraction et des conditions opératoires imposées. Deux approches existent, la première consiste à effectuer des extractions simples dans le but de simuler une remobilisation des métaux dans la colonne d'eau ou lors d'un processus déterminé par rapport au milieu étudié. La deuxième approche consiste à effectuer plusieurs extractions, de manière séquentielle ou parallèle, afin d'identifier des fractions homogène, chacune correspond à une espèce chimique ou un ensemble d'espèces chimique proches [15].

Dans la méthode d'extractions séquentielles, les échantillons solides sont soumis à une succession de réactifs chimiques d'agressivité croissante pour solubiliser les différentes formes ou phases d'un métal présent dans l'échantillon. Ces réactifs sont choisis en fonction des phases géochimiques à attaquer. Les fractions chimiques obtenues ne sont pas définies minéralogiquement mais par le mode opératoire utilisé [16]. Le tableau 6, présente les différents schémas d'extractions séquentielles des métaux dans la phase particulière rencontrés dans la littérature.

Dans sa procédure d'extraction, Tessier et al. (1979) propose de répartir les éléments en 5 fractions géochimiques : fraction échangeable, fraction liée aux carbonates, fraction réductible, fraction oxydante et fraction résiduelle.

*La fraction échangeable* regroupe les ions fixés par une liaison non spécifique de type attractions électrostatiques. Les métaux échangeables peuvent être facilement remplacés par des cations en compétition apportés dans la solution d'extraction. [17]. C'est par exemple le cas des cations échangeables en positions inter foliaires dans les argiles. Cette fraction est cependant environnementalement importante dans la mesure où elle représente la fraction des éléments les plus facilement mobilisables [4].

*La fraction liée aux carbonates* regroupe les métaux précipités ou coprecipités avec les carbonates. Cette fraction est couramment extraite par l'acide acétique qui dissout les phases carbonatées.

*Dans la fraction oxydable*, les métaux extraits sont considérés comme liés à la matière organique. La liaison principale est la complexation. Les métaux peuvent être également sous forme de sulfure et leur oxydation rend les métaux plus solubles [15].

*La fraction réductible ou liée aux oxy-hydroxydes* représente la quantité du métal principalement liée aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, faiblement cristallisés ou amorphes. Les oxy-hydroxydes sont réduits à l'aide de réducteurs plus ou moins puissants [4].



Tableau 6: Schémas d'extractions séquentielles des métaux dans la phase particulaire [6]

<b>Auteur</b>	<b>Technique/Extractant</b>	<b>Fraction</b>
<b>Engler (1974)</b>	<i>centrifugation</i> <i>acétate d'ammonium</i> <i>hydroxylamine + acide chlorhydrique</i> <i>peroxyde d'hydrogène + acide nitrique + acétate d'ammonium</i> <i>citrate de sodium + sulfate de sodium</i> <i>acide fluorhydrique + acide nitrique</i>	<i>eau interstitielle</i> <i>échangeable</i> <i>facilement réductible</i> <i>oxydable</i> <i>modérément réductible</i> <i>résiduelle</i>
<b>Gupta et Chen (1975)</b>	<i>centrifugation sous azote</i> <i>acétate d'ammonium</i> <i>hydroxylamine + acides chlorhydrique + acétique</i> <i>ou dithionite + citrate</i> <i>peroxyde d'hydrogène + acide nitrique (+ acétate d'ammonium)</i> <i>différence avec métal total</i>	<i>eau interstitielle</i> <i>échangeable</i> <i>réductible</i>  <i>oxydable</i> <i>résiduelle</i>
<b>Tessier (1979)</b>	<i>chlorure de magnésium ou acétate d'ammonium</i> <i>acétate de sodium + acide acétique, pH=5</i> <i>dithionite de sodium + Citrate</i> <i>ou hydroxylamine + acide chlorhydrique + acide acétique</i> <i>acide nitrique + peroxyde d'hydrogène + acétate d'ammonium</i> <i>acide fluorhydrique + acide perchlorique</i>	<i>échangeable</i> <i>acido-soluble</i> <i>réductible</i>  <i>oxydable</i> <i>résiduelle</i>
<i>modifié par :</i>		
<i>Perin (1997)</i>	<i>hydroxyde d'ammonium</i> <i>acétate de sodium + acide acétique pH=5</i> <i>hydroxylamine + acide chlorhydrique + acide acétique</i> <i>acide nitrique + peroxyde d'hydrogène</i> <i>acides fluorhydrique + perchlorique + nitrique + chlorhydrique</i>	<i>échangeable</i> <i>acido-soluble</i> <i>réductible</i> <i>oxydable</i> <i>résiduelle</i>
<b>Förstner (1980)</b>	<i>lavage eau distillée</i> <i>chlorure de baryum + triethanolamine pH = 8.1</i> <i>échange cationique acide</i> <i>hydroxylamine + acide chlorhydrique + acide acétique</i> <i>peroxyde d'hydrogène + acétate d'ammonium</i> <i>acide fluorhydrique + acide perchlorique</i>	<i>eau interstitielle</i> <i>échangeable</i> <i>acido-soluble</i> <i>réductible</i> <i>oxydable</i> <i>résiduelle</i>
<b>Salomons and Förstner (1980)</b>	<i>centrifugation sous flux d'azote</i> <i>acétate d'ammonium</i> <i>échangeur cationique acide</i> <i>hydroxylamine + acide chlorhydrique</i> <i>oxalate d'ammonium + acide oxalique</i> <i>DTPA + acétate de sodium</i> <i>peroxyde d'hydrogène + acétate de sodium</i> <i>différence avec métal total (acides fluorhydrique + perchlorique)</i>	<i>eau interstitielle</i> <i>échangeable</i> <i>acido-soluble</i> <i>facilement réductible</i> <i>réductible</i> <i>organique faiblement liée</i> <i>organique insoluble</i> <i>résiduelle (lithogénique)</i>
<b>Meguellati (1982)</b>	<i>chlorure de baryum</i> <i>peroxyde d'hydrogène + acide nitrique + acétate d'ammonium</i> <i>acétate de sodium + acide acétique, pH=5</i> <i>hydroxylamine + acide chlorhydrique</i> <i>acide fluorhydrique + acide perchlorique</i>	<i>échangeable</i> <i>oxydable</i> <i>acido-soluble</i> <i>réductible</i> <i>résiduelle</i>
<b>Welte (1983)</b>	<i>acétate d'ammonium</i> <i>acide acétique</i> <i>hydroxylamine + acide chlorhydrique + acide nitrique</i> <i>peroxyde d'hydrogène + acide nitrique (+ acétate d'ammonium)</i> <i>hydroxylamine + acides chlorhydrique + acétique</i> <i>ou dithionite + citrate</i> <i>acide chlorhydrique + acide nitrique</i>	<i>échangeable</i> <i>acido-soluble</i> <i>facilement réductible</i> <i>oxydable</i> <i>modérément réductible</i>  <i>résiduelle (lithogénique)</i>
<b>Morrison (1987)</b>	<i>chlorure de magnésium</i> <i>hydroxylamine + acide chlorhydrique + acide acétique</i> <i>acide nitrique + acide perchlorique</i>	<i>échangeable</i> <i>acido-soluble et réductible</i> <i>organique</i>
<b>Lara-Cazenave (1994)</b>	<i>chlorure de magnésium</i> <i>hydroxylamine + acide chlorhydrique + acide acétique</i> <i>peroxyde d'hydrogène + acide fluorhydrique + acide nitrique</i>	<i>échangeable</i> <i>acido-soluble et réductible</i> <i>oxydable et résiduelle</i>

*La fraction résiduelle* se compose essentiellement des minéraux silicatés primaires et secondaires. Donc, la fraction résiduelle inclut tous les métaux ayant résisté aux étapes d'extraction précédente. Elle est constituée des métaux piégés dans la matrice cristalline argileuse et dans les minéraux à réseau cristallin stable. Par conséquent, les métaux se trouvant dans cette fraction ont une faible réactivité et sont difficilement relargués [18].

La procédure d'extractions sélectives basée sur le schéma séquentiel conventionnel de Tessier et *al.* (1979), est utilisé pour l'étude de la spéciation des métaux dans les sédiments de l'oued Essouk selon le schéma présenté dans la Figure10.

Des tubes de centrifugation en polyéthylène de 40 ml ont été utilisés. Après centrifugation, les surnageant sont conservés au réfrigérateur à 4°C dans des flacons en polyéthylène. Le résidu solide est utilisé pour l'étape qui suit. Entre deux étapes d'extractions successives, le sédiment est lavé à l'eau distillée est centrifugé pendant 15min à 8000 tr/min.

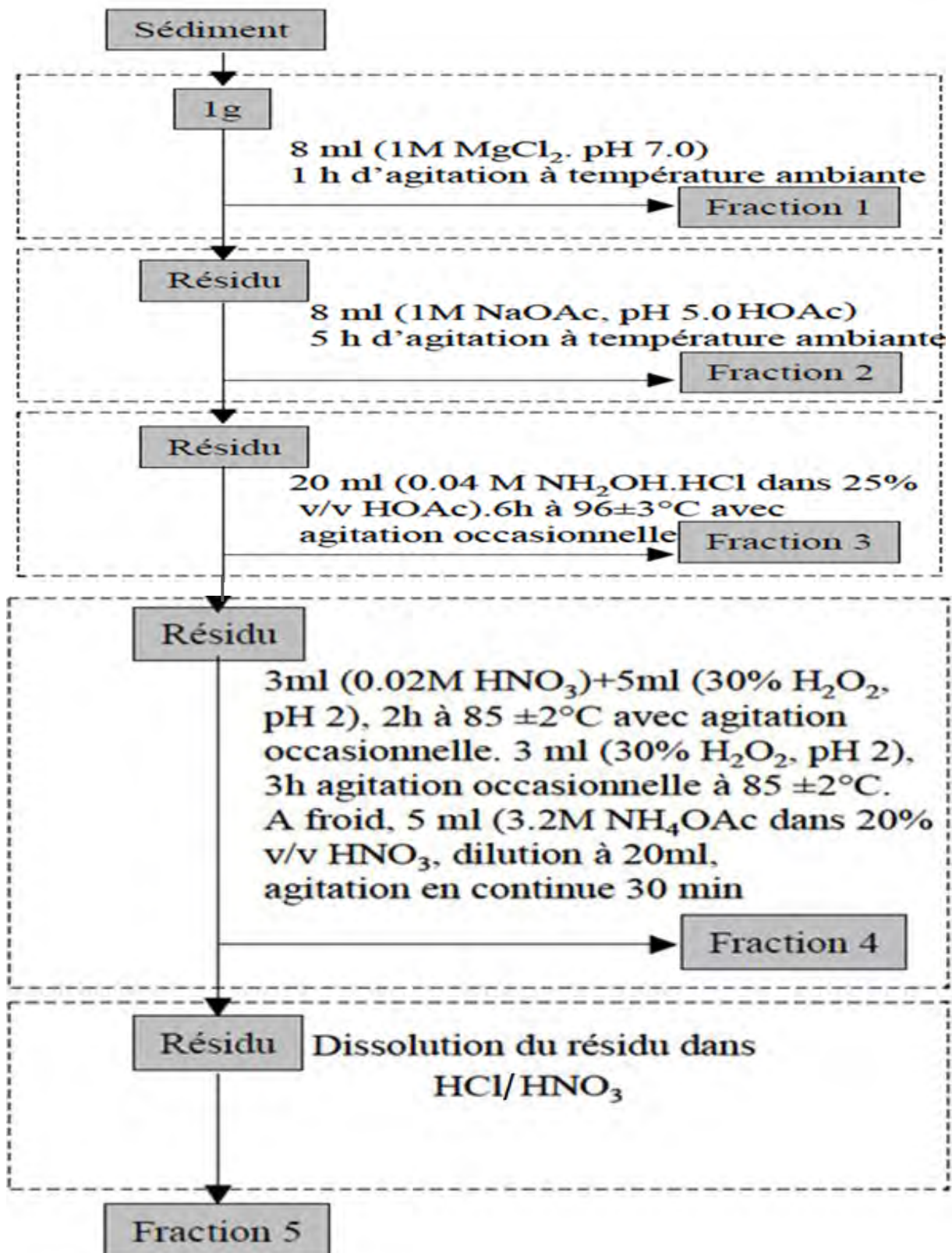


Figure 10: Protocole d'extractions séquentielles des sédiments

### Références bibliographiques

**[1] Oumedjbeur, A, 1986.**

Evolution de la qualité physico-chimique des eaux du bassin versant du barrage de Guénitra, Thèse de docteur de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Savoie, 132p.

**[2] Boukhalfa, C, 1993.**

Contribution à l'évaluation du taux de contamination du barrage de Guénitra (W.de Skikda) par les métaux Fe, Mn, Zn, Pb, et Cd, Thèse de magister, université Mentouri, Constantine, 135p.

**[3] Bedaai, 1976.**

Minéralisation de Sidi Kamber, Rapport N° 2, Laboratoire de géologie appliquée, Université de Constantine.

**[4] S. Cornu et Bl. Clozel, 2000.**

Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique, Etude et gestion des sols, 7, N° 3, pp : 179-189.

**[5] AFNOR Qualité de l'eau, 2001.**

Analyses organoleptiques - Mesures physico-chimiques Paramètres globaux- Composés organiques ; 6<sup>ème</sup> Edition tome 2, pp : 412- 413.

**[6] Rodolphe.G, 2001.**

Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires: spéciation, biodisponibilité et toxicité. *Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles*, Thèse de Doctorat, Université De Genève, 216p.

**[7] Ramade F., 2002.**

Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement 2<sup>ème</sup> Edition. Dunod, Paris, 1075p.

**[8] Ramaroson J, 2008.**

Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etudes des Propriétés Physico-chimiques, Thèse de Doctorat, Institut des Sciences Appliquées de Lyon, 181p.

**[9] AFNOR Qualité des sols : environnement, 1996.**

Recueil des normes françaises, 3<sup>ème</sup> Edition, 533p.

**[10] Kribi S. 2005.**

Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 220p.

**[11] Raphaël M B, 2003.**

Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images- Application à la caractérisation minéralogique de résidus miniers, Rapport, Écoles Polytechnique de Montréal et de Lorraine, 33p.

**[12] Mickael B, 2004.**

Transfert des sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation des déchets, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Lorraine, 195p.

**[13] Truche C, 2010.**

Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatien, 229p.

**[14] Mathias B, 2006.**

Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique De Lorraine – Nancy, 260p.

**[15] Petra H, 2005.**

Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologie, Thèse de Doctorat, Institut des Sciences Appliquées de Lyon, 205p.

**[16] Gleyzes, C., Tellier, S. et Astruc, M., 2002.**

Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in Analytical Chemistry, volume: 21, N°6-7, pp: 451-467.

**[17] Yong R.N.; Bentley S.P; Harris C; and Yaacob W.Z.W., 1993.**

Selective sequential extraction analysis of heavy - metal retention in soil. Canadian Geotechnical Journal, 30 N°50, pp: 834-847.

**[18] Gunou C, 2008.**

Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments : couplage et comparaison des approches chimiques et microbiologiques, Thèse de Doctorat, Université Paris 12 – Val De Marne, 314p.

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS**  
**ET**  
**DISCUSSION**

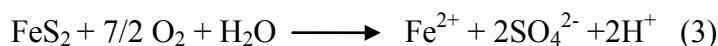
### III. 1) Analyse des eaux

#### III.1.1) Effluents miniers

##### III.1.1.1) Caractérisations physico-chimiques

Les eaux des effluents miniers de sidi kamer sont très acides (Tableau 1), ce qui est en relation directe avec le phénomène du drainage minier acide. L'oxydation de la pyrite est la première responsable de l'augmentation de l'acidité. Elle se déroule en trois étapes:

La première étape d'oxydation par l'oxygène, est une étape d'initiation. Elle se produit en présence ou en absence de bactéries. Cette réaction engendre la production des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$  et  $\text{H}^+$  qui sont directement responsables de l'acidification de l'eau et par conséquent, la formation du drainage minier acide.



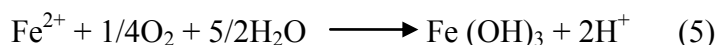
La réaction est relativement lente et la cinétique diminue au fur et à mesure que le pH diminue [1]. La production des  $\text{H}^+$  dans les réactions d'oxydation par l'oxygène, favorise la réaction d'oxydation du fer ferreux et la production des ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui participent d'avantage à l'augmentation de l'acidité :



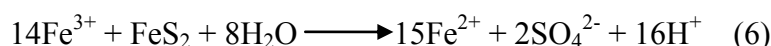
La cinétique de la réaction d'oxydation du fer ferreux varie en fonction du pH. Elle est rapide lorsque le pH est proche de 5 (même en l'absence de bactérie) et lente entre pH 2 et 3 [2].

Les deux précédentes réactions sont essentiellement contrôlées par la disponibilité de l'oxygène.

La production des ions ferrique entraîne une acidification supplémentaire par hydrolyse



L'importance de la deuxième réaction d'oxydation réside dans le fait qu'elle produit du fer ferrique qui va à son tour réagir en chaîne sur la pyrite selon l'équation:

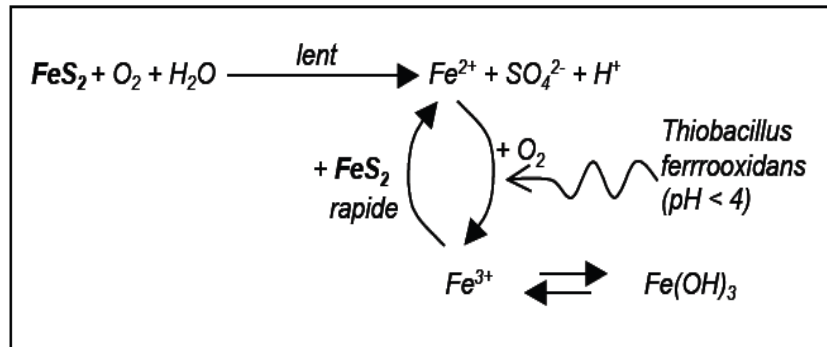


Ce qui permet au phénomène de production de drainage minier acide de s'auto-entretenir (Figure 1) dans le sens de l'oxydation des sulfures qui produit du fer ferrique qui génère

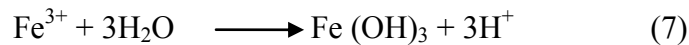
l'oxydation d'autres sulfures. Ceci favorise la production de grandes quantités d'ions  $H^+$ , et par conséquent, contribue à une acidification graduelle du milieu.

En fonction du pH, l'ion ferrique peut demeurer en solution et oxyder les sulfures métalliques ou précipiter sous forme d'hydroxyde de fer ( $Fe(OH)_3$ )[2]:

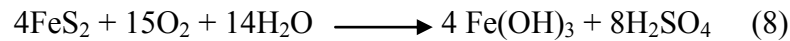
Quand le pH augmente progressivement le fer ferrique réagit avec l'eau et entraîne une précipitation d'hydroxyde de fer ( $Fe(OH)_3$ ) qui colore l'eau et forme des dépôts (**Figure 2**) dans le lit des cours d'eau, créant des problèmes pour la faune et la flore benthique [3] :



**Figure 1:** Schéma du phénomène de propagation du drainage minier acide [2]



Ainsi la réaction globale du phénomène du drainage minier acide est:



**Figure 2:** Précipités d'hydroxyde de fer dans le cours d'eau de l'oued Essouk



Les valeurs de pH enregistrées dans les eaux des effluents miniers de Sidi Kamber, se rapprochent de celles observées dans des effluents miniers dans d'autres pays du monde. Des valeurs de pH entre 2,5 et 3,7 ont été mesurées dans le cas de la mine d'étain de Wheal Jane, en Angleterre [4]. Un pH = 2 a été enregistré dans le cas de la mine de cuivre et zinc de Chessy en France [5].

Généralement, les caractéristiques physico-chimiques des effluents du drainage minier dépendent de l'hydrodynamique et des paragenèses minérales locales. Elles varient fortement d'un site à l'autre [1].

Le premier effluent minier (M<sub>1</sub>) est plus acide. Ce qui peut être attribué à la stagnation de ces eaux, favorisant l'établissement des réactions d'oxydoréduction [6]. Les eaux au niveau de ce site sont verdâtres, indiquant la présence des ions Fe(II) et Fe(III) [7]. Le pH des eaux du deuxième effluent minier est autour de 3.

Les eaux des deux effluents miniers sont plus acides en période sèche. L'importante oxydation de la pyrite par l'augmentation de l'activité bactérienne contribue à l'augmentation de l'acidité en cette période de l'année [8].

**Tableau 1:** Paramètres physico-chimique des eaux des effluents miniers

Date de prélèvement	Station	pH	CE (mS/cm)	Sulfates (mg/l)	Mg (mg/l)	K (mg/l)	MES (mg/l)
04/02/2008	M <sub>1</sub>	2,3	-	39501	7,67	20,74	149
	M <sub>2</sub>	3,6	-	8862,6	79,4	15,52	34
08/06/2008	M <sub>1</sub>	1,53	33,1	18972	7,8	106,23	137
	M <sub>2</sub>	2,96	8,51	3602,3	130,05	18,1	16,8
04/11/2008	M <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-
	M <sub>2</sub>	2,96	11,19	434	346	39,38	8,67

Les eaux des effluents miniers se caractérisent par une conductivité électrique élevée, surtout en saison chaude. On enregistre la valeur de 33,1 mS/cm dans le cas de (M<sub>1</sub>) et la valeur de 11,19 mS/cm au niveau de (M<sub>2</sub>).

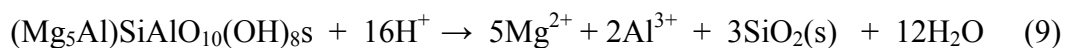
Elles sont aussi fortement sulfatées. La valeur la plus élevée est de 39501mg/l. Une valeur de 55000mg/l a été enregistrée dans le cas d'une mine en Bolivie [9]. L'importante acidité favorise l'attaque des minéraux contenus dans les rejets, avec mise en solution des contaminants. Les ions sulfates solubilisés lors de l'immersion proviennent de la dissolution des composés sulfatés [10].

Des teneurs moyennes de pH, conductivité électrique et sulfates de 2,2 ; 48000  $\mu\text{ohms}$  et 63000mg/l respectivement ont été calculés dans la littérature [2].

Les calculs de corrélation, montrent une augmentation de la concentration des ions sulfates avec l'augmentation de l'acidité, confirmant l'origine des sulfates. Concernant l'évolution de la conductivité électrique, une bonne corrélation avec les teneurs en sulfate est enregistrée (0,96) en utilisant les quelques valeurs mesurées. Ce qui implique la prédominance de ces ions dans les eaux des effluents miniers.

Une corrélation significative des teneurs en ions sulfates est obtenue avec les cinq métaux dosés. Par conséquent, la majorité des ions métalliques sont sous forme de sulfates.

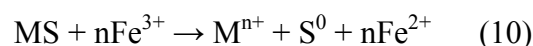
L'importante acidité contribue à l'altération météorique de minéraux plus résistants dans les grés des phyllosilicates, qui sont la principale source en  $\text{Mg}^{2+}$  des eaux de surface, devenu dominant dans les eaux affectées par l'activité minière [11] :



Les teneurs en matières en suspension sont plus élevées dans le site  $M_1$  dont les eaux coulent en surface. Les valeurs enregistrées en période de crue sont relativement plus importantes.

### III.1.1.2) Analyse des métaux

Le fer ferrique est un facteur important dans la mobilisation des métaux. Il est capable de solubiliser de nombreux métaux présents sous forme de sulfures selon la réaction:



Ces métaux solubilisés, sont ensuite transportés par les eaux de drainage dans le milieu récepteur où ils engendrent des impacts environnementaux importants [3].

#### III.1.1.2.1) Analyse des métaux dans les eaux filtrées

Le Tableau 2 présente les concentrations des métaux dosés dans les effluents miniers de sidi kamer. Une tendance générale de concentrations métalliques décroissantes peut être établie:



Avec l'acidification progressive du milieu, la réaction de production des ions  $\text{Fe}^{3+}$  devient prépondérante. L'existence des autres métaux dosés avec des taux aussi élevés

est due à l'oxydation des sulfures par action du  $\text{Fe}^{3+}$  [12]. La présence du cadmium est expliquée par la substitution du zinc dans ses minerais [7].

Les teneurs en métaux dans l'effluent minier ( $M_1$ ), sont plus importantes que celles du deuxième effluent ( $M_2$ ). Cette différence pourrait s'expliquer par l'importante acidité observée par rapport à ( $M_2$ ) et aussi par l'importante évaporation produite par les très faibles débits de l'eau au niveau de ( $M_1$ ) [9].

Les teneurs en fer sont les plus élevées, la valeur la plus importante est enregistrée au mois de Juin au niveau du premier effluent minier.

Les concentrations des métaux sont plus importantes au mois de Juin car les eaux sont plus acides; ce qui permet au fer ferrique de rester en solution. A  $\text{pH} < 3$  et un rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  élevé, la réactivité du système dépend d'un apport rapide en  $\text{Fe}^{3+}$  fourni par la réaction d'oxydation [13].

**Tableau 2:** Concentrations des métaux ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) dans les eaux filtrées des effluents miniers

Date de prélèvement	Métal	$M_1$	$M_2$
<i>04/02/2008</i>	<b>Fe</b>	5456	1192
	<b>Zn</b>	3177	1508
	<b>Pb</b>	1,24	0,27
	<b>Cu</b>	7,58	0,03
	<b>Cd</b>	8,77	2,80
<i>08/06/2008</i>	<b>Fe</b>	7576	1735
	<b>Zn</b>	4185	1108
	<b>Pb</b>	2,94	0,32
	<b>Cu</b>	3,38	0,02
	<b>Cd</b>	9,13	2,10
<i>04/11/2008</i>	<b>Fe</b>		327,9
	<b>Zn</b>		1419
	<b>Pb</b>	/	0,45
	<b>Cu</b>		0,05
	<b>Cd</b>		4,71

Un calcul de corrélation, montre que lorsque le pH diminue, les concentrations des métaux augmentent. Des coefficients de corrélation de ( $R = -0,92$ ) et ( $R = -0,90$ ) sont calculés dans le cas du fer et du zinc respectivement.

Concernant la corrélation des concentrations des métaux (Cu, Pb, Zn, Cd) avec celles du fer, on note une bonne corrélation du zinc ( $R = 0,92$ ). Pour les autres métaux, les coefficients de corrélation ne présentent pas une signification; ce qui peut être attribué à l'importante différence de concentrations. Généralement, à l'exception du cuivre, l'évolution des concentrations des métaux suivent celle du fer.

