Impacts des rejets miniers sur le sol et les plantes de la région de Boujaber (NO.Tunisie) Fractionnement chimique des métaux lourds dans les sols.

Impacts of mining wastes on the soil and plants in the Boujaber area (NW.Tunisia) Chemical fractionation of heavy metals in soils

A. SEBEI¹, F. CHAABANI¹ et M. K. OUERFELLI²

Abstract: The Boujaber, situated in NW of Tunisia, is the most producer of lead, zinc, baryte and fluorite. Wastes' laundry are stored on dams and constitute a serious threat for the environment. These dismissals are characterized by very high concentrations of Pb (1.05 %), Zn (2.31 %) and Cd (0.01 %). pH of the soil is alkaline, it results from important percentages of carbonates. The rates of organic matter vary between 0.4 and 4 %. Chemical characterization shows very elevated Pb, Zn and Cd contents, resulting essentially from mining wastes. However, Cu, Ni and Cr do not exceed the norms tolerated for soils (HENIN, 1983).

Sequential extraction shows that all studied metals are mainly associated with residual fraction with an average about 52 %. The percentage of metals associated with different fractions was in the order: residual (52 %) > Fe, Mn oxy- hydroxides (18 %) > carbonates (15 %) >organic fraction (11 %) > exchangeable (4 %). The four last fractions represent the labile fraction which is important in this case (48 %). Thus, metals can contaminate water and plants of the area.

Dissolution of sulfite minerals detected in the wastes causes high concentrations of Zn (0.94%) and Pb (0.16%). In the same way, we found elevated contents of Pb, Zn and Cd in some plants of the region.

Key-words : Boujaber, Heavy metals, Tunisia, soil, plants, contamination, chemical fractionation.

Résumé: Le Boujaber, situé au NO de la Tunisie, est l'un des principaux gisements de Plomb, Zinc, Barytine et Fluorine du pays. Il est actuellement en production. Les rejets de la laverie de cette mine sont stockés sous forme de digues et constituent une menace sérieuse pour l'environnement. La caractérisation géochimique de ces rejets révèle des teneurs très élevées en Pb (1,05 %), Zn (2,31 %) et Cd (0,01%). Les sols de cette région se caractérisent par un pH alcalin, résultant essentiellement des teneurs élevées en carbonates, et des teneurs en matière organique oscillant entre 0,4 et 4 %.

Du point de vue géochimique, ces sols présentent des teneurs élevées en Pb, Zn et Cd liées aux rejets miniers. Alors que pour le Cu, le Ni et le Cr, les teneurs enregistrées dans les différents horizons ne dépassent pas les teneurs maximales tolérées dans les sols (HENIN, 1983).

Le fractionnement chimique des six métaux étudiés (Pb, Zn, Cd, Cu, Ni et Cr) montre que les fractions des éléments métalliques les plus importantes sont enregistrées dans la phase résiduelle (52 %). Viennent ensuite successivement la phase des oxydes de fer et de manganèse (18 %), la phase carbonatée (15 %), la phase organique (11 %) et enfin la phase échangeable (4 %). Ces quatre dernières phases, représentant la fraction labile, fixent des teneurs relativement élevées en éléments métalliques (48 %) susceptibles de contaminer les eaux et les plantes de la région. En effet, l'analyse des rejets liquides des digues a montré que les eaux présentent des teneurs moyennes relativement élevées en Zn (0,94 %) et Pb (0,16 %) résultant essentiellement de la dissolution des minéraux sulfurés détectés dans les rejets.

De même, on a enregistré des teneurs relativement élevées en éléments polluants (Pb, Zn et Cd) dans certaines plantes de la région.

Mots clés : Boujaber- métaux lourds, Tunisie, sol, contamination, plantes, fractionnement chimique

¹ Laboratoire des Ressources Minérales et Environnement, Département de Géologie - Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire 1060 Tunis- Tunisie. Fax: 216-71-885-408, Email: abdelazizsebei@yahoo.fr

² Département des Sciences de la Vie et de la Terre- Faculté des Sciences de Gabès- Cité Erriad-Zrig 6072 Gabès- Tunisie.

INTRODUCTION

Des activités d'extractions concernant l'exploitation des sulfures de Pb et de Zn et de la barytine, ont été développées activement dans le bassin versant de la Medjerda, en Tunisie septentrionale. Parmi les centres miniers les plus importants, on trouve le gisement de Boujaber situé à la frontière Tuniso- algérienne. L'exploitation de ce gisement a commencé dès 1897 et continue jusqu'à aujourd'hui. Le minerai extrait a été concentré à l'usine de traitement par flottation dans les environs de la mine pour obtenir de la barytine, de la galène et de la blende.

Actuellement, des milliers de tonnes de stériles, résultant de ce traitement contenant des teneurs plus ou moins importantes en Pb et Zn , sont stockés sous forme de digues occupant des grands espaces sans précaution particulière. Ces digues sont le siège d'un transport éolien et/ou hydrique à l'occasion des crues. Le but de notre travail est d'évaluer la pollution engendrée par l'activité minière dans la région de Boujaber par la caractérisation chimique des différentes composantes environnementales.

