

REPUBLIQUE TUNISIENNE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SFAX

FACULTE DES SCIENCES DE SFAX
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA TERRE
LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE ET DE
CARACTERISATION OPTIQUE DES MATERIAUX



UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE GAY LUSSAC - SCIENCES
POUR L'ENVIRONNEMENT (ED 523)

PEIRENE EA 7500

AXE 3 GRESE (GROUPEMENT DE RECHERCHE
EAU, SOL, ENVIRONNEMENT)

Thèse de doctorat en cotutelle

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences de la Terre

Présentée et soutenue par

Rania HBAIEB HAMMAMI

Restauration de friches minières : phytomanagement et voie d'inertage

Soutenance prévue le 11 Décembre 2018 devant le jury

M. Ali TLILI	Professeur, FS, Université de Sfax	Président
Mme. Camille DUMAT	Professeur, INPT-ENSAT, Université de Toulouse	Rapporteur
M. Hafedh RIGANE	Maître de conférences, FS, Université de Sfax	Rapporteur
Mme Valérie SAPPIN-DIDIER	Chargé de Recherche, INRA, Bordeaux	Examinatrice
M. Mounir MEDHIOUB	Professeur, FS, Université de Sfax	Directeur de thèse
Mme. Marilyne SOUBRAND	Maître de conférences, PEIRENE, Université de Limoges	Directrice de thèse

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage et la force d'achever ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au succès de cette thèse :

Je remercie vivement Mr Mounir MEDHIOUB Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax de m'avoir encadré, dirigé, encouragé et soutenu depuis mon master; pour la confiance qu'il a eu en moi, l'intérêt qu'il a porté à cette étude, et à la chance qu'il m'a offerte. Je vous dois toute ma reconnaissance et ma gratitude.

Je ne saurais jamais comment remercier Mme Marilyne SOUBRAND Maître de conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges de m'avoir accueilli au sein du laboratoire PEIRENE à Limoges. Merci de m'avoir encadré durant ces années, de m'avoir fait profiter de votre expérience et de m'avoir incessamment aider, soutenu et encourager même par vos e-mails. Merci pour votre patience durant ces derniers durs mois de la thèse. C'est un grand plaisir de travailler avec vous Mary, vous êtes une vraie "chef amie".

Je remercie également Mr Emmanuel JOUSSEIN Maître de conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges pour ses conseils, l'énergie, la joie et les ondes positives qu'il diffuse au sein du laboratoire.

Ce doctorat est un peu le votre!

Je tiens à remercier Mme Camille DUMAT Professeure à l'INPT-ENSAT de Toulouse et Mr Hafedh RIGANE Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Sfax d'avoir accepté de rapporter mon travail, pour votre disponibilité et votre compréhension.

J'exprime ma gratitude à Mme Valérie SAPPIN-DIDIER, (Chargé de recherche à Bordeaux) d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je remercie vivement Mr Ali TLILI, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Un remerciement très spécial à Mme Rachida ZERROUKI directrice de l'école doctorale de Limoges pour votre accueil et votre compréhension.

Je remercie également le programme PHC-UTIQUE-CMCU pour le financement de cette thèse.

Je souhaite aussi remercier toute l'équipe de PEIRENE/GRESE, son directeur Mr Michel BAUDU pour son accueil, les enseignants chercheurs pour leur disponibilité. Les personnels

techniques et administratifs: Karine CLERIES, Patrice FONDANECHÉ, Sophie LISSALDE et Lourdes FERREIRA, sans vous le laboratoire ne tournerait pas ainsi.

Je remercie chaleureusement Grégoire PASCAUD pour son aide durant mes premiers séjours à Limoges, sa disponibilité, son esprit et réflexe scientifique.

Merci à tous mes amis: Sonia, Amira, Anne, Sonda, Maya, Ilhem, Manuella, Maha, Mohamed, Romain, Robin et Matthias, d'avoir rendu mes séjours à Limoges plus agréables, vous avez été une source de motivation et de bonne humeur.

Un remerciement très particulier à ma famille, d'avoir cru en moi, de m'avoir toujours soutenu et encourager. Une pensée particulière à ma mère, mon mari et mon fils pour votre patience et de m'avoir supporter durant mes moments difficiles. J'espère que vous trouvez à travers ce travail le fruit de vos sacrifices durant ces années.

Mes pensées vont à mon cher grand père que le destin l'a empêché d'être à mes côtés ce jour là, qu'il l'attendait depuis longtemps, je ne t'oublierai jamais et je te dédie ce mémoire.

Merci

Rania

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
A/ GENERALITES SUR LES SOLS.....	4
1- Définition.....	4
2- Les constituants du sol	5
2-1 Phase liquide.....	5
2-2 Phase gazeuse	5
2-3 Phase solide	5
3- L'anthropisation des sols.....	8
B/ L'EXPLOITATION MINIÈRE	10
C/ ELEMENTS METALLIQUES ET METALLOIDES (EMM)	13
1-Introduction.....	13
2-Formes et localisations des EMM dans les sols.....	14
3- Comportement des EMM dans le sol : notion de spéciation, mobilité, et biodisponibilité	15
4- Paramètres externes influençant la distribution des EMM.....	16
4-1 Le pH.....	16
4-2 La capacité d'échange cationique	17
4-3 Les conditions d'oxydoréduction	17
4-4 La matière organique.....	17
4-5 La température.....	17
4-6 L'activité biologique	17
5- Propriétés de quelques éléments étudiés.....	18
5-1 L'arsenic (As)	18
5-2 Le cadmium (Cd).....	18
5-3 Le plomb (Pb).....	18
5-4 Le zinc (Zn).....	19
6- Transfert sol-plantes des éléments traces métalliques	19
D/ METHODES DE REHABILITATION DES SITES ET SOLS CONTAMINES.....	22
1- La phytoremédiation.....	22
2- Voie de revalorisation des déchets miniers.....	25
2-1 Définition.....	25
2-2 Les matières premières	25
2-3 Synthèse des géopolymères	26
2-4 Caractéristiques des géopolymères.....	28
E/ LA BIOACCESSIBILITE	29
CHAPITRE II: DESCRIPTION DES SITES D'ETUDE ET METHODOLOGIE	32
A/ PRESENTATION DES SITES D'ETUDE	34
1- Présentation du site d'étude de Fej Lahdoum	34
1-2 Situation géographique, climatique et géologique de Fej Lahdoum (FL)	35
1-3- Description du rejet et des solum de Fej Lahdoum (FL)	41
2- Présentation des deux technosols miniers : P et L.....	45
2-1 Le site de Pontgibaud (P).....	46
2-2 Le site de La Petite Faye (L)	48
B/ METHODOLOGIES	50