#### **III.1.1.2.2) Analyse des métaux dans les matières en suspension (MES)**

Les teneurs en métaux dans les MES des effluents miniers présentées dans le Tableau 3, sont calculées en utilisant les quantités des matières en suspensions mesurées dans chaque cas. Globalement, l'ordre des concentrations des métaux est identique à celui établie dans l'eau. La présence des métaux dans les matières en suspension peut être expliquée par une rapide réadsorption des métaux libérés de l'association avec des sulfures, par des oxydes/hydroxydes nouvellement formés [14].

Les matières en suspension du premier effluent minier sont plus chargées en métaux. Seul le fer présente des concentrations relativement élevées dans les matières en suspension, surtout en période d'été. L'augmentation des teneurs en oxyhydroxydes de fer pourrait être la principale responsable du surcroît des métaux dans les MES pendant la saison sèche [15]. Il est aussi possible que la diminution des débits favoriserait la précipitation des oxyhydroxydes de fer et l'adsorption des métaux lourds par les particules [11]. Ce qui explique surtout l'évolution temporelle du zinc particulaire. Une bonne corrélation ( $R = 0,988$ ) est enregistrée entre les teneurs en zinc et celles en fer. Les teneurs des autres métaux restent faibles dans les deux effluents miniers.

**Tableau 3:** Concentrations des métaux dans les matières en suspension des effluents miniers

Date de prélèvement	Métal	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
04/02/2008	Fe (g/kg)	100,6	157,2
	Zn (g/kg)	38,7	49,3
	Pb (mg/kg)	668,2	1270,6
	Cu (mg/kg)	108,6	185,9
	Cd (mg/kg)	211,3	127,1
08/06/2008	Fe (g/kg)	162,7	27,4
	Zn (g/kg)	0,99	123,1
	Pb (mg/kg)	1918,1	1952,4
	Cu (mg/kg)	118,1	372,2
	Cd (mg/kg)	298,8	290,5
04/11/2008	Fe (g/kg)	/	446,2
	Zn (g/kg)	/	9,5
	Pb (g/kg)	/	293,8
	Cu (mg/kg)	/	2461,5
	Cd (mg/kg)	/	953,8

### III.1.1.2.3) Répartition des métaux dans les eaux

La répartition des métaux entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux des effluents miniers de Sidi Kamber (Figures 3, 4, 5), montre qu'ils sont essentiellement dans la phase dissoute. Une contribution de la phase particulaire est enregistrée pour le plomb et le cuivre.

La répartition des métaux ne montre pas une importante évolution. Généralement, les concentrations en éléments métalliques dans la phase particulaire sont comparativement inférieures à celles dans la phase dissoute.

Au mois de Février et Juin (Figures 3, 4), le fer est totalement dissous; au mois de novembre (Figure 5), la contribution de la fraction particulaire avoisine les 10% au niveau de l'effluent (M<sub>2</sub>).

Le cuivre et le plomb se répartissent entre les deux phases avec prédominance de la phase dissoute. Il est connu que ces deux métaux s'adsorbent bien sur les oxyhydroxydes de fer [11].

Le zinc et le cadmium sont essentiellement dissous. La contribution de la fraction particulaire est relativement négligeable par rapport à la fraction dissoute.

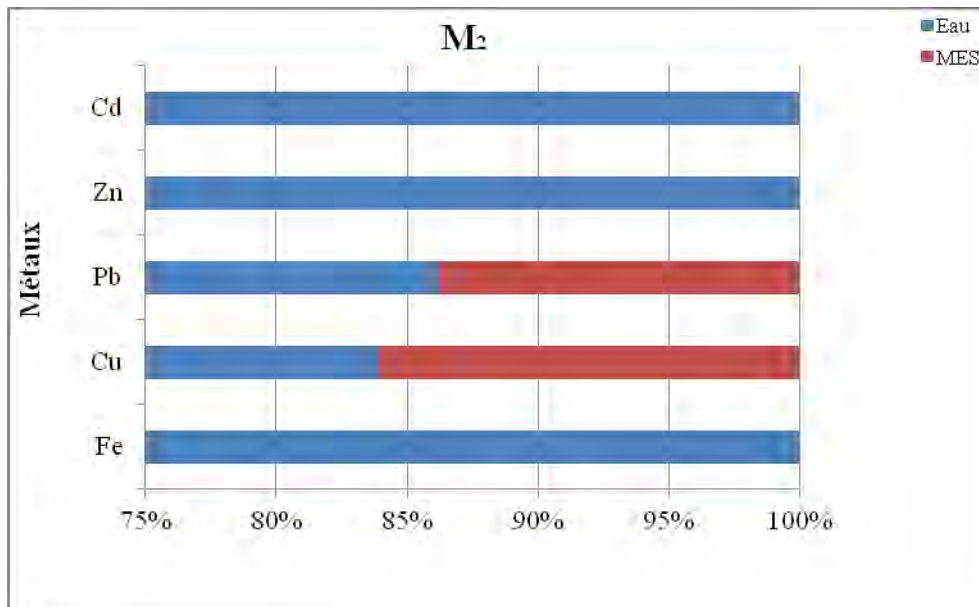
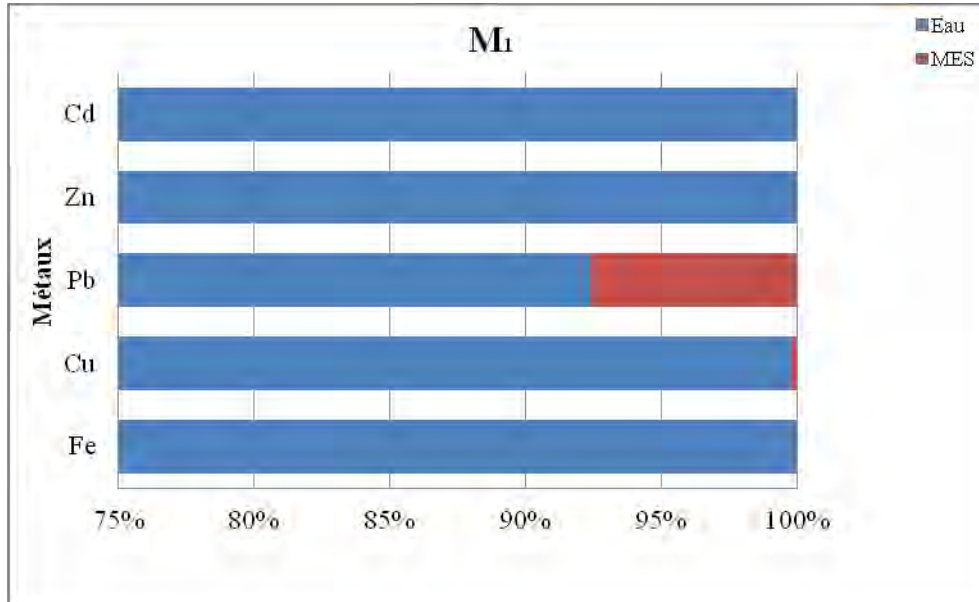


Figure 3: Répartition des métaux dans les eaux des effluents miniers (Février)

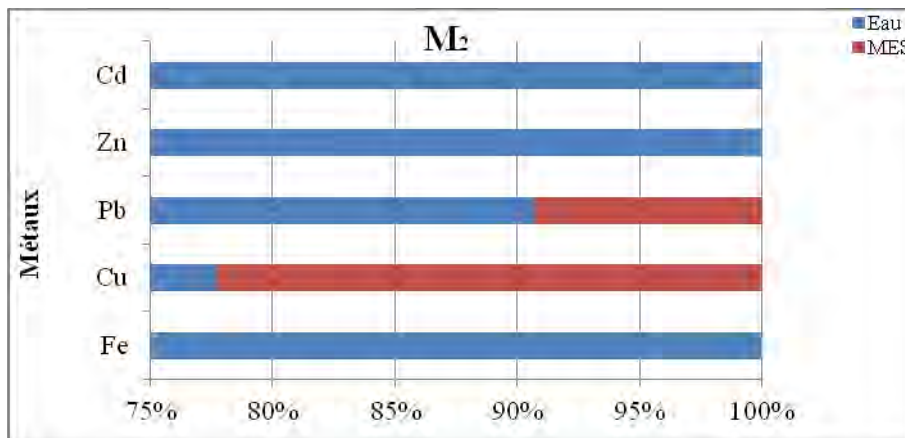
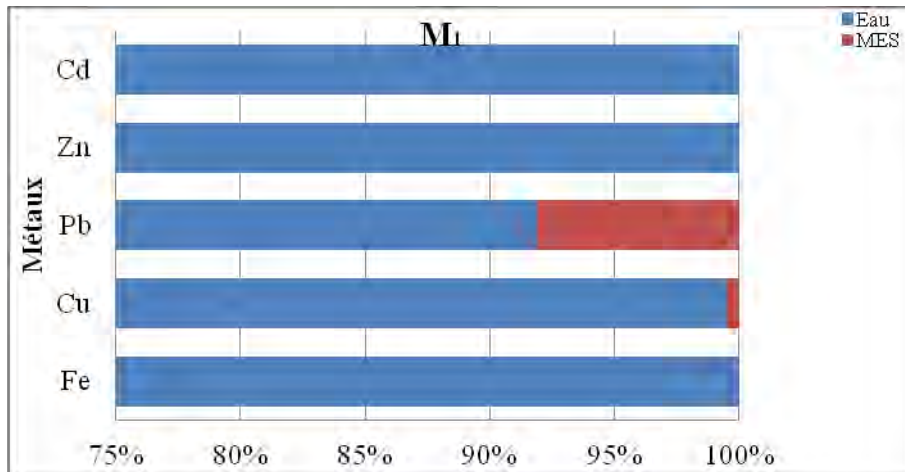


Figure 4: Répartition des métaux dans les eaux des effluents miniers (Juin)

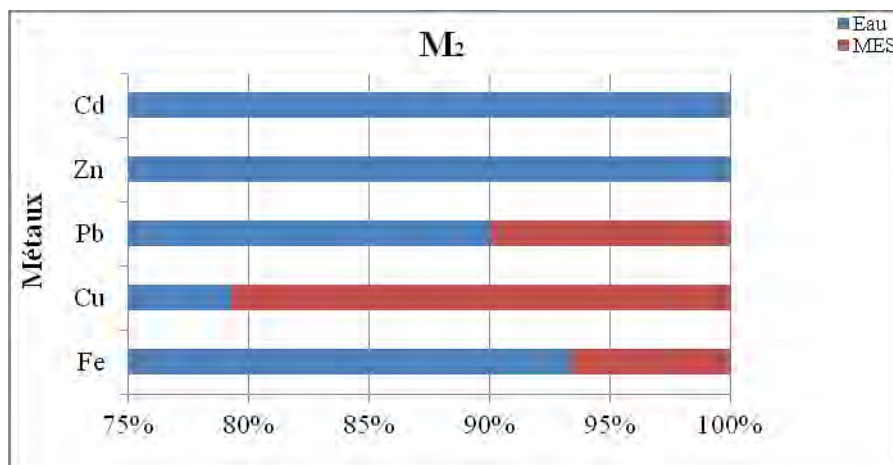


Figure 5: Répartition des métaux dans les eaux de l'effluent minier M<sub>2</sub> (Novembre)

### III.1.2) Eaux de l'oued

#### III.1.2.) Caractérisations physico-chimiques

Généralement, les paramètres influençant la distance de la source de pollution à l'impact, sont les caractéristiques physico chimiques de l'effluent minier, la rivière réceptrice et son lit tels que le débit, la composition chimique et la nature des minéraux [2].

Le drainage minier acide est à l'origine de graves problèmes de dégradation des eaux dans plusieurs régions du monde. Au Canada, des effets ont été décelés sur plusieurs dizaines de kilomètres en aval de certains sites [16]. En Australie, un drainage minier acide véhiculant 2 tonne de cuivre par jour a éliminé toute vie dans la rivière réceptrice sur 40 km [2]. Au Etats unis, ils recensent 20000 km de cours d'eau pollués par les drainages miniers acides [17].

Le drainage acide dans les eaux superficielles et souterraines dégrade la qualité de l'eau en provoquant la perte d'alcalinité, l'acidification, la bioaccumulation de métaux, l'accumulation de métaux dans les sédiments, la disparition des espèces vulnérables et l'instabilité des écosystèmes [18].

Le pH, les sulfates, les matières en suspension et la conductivité électrique affectent la charge en contaminants des rivières et contrôlent leur spéciation et leur distribution entre la fraction dissoute et particulaire [19].

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux de l'oued Essouk sont réunies dans le Tableau 4.

Le pH des eaux de l'oued Essouk en amont de la mine a été relevé seulement au mois de Février (7,9) (Annexe I). Des valeurs de 7,0 ont été enregistrées dans des études antérieures [6, 20]. L'analyse physico-chimique des eaux le long de l'oued en aval des effluents miniers, montre une nette influence du drainage minier acide. Les eaux sont caractérisées par un pH acide, une conductivité électrique et des taux en sulfate élevés.

Les valeurs de pH les plus faibles sont mesurés en période d'été. Ce qui est en relation avec la précipitation des oxyhydroxyde de fer en plus des faibles débits et de l'importante évaporation. Les valeurs les plus élevées sont observées en période de crue; résultat de la dilution par les eaux non contaminées.

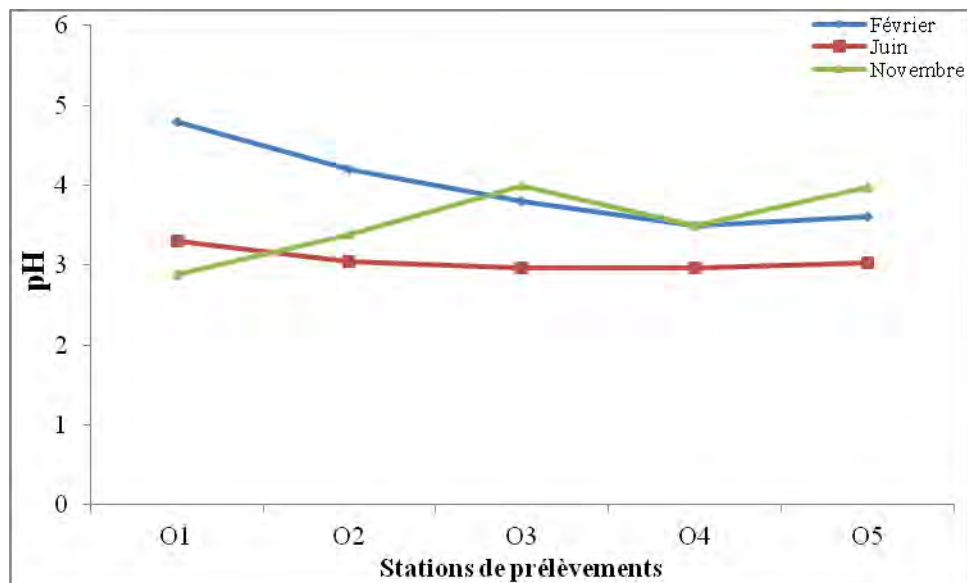
L'évolution spatiale du pH le long de l'oued (Figure 6), montre des différences d'une saison à une autre. Le pH diminue à fur et à mesure qu'on s'éloigne de la mine aux mois de Février et Juin. Cependant, une augmentation est enregistrée en Novembre; ce qui peut être en relation



avec la dissolution des minerais carbonatés. L'augmentation de la concentration des ions magnésium en cette période de l'année témoigne de l'importance de la dissolution.

Une certaine stabilité des valeurs de pH est observée aux niveaux des stations de prélèvements éloignées de la mine.

L'évolution saisonnière du pH avec les plus faibles valeurs en été et les plus élevées en hivers, est typique des rivières affectées par le drainage minier acide [8].

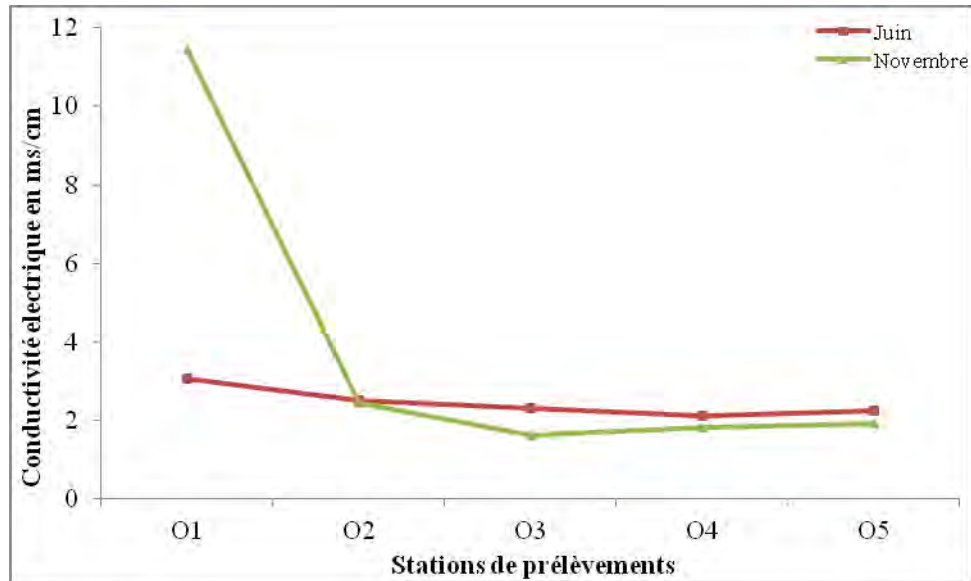


**Figure 6:** Evolution spatiotemporelle du pH des eaux le long de l'oued Essouk

L'importance des teneurs en éléments dissous est traduite par une conductivité électrique élevée. Les valeurs mesurées durant la période d'étude, dépassent de loin les gammes normales de conductivité des rivières naturelles ( $100$  à  $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) [21, 22]. En Novembre, la conductivité électrique des eaux diminue. Au-delà du premier point de prélèvement, la conductivité électrique montre une certaine stabilité.

**Tableau 4:** Caractérisation physico-chimique des eaux de l'oued Essouk

Date de prélèvement	Paramètre mesuré	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>
04/02/2008	pH	4,8	4,2	3,8	3,5	3,6
	Sulfates (mg/l)	1458,1	564,8	63,02	1017,02	552,74
	Potassium (mg/l)	3,9	2,8	4,14	5,46	6,54
	Magnésium (mg/l)	23,7	19	25,4	36,41	28,67
	MES (mg/l)	40,0	12,8	12,8	9,6	5,6
08/06/2008	pH	3,3	3,04	2,96	2,93	3,03
	Conductivité (ms/cm)	3,06	2,49	2,31	2,2	2,24
	Sulfates (mg/l)	719,79	449,74	362,4	419	294,0
	Potassium (mg/l)	4,66	4,21	4,07	4,31	4,97
	Magnésium (mg/l)	30,1	26,5	24,48	29,38	36,49
	MES (mg/l)	23,6	34,8	4,8	21,6	36,4
04/11/2008	pH	2,88	3,39	4,00	3,5	3,97
	Conductivité (ms/cm)	11,45	2,45	1,63	1,82	1,9
	Sulfates (mg/l)	3393,7	1318	273	127,5	105,7
	Potassium (mg/l)	40,6	7,89	7,75	11,25	11,96
	Magnésium (mg/l)	419	91	72,5	80,5	15,31
	MES (mg/l)	10,1	70,7	26,8	37,6	33,6



**Figure 7:** Evolution spatiotemporelle de la conductivité électrique des eaux de l'oued Essouk

L'influence des effluents miniers peut aussi être notée par l'importante concentration des ions sulfates. On note des concentrations élevées surtout au niveau du point de prélèvement O<sub>1</sub>. Ces concentrations sont beaucoup plus importantes que celles relevées en amont des effluents miniers ou une concentration de 248,28 mg/l a été enregistrée.

Dans une rivière affectée par un drainage minier acide, une valeur moyenne de 1291mg/l a été obtenue [8]. Généralement, il a été noté qu'en cas du drainage minier acide, les concentrations en sulfates varient de 500 -10000 mg l<sup>-1</sup> [7].

Au niveau du point le plus proche des effluents miniers, la concentration des ions sulfates est plus faible au mois de Juin. Ce qui est dû à l'importante adsorption de ces ions sur les oxyhydroxydes de fer dont la précipitation est favorisée en période d'été.

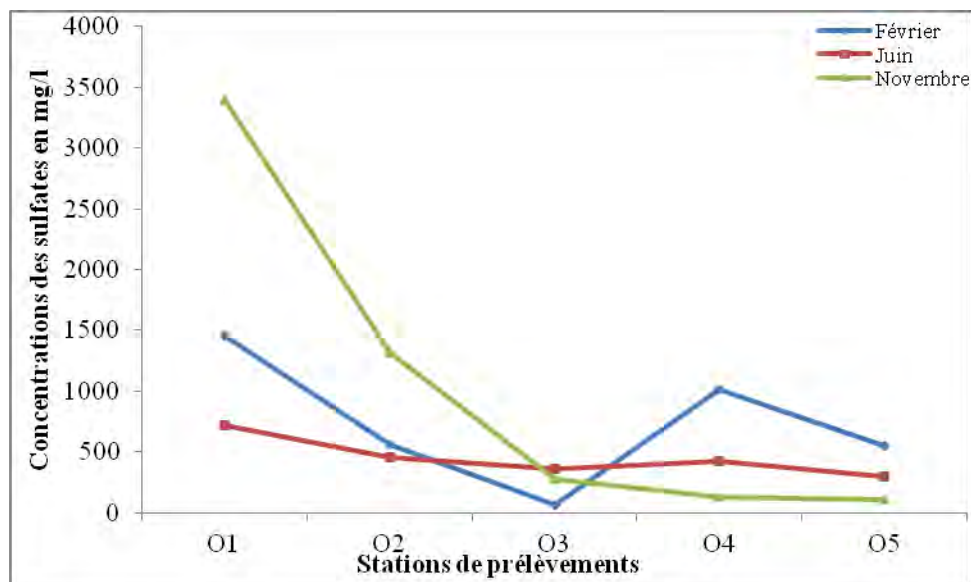
Le long de l'oued, les concentrations des sulfates diminuent aux niveaux des trois premiers points de prélèvement. Cette diminution est plus importante aux mois de Février et Novembre, montrant l'importance des effets de dilution. Ce qui peut expliquer la diminution de la conductivité électrique déjà observée.

Une certaine augmentation de la concentration des ions sulfates accompagnée d'une augmentation de celle du magnésium est enregistrée au point de prélèvement O<sub>4</sub> au mois de Février. Ce qui peut avoir une relation avec la dissolution.

Une bonne corrélation des teneurs en sulfates avec les valeurs de la conductivité électrique est enregistrée aux mois de Juin et Novembre aux niveaux des points de prélèvement les plus

proches des effluents miniers ( $R=0,95$ ). Même résultat a été obtenu dans une rivière contaminée par les effluents miniers [7].

Au mois de novembre, l'évolution spatiale des ions sulfates aux niveaux des derniers points de prélèvement, ne suit pas celle de la conductivité électrique.



**Figure 8:** Evolution spatiotemporelle des sulfates le long de l'oued Essouk

Aux mois de Février et Juin, les concentrations des ions magnésium diminuent lentement le long de l'oued à l'inverse des ions sulfates. La même observation a été faite dans le cas d'un cours d'eau dans une zone minière [7].

Les teneurs en matière en suspension sont généralement liées aux séquences hydrologiques de la rivière. Cependant leur estimation n'est pas nécessairement corrélée avec celle du débit ; elle dépend de la nature des épisodes hydrologiques qui ont précédé le prélèvement [23]. Les matières en suspensions ont des origines nombreuses et diversifiées. Elles peuvent être considérées comme une forme de pollution à des teneurs élevées.

Dans les eaux de l'oued Essouk, les concentrations en matière en suspension (MES) varient d'un mois à un autre et d'un point à un autre. La différence observée au niveau de chaque point de prélèvements s'explique à partir des conditions d'écoulements; plus l'écoulement est faible, plus la charge en matières en suspension est faible.

Au mois de Février, on remarque une diminution progressive des matières en suspension le long de l'oued. Cependant, des fluctuations sont enregistrées au mois de Juin.

Les données sur les teneurs en matières en suspensions dans des eaux acides ne sont pas fréquentes, probablement parce que le transport des métaux lourds dans les matières en suspensions est moins important dans les eaux acides que dans les eaux neutres [24].

Une comparaison des teneurs en MES observées dans les eaux de l'Oued Essouk et dans d'autres rivières du monde [11], permet de déduire que les eaux acides présentent une teneur faible en matières en suspensions, où le pH est un facteur relativement important dans les teneurs en matières en suspensions des ces eaux acides.

### III.1.2.2) Analyse des métaux

#### III.1.2.21.1) Eaux filtrée

Lorsque les métaux sont libérés dans les cours d'eau naturels, ils sont susceptibles de causer des torts irréremédiables à la faune et à la flore aquatique [25].

Dans les eaux de l'oued Essouk, les concentrations de fer et de zinc sont les plus importantes. A l'exception de la teneur en cadmium enregistrée au premier point de prélèvement au mois de Novembre, les concentrations des trois autres métaux sont faibles. Le long de l'oued et en s'éloignant de la mine, une fluctuation des concentrations des métaux est observée.

La comparaison saisonnière met en évidence un contrôle des conditions hydrologiques sur les concentrations en métaux (Tableau 5).

Les concentrations les moins élevées du fer sont enregistrées au mois de Février, ce qui confirme l'effet de dilution. Cependant, le long de l'oued, une augmentation de sa concentration est observée au point O<sub>3</sub>, ce qui peut être expliqué par une redissolution à partir des sédiments, provoquée par le débit de l'eau. Concernant les deux autres campagnes de prélèvement, les teneurs en fer diminuent à fur et mesure qu'on s'éloigne de la mine. Une diminution importante est observée au mois de Novembre aux niveaux des points de prélèvement les plus éloignées de la mine. Les valeurs de pH enregistrées en ces points, expliquent la diminution du fer dissous.

La concentration du zinc augmente pendant la saison humide dans les eaux fortement contaminées. Les concentrations des métaux Pb, Cu et Cd sont du même ordre de grandeur dans les deux saisons.

La diminution des teneurs en métaux est plus importante que celles en sulfates. Seul l'évolution des concentrations de zinc, montre une corrélation significative avec celle des ions sulfates ( $R=0,87$ ).