PRESENTION DU SITE DE BOUJABER

L'activité d'exploitation de la mine de Boujaber (Fig.1) est dominée essentiellement par la production de la barytine à faible valeur marchande et accessoirement par les sulfures de plomb et de zinc et de la fluorine. Ces produits sont destinés à l'exportation. Etant aligné SW-NE, perpendiculairement aux vents N-W humides, le massif de Boujaber présente généralement un flanc Nord-ouest recevant plus de 700 mm/an de pluie en moyenne avec un gradient qui augmente avec l'altitude. Cette région, sous l'influence de l'étage subhumide inférieur à hiver doux, se caractérise par un réseau hydrographique réduit à un système de petits affluents qui se perdent rapidement dans les champs cultivés de la région.

Au point de vue géologique, le gisement de Boujaber a fait l'objet de plusieurs études dont on peut citer ceux de SAINFELD (1952), AMOURI (1986), BOUHLEL (1987 et 1993), CHERIF (1993), BACCAR (1994), BEN ALI (1995), GHANMI *et al.* (2001). Il s'agit d'un dôme qui s'étend sur environ 6 km dont la succession stratigraphique est la suivante:

-le Trias : argilo - gréseux et évaporitique en contact anormal avec l'Aptien ;

-l'Aptien : constitué par des calcaires récifaux et des alternances de carbonates et de marnes, renferme l'essentiel de la minéralisation ; il est coiffé par des marnes et des calcaires attribués à l'Albien.

Le massif de Boujaber, correspond à un anticlinal est-ouest d'allure assez banale, légèrement déversé et à flanc sud cisaillé vers le sud en Algérie, passant progressivement vers l'est en Tunisie à un pli en genou à flanc sud subvertical, faiblement chevauchant vers le sud au niveau de sa charnière (GHANMI *et al.*,2001). La paragénèse minérale des différents gîtes de Boujaber se compose de barytine, de fluorine, de sphalèrite, de galène, de pyrite et de marcassite associées à des carbonates et du quartz (AMOURI, 1986 et BOUHLEL, 1993).

MATERIELS ET METHODES

Non loin de la laverie de Boujaber, on retrouve deux grandes digues (Fig.2). Le rôle essentiel de ces dernières est de retenir les particules solides des rejets à la sortie de l'usine de traitement et de retenir l'eau afin de la recycler.

Dans le but de caractériser les rejets de la mine de Boujaber, deux coupes ont été effectuées à travers les deux digues (Front NO). De bas en haut, on a prélevé 14 échantillons de chaque digue. De plus, on a prélevé des échantillons d'eau sortant de la laverie.

Par ailleurs, afin d'apprécier au mieux l'impact de ces rejets sur les sols de la région, nous avons réalisé une toposéquence dans la partie aval des deux digues comportant 4 profils JB1, JB2, JB3 et JB4 de sol et un profil témoin JBT considéré suffisamment loin et



Fig. 1: localisation du site et des points d'échantillonnage



Fig. 2: vue panoramique des deux digues de Boujaber

protégé naturellement de toute contamination éolienne et /ou hydrique par les rejets miniers (Fig.1).Parallèlement, un échantillonnage de végétation a été effectué : de l'Armoise Champêtre (*Artemisia campestris*) qui pousse sur chaque profil précité a été prélevée. On a prélevé également trois échantillons de feuillage sur des oliviers (*Olea europea*) qui poussent dans la partie aval de la mine.

Les échantillons des rejets solides préalablement séchés à 50 °C et finement broyés dans un mortier en agate ont été mis en solution par attaque triacide dont le but de doser le Pb, Zn, Cd, Cr, Ni et Cu par absorption atomique.

Les échantillons de sol, séchés à l'air libre, ont été tamisés à 2 mm et la fraction fine a servi aux différentes analyses au laboratoire.

Le pH (H2O) du sol a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type WTW sur une suspension sol/eau après agitation pendant deux heures de 10 g de sol dans 25 ml d'eau déminéralisée. Le taux de carbonate exprimé en CaCO3 a été déterminé sur la fraction inférieure à 2 mm finement broyée, à l'aide du calcimètre de Bernard. La méthode de quantification de la matière organique du sol, est celle du dosage du carbone organique par la méthode ANNE (1945) qui consiste en une oxydation du carbone par le bichromate de potassium en milieu sulfurique bouillant.

Afin de doser les métaux lourds dans le sol, une prise de 0,5 g finement broyée dans un mortier en agate, a été mise en solution par attaque triacide. La solution obtenue a été soumise à l'analyse par absorption atomique de type SOOLAR.

Dans le but d'étudier les affinités des métaux lourds avec les différentes phases du sol, des extractions séquentielles ont été réalisées. Il existe plusieurs techniques et méthodes d'extractions séquentielles dans la littérature, dont on peut citer celles de CHAO (1972), TESSIER *et al.* (1979), ADDED (1981), SPOSITO *et al.* (1982), URE *et al.*, (1993)... La diversité de ces protocoles rend la comparaison entre les études difficile. D'une façon générale, toutes les études s'accordent pour conclure que le type d'extrait n'est pas sélectif d'une phase minérale donnée et que l'efficacité de l'extraction dépend de l'élément considéré (MARTIN *et al.*, 1987). De plus, certains auteurs ont observé le phénomène de transfert de cation d'une phase à une autre au cours de l'extraction.

La procédure de TESSIER *et al.* (1979) est la plus utilisée pour évaluer les associations chimiques possibles des métaux dans les sédiments et les sols. Les extractions ont été réalisées en cinq étapes successives (batch de 50 ml, sur 1g de la fraction granulométrique inférieure à 2 mm d'un échantillon de sol séché et finement broyé). Les fractions extraites sont les suivantes :

- Fraction F1 (« échangeable ») : solubilisation possible de métaux lors de processus de sorption- désorption. Changement dans la composition ionique de l'eau. (8 ml MgCl2 1M, pH7 ; agitation 1h) ;
- Fraction F2 (« liée aux carbonates ») : elle résulte de la solubilisation possible lors du changement de pH (8 ml de CH3COONa 1M, pH 5 avec CH3COOH ; agitation 5h) ;
- Fraction F3 (« facilement réductible ») : libération des métaux liés aux oxydes de Mn et aux hydroxydes de Fe) : elle correspond à la mise en solution des ces oxydes et hydroxydes en présence d'un réducteur modéré, ici l'hydroxylamine NH2OH.HCl 0,04 M dans 25% (v/v) de CH3COOH à 96 °C pendant 6h) ;
- Fraction F4 (« liée à la matière organique et à des sulfures ») : résultant de la solubilisation possible lors des changements des conditions rédox (oxydation) (3ml de HNO3 0,02 M ; 5ml H2O2 30 %, pH 2 avec HNO3 à 85 °C pendant 3h, puis 5ml CH3OONH4 dans 20 % (v/v) HNO3, dilué dans 20 ml, agitation 30 mn) ;
- Fraction F5 (« résidu » ou « fraction argileuse » ; métaux intimement liés à la structure des cristaux, dont certains peuvent être des cristaux bien cristallisés de sulfures).

La précision des extractions a été évaluée par un bilan de matière, en mesurant le rapport de la somme des quantités extraites dans chaque fraction (S.F) sur les teneurs totales (T.tot). Les valeurs obtenues pour chaque fraction sont en accord avec la teneur totale en polluant pour

un échantillon donné. En effet, les rapports s'échelonnent entre 0,86 et 1,04. Cette précision est considérée comme acceptable compte tenu des erreurs liées au protocole expérimental et aux mesures.

Pour la préparation du matériel végétal, on a choisi une méthode de calcination qui consiste à laver le végétal frais à l'eau distillée et à le sécher à 60 °C. Ensuite, les échantillons sont finement broyés et calcinés à 450 °C pendant 12h. Le produit de la calcination a été mis en solution par attaque nitro-perchlorique. Les métaux lourds (Pb, Zn et Cd) dans les végétaux ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique de type « SOLAR THERMO ELEMENTAL».

RESULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation des rejets solides au niveau des digues

Les rejets solides des digues sont formés essentiellement de matériel fin non consolidés facilement érodables et riches en métaux. Il est constitué de carbonate et de quartz associés contenant une faible minéralisation formée de galène (PbS), de sphalérite (Zn (1-x) CdS) et de pyrite (FeS2)

Les résultats des analyses des éléments traces, détectés dans les échantillons prélevés des deux digues de Boujaber sont consignés dans le tableau I. L'examen de ce dernier permet de relever des concentrations moyennes dans les deux digues de l'ordre de 1,05 % Pb ;2,31 % Zn ;0,01 % Cd ; 0,02 % Cr ; 0,01 % Cu et 0,01 % Ni.

		Digue	uncient	ic .					015		litte		
Réf.	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Réf.	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni
DJB1	14700	2300	8,1	22,69	29,48	24,88	DJB1	3900	23900	33,27	142,92	147,59	49,62
DJB2	6200	13400	48,51	19,22	40,45	27,04	DJB2	6800	29500	44,79	259,15	159,24	39,93
DJB3	8300	6300	18,16	54,78	23,98	55,82	DJB3	6600	33100	47,71	273,23	181,72	46,89
DJB4	12900	4900	10,34	11,54	44,93	25,67	DJB4	2100	15800	39,36	261,76	230,24	37,85
DJB5	3300	11300	28,9	7,88	45,59	18,7	DJB5	14600	33300	66,94	108,08	294,85	37,21
DJB6	8600	7400	19,4	29,75	30,31	28,3	DJB6	3200	16500	24,69	75,86	67,52	31,96
DJB7	11500	5200	13,61	202	55,25	97,16	DJB7	1100	5100	13,3	281,44	81,46	37,73
DJB8	7800	18500	39,98	78,15	39,72	36,45	DJB8	200	8100	18,48	44,15	39,78	33,59
DJB9	8200	11600	26,06	24,7	42,05	33,7	DJB9	400	17700	20,85	25,14	37,86	29,95
DJB10	5700	45300	111	332	140	30,48	DJB10	300	9500	15,89	34,14	73,51	30,81
DJB11	19900	25000	48,49	152	158,2	23,1	DJB11	700	11800	19,79	22,32	58,44	24,72
DJB12	7500	19800	46,96	224,4	165,4	21,27	DJB12	1300	17200	28,08	65,02	84,55	30,19
DJB13	5900	18200	47,53	601,7	140,9	22,13	DJB13	800	6100	11,15	185,11	121,73	34,68
DJB14	5100	18600	35,36	169,6	130,3	36,61	DJB14	900	6900	16,66	117,11	177,94	34,14
Moyenne	8971,43	14842,86	35,89	137,89	77,60	34,17	Moyenne	3126,67	16480	28,64	135,39	125,46	35,66