**Tableau 5:** Teneurs des métaux (mg/l) dans les eaux filtrées de l'oued Essouk

Date de prélèvement	Métal	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>
04/02/2008	Fe	92	6,35	135	37,5	17,22
	Zn	70,85	33,52	132,6	89,3	92,85
	Pb	0,01	0,17	0,25	1,06	0,96
	Cu	0,02	0,01	0,06	0,04	0,05
	Cd	0,26	0,092	0,35	0,23	0,20
08/06/2008	Fe	329	170	117	74,5	9,59
	Zn	196	149,5	102,5	103	81,25
	Pb	0,21	0,3	0,19	0,42	0,82
	Cu	0,02	0,03	0,04	0,07	0,05
	Cd	0,53	0,36	0,29	0,22	0,15
04/11/2008	Fe	364,2	210,4	55,5	2,15	0,57
	Zn	1989	175,5	68,8	54,25	57,1
	Pb	0,25	0,41	0,35	0,81	0,5
	Cu	0,05	0,07	0,04	0,04	0,10
	Cd	5,09	0,41	0,18	0,07	0,08

Le long de l'oued, les teneurs en zinc sont importantes, surtout au niveau des sites soumis directement aux influences des effluents miniers. Les teneurs les plus élevées sont enregistrées au mois de Novembre.

L'évolution spatio-temporelle du zinc, suit celle du fer avec des valeurs plus faibles en Février. Cependant, les concentrations du zinc restent importantes aux niveaux des points de prélèvements les plus éloignées de la mine à l'inverse de celles du fer; impliquant l'importance de la fraction dissoute dans le transport du zinc.

Les concentrations du cuivre et du plomb fluctuent d'un point à un autre et d'une période à une autre. Mais, généralement, les concentrations les moins importantes sont enregistrées en Février.

En s'éloignant de la mine, on observe une certaine diminution des teneurs en cadmium en Juin et Novembre. En période de crue, des fluctuations sont toujours observées.

Au niveau du point de prélèvement le plus éloignée de la mine, à l'entrée du barrage de Guénitra, les cinq métaux dosés sont présents dans la phase dissoute. La concentration du zinc est la plus importante. Il a été noté que le transport du plomb par les eaux de surface est assez limité en milieu neutre ou alcalin, mais que le plomb peut être mobilisé à des pH acides [8].

### III.1.2.2.2) Matières en suspension

La phase particulaire joue un rôle très important dans le cycle biogéochimique des métaux dans les systèmes aquatiques. En effet, à travers les matières en suspension, la phase particulaire est susceptible de transporter et de stocker les métaux. En fonction des conditions environnementales, les métaux peuvent être facilement transférés de la phase particulaire vers la phase dissoute. C'est pourquoi l'étude des métaux dans la phase particulaire est également utile et nécessaire.

Le rôle des matières en suspension (MES) dans le transport des métaux dans les cours d'eau est en général beaucoup plus important que celui de la phase dissoute [11, 26]. Il est connu que les MES représentent 90% du flux sédimentaire dans les rivières [26]. Elles jouent un rôle très important dans les cours d'eau en tant que vecteurs de métaux, car ces derniers sont souvent contrôlés par les processus d'interaction entre la phase dissoute et la phase solide, tels que l'adsorption, la complexion, la nucléation ou la dissolution [27].

Le long de l'oued Essouk, seuls le fer et le zinc présentent des concentrations élevées dans les matières en suspension. A pH acide, la plupart des espèces métalliques sont sous la forme d'ions libres chargés positivement et les surfaces des particules sont aussi chargées positivement, produisant un phénomène de répulsion électrostatique entre les ions métalliques et les particules. Ce qui empêche l'adsorption des métaux sur les MES. Cependant, plusieurs auteurs pensent que les acides organiques peuvent favoriser l'adsorption des métaux sur les particules dans ces conditions acides [11].

Les teneurs en métaux des matières en suspensions sont plus élevées aux niveaux des points de prélèvement proches de la mine. Mais restent inférieures à celles enregistrées dans les effluents miniers. L'ordre de classement des métaux est le même que dans les eaux filtrées.

En générale, on remarque une diminution des concentrations des métaux le long de l'oued dans les trois campagnes de prélèvement. L'évolution saisonnière montre que les plus fortes concentrations sont mesurées en période d'été. Des augmentations de concentrations en oxyhydroxydes de fer pendant la saison sèche ont été observées dans d'autres sites affectées par l'activité minière [15]. Ce qui implique que ces oxyhydroxydes sont les principaux responsables de l'augmentation de métaux dans les matières en suspensions pendant cette saison. En plus, la diminution des débits entraîne une diminution des apports détritiques latéraux à l'oued; ce qui favoriserait la précipitation des oxyhydroxydes de fer et l'adsorption des métaux par les particules [11].

Une certaine corrélation est enregistrée entre les teneurs du zinc particulaire et celles du fer ( $R = 0,67$ ).

### III.1.2.2.3) Répartition des métaux entre les formes dissoute et particulaire

La mobilité des métaux se traduit généralement par le passage de la forme colloïdale et particulaire à la forme dissoute. Le pH, l'oxygène, la salinité, la dureté et la teneur en carbone organique sont les paramètres physico-chimiques qui influencent en majeure partie ce type d'échange dans l'eau [28]. Par exemple, lors d'une diminution du pH dans l'eau, la concentration des métaux sous forme ionique augmente, du fait de la compétition avec les ions ( $H_3O^+$ ) vis-à-vis des sites d'adsorption. Ainsi, la mobilité des métaux augmente généralement dans le milieu lorsque le pH diminue. Par conséquent, dans des cours d'eau affectés par des drainages acides, les métaux se trouvent préférentiellement en solution [29].

Les Figures (9, 10, 11, 12, 13), représentent la répartition des métaux étudiés entre les formes dissoute et particulaire dans les eaux de l'oued Essouk. Le long de l'oued, on remarque que la forme dissoute est majoritaire pour les cinq métaux étudiés.

La contribution de la fraction particulaire est plus importante au mois de Novembre, au point de prélèvement le plus éloigné de la mine. Au mois de Février et Juin, le fer est principalement sous forme dissoute, la fraction particulaire ne dépasse pas 10% dans la majorité des cas. Le pourcentage le plus élevé est enregistré au niveau du point de prélèvement O<sub>2</sub>. Les valeurs de pH relevées le long de l'oued durant la période d'étude, expliquent l'importance de la fraction dissoute.

Dans les eaux de l'oued Essouk, le zinc se trouve totalement en phase dissoute en Juin et Novembre. Une contribution très faible de la fraction particulaire est enregistrée au mois de Février; elle ne dépasse pas 3%. Ce qui peut être attribué à une certaine remise en suspension. À des pH faibles, la forme prédominante du zinc est  $Zn^{2+}$ . Il forme aussi des complexes avec les chlorures, les phosphates, les nitrates et les sulfates. La complexation avec les acides humiques augmente avec le pH [29].

En fonction des valeurs de pH relevées dans les eaux de l'oued Essouk, les ions de zinc peuvent coprecipités avec les oxyhydroxydes de fer et précipiter avec les ligands organiques.



**Tableau 6:** Concentrations des métaux ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) dans les matières en suspensions

Date de prélèvement	Métal	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>
04/02/2008	Fe	198,5	58,75	25,81	64	137,29
	Zn	5,1	9,62	20,12	23,33	60,39
	Pb	1725	2937,5	3312,5	4416,6	6714,2
	Cu	92,5	568,8	325	250	1877,4
	Cd	17,5	31,25	75	41,67	113,1
08/06/2008	Fe	286,44	183,91	512,5	48,77	7,03
	Zn	21,79	6,69	55	8,63	4,61
	Pb	542,37	298,85	666,67	333,33	307,69
	Cu	125,42	209,19	866,67	111,11	182,4
	Cd	10,17	29,88	233,33	33,33	30,77
04/11/2008	Fe	95,24	47,17	47,76	1,94	4,81
	Zn	23,24	41,32	6,30	3,19	2,91
	Pb	1531,8	2169,1	835,82	638,29	428,57
	Cu	492,06	37,73	119,4	255,32	142,86
	Cd	53,97	9,43	2,98	8,51	9,52

Le plomb est transporté dans les deux phases. Sa répartition montre une évolution spatiotemporelle. La contribution de la phase particulaire est plus importante au niveau du point de prélèvement le plus proche des effluents miniers. Au-delà de ce point, cette contribution diminue le long de l'oued. En période sèche, on enregistre une augmentation de la fraction particulaire au niveau des points O<sub>3</sub> et O<sub>4</sub>. Ce qui peut être attribué à la diminution du débit d'eau. Globalement, la fraction dissoute reste importante le long de l'oued.

En milieu oxydé, à  $\text{pH} < 5$ , la forme dominante du plomb en solution est  $\text{Pb}^{2+}$  [29]. L'existence de la fraction particulaire est fortement liée à la coprécipitation avec les oxyhydroxydes de fer.

Le cuivre se répartie entre les deux phases, avec une contribution plus importante de la fraction dissoute. Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que le cuivre reste à l'état d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  jusqu'à un  $\text{pH}$  de 6 [11].

La répartition du cuivre le long de l'oued ne montre pas une évolution régulière; une certaine fluctuation est observée. Ce qui implique l'intervention de plusieurs processus dans sa rétention par les matières en suspension. Le taux le plus élevé de la fraction particulaire est enregistré au mois de Novembre au niveau du point de prélèvement le plus proche de la mine. Il a été noté que les particules en suspension jouent un rôle important dans la distribution du cuivre [30]. Quand le cuivre est introduit dans l'eau, il est susceptible d'interagir avec des composés dissous pour former des complexes avec des particules organiques et inorganiques. Les principaux complexants du cuivre dans l'environnement sont des constituants de la matière organique

naturelle qui peuvent s'adsorber à la surface des colloïdes minéraux [31]. La coprécipitation du cuivre avec l'hydroxyde de fer fraîchement préparé a été enregistrée à partir de pH 4, elle augmente en présence des ions sulfates [6], ce qui est le cas dans les eaux de l'oued Essouk.

Le cadmium est totalement transporté dans la phase dissoute. Généralement, en solution, le cadmium se trouve principalement sous forme de cation divalent  $Cd^{2+}$ . Le comportement du cadmium se rapproche de celui du zinc. Dans les eaux douces à  $pH < 8.2$  et en milieu oxydant, il est majoritairement sous forme  $Cd^{2+}$  mais de fortes concentrations en chlorures provoquent la formation de complexes de type  $CdCl_2$  ou  $CdCl^+$  [32].

D'après Bolton et Evans (1996) [33], le principal mécanisme influençant la mobilité du cadmium est la complexation de surface. Dans l'intervalle de pH 3.5 à 7, le substrat pédologique pour lequel le cadmium a le plus d'affinité est les acides humiques. Le cadmium se lie aussi avec les matières organiques acido-solubles, possédant du fait de leur solubilité, une grande capacité de transport [29].

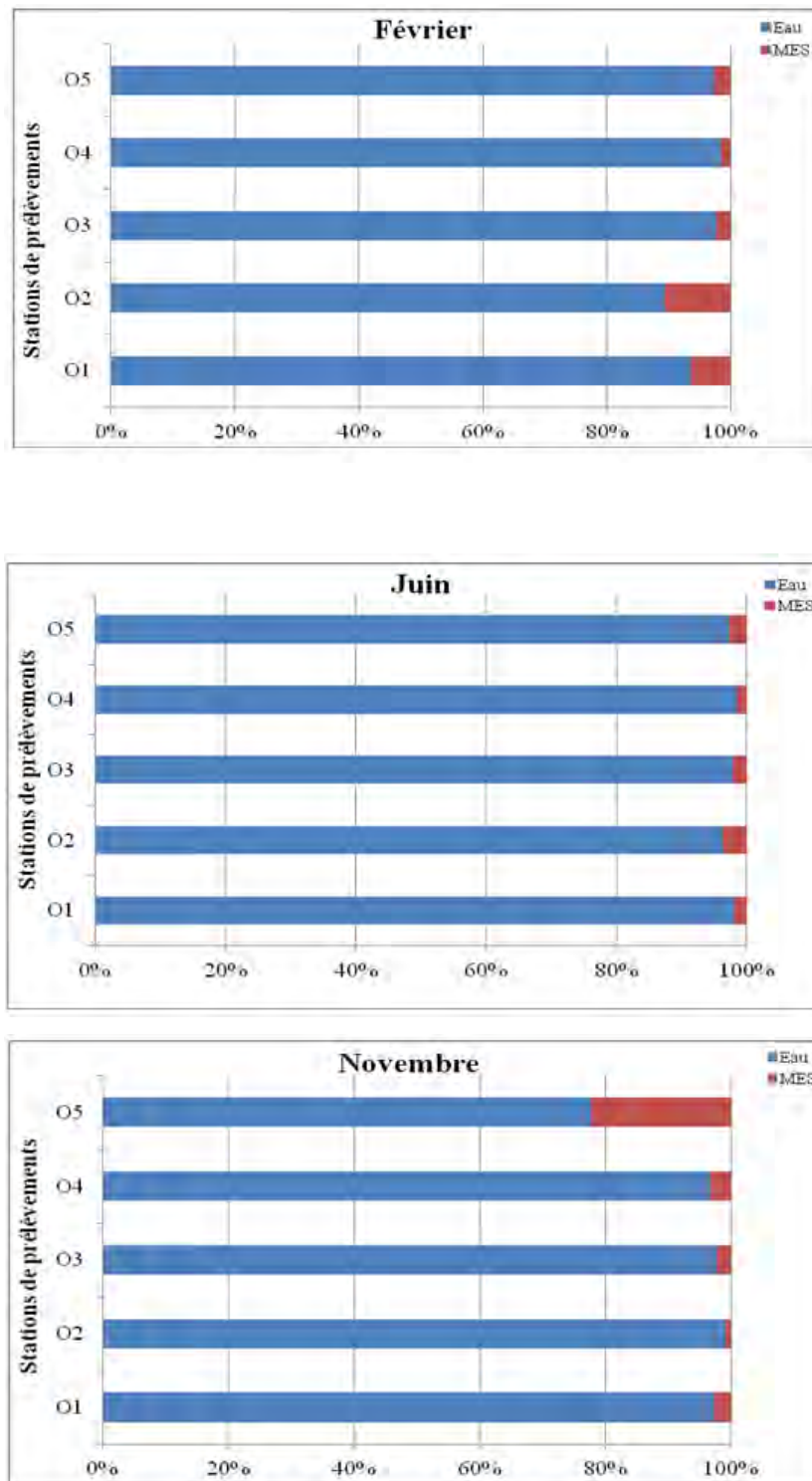
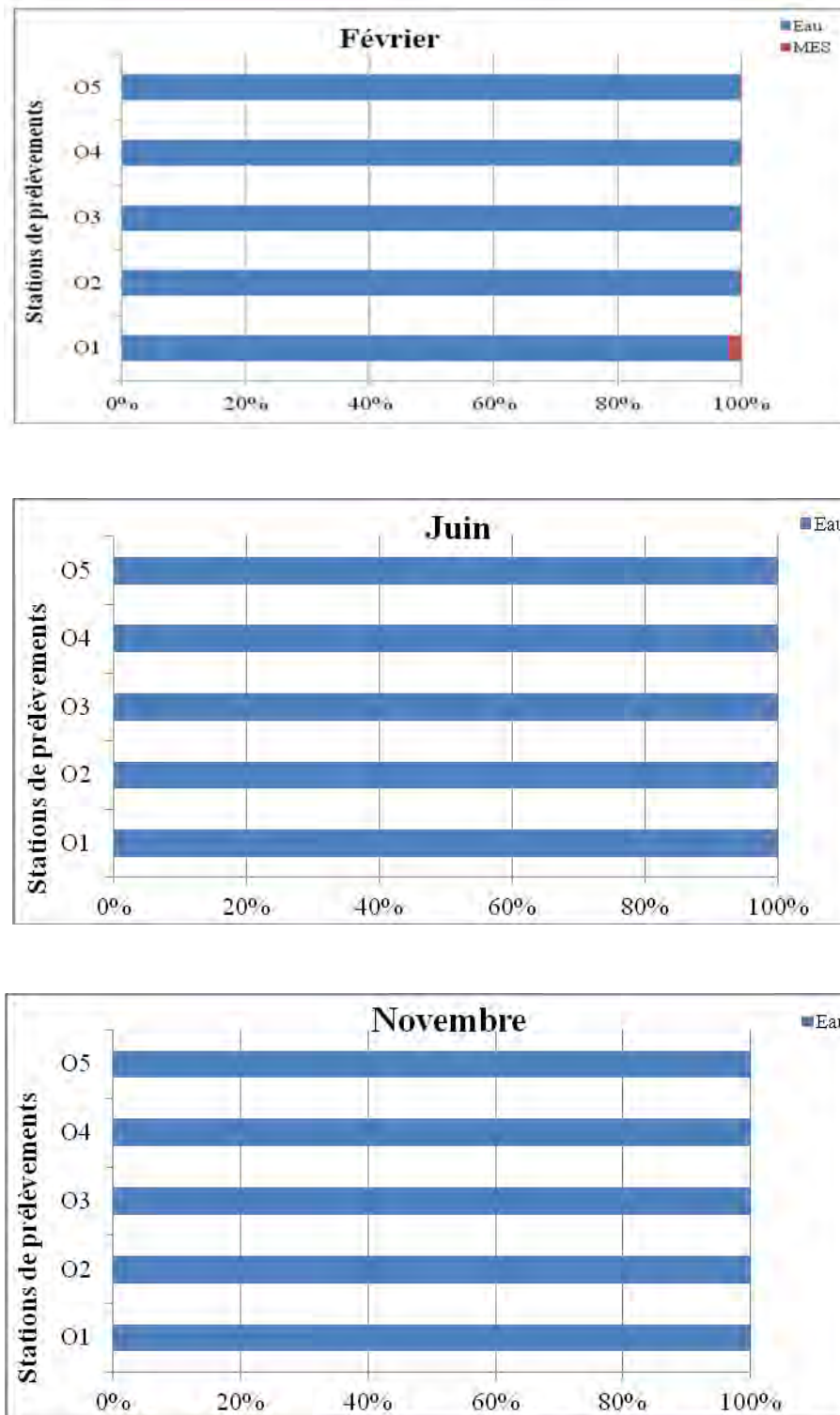


Figure 9: Répartition du fer entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l’oued Essouk



**Figure 10:** Répartition du zinc entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l’oued Essouk

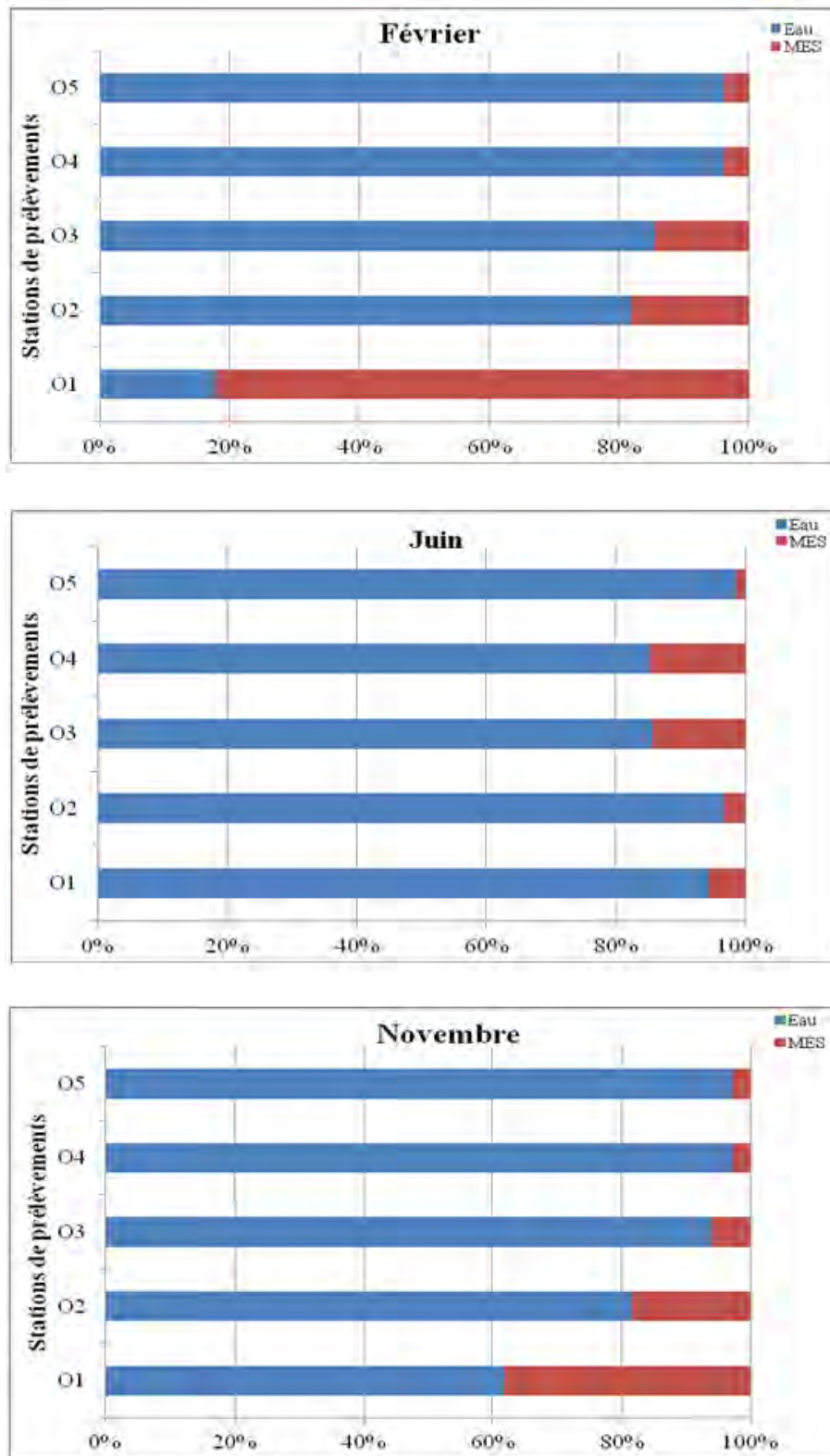
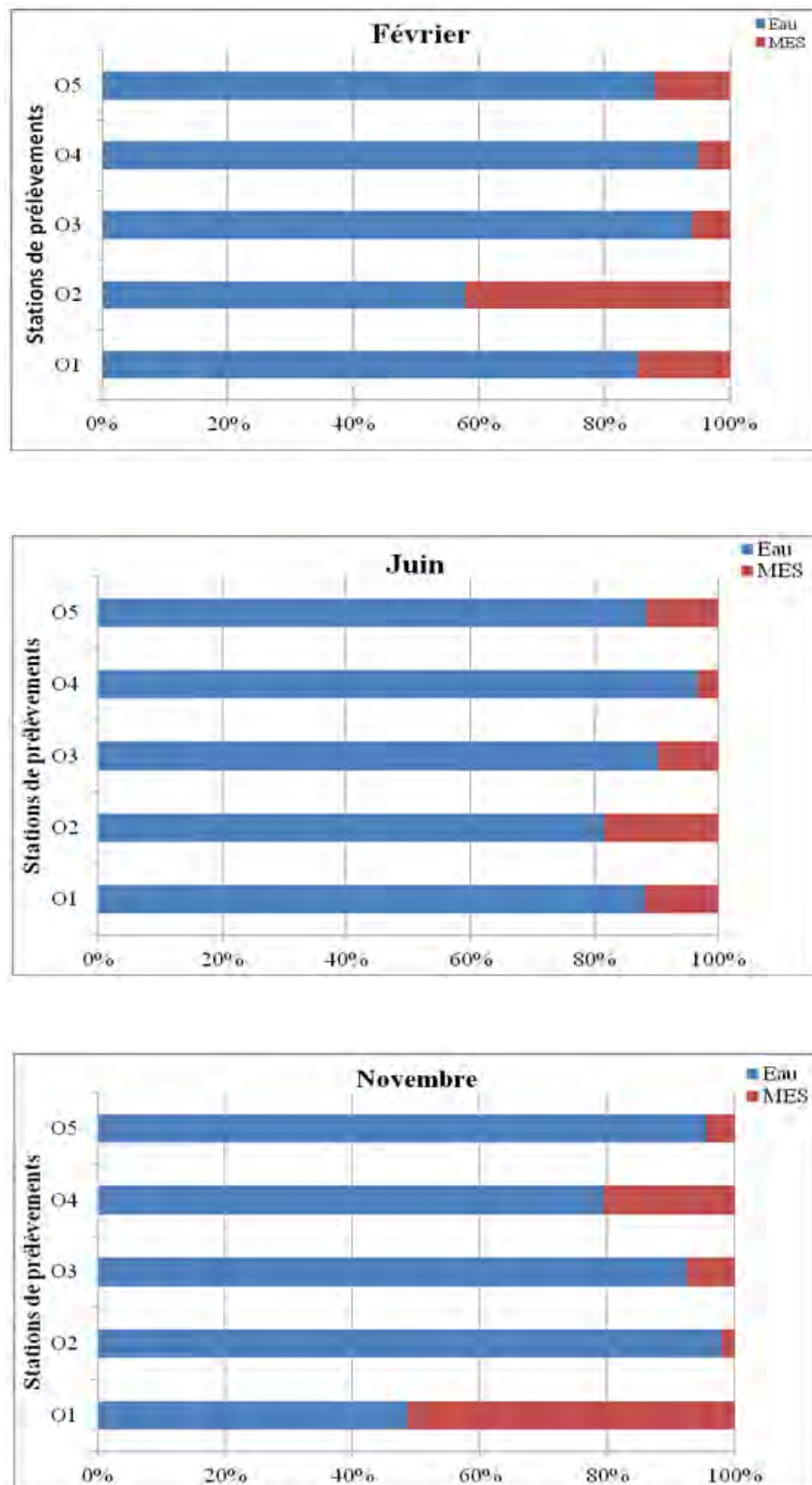
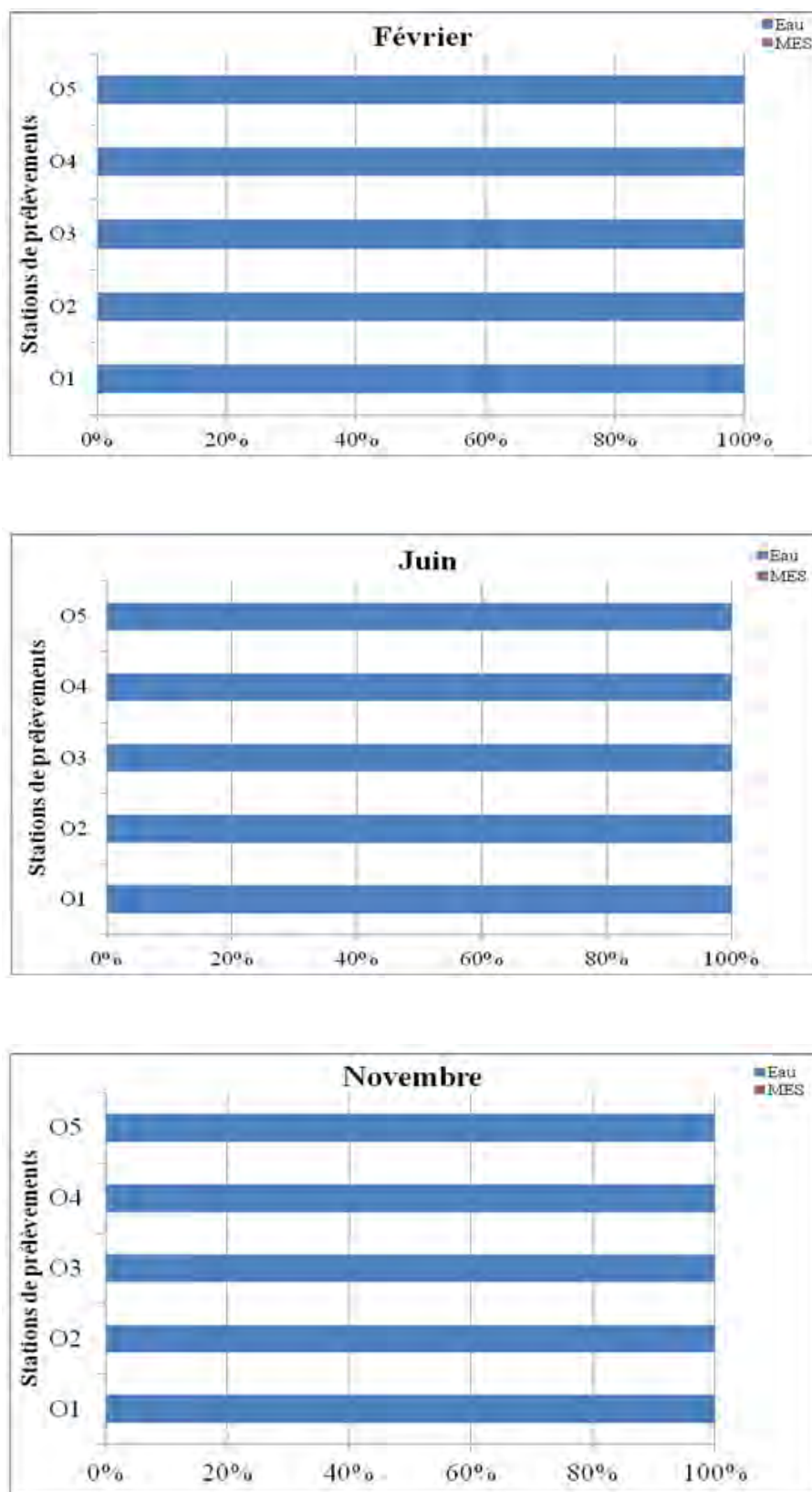