Tableau I - Teneurs en Pb, Zn, Cd, Cr, Cu et Ni (ppm) dans les échantillons prélevés des deux digues de Boujaber.

Le zinc est toxique seulement à des concentrations très élevées. Cet élément qui s'exprime en sphalérite peut être associé à des quantités dangereuses de Cd et de thallium. La galène et la sphalérite constituent, respectivement, les sources principales de contamination par le Pb et le Zn dans cette région minière. En présence d'oxygène, la galène et la sphalérite peuvent produire le Pb2+, Zn2+ (Cd2+) et le (SO4)₂- selon les réactions suivantes :

$$PbS + 2O_{2} = Pb^{2+} + SO_{4}^{2-}$$
$$ZnS + 2O_{2} = Zn^{2+} + SO_{4}^{2-}$$

L'entraînement des ions Pb, Zn et Cd peut être à l'origine de la contaminations des eaux, de la végétation et des sols des environs miniers.

Caractérisation des rejets liquides des digues de Boujaber

Les eaux prélevées des digues de la région de Boujaber sont caractérisées par un pH basique de l'ordre de 7,81. Ceci est dû essentiellement à la présence des teneurs élevées en carbonates, qui constituent avec le quartz les minéraux de la gangue. De plus, ces eaux sont caractérisées par la présence des teneurs moyennes relativement élevées en Zn (0,94 %) et Pb (0,16 %) résultant essentiellement de la dissolution des minéraux sulfurés détectés dans les rejets. Ces eaux chargées en éléments polluants (Pb et Zn) peuvent être à l'origine d'une contamination des eaux de surface et/ou souterraine, des sols et de la végétation de la région surtout pendant les périodes pluvieuses.

Caractérisation des sols de la région de Boujaber

Les horizons de sols échantillonnés sont généralement à dominance argileuse. Ils sont caractérisés par un pH (H2O) basique résultant des teneurs élevées en carbonates enregistrées dans les profils échantillonnés. En effet, ces teneurs varient entre 25 et 47 %.Les teneurs en matière organique enregistrées dans ces sols sont comprises entre 0,4 et 4 %.

Les résultats des analyses des éléments des métaux lourds (Pb, Zn, Cd, Cr, Cu et Ni) dans les 5 profils de sol JBT, JB1, JB2, JB3 et JB4 sont consignés dans le Tableau II.

Profil	Horizons	Profondeur (cm)	Pb	Zn	Cd	Cr	Си	Ni
IBT	T1	15	154	203	*	41,2	26,24	43,5
JDT	T2	70	98	179	*	39,3	28,1	39,92
	1-1	0-10	1800	3600	9,75	52,18	25,65	32,96
JB1	1-2	10-45	1800	600	5,75	43,19	14,71	33,09
	1-3	45-100	1700	1000	3,89	46,86	16,61	36,38
	2-1	0-17	1400	1300	5,1	51,42	21,66	38,6
	2-2	17-45	1600	900	*	45,05	17,08	33,52
IB2	2-3	45-75	1400	800	*	81,01	22,66	40,14
102	2-4	75-130	1100	1100	5,15	71,87	20,62	40,24
	2-5	130-166	600	700	*	53,8	15,05	37,78
	2-6	166-186	400	1700	5,18	41,56	14,05	32,72
	3-1	0-17	1500	2200	4,57	56,31	24,34	37,81
JB3	3-2	17-75	1300	600	*	57,69	20,72	41,57
	3-3	75-95	1000	1000	6,55	63,67	22,64	41,81
	4-1	0-30	1300	1100	5,1	54,96	21,54	38,8
JB4	4-2	30-80	1300	600	3	55,19	19,44	40,17
	4-3	80-95	800	1800	*	52,45	20,28	38,82

Tableau II - Teneurs en Pb, Zn, Cd, Cr, Cu et Ni (ppm) dans les différents profils échantillonnés

 * < à la limite de la détection.

Plomb

On constate que les teneurs en plomb dans les horizons échantillonnés sont très élevées et dépassent les teneurs maximales tolérées dans le sol pour les 4 profils alors que pour le profil JBT, les concentrations enregistrées sont proches des teneurs maximales tolérées dans le sol, ce qui nous renseigne sur le fond pédogéochimique des sols de la région de Boujaber.

Généralement, les teneurs en plomb diminuent avec la profondeur dans les 5 profils étudiés (Fig.3). Ceci semble être un phénomène naturel mais peut être accentué par des contaminations anthropiques qui atteignent le sol et qui concernent en règle générale les horizons de surface (BAIZE, 1997). Par ailleurs, les teneurs en plomb diminuent au fur et à mesure qu'on s'éloigne des environs de la mine (Fig.4). Le teneurs les plus élevées en Pb ont pour origine essentielle les rejets liquides et solides des deux digues suite à une contamination hydrique et /ou éolienne.

Le plomb s'associe préférentiellement avec la fraction argileuse (50 %) et la fraction des oxydes de fer et de manganèse (26%). Des associations similaires ont été mises en évidence par HUDSON-EDWARDS *et al.* (1996), LOPEZ-SANCHEZ (1996), DAWSON et MACKLIN (1998).Viennent, ensuite, successivement la fraction carbonatée (15 %), liée à la matière organique (7%) et, enfin, la fraction échangeable (2 %) (Fig.5).

Zinc

Le zinc est considéré comme facilement soluble, comparé aux autres métaux dans le sol (JUSTE *et al.* 1995; in BAISE, 1997). Les teneurs en zinc varient entre 600 et 3600 ppm pour les 4 profils. Alors que les teneurs enregistrées dans le profil JBT varient entre 179 et 203 ppm et ne dépassent pas les teneurs maximales tolérés dans le sol. Les valeurs les plus élevées sont enregistrées dans les horizons de surface. On constate généralement une diminution de ces teneurs en fonction de la profondeur (Fig.3).

Latéralement, les concentrations en zinc, dépassant la teneur maximale tolérée dans le sol qui est fixée par HENIN (1983) à 300 ppm, diminuent au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la mine pour la plupart des horizons (Fig.4). De plus, on constate la présence des teneurs élevées en Zn dans les horizons sous-jacents qui sont éloignés des digues. Ceci peut être le résultat d'une adsorption de cet élément par les argiles, les oxydes de fer et de manganèse et les carbonates.

Pour les sols plus ou moins éloignés de la mine, les fortes teneurs seraient la conséquence d'une pollution accidentelle d'origine hydrique à partir des digues de stockage des eaux résiduaires desquelles partent des drains qui traversent certains sols et les enrichissent en plomb et en zinc, en plus d'une contamination éolienne par le vent qui concerne surtout les particules fines sans oublier les épandages agricoles, les activités urbaines et le trafic routier. L'extraction séquentielle, montre que le zinc s'associe préférentiellement à la fraction résiduelle et aux oxydes avec des pourcentages respectifs de 54 % et 25 % (Fig.5). Des associations similaires ont été mises en évidence par plusieurs travaux dont on peut citer ceux de ABOUBAKER (2003) et ALGAN *et a*l. (2004).

Selon, EL GHORABY (1983), le zinc peut s'absorber ou co-précipiter avec les oxydes de fer et de manganèse. Par contre, MORILLO *et al.* (2003) attribuent le zinc à la phase échangeable avec des teneurs pouvant dépasser les 50 % ce qui n'est pas le cas des résultats obtenus dans cette étude.

Cadmium

Le cadmium existe dans les sols à très faibles teneurs et pourtant c'est l'élément le plus redouté car il est toxique. Il est mobile, facilement biodisponible et risquerait soit de passer dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques.



→ JB1-= JB2-- JB3-- JB4-- JBT

Fig. 3: Répartitions verticales des métaux lourds dans les sols de la région de Boujaber

Les teneurs les plus élevées en Cd sont généralement enregistrées dans les horizons de surface. Ces concentrations dépassent dans plusieurs cas les teneurs maximales tolérés dans le sol. La contamination ainsi enregistrée peut avoir comme origine essentielle les rejets de la digue.

Le cadmium s'associe préférentiellement à la phase résiduelle (54 %) et la phase carbonatée avec un pourcentage de l'ordre de 28 %. L'association préférentielle du cadmium à la phase carbonatée s'expliquerait par sa co-précipitation avec les carbonates de calcium. Toutefois SALOMON (1978) explique le comportement du Cd par son caractère stable. Néanmoins, on observe une association non négligeable du cadmium avec la phase liée à la matière organique et aux sulfures (9 %).

Chrome

Les teneurs en Cr détectées dans les horizons échantillonnée oscillent entre 41,2 et 81,01 ppm. Elles montrent une légère augmentation en s'éloignant des digues. Verticalement, le chrome marque une diminution au niveau du profil T et 1, et une légère augmentation au niveau des profils 2, 3 et 4 en fonction de la profondeur (Fig.3). Le chrome présente une très faible mobilité dans les sols, qu'il ait une origine anthropique ou naturelle (JUSTE *et al.* 1995; in BAISE, 1997). La teneur maximale tolérée dans le sol fixé à 150 ppm (HENIN, 1983) est placée trop haut pour parler d'une contamination du sol par ce métal.

Le fractionnement chimique montre que le chrome est lié préférentiellement à la fraction résiduelle (55 %). Cette liaison étroite a été démontrée par NOTLING *et al.* (1996), ALGAN *et al.* (2004) qui attribuent le chrome aux argiles d'origine détritique. La part du chrome dans la fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse est de l'ordre de 26 % (Fig.5). L'association de cet élément avec la matière organique et les sulfures est relativement faible (11 %).