Figure 11: Répartition du Plomb entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l'oued Essouk



**Figure 12:** Répartition du cuivre entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l’oued Essouk



**Figure 13:** Répartition du cadmium entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de l’oued Essouk

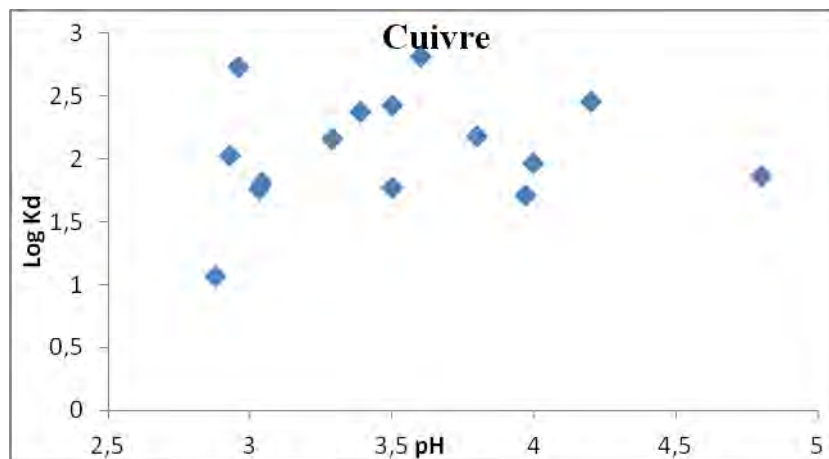
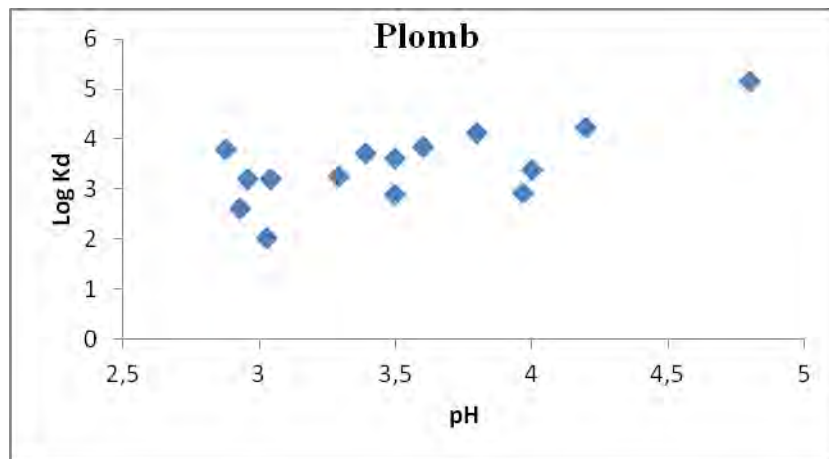
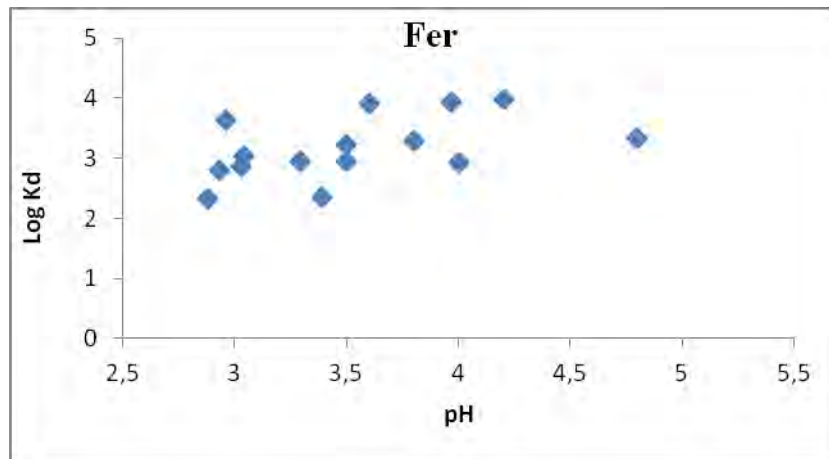
Le coefficient de partage ( $K_d$ ), défini dans plusieurs travaux [29 ; 34] dépend du pH. Ce qui régule l'importance respective de la phase solide ou dissoute dans l'adsorption des métaux lourds [35].

$$K_d = \frac{[M]_{MES}}{[M]_{Eau}}$$

(où  $M_{MES}$  représente la concentration du métal dans la phase particulaire (mg/kg) et  $M_{Eau}$  représente sa concentration dans la phase dissoute (mg/l)).

Les coefficients de partage calculés pour les métaux Fe, Pb et Cu, varient en fonction du pH des eaux (Figures 14). Cette variation n'est pas linéaire. Seule la distribution du plomb semble avoir une relation directe avec le pH. Ce qui peut être lié à la variation des teneurs en matières en suspension et à la nature des particules.





**Figure 14:** Evolution du coefficient de partage ( $K_d$ ) des métaux dans les eaux de l’oued Essouk en fonction du pH

## III.2) Analyse des sédiments

Etant donné que la majeure partie des divers polluants couramment observés dans les milieux aquatiques se trouve toujours finalement plus au moins associée aux sédiments. Il convient donc de surveiller en permanence l'évolution des teneurs en métaux de notre environnement aquatique afin de pouvoir prendre les mesures qui s'imposent dès que ces teneurs dépassent les limites admissibles [21]. Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et ils n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes [22].

Le dépôt des particules au fond du lit des cours d'eau à la suite de crues conduit à une accumulation des métaux dans les sédiments, les sols ou les berges. Dans ces zones d'accumulation, les particules sont stockées mais peuvent être remises en suspension au cours de périodes hydrologiques ponctuelles. Ce mode de remobilisation des éléments métalliques par charriage des sédiments et des particules fines de surface auxquels ils sont liés, est considéré largement plus important que celui par diffusion entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau [25].

### III.2.1) Echantillons de sédiments des effluents miniers

#### III.2.1.1) Caractérisation physico-chimique :

Le Tableau 9 résume les paramètres caractérisés lors de cette étude. Les échantillons de sédiments prélevés au niveau des effluents miniers sont fortement acides. Les pH mesurés se rapprochent de celles des eaux des effluents miniers. Durant la période d'étude, une faible variation du pH est observée. Au niveau du deuxième effluent minier un pH stable est enregistré en juin et novembre. Cette acidification inhibe ou gêne considérablement le développement de la vie, mais aussi déplace les équilibres entre métaux, colloïdes, ligands et solutions [36].

Les pourcentages en matières organiques, évalués par les pertes au feu à 900°C, varient sensiblement d'un échantillon à un autre. La perte au feu regroupe l'humidité résiduelle à 105 °C, les matières organiques qui brûlent et l'eau de constitution des minéraux argileux. En présence de calcite et de dolomite, il y a perte de poids par décomposition et dégagement de

CO<sub>2</sub> [37]. Ce qui explique l'importance de la perte au feu au niveau du deuxième effluent minier. Les concentrations des ions potassium dans les deux échantillons de sédiments, évoluent en fonction du temps ; impliquant la transformation de certaines phases minéralogiques. Cependant, seulement au niveau du premier effluent minier, le magnésium montre une évolution. Sa concentration la plus élevée est enregistrée en période d'été.

**Tableau 7:** Caractérisation physico-chimique des échantillons de sédiments des effluents Miniers

Date de prélèvement	Paramètres mesurés	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
04/02/2008	pH	2,53	3,07
	Humidité (%)	0,69	8,85
	Perte au feu (%)	3,33	22,63
	K (mg/kg)	684	2229
	Mg (mg/kg)	254	460
08/06/2008	pH	2,87	2,55
	Humidité (%)	2,85	18,05
	Perte au feu (%)	13,07	30,76
	K (mg/kg)	11856	4852
	Mg (mg/kg)	876	446
04/11/2008	pH	2,69	2,53
	Humidité (%)	1,12	16,28
	Perte au feu (%)	7,72	28,45
	K (mg/kg)	5031,8	2457,6
	Mg (mg/kg)	346	552

**III.2.1.2) Analyse des métaux**

Les concentrations des métaux dosés dans les sédiments des effluents miniers de la mine de Sidi Kamber, sont élevées; en particulier le fer, le zinc et le plomb. Les concentrations du cuivre et du cadmium sont beaucoup moins importantes.

On peut établir le même ordre décroissant de concentrations observé dans les eaux :

$$\mathbf{Fe > Zn > Pb > Cd > Cu.}$$

**Tableau 8:** Teneur en métaux dans les sédiments des effluents miniers

Date de prélèvement	Métal	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
<b>04/02/2008</b>	Fe (g/kg)	30,64	223,48
	Zn (mg/kg)	1802	1112
	Pb (mg/kg)	22140	612
	Cu (mg/kg)	50	102
	Cd (mg/kg)	12	126
<b>08/06/2008</b>	Fe (g/kg)	229	284,8
	Zn (mg/kg)	1646	3232
	Pb (mg/kg)	44	36
	Cu (mg/kg)	28	26
	Cd (mg/kg)	14	282
<b>04/11/2008</b>	Fe (g/kg)	309,9	10,38
	Zn (mg/kg)	2042	2958
	Pb (mg/kg)	5760	640
	Cu (mg/kg)	130	42,80
	Cd (mg/kg)	28	26

Les teneurs les plus élevées en fer et en zinc sont enregistrées au mois de Juin, ce qui peut être lié directement aux faibles débits des eaux qui favorisent la décantation des

oxyhydroxydes de fer précipités. Au mois de Février, la concentration du fer est plus importante au niveau du deuxième effluent minier. Par contre, au mois de Juin, la teneur obtenue au niveau du premier effluent minier est plus élevée. Cependant, les teneurs en zinc sont plus importantes dans les sédiments du deuxième effluent minier dans les deux cas. Les concentrations en cuivre et cadmium sont beaucoup plus faibles.

La teneur importante en plomb enregistrée dans le cas du sédiment du premier effluent en Février ne peut être due qu'à l'importante présence des sulfures de plomb.

L'étude de la variation des teneurs en métaux en fonction du pH des sédiments ne montre pas une relation directe. Seul le fer montre une certaine augmentation de ses teneurs avec l'augmentation du pH ( $R=0,61$ ). L'évolution des teneurs en métaux Zn, Pb, Cu et Cd en fonction de celles du fer, montrent que seul le cadmium présente une évolution linéaire ( $R=0,99$ ). Ce qui implique que la présence des trois autres métaux dans les sédiments miniers n'est pas due seulement à la précipitation avec les oxyhydroxydes de fer.

### III.2.2) Echantillons de sédiments de l'oued Essouk

#### III.2.2.1) Caractérisations physico-chimique

Selon les taux d'humidité obtenus, les sédiments de l'oued Essouk, semblent moyennement argileux. L'humidité résiduelle est directement proportionnelle au taux d'argile et aux taux de matière organique [22]. La teneur en eau est fonction de la texture du sédiment; plus la porosité d'un sédiment est faible, moins il est riche en eau [38].

Les sédiments prélevés le long de l'oued sont acides. Les valeurs de pH mesurées ne dépassent pas 4. Ce qui conduit à la solubilisation des métaux. Les résultats d'une étude expérimentale sur le comportement du plomb, du zinc et du cuivre dans plusieurs types de sédiments, montrent une augmentation de leurs concentrations dans la phase aqueuse lorsque le pH diminue significativement à  $\text{pH} < 5$  [39].

**Tableau 9:** Caractéristiques physicochimique des sédiments de l'oued Essouk

Date de prélèvement	Paramètres mesurés	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>
04/02/2008	pH	2,8	3,33	3,03	3,02	2,95
	Humidité (%)	1,09	0,44	0,65	0,65	0,89
	Perte au feu (%)	3,65	2,58	2,67	2,53	3,47
	K (mg/kg)	1322	1416	806	950	868
	Mg (mg/kg)	2832	2406	2960	2934	3120
08/06/2008	pH	2,63	2,75	3	2,55	2,58
	Humidité (%)	7,58	1,4	0,83	5,4	1,26
	Perte au feu (%)	19,36	4,89	2,88	17,08	4,5
	K (mg/kg)	2396	2018	1276	974	1278
	Mg (mg/kg)	1212	2868	2810	1458	2848
04/11/2008	pH	2,69	2,73	2,5	3,01	3,35
	Humidité (%)	7,16	1,87	3,63	1,18	1,2
	Perte au feu (%)	19,93	8,83	15,45	4,91	5,08
	K (mg/kg)	6417	2689,2	2367,2	1436	1308,3

### III.2.2.2) Analyse des métaux

Les résultats de dosage des métaux dans les échantillons de l'oued sont présentés dans le Tableau 10 et les Figures 15, 16 et 17.

L'ordre d'enrichissement des métaux est le même que celui obtenu dans les sédiments des effluents miniers. En générale, les concentrations du fer sont les plus élevées. Celles du cadmium sont les plus faibles. La moyenne des concentrations des métaux diminue dans l'ordre: Fe > Zn > Pb > Cu > Cd.

Les concentrations des métaux les plus élevées sont enregistrées dans les sites proches de la mine, spécialement au point O<sub>1</sub>. Les teneurs en métaux relativement faibles, enregistrées au niveau de certains points de prélèvement, sont dues à la nature des sédiments. Il a été montré que les métaux sont préférentiellement liés au fer qu'aux minéraux argileux [40].

Généralement, les teneurs en métaux les plus faibles sont enregistrées en mois de Février. Ce qui est attribué au processus de dissolution favorisés en période de crue. L'importance du transport solide est traduite par les concentrations métalliques élevées enregistrées au mois de Novembre.

Le long de l'oued, l'évolution des métaux suit celle du fer; impliquant l'importance de la coprécipitation et de l'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer.

Les teneurs en fer sont importantes. En période de crue, elles restent supérieures à 5000mg/Kg. Ces fortes teneurs sont présentent dans les fines particules de limon et d'argile sous forme d'oxyhydroxyde de fer [21].

Au mois de Février, une certaine stabilité des teneurs en zinc et en plomb est observée. Ce qui montre que ces métaux sont difficilement relargués des sédiments. Le plomb présente une forte affinité pour les matières particulaires [41].

On enregistre une diminution importante des concentrations du plomb en s'éloignant de la mine.

Les teneurs les plus faibles en cuivre, sont enregistrées au mois de Juin. Ce qui peut être attribué à la forte acidité des sédiments. Par ailleurs, il a été noté que l'importante affinité des ions du cuivre pour la matière organique soluble augmente sa mobilité dans les sédiments [42].

**Tableau 10:** Teneurs en métaux dans les sédiments de l'oued Essouk

Date de prélèvement	Métal	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>
<b>04/02/2008</b>	Fe (g/kg)	41,36	35,67	43	55,97	21,16
	Zn (mg/kg)	320	360	804	374	800
	Pb (mg/kg)	262	212	114	210	190
	Cu (mg/kg)	21,4	28,6	40	28	66
	Cd (mg/kg)	ND	4,0	6,0	ND	4,0
<b>08/06/2008</b>	Fe (g/kg)	34,5	13,4	43	328,9	58,28
	Zn (mg/kg)	926	554	950	270	906
	Pb (mg/kg)	382	194	124	78	68
	Cu (mg/kg)	19,2	55	38	18	26
	Cd (mg/kg)	ND	ND	4,0	4,0	4,0
<b>04/11/2008</b>	Fe (g/kg)	20,9	13,97	64,5	77,75	218,3
	Zn (mg/kg)	1332	611,2	1450	438,2	1058
	Pb (mg/kg)	396	376,4	438	230,6	272
	Cu (mg/kg)	26,4	33,8	298	29	100
	Cd (mg/kg)	8,4	3,4	8,0	2,2	8,0



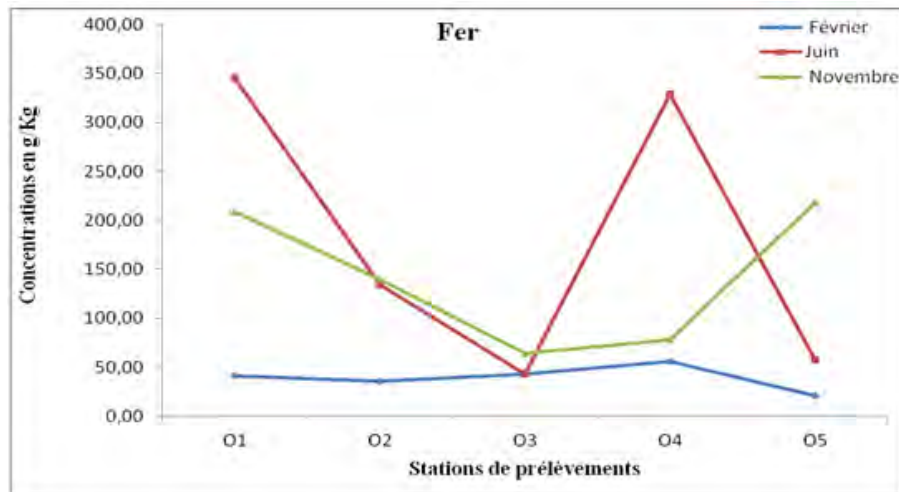


Figure 15: Evolution spatiotemporelle du fer dans les sédiments de l'oued Es-souk



Figure 16: Evolution spatiotemporelle du zinc dans les sédiments de l'oued Essouk

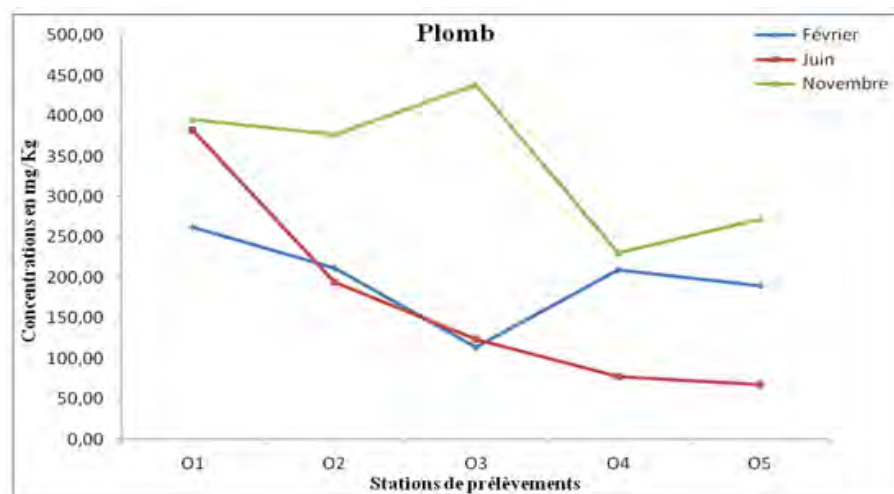


Figure 17: Evolution spatiotemporelle du plomb dans les sédiments de l'oued Essouk

### III.3) Spéciation des métaux dans les sédiments

Dans des échantillons bruts, la concentration en métal total peut être élevée alors que la quantité de métal biodisponible est faible. L'étude de la spéciation des métaux dissous apparaît plus adaptée dans le cadre d'une évaluation des risques pour l'environnement.

Pour son importante résistance aux conditions adverses, la proportion de la quantité totale d'un métal lourd associée avec la fraction résiduelle cristalline est considérée comme représentant une présence lithogénique (naturelle) ou une présence anthropique du métal lourd s'étant fortement associée aux minéraux primaires.

Les métaux lourds provenant de sources anthropiques forment généralement des associations moins stables avec les composantes géochimiques du sédiment et peuvent se trouver associés aux autres fractions solides [27].

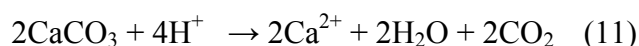
Généralement, si les éléments métalliques sont inclus dans la structure de silicates ou de phosphates très insolubles, leur mobilité à long terme sera faible. Par contre, s'ils sont adsorbés à la surface de constituants organiques ou minéraux, leur mobilité à court ou moyen terme dépendra étroitement des conditions physico-chimiques [42].

Selon le protocole d'extractions séquentielles utilisé, nous distinguons les fractions:

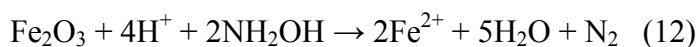
**La fraction échangeable:** elle représente les métaux fixés sur les sites d'échange et faiblement adsorbés. Ils sont retenus sur les surfaces comme les minéraux argileux, la matière organique et les hydroxydes par des liaisons électrostatiques [43].

**La fraction liée aux carbonates:** il s'agit des minéraux susceptibles de neutraliser l'acidité. Les carbonates sont les seuls candidats possibles. Les silicates et les aluminosilicates sont exclus [44, 45].

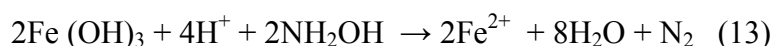
En considérant que la fraction acido-soluble est composée entièrement de calcite, sa dissolution est caractérisée par la réaction [43]:



**La fraction réductible:** dans l'extraction de cette fraction, deux réactions-types, peuvent être décrites [44].

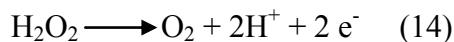


ou

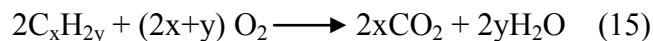


**La fraction oxydable:** les réactions mises en œuvre pour oxyder la matière organique sont du type [45]:

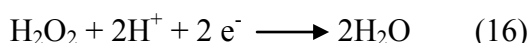
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se décompose :



L'oxygène produit, oxyde la matière organique suivant une réaction complète.



Les électrons et les ions H<sup>+</sup> produits par la réaction de décomposition de l'eau oxygénée, réagissent avec l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> restant pour former de l'eau selon la réaction.



**La fraction résiduelle:** Cette fraction se compose essentiellement des minéraux silicatés primaires et secondaires qui immobilisent les métaux dans leurs structures cristallines [39]. Pour l'attaque de ce résidu, il s'agit de réaliser une dissolution totale des phases silicatées résiduelles.

Cette séquence d'extractions est fonction de l'affinité des métaux pour les fractions solides. Parmi les plus sensibles aux conditions acides, la fraction échangeable, les carbonates et les oxydes/hydroxydes. Par conséquent, le potentiel de solubilisation des métaux diminue en fonction de la séquence d'extraction définie par le protocole d'extraction séquentielle [46, 47].

### III.3.1) Spéciation des métaux dans les sédiments des effluents miniers

Les résultats des extractions séquentielles, selon le protocole de Tessier, montrent que la fraction résiduelle est prédominante dans les trois compages de prélèvements par rapport aux autres fractions dans les sédiments des deux effluents, surtout pour le fer, le cuivre et le plomb. Cette fraction est difficilement mobilisable. Les métaux sont probablement liés par des liaisons fortes avec les complexes silicatés des sédiments [48]. La prédominance de la fraction résiduelle, indique que ces métaux sont encore liés à la structure cristalline des minéraux primaires et secondaires difficilement mobilisables [49].

En comparaison avec les autres fractions, la fraction échangeable est faible. Ces faibles quantités échangeables confirment que les apports des métaux ne sont pas récents [50].

La répartition des métaux dans la fraction échangeable suit l'ordre Cd > Zn > Cu > Pb. Ce qui montre que la mobilité de Pb et Cu est plus faible que Cd et Zn. Cependant, il faut prendre

en considération les conditions du milieu telles que le pH, le potentiel redox et les quantités des matières organiques [49].