Fig. 4: Répartitions latérales des métaux lourds dans les sols de la régions de Boujaber



Cuivre

Le cuivre est un élément peu mobile dans les sols, sauf dans des conditions extrêmes d'acidité ou de gélification. Les teneurs en Cu enregistrées dans les profils JBT, JB1, JB2, JB3 et JB4 varient de 14,05 à 28,1 ppm. Toutefois, on peut dire que les sols étudiés ne présentent pas une concentration anormale de cuivre et par conséquent il n'y a aucune contamination de sol par cet élément que ce soit à l'intérieur du territoire de la mine ou bien à l'extérieur. Il parait évident que la teneur maximale tolérée dans le sol fixé à 100 ppm (HENIN, 1983) est placé trop haut pour signaler des anomalies, qu'elles soient naturelles ou anthropiques. Le fractionnement chimique (Fig. 5) montre que le cuivre s'associe préférentiellement à la fraction résiduelle (45 %) et à la fraction liée à la matière organique et aux sulfures (26%). L'association de cet élément à ces deux dernières fractions est signalée par plusieurs auteurs (RAMOS *et al.,* 1994, ZHOU *et al.,*1998).

Nickel

Les teneurs en Ni détectées dans les différents horizons, oscillent entre 32,72 ppm et 43,5 ppm. Ces teneurs ne dépassent pas celle maximale tolérée dans le sol fixé à 50 ppm par HENIN (1983). Les teneurs détectées correspondent soit à l'existence de matériaux parentaux riches en minéraux nickélifères soit à des minéralisations de roches sédimentaires.

Le nickel s'associe préférentiellement à la fraction résiduelle (Fig.5) avec un taux moyen de l'ordre de 51 %. Cette association à été soulignée par plusieurs auteurs (ADDED, 1981, LOPEZ-SANCHEZ *et al.*, 1996). D'une manière générale, nous remarquons la présence de teneurs anormales en Pb, Zn et Cd particulièrement dans les horizons superficiels des différents profils pédologiques. Ces teneurs sont maximales à proximité immédiate de la digue. Pour le Ni, le Cr et le Cu, les teneurs restent en dessous du seuil de concentration, malgré des concentrations relativement élevées par rapport à celles enregistrées dans le profil témoin.

La contamination du sol est plus importante en surface qu'en profondeur quel que soit l'éloignement de la source de pollution. En effet, en milieu neutre à légèrement basique comme le cas présent, le plomb et le zinc sont moins mobiles que les autres éléments (CELARDIN, 2002 ; in COLINET, 2003). Donc, d'après ce qui a été mentionné, on peut mettre en évidence un enrichissement des sols étudiés en Pb, Zn et Cd provenant essentiellement des digues à stériles.

La répartition globale (Fig.6) des éléments métalliques dans les différentes fractions du sol montre l'importance de la fraction résiduelle (52%) dans la fixation des métaux. Viennent, ensuite, successivement la fraction des oxydes de fer et de manganèse (18%), les fractions carbonatée (15%), la fraction liée à la matière organique (11%) et enfin la fraction échangeable (4%).

Ces résultats confirment le rôle des oxydes de fer et de manganèse dans la rétention des éléments métalliques (GABTENI, 1986). De plus les éléments métalliques d'origine anthropique seraient liés principalement aux oxydes et à la phase résiduelle.

Caractérisation du matériel végétal de la région de Boujaber

Tableau III: Teneurs en Pb, Zn, Cd (ppm) dans les végétaux de la région de Boujaber

Références	Pb	Zn	Cd
1 (JB1)	107,49	364,28	3,77
2 (JB2)	68,15	169,81	3,02
3 (JB3)	34,33	65,99	1,93
4 (JB4)	12,02	56,28	1,76
T (JBT)	3,22	17,36	0,19
O1	62,55	125,60	0,70
02	48,33	102,30	0,56
O3	29,36	48,63	0,32
04	24,31	43,52	0,5
OT	20.2	18.5	0.4

Afin de voir l'effet des teneurs élevées en métaux lourds (Pb, Zn et Cd) enregistrées dans les horizons de sol échantillonnés et les eaux des digues, nous avons analysé deux types de végétations abondantes dans la région : *Artemisia campestris* et *Olea europea*. Les résultas d'analyses des végétaux sont consignés dans le tableau III.

Plomb

Selon COTTENIE (1983), la teneur en Pb dans les plantes est de 5 ppm. Les teneurs en Pb rencontrées dans les végétaux échantillonnées varient de 3,22 à 107,49 ppm. Les teneurs les plus élevées sont rencontrées dans les plantes qui poussent sur les sols les plus pollués. L'évolution des teneurs totales en Pb dans les sols et celles dans l'Armoise champètre montre que l'accumulation de cet élément suit celle des niveaux de surface des sols.

Zinc

La teneur maximale en Zn dans les plantes est de 100 ppm (COTTENIE, 1983). Les teneurs en cet élément détectées dans les plantes échantillonnées varient de 17,36 ppm à 364,28 ppm. En tenant compte des teneurs totales en Zn dans les différents horizons de sol, nous pouvons dire que l'accumulation de cet élément dans les différents tissus de la plante suit légèrement celle qui se trouve dans les horizons de surface. MERMUT *et al.* (1996) ont signalé l'augmentation du prélèvement du zinc par la plante lorsque sa teneur augmente dans le sol.