La fraction des métaux liée aux carbonates est très faible. Probablement à cause des faibles pH et l'absence des carbonates dans les échantillons.

Généralement, une certaine évolution temporelle de la spéciation des métaux étudiés est enregistrée.

### III.3.1.1) Spéciation des métaux au mois de Février

Selon la quantité totale en métaux associés à chaque fraction, on peut classer les différentes fractions selon l'ordre décroissant d'importance:

**Sédiment M<sub>1</sub>**: Résiduelle > Oxydable > Echangeable > Carbonates > Réductible

**Sédiment M<sub>2</sub>**: Résiduelle > Réductible > Oxydable > Echangeable > Carbonates

Ce classement montre que la répartition des métaux est liée aux conditions physico-chimiques du milieu.

Selon les résultats obtenus (Figure18), l'ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux dans chaque sédiment est illustré dans le Tableau 11. Il montre une différence entre les deux échantillons. Une certaine ressemblance est enregistrée seulement pour les fractions échangeable et résiduelle. Cependant, les quantités des métaux les plus mobiles qui sont le cadmium et le zinc sont beaucoup plus faibles que celles du plomb et du fer; surtout dans le cas du premier échantillon.

**Tableau 11:** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux (Février)

Compagne de prélèvement	Station	Echangeable	Carbonate	Réductible	Oxydable	Résiduelle
04/02/2008	M <sub>1</sub>	Cd>Zn>Pb >Cu>Fe	Pb>Cd>Zn >Fe>Cu	Fe>Zn>Pb >Cu>Cd	Cu>Fe>Pb >Zn>Cd	Fe>Cu>Pb >Zn>Cd
	M <sub>2</sub>	Zn>Cd>Pb >Fe>Cu	Zn>Pb>Cu >Fe>Cd	Cd>Zn>Fe >Pb>Cu	Cu>Zn>Cd >Pb>Fe	Fe>Pb>Zn >Cu>Cd

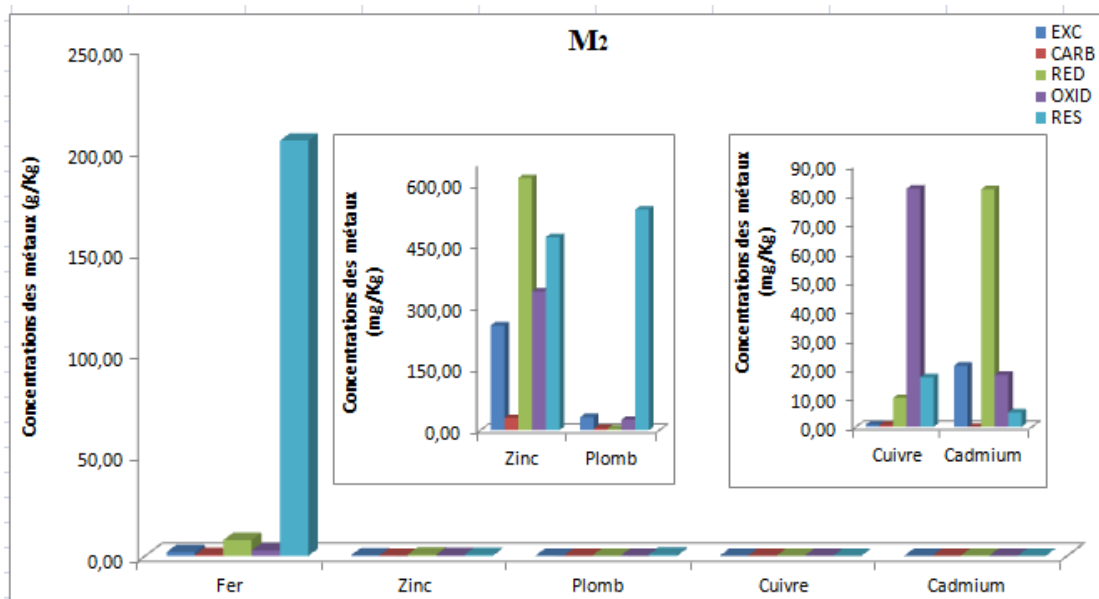
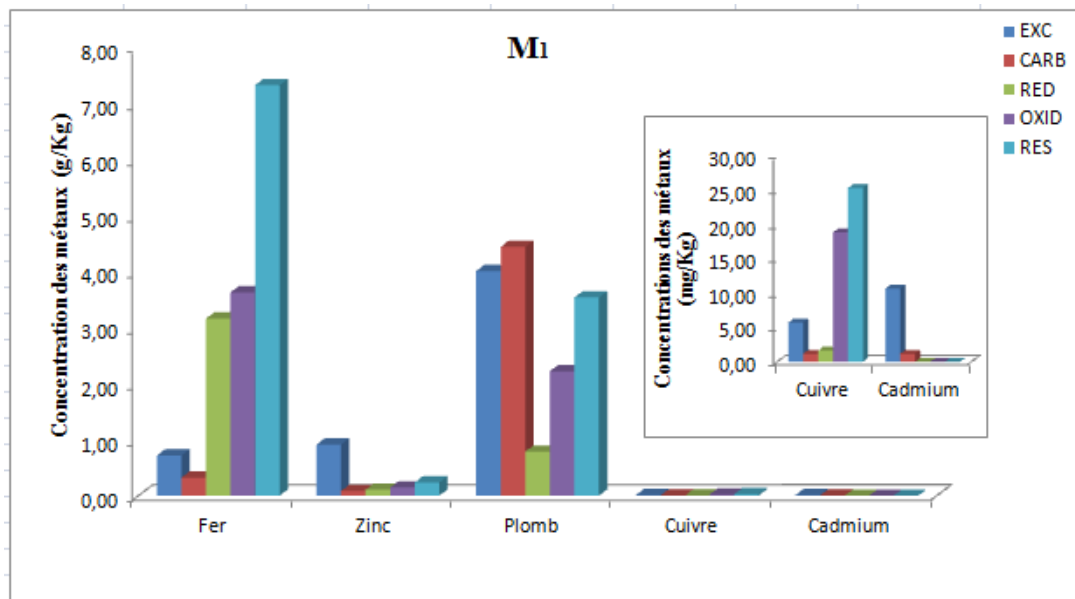
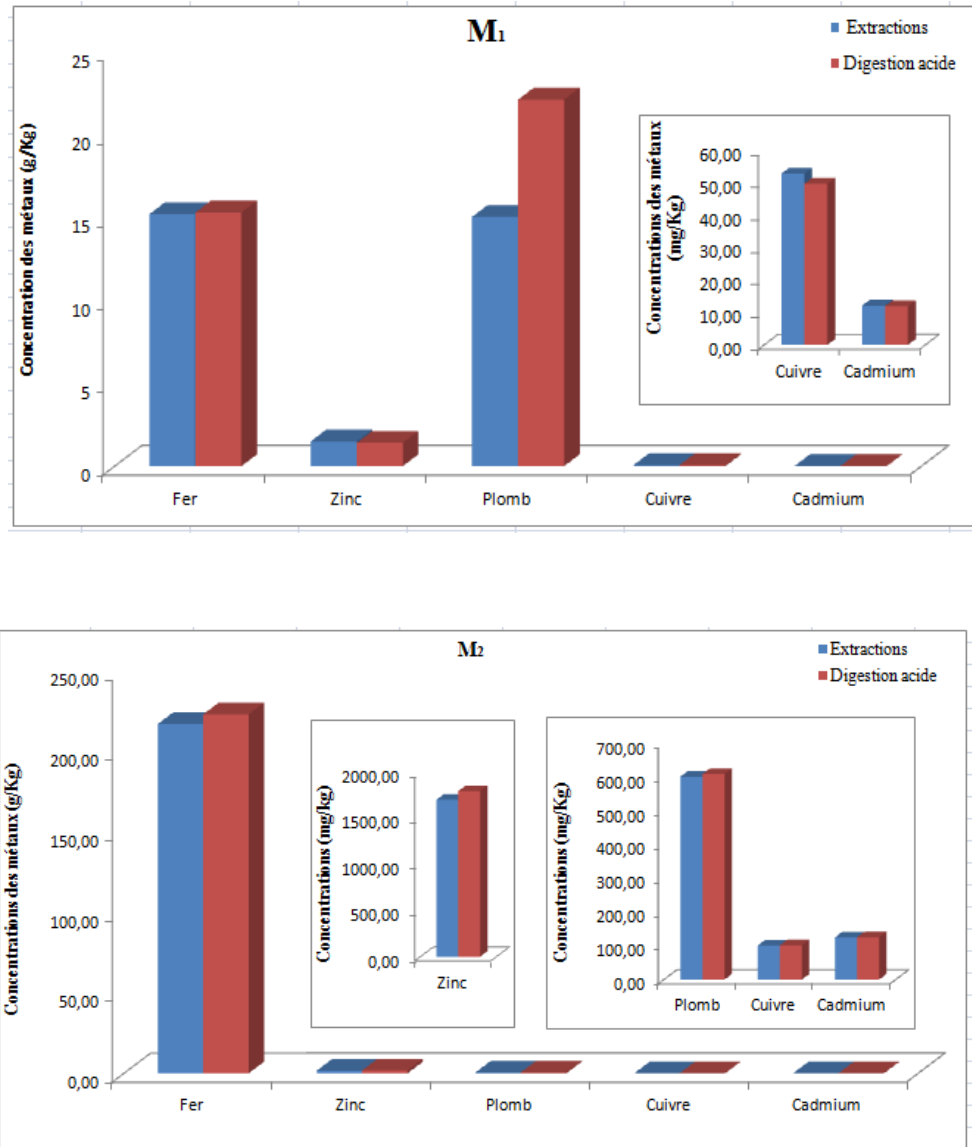


Figure 18: Teneurs en métaux dans les différentes fractions des sédiments des effluents miniers (Février)

A l'exception du plomb dans le premier échantillon, on n'a pas remarqué une grande différence entre les concentrations totales des métaux obtenues par attaque acide et la somme des concentrations des cinq fractions (Figure 19).



**Figure 19:** Teneurs totales en métaux dans les sédiments des effluents miniers – Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles (Février)

La répartition de chaque métal dans les différentes fractions est illustrée dans le Tableau 12.

**Tableau 12:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention de chaque métal (Février)

Compagne de prélèvement	Station	Fer	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium
04/02/2008	M <sub>1</sub>	Res>Red>Oxi >Exc>Car	Exc>Res>Oxi >Red>Car	Car>Exc>Res >Oxi>Red	Res>Oxi>>Exc >Red>Car	Exc > Car Les autres =0mg/kg
	M <sub>2</sub>	Res>Red>Oxi >Exc>Car	Res>Red>Oxi >Exc>Car	Red>Exc> Oxi>Red>Car	Oxi>Res>Red >Exc>Car	Red>Exc>Oxi >Res>Car

Afin de pouvoir comparer les profils de distribution des métaux, les concentrations ont été ramenées à des pourcentages. En considérant que la somme des teneurs extraites par le schéma du Tessier est égale à 100 % de la quantité de métal dans l'échantillon (Figure 20).

Le fer est principalement présent dans la fraction résiduelle surtout pour le deuxième échantillon ou cette fraction représente ~90% du métal total. La contribution des deux premières fractions est négligeable. Au niveau du premier effluent minier, la contribution de la fraction oxydable peut être attribuée à l'importance des sulfures. Une faible solubilité du fer est prévue dans ces sédiments, puisqu'il est relié aux fractions les moins mobiles.

Le zinc est essentiellement présent sous forme échangeable dans le sédiment de l'échantillon M<sub>1</sub>. Ce qui implique une grande mobilité de ce métal au cours du temps. Les quatre autres fractions représentent 40% du métal total.

Au niveau du deuxième effluent, le zinc se répartit sur les cinq fractions avec prédominance de la fraction réductible. Le zinc est facilement lessivé lors d'un dépôt humide sous forme de zinc dissous, et s'adsorbe très rapidement sur les particules. Il serait plutôt extrait pendant l'extraction de la phase échangeable [51]. Il est généralement reconnu comme étant un métal lourd ayant une mobilité élevée dans les sédiments [52]. Il peut être relargué pendant une déstabilisation du pH dans le milieu [48]. La lixiviation acide du sédiment permet généralement une forte mobilisation du zinc [49].

Au niveau du premier effluent minier, le plomb est réparti sur les cinq fractions avec prédominance de celle liée aux carbonates. La fraction échangeable n'est pas négligeable.

Cependant au niveau du deuxième effluent, il est majoritairement dans la fraction résiduelle. Le plomb peut réagir avec les phosphates, les sulfates, les carbonates, les hydroxydes et la matière organique. Avec ces interactions, sa solubilité est réduite [41].

La fraction oxydable est importante dans la rétention du cuivre. Il peut former de nombreux minéraux cristallins primaires, dont certains sulfures, qui sont facilement solubilisés en conditions acides [52]. Dans les sédiments du premier effluent minier, 50% du cuivre sont dans la fraction résiduelle

Le cadmium, se trouve essentiellement lié aux fractions échangeable et carbonates dans le premier échantillon. Ce qui le rend disponible. Au niveau du deuxième effluent, la fraction réductible est prédominante. La fraction échangeable est toujours significative. La fraction oxydable est présente avec un pourcentage moins important.

Généralement, le cadmium est reconnu pour sa grande mobilité lorsqu'il est présent dans les sédiments acides et lorsqu'il provient de sources anthropiques [52]. Cette mobilité est causée par la faiblesse relative de ses associations avec les constituants du sédiment.

La répartition du cadmium se rapproche de celle du zinc avec une contribution de la fraction liée aux carbonates dans les deux cas. Selon la littérature, pendant l'oxydation longue de sédiment, le cadmium et le zinc changent de fraction, ils passent de la fraction oxydable à la fraction carbonate [53, 54].

Plusieurs études indiquent que la préférence de certains constituants du sédiment tels que la matière organique, les minéraux argileux et les oxyhydroxydes, pour l'adsorption du cadmium est inférieure à celle pour le cuivre et le plomb [48].

Le plomb et le zinc sont connus pour être préférablement associés aux oxyhydroxydes de fer [51].



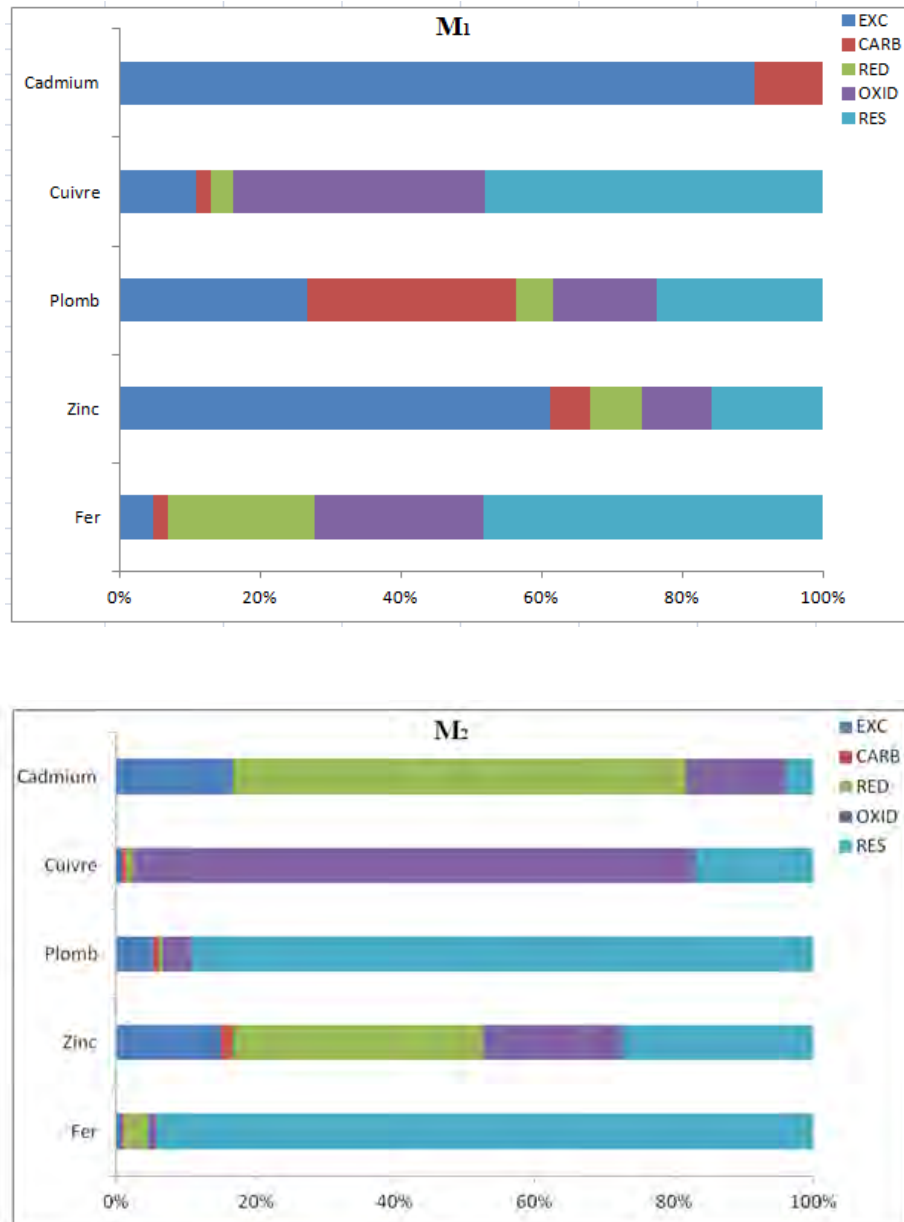


Figure 20: Répartition des métaux dans les sédiments des effluents miniers (Février)

### III.3.1.2) Spéciation des métaux au mois de Juin

Selon la quantité totale des métaux associés à chaque fraction, on peut classer les différentes fractions selon l'ordre décroissant d'importance:

**M<sub>1</sub>**: Résiduelle > Réductible > Oxydable > Echangeable > Carbonates

**M<sub>2</sub>**: Résiduelle > Réductible > Oxydable > Echangeable > Carbonates

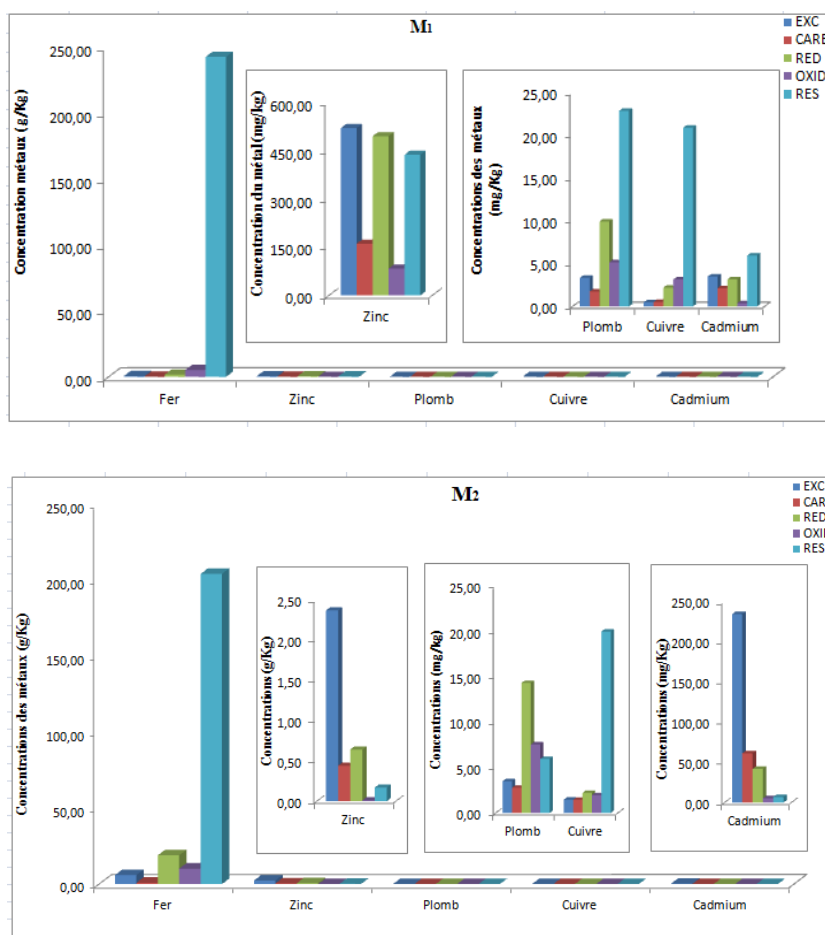
On remarque le même classement que celui du mois de Février pour le deuxième effluent minier. Cependant, au niveau du premier effluent, la contribution de la fraction réductible a

augmenté. Ce qui est en relation avec l'importance de la précipitation des oxyhydroxydes en cette période de l'année.

Selon les résultats obtenus (Figure 21), la contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux dans chaque sédiment est illustrée dans le Tableau 13. On enregistre moins de différence entre les deux échantillons par rapport au mois de Février.

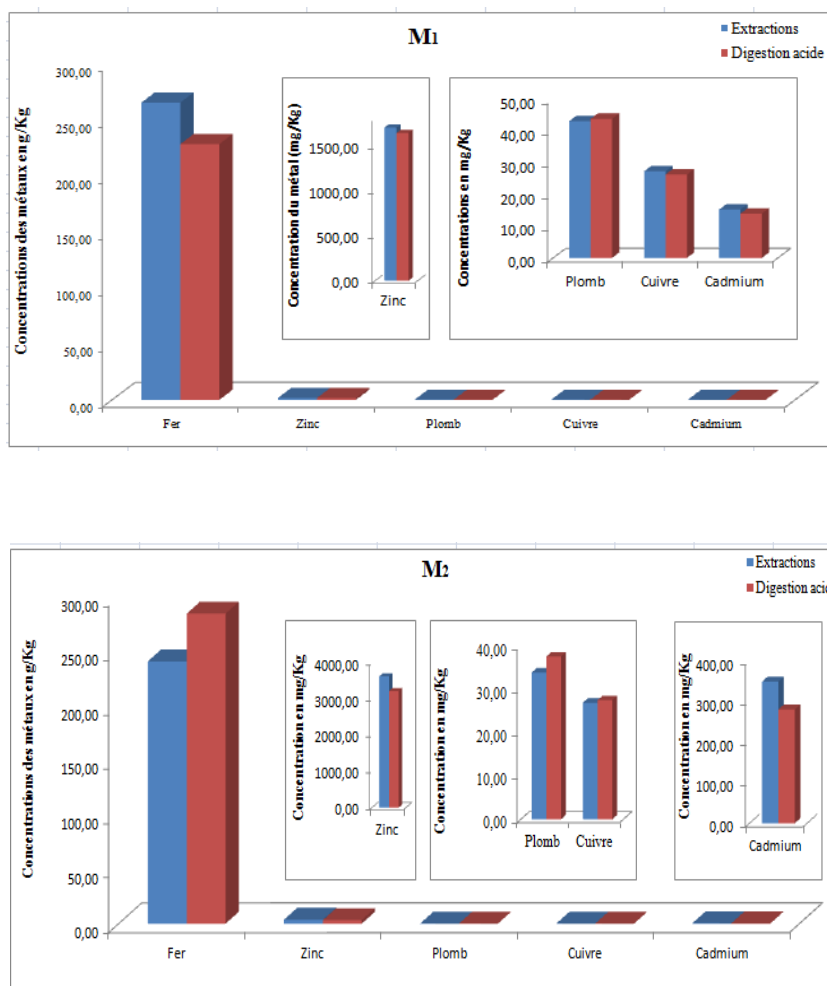
**Tableau 13:** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux (Juin)

Compagne de prélèvement	Station	Echangeable	Carbonate	Réductible	Oxydable	Résiduelle
08/06/2008	M <sub>1</sub>	Zn>Cd>Pb >Cu>Fe	Cd>Zn>Pb >Cu>Fe	Zn>Pb>Cd >Cu>Fe	Pb>Cu>Zn >Cd>Fe	Fe>Cu>Pb >Cd>Zn
	M <sub>2</sub>	Cd>Zn>Pb >Cu>Fe	Cd>Zn>Pb >Cu>Fe	Pb>Zn>Cd >Fe>Cu	Pb>Cu>Fe >Cd>Zn	Fe>Cu>Pb >Zn>Cd



**Figure 21:** Teneurs en métaux dans les différentes fractions des sédiments des effluents miniers (Juin)

Une différence entre les concentrations totales du fer obtenue par attaque acide et la somme des concentrations des cinq fractions (Figure 22) est enregistrée dans les deux échantillons. Ce qui peut refléter une certaine hétérogénéité des sédiments. Par ailleurs, le comportement des métaux durant les étapes d'extractions peut aussi être à l'origine de la différence avec la digestion.



**Figure 22:** Teneurs totales en métaux dans les sédiments des effluents miniers – Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles (Juin)

La répartition de chaque métal dans les différentes fractions est illustrée dans le Tableau 14.

**Tableau 14:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention des chaque métal  
(Juin)

Compagne de prélèvement	Station	Fer	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium
08/06/2008	M <sub>1</sub>	Res>>>Red> Oxi>Car>Exc	Exc>Red>Res >Car>Oxi	Res>Red>Oxi >Exc>Car	Res>>>Oxi> Red>Exc>Car	Res>Exc>Red >Car>Oxi
	M <sub>2</sub>	Res>>>Red> Oxi>Exc>Car	Exc>>Red> Car>Res>Oxi	Red>Oxi>Res >Exc>Car	Res>>>Red Oxi>Exc>Car	Exc>>Car> Red>Res>Oxi

Le fer est toujours concentré dans la fraction résiduelle, suivie de la fraction réductible avec un taux qui ne dépasse pas 10%.

La contribution de la phase échangeable est toujours importante dans la rétention du zinc.

Le plomb est réparti sur toutes les fractions, avec prédominance de la fraction résiduelle pour le premier effluent suivie de la fraction réductible. Dans le cas du deuxième effluent, la fraction réductible est la plus importante, suivie de la fraction oxydable. Plusieurs études ont montré l'importance de la fraction réductible dans la rétention du plomb [55].

Le cuivre est majoritairement dans la fraction résiduelle avec un taux qui dépasse 75% dans les deux échantillons miniers. Une répartition homogène sur les quatre autres fractions est enregistrée dans le cas du deuxième effluent.

La contribution de la fraction échangeable dans la rétention du cadmium reste importante.