Cadmium

Les teneurs en Cd détectées dans les plantes échantillonnées varient de 0,32 ppm à 3,77 ppm. La teneur la plus élevée a été enregistrée dans celle qui pousse sur le sol le plus pollué par les éléments traces. D'après SMILDE et al. (1992) cités par DEL CASTILHO et CHARDON (1995), la concentration du cadmium extrait dans la solution du sol présente une bonne corrélation avec le cadmium prélevé avec les différentes plantes. En se référant aux travaux de COTTENIE (1983), qui a fixé la teneur maximale en Cd dans les plantes à 0,01 ppm, on peut signaler une contamination des plantes étudiés par le cadmium. Ce dernier peut se concentrer dans les chaînes alimentaires et provoquer des problèmes sanitaires.

La contamination la plus accentuée des végétaux par les métaux lourds (Pb, Zn et Cd) a été mise en évidence essentiellement dans les zones les plus proches de la digue. Donc, on peut dire que les rejets solides de la mine, les rejets liquides, les sols contaminés sont à l'origine de cette contamination. En effet, la contamination des végétaux par ces éléments peut se faire par les voies racinaires et dans ce cas, seule la fraction mobile peut être assimilable par la plante. La deuxième voie de contamination est la voie aérienne. Cette contamination peut être passive s'il s'agit d'une fixation de ces éléments sur les parties épigées de la plante, ou active s'il s'agit d'une pénétration par voie cutiuclaire et stomatique (IMPEMS *et al.*, 1979).

CONCLUSION

Les éléments qui perturbent l'environnement sont nombreux, parmi lesquels nous trouvons les métaux lourds qui sont considérés comme polluants à grand risque. Ces derniers ont deux origines, une endogène et une exogène. Cette dernière est due dans notre cas essentiellement aux activités industrielles. En se basant respectivement sur les travaux de HENIN (1983) et COTTENIE (1983), nous signalons une contamination des sols et des plantes de la région essentiellement par le Pb, Zn et Cd.

La contamination des sols s'observe particulièrement à proximité des deux digues et dans les horizons de surface. Cette accumulation est le résultat de plusieurs facteurs dont on peut citer l'exposition aux retombées atmosphériques, les caractéristiques physico-chimiques du sol ainsi que les conditions climatiques. En effet, les sols étudiés sont carbonatés et présentent un pH supérieur à 7. A ces valeurs de pH, la mobilité des métaux lourds diminue entraînant leur accumulation dans les niveaux superficiels.

De plus, cette région appartient à un étage bioclimatique caractérisé par des pluies irrégulières qui réduisent le renouvellement continu du sol, et des vents dominants qui sont à l'origine d'une pollution éolienne par les éléments métalliques des sols et des plantes environnant la source de pollution.