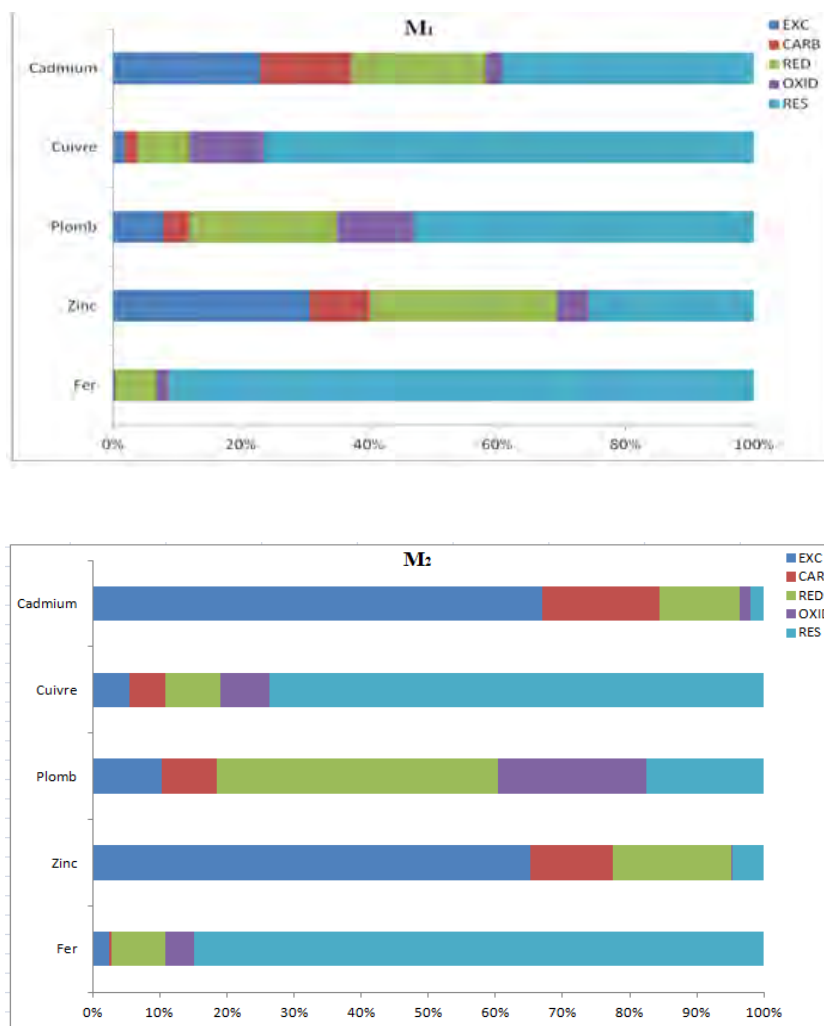


Figure 23: Répartition des métaux dans les sédiments des effluents miniers (Juin)

III.3.1.3) Spéciation des métaux au mois de Novembre

Selon la quantité totale des métaux associés à chaque fraction, on peut classer les différentes fractions selon l'ordre décroissant d'importance:

M<sub>1</sub>: Résiduelle > Réductrice > Echangeable > Carbonates > Oxydable

M<sub>2</sub>: Résiduelle > Réductrice > Oxydable > Echangeable > Carbonates

La fraction résiduelle est toujours la plus importante. L'ordre de contribution des fractions dans la rétention des métaux dans les sédiments du deuxième effluent minier est identique aux autres mois. Au niveau du premier effluent minier, l'augmentation des fractions les plus mobiles peut refléter la présence de précipités récents.

Selon les résultats obtenus (Figure 24), la contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux dans chaque sédiment est illustrée dans le Tableau 15. On enregistre moins de différence entre les deux échantillons par rapport au mois de Février.

**Tableau 15:** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux (Novembre)

Compagne de prélèvement	Station	Echangeable	Carbonate	Réductible	Oxydable	Résiduelle
04/11/2008	M <sub>1</sub>	Cd>Zn>Pb >Cu>Fe	Zn>Cd>Pb >Cu>Fe	Fe>Cu>Zn >Pb>Cd	Cu>Zn>Cd >Pb>Fe	Fe>Pb>Cu >Cd>Zn
	M <sub>2</sub>	Zn>Cd>Pb >Cu>Fe	Cd>Zn>Cu >Pb>Fe	Zn>Cu>Cd >Fe>Pb	Cu>Zn>Cd >Fe>Pb	Fe>Pb>Cu >Cd>Zn

A quelques exceptions, l'ordre de contribution des cinq fractions étudiées est le même dans les sédiments des deux effluents miniers.

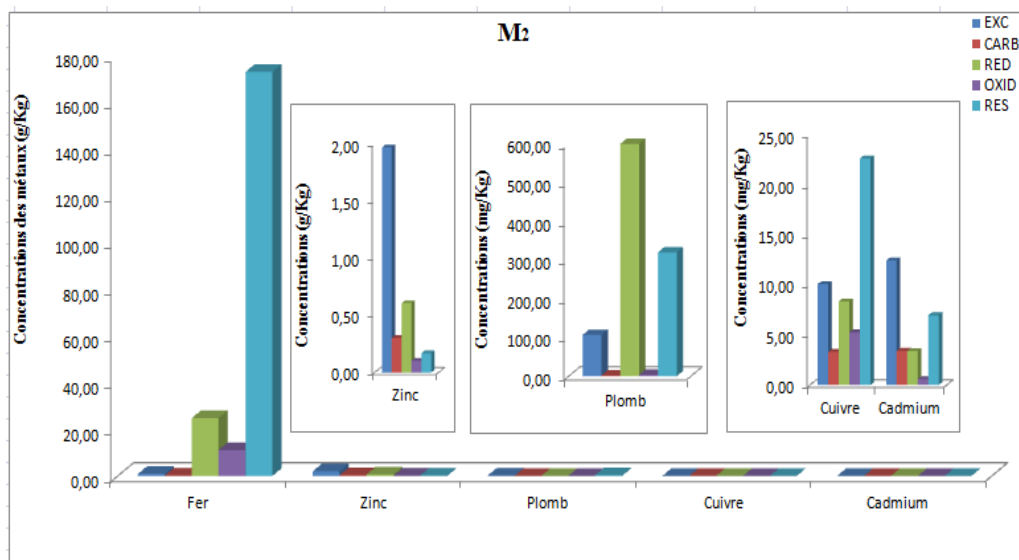
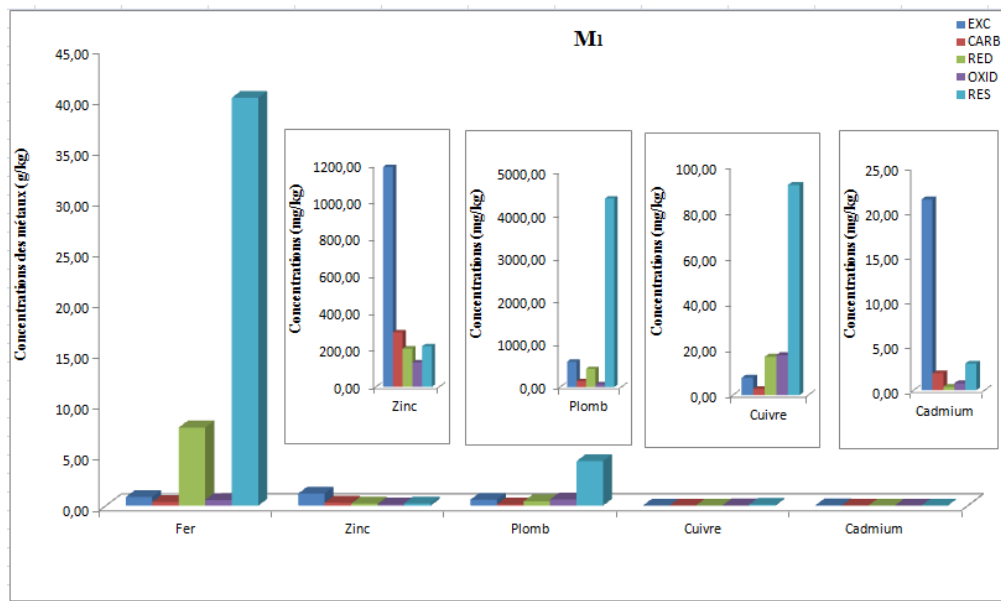
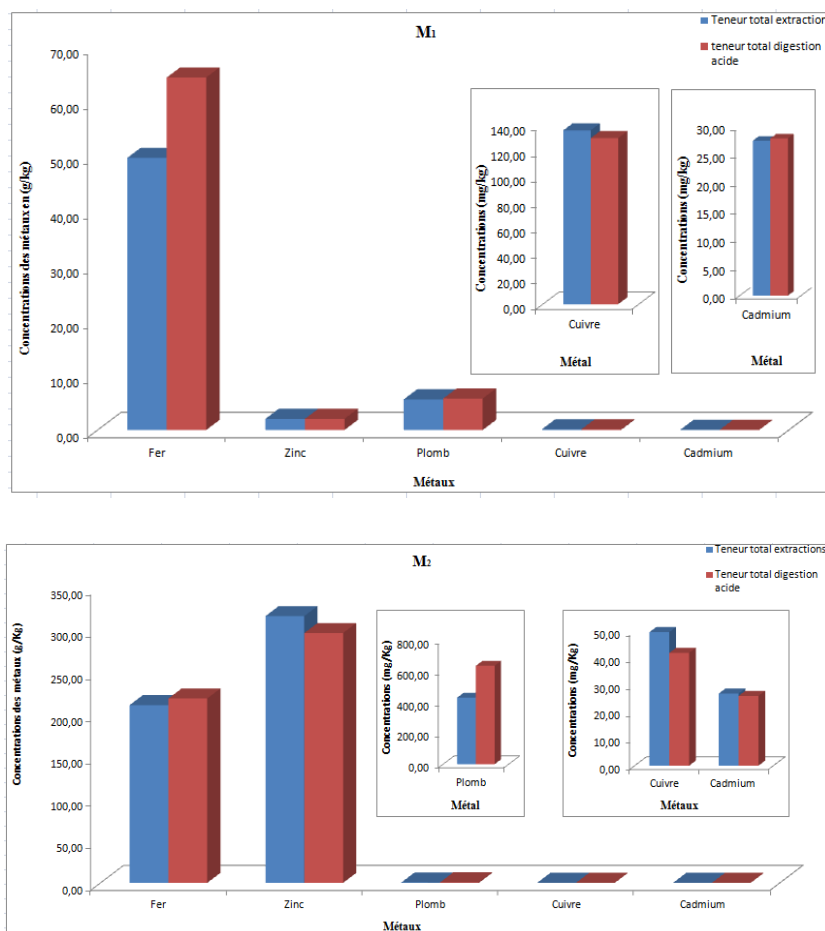


Figure 24: Teneurs en métaux dans les différentes fractions des sédiments des effluents miniers (Novembre)

Dans le cas du premier échantillon, une différence entre la concentration totale obtenue par digestion acide et celle obtenue après extractions, est observée pour le fer. Pour le deuxième échantillon, une certaine différence est observée dans le cas du plomb et du cuivre (Figure 25).



**Figure 25:** Teneurs totales en métaux dans les sédiments des effluents miniers – Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles (Novembre)

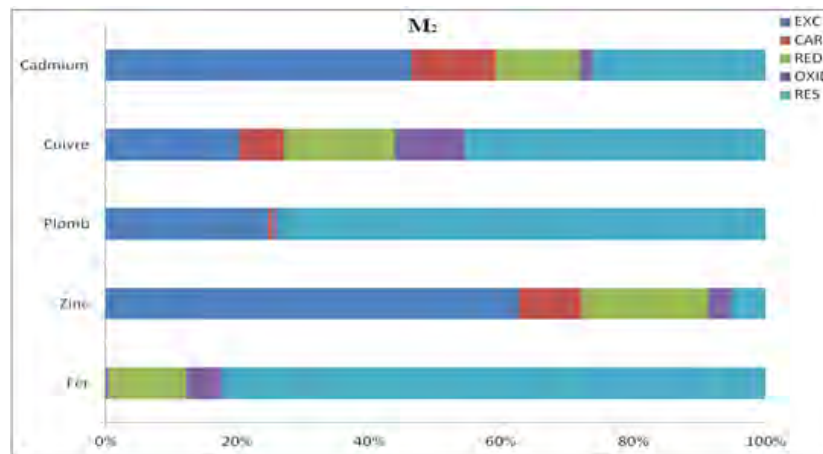
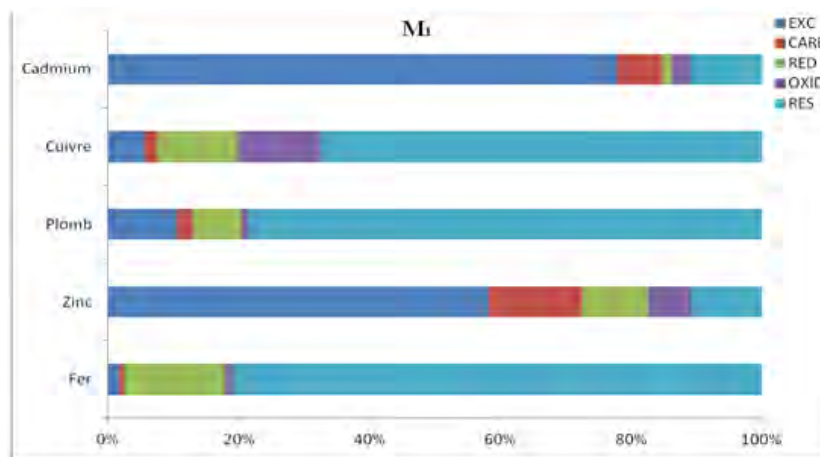
Selon les résultats obtenus dans la Figure 23, la contribution de chaque fraction dans la rétention de chaque métal est illustrée dans le tableau 16.

A l'exception de la répartition du plomb au niveau du deuxième point de prélèvement, les autres métaux présentent la même répartition qu'au moins de Juin.



**Tableau 16:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention de chaque métal (Novembre)

Compagne de prélèvement	Station	Fer	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium
04/11/2008	M <sub>1</sub>	Res>>>Red>Exc >Oxi>Car	Exc>>>Car>Res >Red>Oxi	Res>>>Exc>Red >Car>Oxi	Res>>>Oxi>Red >Exc>Car	Exc>>>Res>Car >Oxi>Red
	M <sub>2</sub>	Res>>>Red>Oxi >Exc>Car	Exc>>>Red> Car>Res>Oxi	Red>Res>Exc >Oxi>Car	Res>Exc>Red >Oxi>Car	Exc>Res>Car =Red>Oxi



**Figure 26:** Répartition des métaux dans les sédiments des effluents miniers (Novembre)

Les quantités importantes de Fe, Pb et Cu associées à la fraction résiduelle, indiquent que ces métaux lourds ne proviennent pas principalement de sources anthropiques, mais sont plutôt naturellement présents dans les sédiments [51]. Par contre le Zn et le Cd sont essentiellement liés à la phase échangeable. Ils sont les plus aisément mis en solution.

Les résultats de la spéciation des métaux dans les sédiments des effluents miniers, montrent qu'à l'exception du fer, les autres métaux peuvent être mobilisés. Le zinc et le cadmium sont les plus mobiles, le plomb et le cuivre sont moins mobiles.

### III.3.2) Spéciation des métaux dans les sédiments de l'oued Essouk

La présente étape est une analyse de la spéciation chimique des éléments métalliques dans les deux sédiments O<sub>3</sub> et O<sub>5</sub> de l'oued Essouk. La première station de prélèvement (O<sub>3</sub>) se situe à proximité des effluents miniers et la deuxième (O<sub>5</sub>) se situe à l'entrée du barrage Guénitra.

Généralement, les résultats de la répartition des métaux dans les sédiments des stations O<sub>3</sub> et O<sub>5</sub>, montrent une différence par rapport aux échantillons des effluents miniers.

#### III.3.2.1) Spéciation des métaux dans les sédiments proches de la mine

La contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux illustrée dans le Tableau 17 et la Figure 27, montre l'importance des fractions échangeable et liée aux carbonates dans la rétention du zinc et du cadmium. La fraction réductible retient plus le plomb et le zinc. Cependant, la fraction oxydable est importante dans la rétention du cuivre. Le fer est majoritairement retenu dans la fraction résiduelle.

**Tableau 17:** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux dans les sédiments de l'oued Essouk proches des effluents miniers

Compagne de prélèvement	Echangeable	Carbonate	Réductible	Oxydable	Résiduelle
04/02/2008	Pb>Cd>Zn> Cu>Fe	Cd>Pb>Zn> Cu>Fe	Pb~Zn>Fe> Cu>Cd	Zn>Cu>Cd> Fe>Pb	Fe>Cu>Cd> Pb>Zn
08/06/2008	Cd>Pb>Zn> Cu>Fe	Cd>Cu>Zn> Pb>Fe	Zn>Pb>Fe> Cd>Cu	Cd>Pb>Cu~ Zn>Fe	Cu>Fe>Zn> Pb>Cd
04/11/2008	Zn>Cd>Pb> Cu>Fe	Cd>Zn>Cu> Pb>Fe	Zn>Fe>Pb> Cd>Cu	Cu>Pb>Cd> Zn>Fe	Fe>Pb>Cd> Cu>Zn

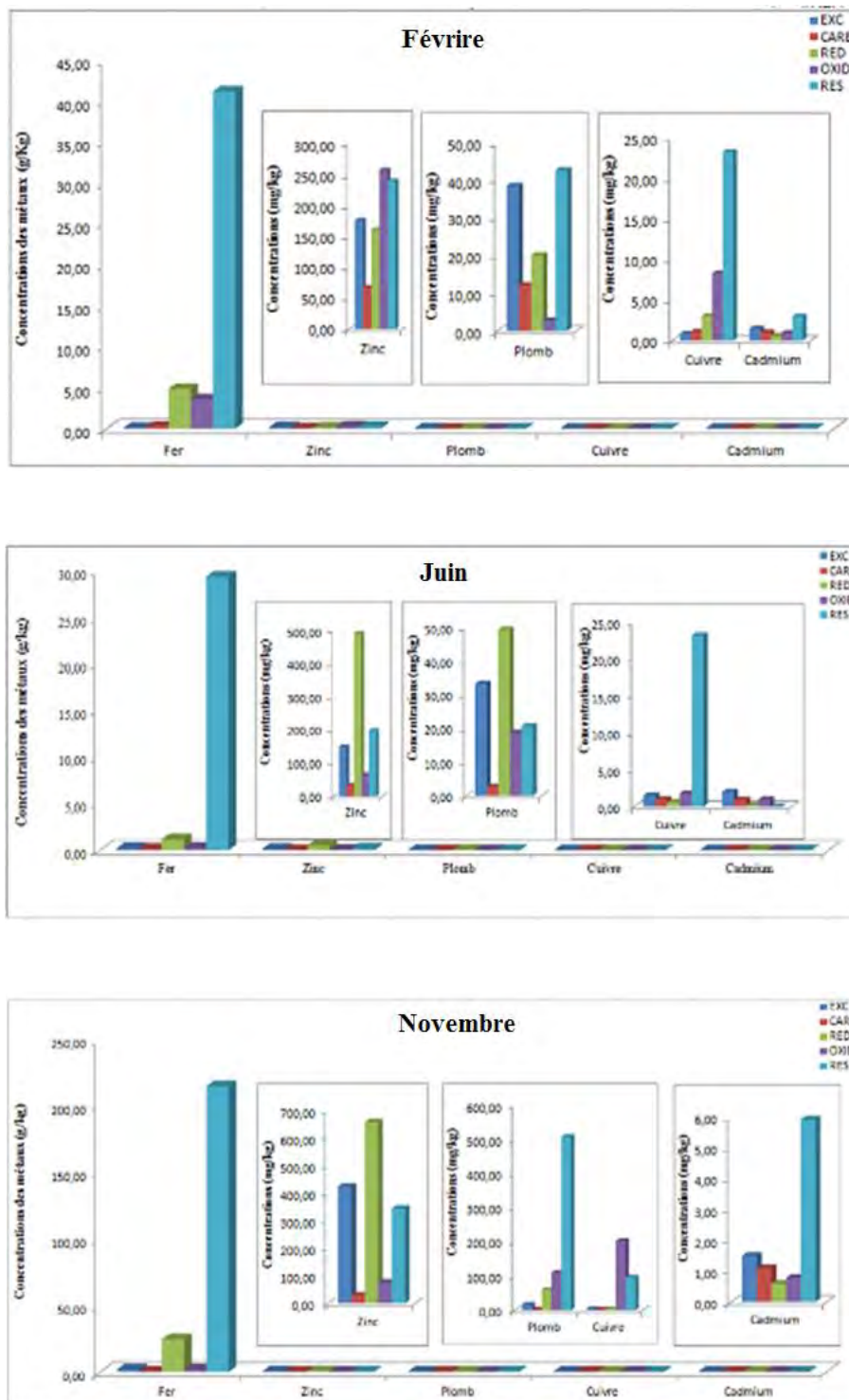


Figure 27: Tenneurs en métaux dans les fractions des sédiments de l’oued Essouk proches des effluents miniers

La différence entre les concentrations totales des métaux obtenues par digestion acide et celles obtenues après extractions, est plus faible en période d'été (Figure 28) où les sédiments sont plus homogènes.

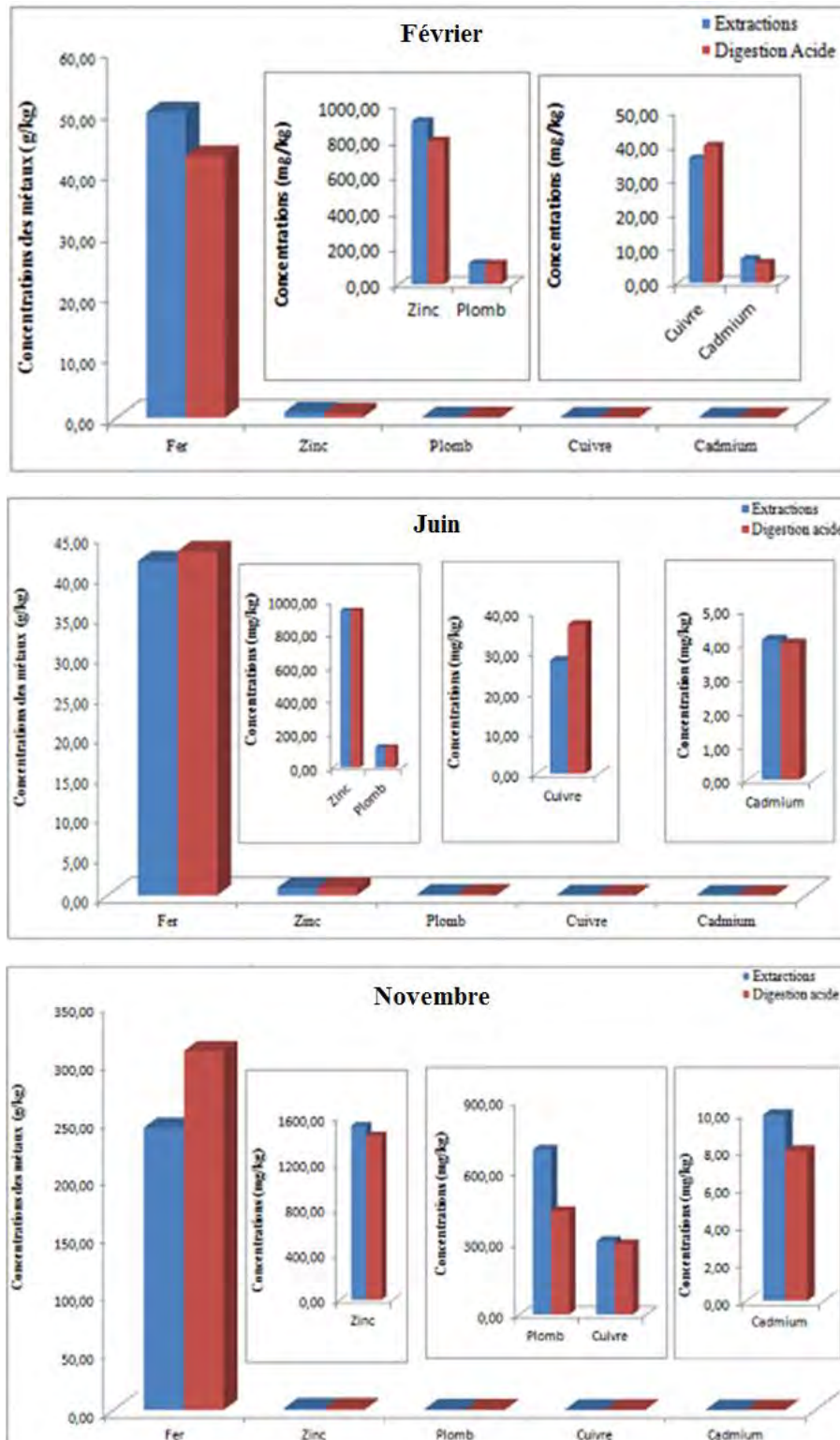


Figure 28: Teneurs totales en métaux dans les sédiments de oued Essouk proches des effluents miniers – Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles

Le fer est principalement présent dans les fractions résiduelle et réductible. La contribution de cette dernière montre l'importance de la précipitation des oxyhydroxydes de fer. Cette fraction est plus importante en Juin ou la précipitation est plus importante.

Le zinc est réparti sur les cinq fractions dans les trois campagnes de prélèvement. Au mois de Juin et Novembre, il est préférentiellement lié à la fraction réductible; confirmant le rôle des oxyhydroxydes de fer dans la rétention de ce métal.

Les concentrations élevées de Zn et Fe dans la fraction réductible a été attribuée à la floculation des colloïdes [56].

Au mois de Février la contribution de la fraction oxydable dans la rétention du zinc est significative (30%).

On note la participation de la fraction acido- soluble dans la rétention du zinc. Ce qui a été déjà enregistrée dans le cas des sédiments prélevés aux niveaux des effluents miniers. Il a été noté que le carbonate de calcium forme des complexes double avec le zinc dans les sédiments ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{ZnCO}_3$ ). Une quantité importante de carbonate indique un changement dans les paramètres physico chimiques de l'écosystème [56].

Il a été montré que dans un sol pollué, le zinc est généralement associé au fer et au manganèse mais peut aussi former des complexes avec les composés organiques. La précipitation n'est pas un mécanisme de rétention car les composés du zinc sont solubles [41].

Le plomb est réparti entre les cinq fractions. La fraction résiduelle est majoritaire en Novembre. Ce qui peut être attribué à la présence de la galène partiellement dissoute dans la quatrième étape d'extraction.

Au mois de Février, la fraction échangeable avoisine 35%. D'après différentes données expérimentales obtenues en présence de minéraux argileux, il a été montré que seuls les protons et les ions aluminium sont susceptibles de déplacer le plomb adsorbé au niveau des sites d'échange cationique [57]. La fraction réductible est importante au mois de Juin; elle représente 50% du métal total. Impliquant l'importance du processus d'adsorption dans le transport du plomb. Au mois de Novembre, 16% du plomb est dans la fraction oxydable. L'affinité du plomb pour la matière organique s'explique par la formation de complexes très stables, en présence de matières de type humique [58].

Aux mois de Février et Juin, le cuivre est majoritairement dans la phase résiduelle puis se répartie sur les quatre autres fractions, avec l'importance de la fraction oxydable surtout en Novembre (> 60%). L'importance de la matière organique, dans la rétention du cuivre a été

noté dans plusieurs études et peut être expliquée par les fortes constantes de stabilité des complexes formés par le cuivre avec la matière organique, particulièrement avec les composés de type humique [58, 59, 60]. La mobilisation du cuivre est donc intimement liée au devenir et à la minéralisation de la matière organique.

La spéciation du cadmium, montre la contribution des deux fractions les plus mobiles. Ce qui explique les faibles teneurs de ce métal dans les sédiments.

La contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux illustrée dans le Tableau 18 et la Figure 29, montre l'importance de la fraction échangeable dans la rétention du cadmium. La fraction réductible retient plus le plomb et le zinc. Cependant, la fraction oxydable est importante dans la rétention du cuivre. Le fer est majoritairement retenu dans la fraction résiduelle.

**Tableau 18:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention de chaque métal dans les sédiments de l'oued Essouk proches de la mine

Compagne de prélèvement	Fer	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium
04/02/2008	Res>>>Red> Oxi>Car>Exc	Oxi>Res> Exc>Red>Car	Res>Exc>Red >Car>Oxi	Res>>>Oxi>R ed>Car>Exc	Res>Exc>Car> Oxi>Red
08/06/2008	Res>>>Red> Oxi>Exc>Car	Red>>Res> Exc>Oxi>Car	Red>Exc>Res >Oxi>Car	Res>>>Oxi> Exc>Car>Red	Exc>Oxi>Car> Red>Res
04/11/2008	Res>>>Red> Exc>Oxi>Car	Red>Exc>Res >Oxi>Car	Res>>Oxi> Red>Exc>Car	Oxi>>Res> Red>Exc>Car	Res>>Exc> Car>Oxi>Red

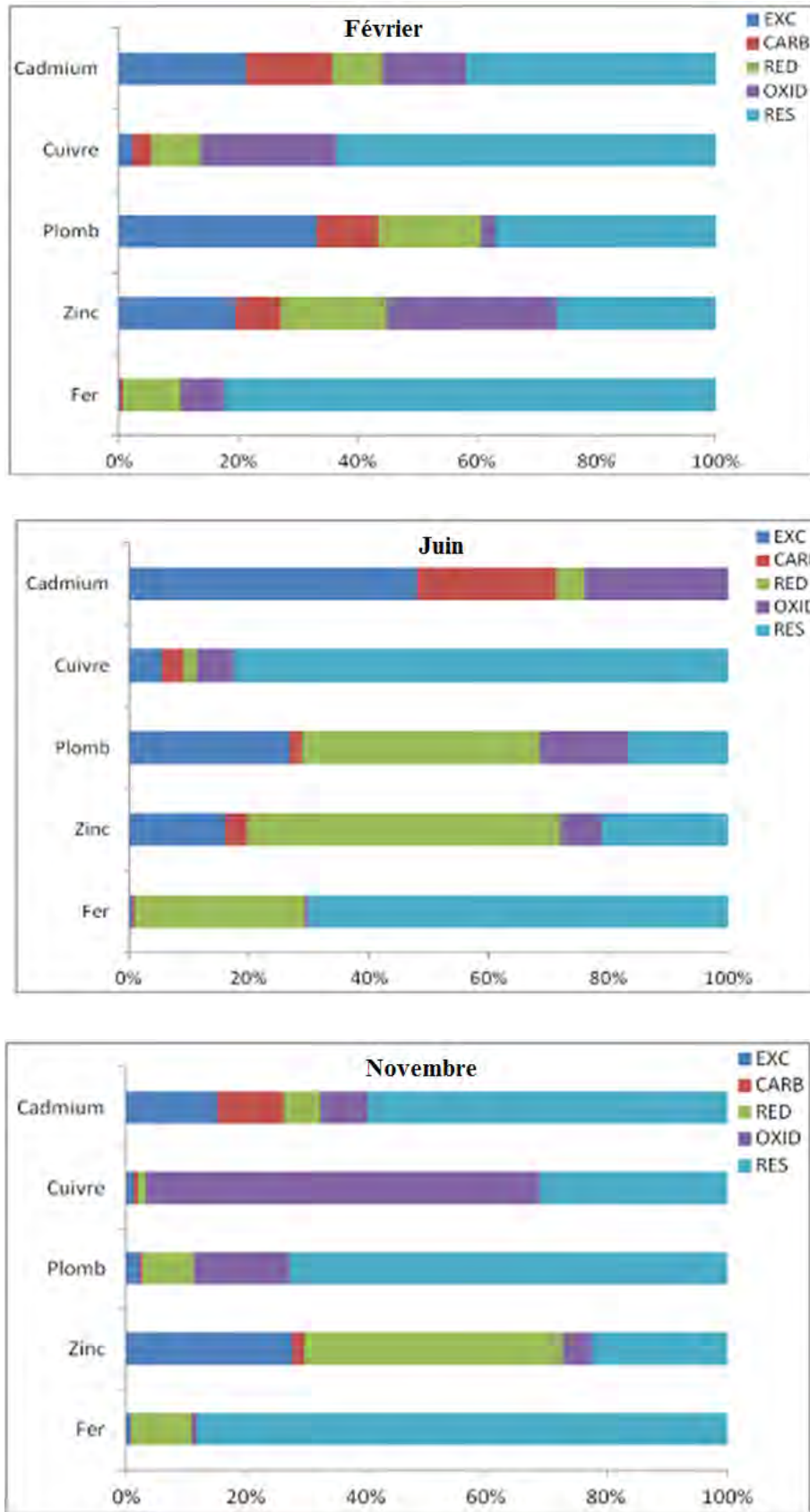


Figure 29: Répartition des métaux dans les sédiments de l'oued Essouk proches des effluents miniers



### III.3.2.2) Spéciation des métaux à l'entrée du barrage

La contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux illustrée dans le Tableau 19 et la Figure 30, montre une différence avec celle enregistrée dans les sédiments proches des effluents miniers.

**Tableau 19:** Ordre de contribution de chaque fraction dans la rétention des métaux des sédiments de l'oued Essouk à l'entrée du barrage de Guénitra

Compagne de prélèvement	Echangeable	Carbonate	Réductible	Oxydable	Résiduelle
04/02/2008	Cd>Pb>Zn> Cu>Fe	Cd>Pb>Cu> Zn>Fe	Fe>Zn>Pb> Cu>Cd	Zn>Pb>Cd> Fe>Cu	Cu>Fe>Zn> Pb>Cd
08/06/2008	Cd>Zn>Pb> Cu>Fe	Zn>Cd>Cu> Pb>Fe	Pb>Fe>Cu> Zn>Cd	Cd>Zn>Cu> Pb>Fe	Fe>Cu>Zn> Pb>Cd
04/11/2008	Zn>Cd>Pb> Cu>Fe	Cd>Zn>Cu> Pb>Fe	Zn>Fe>Pb> Cd>Cu	Cu>Pb>Cd> Zn>Fe	Fe>Pb>Cd> Cu>Zn

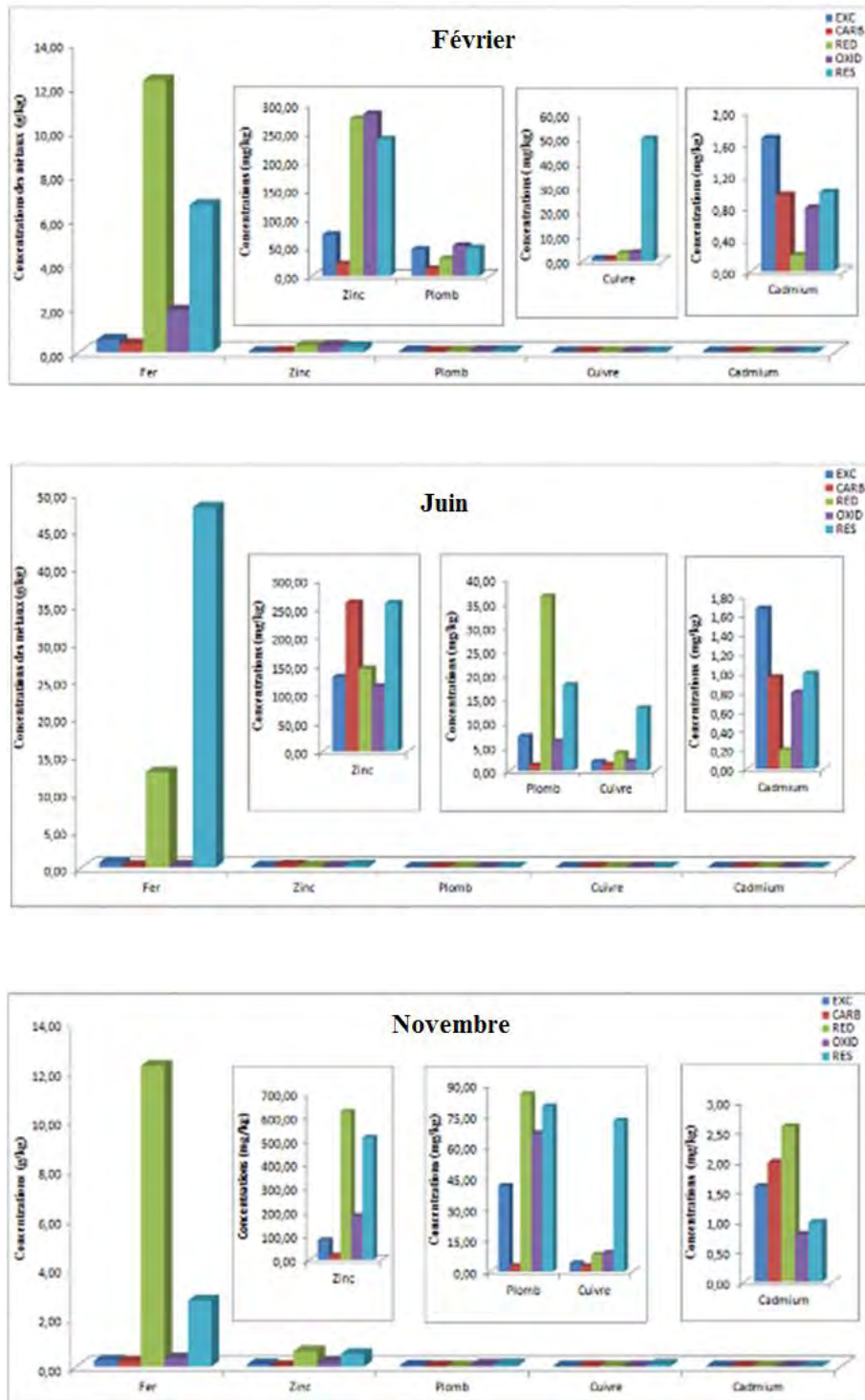


Figure 30: Tenneurs en métaux dans les fractions des sédiments de l’oued Essouk à l’entrée du barrage de Guénitra

La différence entre les concentrations totales des métaux obtenues par digestion acide et celles obtenues après extractions, est plus faible en période d’été (Figure 31) où les sédiments sont plus homogènes.

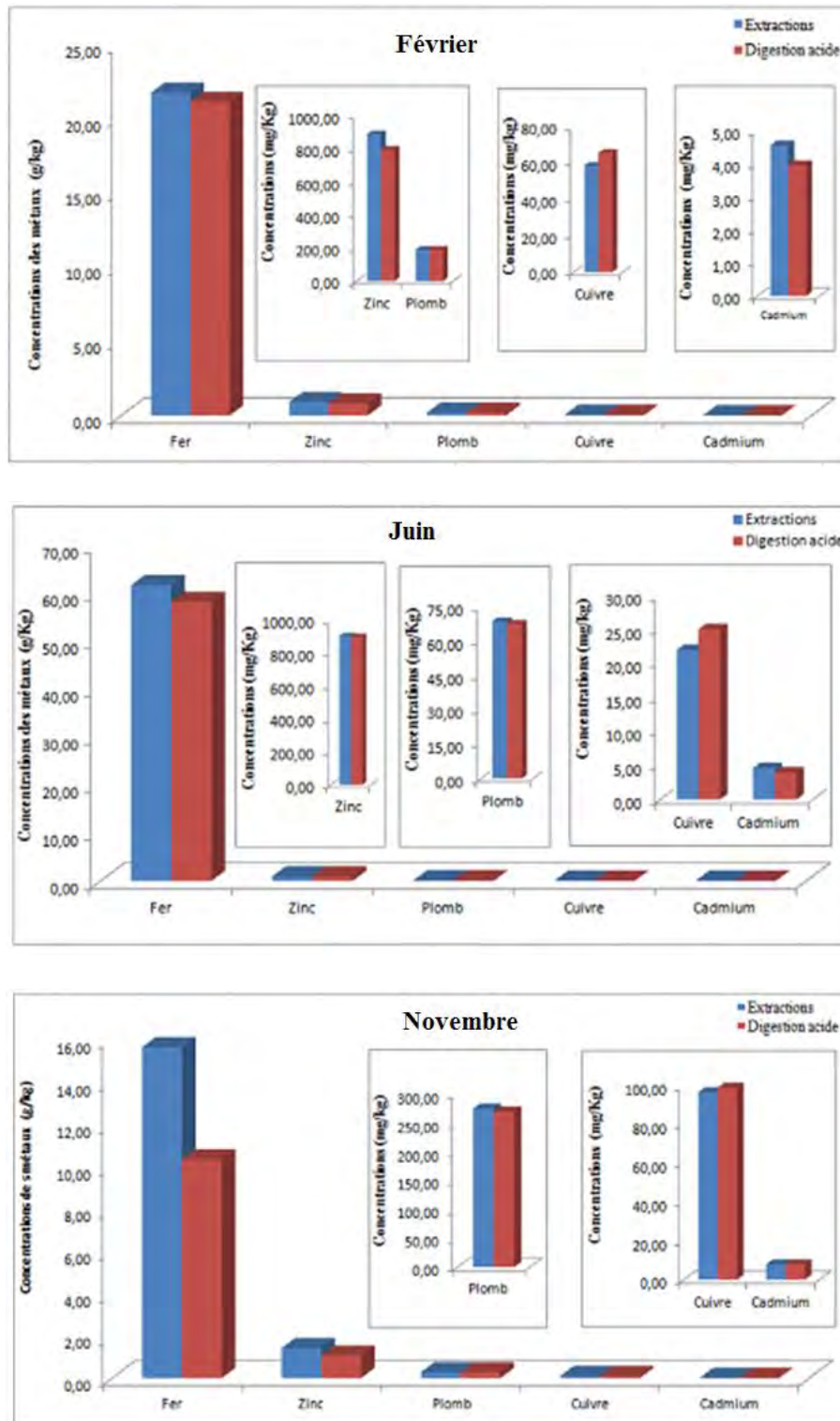


Figure 31: Teneurs totales en métaux dans les sédiments de l’oued Essouk à l’entrée du barrage de Guénitra– Comparaison digestion acide/ extractions séquentielles

La répartition des métaux dans les cinq fractions étudiées est illustrée dans le Tableau 20 et la Figure 32.

**Tableau 20:** Ordre de contribution des cinq fractions dans la rétention de chaque métal dans les sédiments à l'entrée du barrage de Guénitra

Compagne de prélèvement	Fer	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium
04/02/2008	Red>Res>Oxi >Exc>Car	Exc>Red>Res >>Exc>Oxi	Exc>Res>Oxi >Red>Car	Res>>>Oxi> Red>Exc>Car	Exc>Res>Car >Oxi>Red
08/06/2008	Res>>Red> Exc>Oxi>Car	Car=Res>Red >Exc>Oxi	Red>Res>Exc >Oxi>Car	Res>Red>Oxi >Exc>Car	Exc>Res> Car>Oxi>Red
04/11/2008	Red>Res> Exc>Oxi>Car	Red>Res> Oxi>Exc>Car	Red>Res>> Oxi>Exc>Car	Res>>>Oxi> Red>Exc>Car	Red>Car>Exc >Res>Oxi

A l'exception du cuivre, la majorité des métaux sont dans les fractions non résiduelles.

Le fer est majoritairement réductible aux mois de Février et Novembre. Il se concentre dans la fraction résiduelle en étiage plus qu'en hivers.

Le zinc est réparti sur les cinq fractions avec prédominance des trois dernières fractions aux mois de Février et Novembre. Au mois de Juin, on constate une répartition assez homogène avec une prédominance de la fraction liée aux carbonates.

Le plomb est présent surtout dans la fraction réductible. Cette dernière présente des taux qui dépassent 55% et 35% aux mois de Juin et Novembre respectivement. La fraction oxydable est plus importante au mois de février. En comparaison avec la répartition obtenue au niveau de O<sub>3</sub>, on remarque une diminution de la fraction résiduelle.

Le cuivre est majoritairement dans la fraction résiduelle. En période d'étiage, on enregistre une augmentation de la fraction réductible. Confirmant le rôle des oxyhydroxydes de fer dans le transport du cuivre.

La fraction échangeable est toujours importante dans la rétention du cadmium. Cette fraction dépasse le tiers du métal total aux mois de Février et Juin. Au mois de Novembre, 20% du cadmium est sous forme échangeable. La contribution de la fraction résiduelle est la plus faible par rapport aux autres métaux. La fraction liée aux carbonates représente le quart du

métal total. Généralement, le cadmium a une faible affinité pour la matière organique [32]. Ce qui implique que l'importance de la fraction oxydable est due à l'association avec les sulfures.

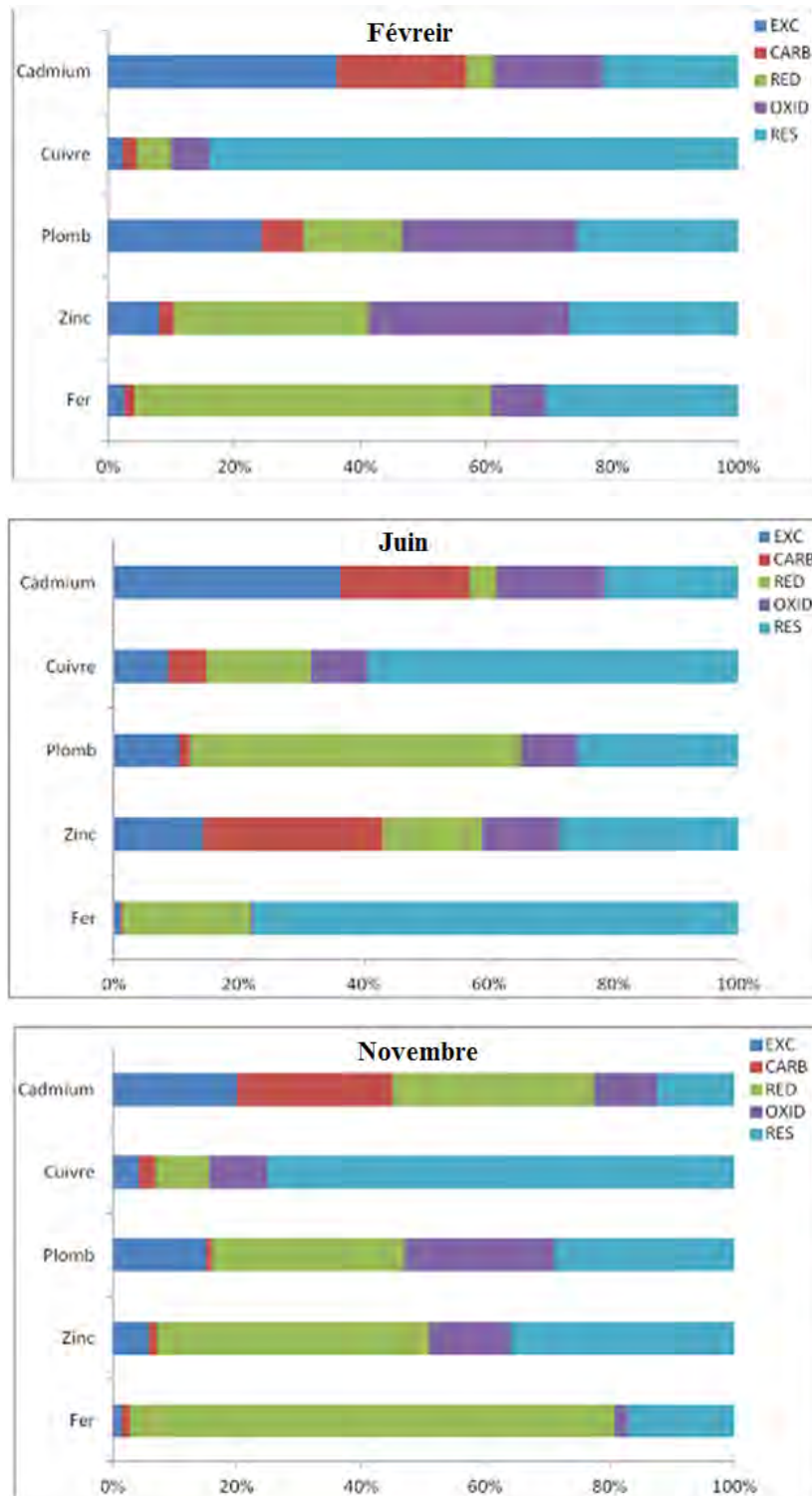


Figure 32: Répartition des métaux dans les Sédiments de l'oued Essouk à l'entrée du barrage de Guénitra

### III.4) Caractérisation minéralogique

L'examen minéralogique des sédiments est un complément indispensable aux analyses physico-chimiques. Il permet de caractériser les différents minéraux ou matériaux supports de la pollution. Il fournit des informations importantes sur le comportement des contaminants. Les éléments métalliques piégés dans les phases minérales, peuvent être remobilisés dans l'environnement si des modifications importantes du milieu interviennent [61].

Généralement, les conditions physico-chimiques générées par les réactions du drainage minier acide donnent lieu à des réactions d'oxydation, de dissolution, de précipitation et de recristallisations successives qui produisent de nombreux composés minéraux [62].

La dissolution des sulfures peut s'accompagner de la précipitation d'oxydes ou de sulfates, selon la chimie et le pH du milieu [63].

Dans le milieu naturel, le fer(III) résultant de l'oxydation de la pyrite peut précipiter sous forme d'oxyhydroxydes de fer comme la goethite ou la ferrihydrite, ou sous forme de minéraux de fer sulfatés tels que la jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) ou la schwertmannite ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ), selon les paramètres cinétiques, le pH et les concentrations en Fe(III), sulfates et bicarbonates [64].

Tous les échantillons prélevés au niveau des effluents miniers et de l'oued contiennent du quartz et des aluminosilicates.

#### III.4.1) Analyse minéralogique des sédiments prélevés aux niveaux des effluents miniers

##### III.4.1.1) Identification des phases minéralogiques

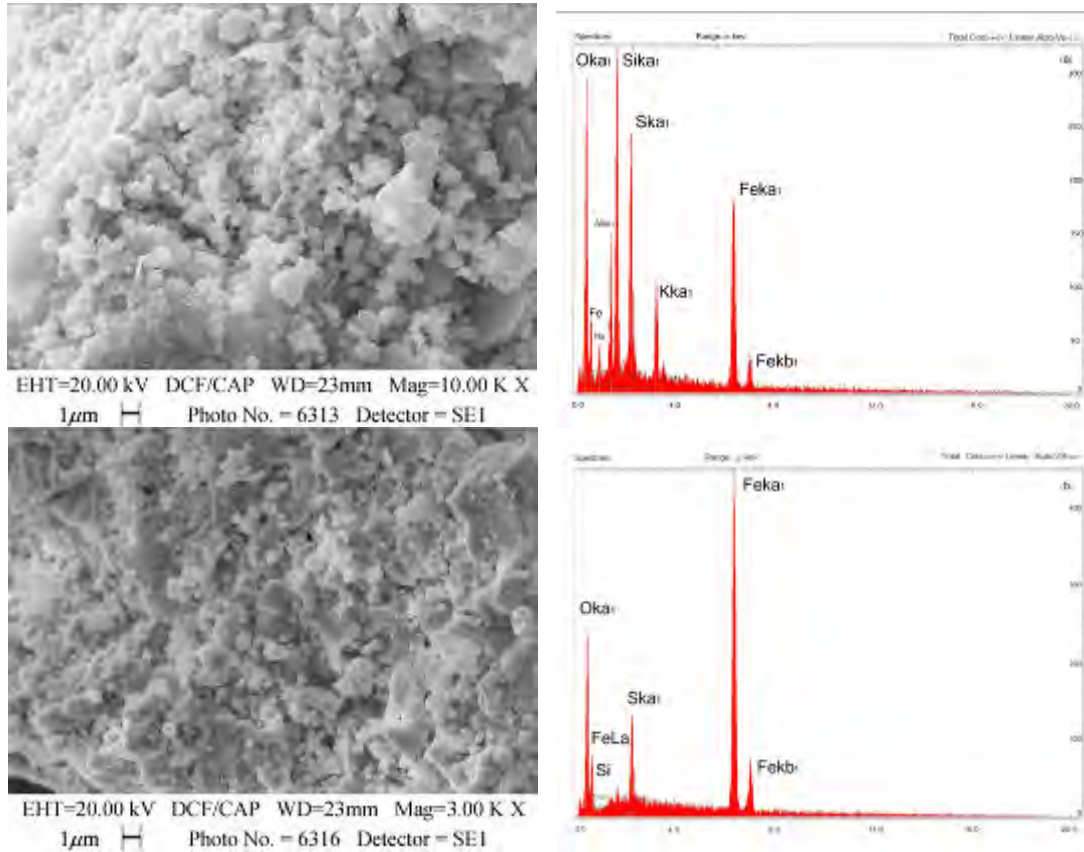
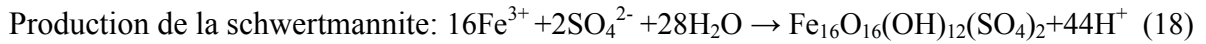
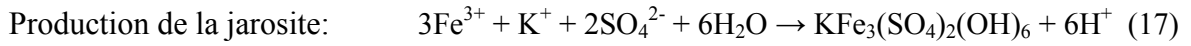
Les résultats obtenus à partir de l'analyse EDS (Figure 33), montrent la présence des phases minéralogiques du fer, de l'aluminium et du silicium.