Face à cette dégradation, une action de réhabilitation du site minier s'impose éventuellement par une valorisation des déchets miniers des digues et /ou une implantation de végétaux capables de dépolluer les sols de la région.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABOUBAKER, C., 2003. Impacts des rejets des laveries de phosphates sur la distribution des métaux lourds à l'interface sol- plante dans la région de Métlaoui. DEA, FST, 85 p.
- ADDED, A., 1981. Etude géochimique et sédimentologique des sédiments marins du Delta du Rhône. Th. Doct. 3ème cycle. Uni. Pierre et Marie Curie. 263 p + Annexes.
- ALGAN,O., BALKIS, N., NAMIKCAGATAY, M. et SARI, E., 2004 The sources of metal contents in the shelf sediments from the Marmara sea. *Turkey, Environ .Geol.*, 46 : 932-950.
- AMOURI, M. ,1986. Le gisement de Boujaber (Atlas Tunisien Central) un exemple de minéralisation Pb-Zn-F-Ba dans un paléokarst. Rev.Sc. de la terre. Vol.4, Tunisie.
- ANNE, P.(1945)- Sur le dosage rapide du carbone organique dans le sols. Ann. Agron. 2 : 162-172.
- BACCAR, T., 1994. Optimisation de l'exploitation minière de Boujaber. P.F.E. Labo. Ress. Miné. Fac. Sc. Tunis, 47 p.
- BAIZE, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France).INRA, Paris, 1997- ISSN:1250-5218-ISBN:2-7380-0747-3. 407 p.
- BEN ALI, M., 1995. Géologie minière et valorisation technico- économique du gisement de Boujaber. P.F.E. Labo. Ress. Miné. Fac. Sc. Tunis 77 p.
- BOUHLEL, S., 1987. Visit of Boujaber Baryte-Fluorite-Pb-Zn ore deposits. From Excursion Guide book of 8 th Regional Meeting of Sedimentology. IAS- 16 p.
- BOUHLEL, S., 1987. Gîtologie, minéralogie et essai de modélisation des minéralisations à F-Ba-Sr-Pb-Zn associés aux carbonates (Jurassique et Crétacé) et aux diapirs triasiques: gisement de Stah, Kohl, Zriba, Guebli, Boujaber et Fedj Lahdoum (Tunisie septentrionale). Th. d'Etat. Fac.Sc.Tunis 293 p.
- CHAO, T.,T., 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Proc. Soil Sci. Soc. Am* : 764-768.
- CHERIF, N.,1993. Etude minéralogique et essais de flottation de la fluorine du gisement de barytine de Boujaber. D.E.A. Fac. Sc. Tunis 76 p.
- COLINET, G., 2003. Eléments traces métalliques dans les sols. Contribution des déterminants de leur distribution spatiale en région limoneuse Belge. Th. Doc. Envi.1ère partie. Communauté Française de Belgique. Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux. 139 p.
- COTTENIE, A., 1983. Essential and non essential traces elements. Essential and no essential traces elements in the system soil-water-plant. Second edition, 75 p.
- DAWSON, E.,J., et MACKLIN, M.,G., 1998. Speciation of heavy metals in flood plain and flood sediments: a reconnaissance survey of the Aire Valley, West Yorkshire, *Great. Environ. Geochem. Health.*, 20 : 67-76.
- DEL CASTILHO,P., et CHARDON, W.,J., 1995. Uptake of soil cadmium by three field corps and its prediction by a pH dependant Freundlich sorption model. *Plant and soil*., 171: 263-266.
- EL GHORABY, H., 1983. Diagenèse précoce en milieu littoral et mobilité des éléments métalliques. Thèse d'état, Bordeaux I, 271 p.
- GABTENI, N., 1986. Géochimie analytique et expérimentale des éléments traces dans les sols. Application aux sols calcaires de la Tunisie du Nord. Th. Doc. Spéc. F.S.T 136 p.
- GHANMI, M., BEN YOUSSEF, M., VILLA, J.M., et ZARGOUNI, F., 2001. Le Jebel Bou Jebeur (partie tunisienne) un anticlinal E-W banal présentant un condensé des événements tectono- sédimentaires et halocinétiques régionaux , l'Aptien et à l'Albien. *Notes Serv. Géol. de Tunisie*, 68 : 61-67.
- HENIN, S. ,1983. les éléments traces dans les sols. Sci. du sol, 2 : 67-71.
- HUDSON-EDWARDS, K.A., MACKLIN, M.G., CURTIS, C.D., et VAUGHAN, D., 1996. Mineralogical forms, processes of formation and distribution of Pb, Zn, Cd and Cu in the tyne catchments basin, Northern Pennines, North East England. *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 72-80.
- IMPEMS, R., DELCARTE ,E., MATHY, P. et PIRET, J., 1979. Voies de transfert d'éléments traces non essentiels dans le système sol-air- plante. *Pedo.,*.XXIX, 3 : 323-811.

- LOPEZ- SANCHEZ, J.F., RUBIO, R., SAMITIER, C., et RAURET, G., 1996. Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited of the coast of Barcelona (Spain). *Water Res.*30 (1): 153-159.
- MERMUT, A.R., JAIN, J.C., LISONG KERRICH, R., LOZAK, L. et JANA, S., 1996. Trace element cocentartion of selected soils and fertilizers in Sastkatchewan, *Canada.J.Evn.Qaul.*.25 : 845-853.
- MORILLO, J., USERO, J., et GARCIA, I., 2003. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Elsevier, Chemosphere* 55 : 431-442. Nanging Soil Research institue (1981)
- NOTLING, R.F., MAARTEN, V.D., et HELDER, W., 1996. Distribution of trace and major elements in sediments and pore waters of the Lenda Delta and Laptev sea. *Mar. Chem., Elsevier*, 285-299.
- RAMOS, L., GONZALES, M.J., et HERNANDEZ, L.M., 1994. Sequential extraction of copper, lead, cadmium and zinc in sediments from Ebro river (Spain): relationship with levels detected in earthworms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 62 :301-308.
- SAINFELD, P., 1952. Les gîtes plombo- zincifères de Tunisie. Annales des mines et de la géologie, 9 : 174-178.
- SALOMON, W., et MOUK, W.G., 1978. Processes affecting trace elements in lake. Ijssel. Abstarct. 10th Int. Cong. Sedi. Jerusalem, 569-570.
- SMILDE, K.W, VAN LUIT, B., et VAN DRIEL, W., 1992. The extraction by soil and absorption by plants of applied zinc and cadmium. *Plant and soil*. 143 : 233-238.
- SPOSITO ,G., LUND, J. and CHANGE, A.C., 1982. Trace metal chemistry in arid-zone filed soils amended with sewage sludge: Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am.J* : 260-264.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G., and BISSON, M., 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51 : 884-851.
- URE, A., QUEVAUVILLER, P., MUNTAU, H. and GRIEPINK, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the CEC. *Int. J Envir. Analyt. Chem* : 135-151.
- ZHOU, H.Y., CHEUNG, R.Y.H., CHAN, K.M. et WONG, M.H., 1998. Metal concentrations in sediments and tilapia collected from inland waters of Hong Kong. *Water Res.* 32 (11) : 3331-3340.