Les sédiments prélevés au niveau de la station M<sub>2</sub>, sont très riches en oxyhydroxydes de fer, mal cristallisés. Suggérant la présence de la ferrihydrite et de la schwertmannite.

Les spectres DRX obtenus, montrent la présence de plusieurs phases. La phase prédominante dans le premier échantillon (Figure 34) est la jarosite de formule  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Par ailleurs, la présence des oxyhydroxydes faiblement cristallisés ou amorphes n'est pas à écarter.

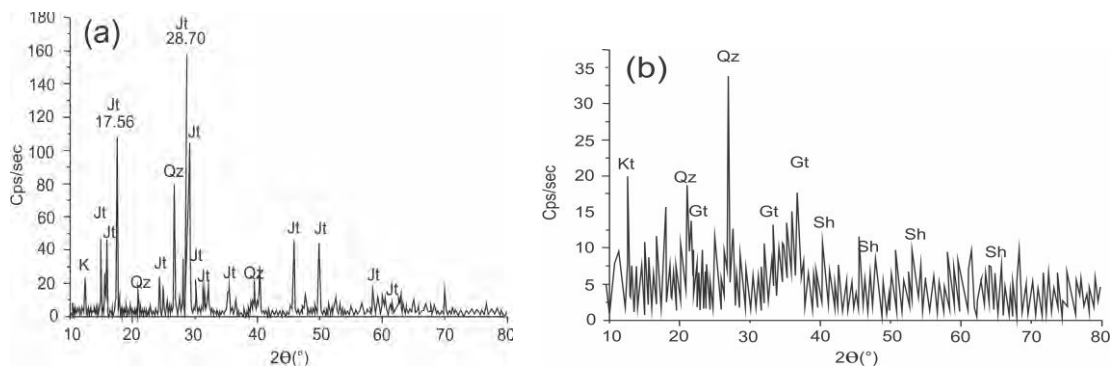
L'échantillon M<sub>2</sub> est dominé par des phases amorphes. On note la présence de quelques pics qui sont attribués à la goethite et à la schwertmannite.

La formation des phases jarosite et schwertmannite peut être expliquée par les équations des réactions [1]:

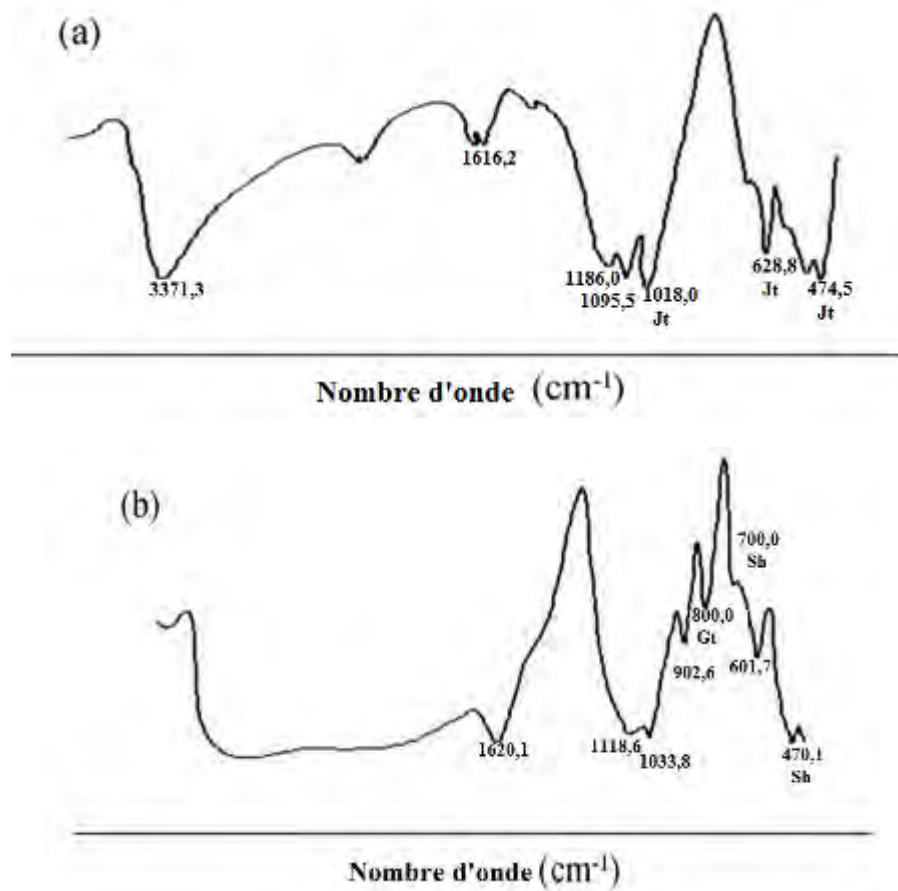


**Figure 33:** Photos MEB et spectres EDX des sédiments prélevés au niveau des effluents miniers (a) M<sub>1</sub>; (b) M<sub>2</sub>

Les spectres infrarouges (Figure 35) confirment que les précipités formés sont des oxy-hydroxydes et oxy-hydroxysulfate de fer. Les bandes du premier échantillon sont celles de la jarosite. Le spectre du deuxième échantillon, montre les principales bandes de la goethite et de la schwertmannite [65].



**Figure 34:** Spectres DRX des sédiments prélevés au niveau des effluents miniers (a) M<sub>1</sub>; (b) M<sub>2</sub> (Gt: goethite, Jt: jarosite, Kt: kaolinite, Qz: quartz, Sh: schwertmannite)



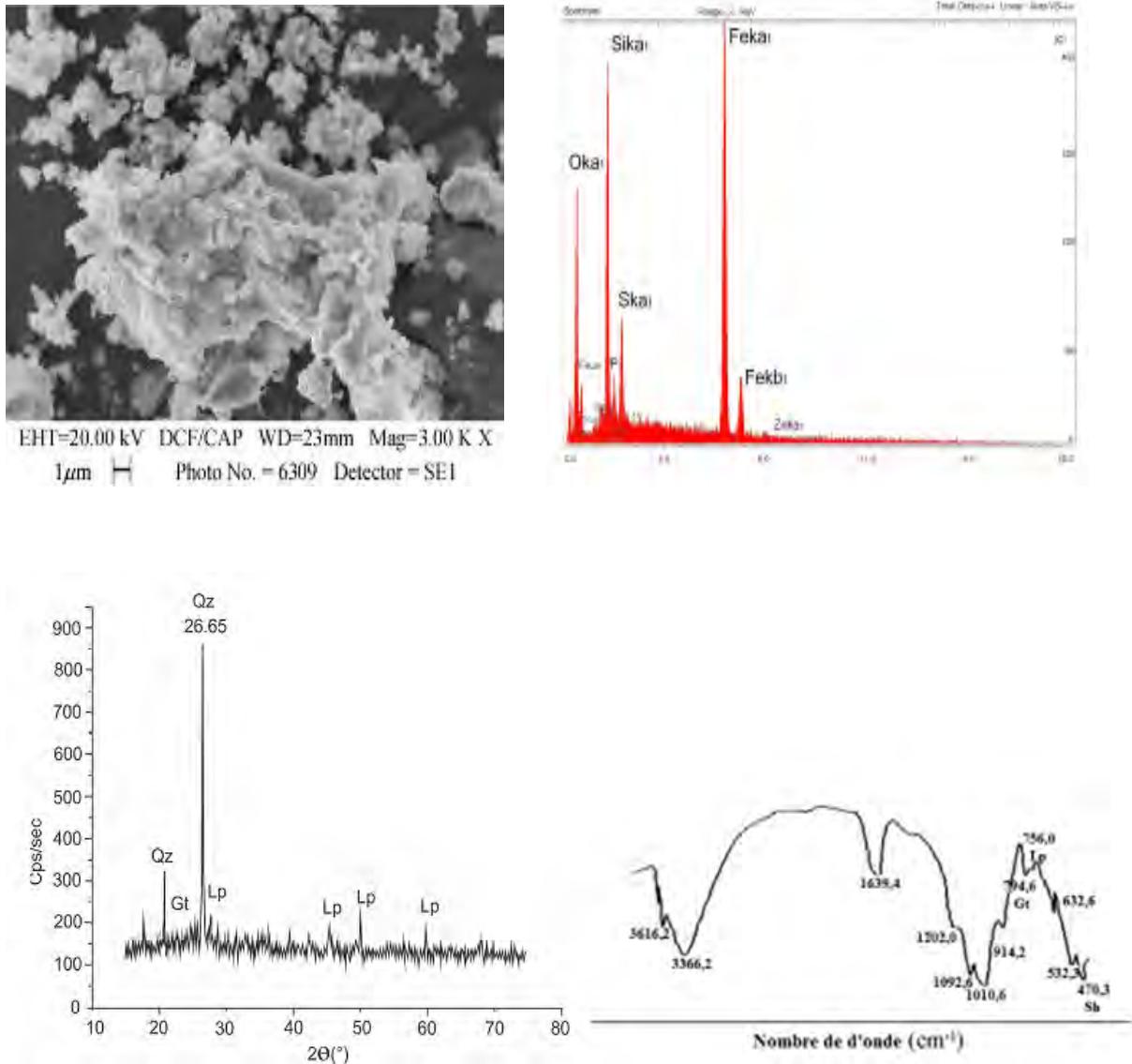
**Figure 35:** Spectres infrarouges des sédiments prélevés au niveau des effluents miniers (a)  $M_1$ ; (b)  $M_2$  (Gt: goethite, Jt: jarosite, Sh: shwertmannite)

### III.4.2) Analyse minéralogique des sédiments prélevés aux niveaux de l'oued

#### III.4.2.1) Identification des minéraux

Les sédiments prélevés à proximité du deuxième effluent minier ( $O_1$ ), sont très riches en oxyhydroxydes de fer, en mélange avec des silicates. Les minerais identifiés sont la schwertmannite, la goethite et la lepidocrocite.





**Figure 40:** Photo MEB, spectre EDS, DRX et IR des sédiments prélevés à proximité du deuxième effluent minier (O<sub>1</sub>) (Gt: goethite, Lp: lepidocrocite, Qz: quartz, Sh: shwertmannite)

## Références bibliographiques

**[1] Collon P, 2003.**

Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation *in situ*, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Lorraine, 247p.

**[2] Brunet J.F., Coste B. (2000)**

Bibliographie préliminaire à la gestion de drainage minier acide de Rosia Poieni (Romanie). Rapport BRGM/50626 - FR, 116p.

**[3] Melanson M, 2006.**

Analyse d'un système de traitement passif pour le site de la mine Eustis ; centre universitaire de formation en environnement, université de Sherbrooke, Québec, Canada, 69p.

**[4] Banks D., Younger P. L., Arnesen R. T., Iversen E. R. , Banks S. B., 1997.**

Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly, *Environmental Geology*, 32, pp: 157-174.

**[5] Nordstrom D.K, Alpers C.N, Ptacek C.J, Blowes D.W, 2000.**

Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California. *Environment Science & Technology*, 34, N°2, pp : 254-258.

**[6] Boukhalfa, C ; 1993.**

Contribution à l'évaluation du taux de contamination du barrage de Guénitra (W.de Skikda) par les métaux de Fe, Mn, Zn, Pb, et Cd, Thèse de magister, Université de Mentouri, Constantine, 135p.

**[7] Stephane A, Blanc G, Schafer J, 2005.**

The impact of sulfide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France), *Applied Geochemistry*, 20, pp: 919-931.

**[8] Olias M, Ceron J.C, Moral F, Ruiz F, 2006.**

Water quality of the Guadiamar River after the Aznalcollar spill (sw Spain), *Chemosphere*, 62, pp: 213-225.

**[9] Moncur M.C, Ptacek C.J, Blowes D.W, Jambor J.L, 2006.**

Spatial variations in water composition at a northern Canadian lake impacted by mine , *Applied Geochemistry*, 21, pp: 1799-1817.

**[10] Collon P, Fabriol R, Vaute L ; 2000.**

Simulation de l'évolution de la concentration en sulfates dans l'eau de la mine de fer de Saizerais (Lorraine), Rapport BRGM/50456-FR, 86p.

**[11] Salvarredy M.M.A, 2008.**

Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, Paul Sabatier, 489p.

**[12] Mills C, 1997.**

Acid rock drainage at Enviromine. <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/home.htm>

**[13] Edwards K.J, Bond P.L, Druschel G.K, Mcguire M.M, Hamers R.J, Banfield J.F, 2000.**

Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California. *Chemical Geology*, 169, Issues 3-4, pp : 383-397.

**[14] Neto M, 2007.**

Scénarios de gestion de boue de dragage de cours d'eau : Rôle des bactéries dans la mobilité des polluants métalliques, Thèse de Doctorat, Institut des sciences appliquées de Lyon, 312p.

**[15] Holmstrom H, Ljungberg J et Ohlander B, 2000.**

The character of the suspended and dissolved phases in the water cover of the flooded mine tailings at Stekenjokk, northern Sweden. *Science of The Total Environment*, 247, N°1, pp : 15-31.

**[16] Site environnement Canada, 2012.**

<http://www3.ec.gc.ca>, Aquamin: Evaluation des effets de l'exploitation minière sur le milieu aquatique au Canada.

**[17] Site OSM, 2011.**

<http://www.osmre.gov>, treatment Techniques and Costs.

**[18] Commission européenne, 2009.**

Document de référence sur les meilleures techniques disponibles Gestion des résidus et stériles des activités minières, 632p.

**[19] Madi G. A, 2010.**

Transfert de contaminants en zone côtière influence d'une grande agglomération méditerranéenne, Master 1, Université du Sud Toulon-Var, 39p.

**[20] Oumedjbeur, A ; 1986.**

Evolution de la qualité physico-chimique des eaux du bassin versant du barrage de Guénitra, Thèse de docteur de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Savoie, 132p.

**[21] El Morhit M, 2009.**

Hydrochimie, éléments traces métalliques et incidences ecotoxicologiques sur des différentes composantes d'un écosystème estuarien, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Faculté des sciences, Rabat, 260p.

**[22] SIRVEN J B, 2006.**

Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 252p.

**[23] Fontevieille D., 1987.**

La circulation du carbone organique dans les écosystèmes lotiques : cas du phénomène d'autoépuration. Thèse de Doctorat, Université Lyon I, 135p.

**[24] Schemel, L.E., Kimball, B.A. et Bencala, K.E., 2000.**

Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry*, 15, N°7, pp : 1003-1018.

**[25] Miramond N, Miau D, Brochard F, 2006.**

Diagnostic du phénomène Drainage Minier Acide sur des mines d'or primaire en Guyane française -Evaluation des risques associés. Rapport-DIREN, Guyane, 119p.

**[26] Walling, D.E. et Fang, D., 2003.**

Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. *Global and Planetary Change*, 39, N°1-2, pp: 111-126.

**[27] Stumm, W., 1992.**

Chemistry of the solid-water interface; processes at the mineral-water and particle water interface in natural systems. John Wiley and Sons, New York, NY, United States, 448p.

**[28] Lesven L, 2008.**

Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 247p.

**[29] Joubert A., Jauzein M., Lucas L., Joulian C. et Garrido F., 2006.**

Étude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère, Rapport BRGM/54483-FR, 151p.

**[30] Weilenmann U., O'Melia C.R., Stumm W., 1989.**

Particle transport in lakes: Models and measurements. *Limnol. Oceanogr.* 34, N°1, pp: 1-18.

**[31] Van Hullebusch E, 2003.**

Contribution à l'étude du devenir, de la mobilité et de l'impact de métaux utilisés pour le traitement de plans d'eau eutrophes - Cas de l'aluminium et du cuivre, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 184p.

**[32] Gonzalez J.L. 2001.**

Le cadmium - comportement d'un contaminant métallique en Estuaire. Programme scientifique Seine-Aval. Fascicule N° 10, Édition IFREMER, 31p.

**[33] Bolton K.A., Evans L.J. 1996.**

Capacité d'adsorption du Cd de quelques sols de l'Ontario. *Can. J. Soil Sci.*, 76, pp: 183-189.

**[34] Berthelin J., Bourrelrier P.H. 1998.**

Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. *Académie des sciences*. TEC & DOC, Edition : Lavoisier, 440p.

**[35] Sauvé S., Hendershot W., Allen H.E. 2000.**

Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, 34, pp : 125-1131.

**[36] Bril H, Floc'h J.P, 2001.**

Le devenir des métaux provenant des anciennes mines - L'exemple du massif central français, "Géologues", N° 130/131, pp : 233 – 241.

**[37] Baize D et Jabiol B, 1995,**

Guide pour la description des sols, INRA 2<sup>ème</sup> Edition, Orléans, 376p.

**[38] Martinez, C.E. and H.L. Motto, 2000.**

Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environ. Pollut.*, 107, N° 1, pp : 153-158.

**[39] Sunil kr. Shrivastav<sup>1</sup>, Snshumali<sup>1</sup> and Rajinder Saxena<sup>2</sup>, 2006.**

Metal fractionation studies in surfacial and core Sediments in the achankovil river basin in india, *Environmental Monitoring and Assessment*, 12, pp: 77–102.

**[40] Ramarosan J, 2008.**

Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etudes des Propriétés Physico-chimiques, Thèse de Doctorat, Institut des Sciences Appliquées de Lyon ; 181p.

**[41] Pagnanellia F, Moscardinia E, Giulianob V, Toroa L, 2004.**

Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity, *Environmental Pollution*, 132, pp: 189–201.

**[42] Delmas-Gadras C, 2000.**

Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 192p.

**[43] Galan E, Gomaz Ariza J L, Gonzalez I, Fernandez J C, Caliani, 2003.**

Heavy metal portioning river sediments severely polluted by acid mine drainage in Iberian Pyrite Belt, 18, pp: 409-421.

**[44] Jérôme C. J. Petit, 2009.**

Nouveaux outils en sciences de l'environnement - géochimie isotopique du Cu-Zn et spéciation des Eléments en Trace Métalliques par titrage acidimétrique. Développement et applications aux phases particulières de l'estuaire de l'Escaut, aux émissions atmosphériques et aux sols contaminés d'Angleur/Prayon, Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, 278p.

**[45] Cravotta III C .A, Trahan M.K., 1999.**

Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry*, 14, pp: 1015-1030.

**[46] Prusty, R G W K C. Sahu et G. Godp L 1994.**

Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India 1. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology*, 112, pp: 275-291.

**[47] Sahu, K C, B.G.K. Prusty et G. Godgu L 1994.**

Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India 2. Dispersion in floodplain soils of stream. *Chemical Geology*, 112, pp: 293-307.

**[48] Dubé J S ,1997.**

Application d'un protocole analytique à l'évaluation de la distribution géochimique des métaux lourds dans les sols contaminés, Mémoire pour l'obtention du grade maître ès-sciences, Université Laval, 140p.

**[49] Zhou J-M, Dang Z, Cai M-F and Liu C-Q, 2007.**

Soil Heavy Metal Pollution Around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China, *Pedosphere*, 17, N° 5, pp: 588–594.

**[50] Ramirez M, Massolo S, Frache R, Juan A, 2005.**

Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile, Comparison with global data, *Marine Pollution Bulletin*, 50, pp: 62–72.

**[51] Rianti Priadi C, Ayrault S, Pacini S, Bonté P, 2010.**

Variabilité spatiale et temporelle de la spéciation des métaux particulaires en Seine : approche par l'extraction séquentielle, Programme PIREN-Seine - Spéciation des métaux par l'extraction séquentielle, *Journal du contrôle de l'environnement*, 13, N° 5, pp : 1470-1479.

**[52] Kabata-Pendias, A et H. Pend&. 2001.**

Trace elements in soil and plants. CRC Press, Boca Raton, 3<sup>rd</sup> Edition, USA, 331p.

**[53] Calmano W., Hong J., Forstner U. 1993.**

Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water science and technology*, 28, N°8-9, 223-235pp.

**[54] Eggleton J, Thomas K.V, 2004.**

A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment international*, 30, N° 7, pp: 973-980.

**[55] Sutherland R A, Tack F M G, Ziegler A D & Bussen J O, 2004.**

Metal extraction from road-deposited sediments using nine partial decomposition procedures. *Applied Geochemistry*, 19, pp: 947-955.

**[56] Bala Krishna Prasad M, Ramanathan A L, Sunil K R. Shrivastav, Anshumali and Rajinder Saxena, 2006.**

Metal fractionation studies in surficial and core sediments in the achankovil river basin in india, *Environmental Monitoring and Assessment*, 121, pp: 77–102.

**[57] Laperche V, Dictor M.C., Clozel-Leloup B. et Baranger Ph.2004.**

Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. Rapport BRGM/52881-FR, 136p.

**[58] Bradl H.B. 2004.**

Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *Journal of colloid and Interface Science*, 277, pp: 1-18.

**[59] Morillo J., Usero J, Garcia I, 2004.**

Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Elsevier, Chemosphere*, 55, pp: 431-442.

**[60] Fytianos K. and Lourantou A. 2004.**

Speciation of elements in sediments samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece, *Environment International*, 30, pp: 11-17.

**[61] Itard Y., Bosc R. 2001.**

Traitements et préventions des drainages acides provenant des résidus miniers, *Revue bibliographique. BRGM /RP-50829-FR*, 85p.

**[62] Itard Y., Bosc R. 2006.**

Pollution des sols en contexte minier : démarche et choix des techniques d'évaluation du risque. Rapport final BRGM/RP-54713-FR, 71p.

**[63] Bigham J.M, Schwertmann U, traina S.J, Winland R.L, et Wolf M, 1996.**

Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid waters. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60, pp: 2111-2121.

**[64] Collon P, 2003.**

Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation *in situ*, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique De Lorraine, Ecole Supérieure de Géologie de Nancy, 247p.

**[65] Schwertmann U., and Cornell R.M. 2000.**

Iron oxides in the laboratory preparation and characterization, 2<sup>nd</sup> Edition, Germany Wiley VCH, 188p.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail a été consacré à l'étude de la pollution de l'oued Essouk qui draine la zone minière de Sidi Kamber (mine Zn-Pb abandonnée), en caractérisant la distribution et l'évolution des métaux dans les différents compartiments (eaux, matières en suspension et sédiments); et en identifiant les minéraux formés dans les sédiments.

Les conditions acides ont été identifiées comme étant le principal facteur de contrôle de la concentration en métaux dissous et particulaires des eaux. La tendance d'enrichissement des eaux de l'oued Essouk ( $Fe > Zn \gg Cd > Cu > Pb$ ) est identique à celle observée dans les effluents miniers. Les métaux sont principalement transportés sous la forme dissoute.

Les sédiments sont acides et pollués par les métaux avec des concentrations élevées pour le zinc et le plomb. La moyenne des concentrations des métaux diminue dans l'ordre  $Fe > Zn > Pb > Cu > Cd$ .

Les résultats de la spéciation des métaux dans les sédiments, montrent une évolution temporelle de la distribution des métaux. Au niveau des effluents miniers, le zinc et le cadmium sont surtout liés à la fraction échangeable. Ce qui implique une grande mobilité de ces métaux. La fraction réductible est importante dans la rétention du zinc et du plomb. Au niveau de l'oued Essouk et à proximité des effluents miniers, les fractions réductible et échangeable sont les plus importantes dans le transport du zinc. Cependant, la fraction oxydable est plus importante dans le cas du cuivre.

À l'entrée du barrage de Guénitra, le fer est majoritairement lié aux oxyhydroxydes pendant la période de crue. Il se concentre dans la fraction résiduelle en période d'étiage plus qu'en hiver. Le zinc est réparti sur les cinq fractions avec prédominance des trois fractions les moins mobiles. Le plomb est présent surtout dans la fraction réductible. Le cuivre est majoritairement dans la fraction résiduelle. La fraction échangeable est toujours importante dans la rétention du cadmium.

La circulation d'eaux très acides, a généré la formation de plusieurs espèces. La minéralogie des sédiments, révèle que la formation des oxyhydroxydes et des oxyhydroxysulfates de fer est liée aux conditions physico-chimiques.



## ANNEXE I

Caractérisation physicochimique des eaux de l'oued Essouk en amont des effluents miniers

	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Sulfates</b>
<b>Eau (mg/l)</b>	0,16	0,26	0,06	0,003	0,005	2,16	22,23	248,28
<b>MES (mg/l)</b>	17,16	1,6	1,92	1,356	0,006	5,48	12,88	/

## ANNEXE II

**Tableau 1**

**Dosage des métaux dans les échantillons d'eau prélevés (Décembre 2008)**

	<b>M<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>1</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>3</sub></b>	<b>O<sub>4</sub></b>	<b>O<sub>5</sub></b>
<b>Fe (mg/l)</b>	3000	220	89	106	11	9
<b>Zn (mg/l)</b>	1776,3	174,8	268,22	179,74	42,535	49,94
<b>Pb (mg/l)</b>	0,45	0,11	0,31	0,51	0,25	0,46
<b>Cu (mg/l)</b>	0,04	0,04	0,05	0,06	0,01	0,03
<b>Cd (mg/l)</b>	3,87	0,733	0,905	0,582	0,035	0,095
<b>K (mg/l)</b>	24,08	4,5	5,41	4,47	4,47	5,62
<b>Mg (mg/l)</b>	286,5	95,6	105,4	80,2	42,01	71,15

**Tableau 2 :**

**Dosage des métaux dans les matières en suspensions (Décembre 2008)**

<b>MES</b>	<b>M2</b>	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O4</b>	<b>O5</b>
<b>Fe (mg/l)</b>	373,6	613,6	226,4	56,8	278,4	95,2
<b>Zn (mg/l)</b>	160,56	31,4	46,48	18,4	9,8	7,08
<b>Pb (mg/l)</b>	0	0,284	1,184	0	8,132	0,884
<b>Cu (mg/l)</b>	0,2	0,44	0,56	0,88	0,64	1,28
<b>Cd (mg/l)</b>	0,452	0,12	0,096	0,08	0,032	0,048
<b>Mg (mg/l)</b>	32,48	26,4	26,44	12,88	20,88	13,8
<b>K (mg/l)</b>	3,52	6,48	8,68	3,92	10,96	3