<i>1- Préparation des échantillons au laboratoire</i>	50
<i>2- Analyses physico chimiques des sols</i>	50
2-1 La granulométrie	50
2-2 pH.....	50
2-3 CEC	50
2-4 Le carbone organique et l'azote total	50
2-5 Le calcaire total	50
<i>3- Minéralogie</i>	51
3-1 Diffraction des rayons X.....	51
3-2 Spectroscopie Infrarouge.....	51
<i>4- Analyses chimiques</i>	51
4-1 Chimie totale par fluorescence X	51
4-2 Chimie totale par ICP-MS	51
4-3 Spectrométrie d'absorption atomique four.....	51
4-4 Spectrométrie d'absorption atomique flamme	51
<i>5- Extractions chimiques</i>	52
5-1 Test de lixiviation : EN 12457-2	52
5-2 Phytodisponibilité des éléments métalliques et métalloïdes: Extraction au CaCl ₂	52
5-3 Les extractions séquentielles	52
5-4 Bioaccessibilité.....	53
5-4-1 SBET.....	53
5-4-2 UBM.....	53
5-6 Revalorisation par voie alcaline de déchets miniers de Fej Lahdoum	56

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC : IMPLICATION SUR LES RISQUES ENVIRONNEMENTAUX ET SANITAIRES DE SOLS CONTAMINES EN CONTEXTE CARBONATE 59

<i>1- Caractérisation physico-chimique</i>	60
1-1 Caractérisation physico-chimique du rejet	60
<i>2- La minéralogie</i>	63
2-1 La minéralogie du rejet.....	63
2-2 La minéralogie des sols	63
<i>3- Analyses chimiques et niveau de contamination</i>	64
3-1 La chimie du rejet.....	64
3-2 La chimie des sols	64
3-3 Niveau de contamination et bilans géochimiques: Igeo, CF et PLI.....	65
<i>4- Spéciation des métaux des déchets miniers et des sols</i>	68
<i>5- Estimation des risques environnementaux du rejet et sols</i>	70
5-1 Tests de lixiviation	70
5-2 Risk Assessment Code (RAC).....	72
<i>6-Bioaccessibilité des métaux et estimation du risque sanitaire</i>	74
6-1 Bioaccessibilité des métaux.....	74
6-2 Estimation de l'exposition et des risques sanitaires associés.....	77

CHAPITRE VI: PHYTOMANAGEMENT PAR LE SAPIN DE DOUGLAS (PSEUDOTSUGAMENZIESII) DE TECHNOSOLS MINIERS 60

<i>1- Synthèse des principaux résultats</i>	83
<i>2- Article : Assisted phytostabilisation of As, Pb and Sb-contaminated Technosols with mineral and organic amendments using Douglas fir (Pseudotsugamenziesii (Mirb.) Franco)</i>	85
<i>3-Conclusions</i>	106

CHAPITRE V: VALORISATION DES DECHETS MINIERES DE FEJ LAHDOUM PAR ACTIVATION ALCALINE.....	83
<i>1- Faisabilité et caractérisation avant et après activation alcaline</i>	<i>108</i>
1-1 Faisabilité	108
1-2 Caractérisation des matières premières et des matériaux synthétisés	109
<i>2- Spéciation des métaux dans les matériaux synthétisés.....</i>	<i>112</i>
<i>3- Comportement à la lixiviation des matériaux synthétisés</i>	<i>114</i>
CONCLUSIONS GENERALES	118
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	118
RESUME.....	134

Table des illustrations

Figure 1: Distribution de la matière organique des sols.....	7
Figure 2: Photographies présentant les restes et impacts de l'ancienne exploitation minière en Tunisie.....	11
Figure 3: Exemple de la formation des technosols miniers au cours des années.....	12
Figure 4: Schéma d'acquisition des teneurs en EMM dans les sols (Baize, 1997).....	14
Figure 5: Différentes formes et localisations des EMM dans les sols (Baize, 1997).....	15
Figure 6: Facteurs influençant la spéciation des EMM dans les sols (Dère, 2006).....	16
Figure 7: Phytodisponibilité des EMM dans les sols (Morel, 1996).....	20
Figure 8: Les principales techniques de phytoremédiation.....	23
Figure 9: Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al (adapté de Davidovits, 1991).....	26
Figure 10: Modèle de processus de géopolymérisation proposé par Duxson et al. (2007).....	27
Figure 11: Schématisation de la notion de bioaccessibilité (Record, 2012).....	29
Figure 12: Les différentes zones métallogéniques en Tunisie (Ghorbel, 2012).....	34
Figure 13: Localisation de l'oued Tessa et son affluent dans le secteur de FejLahdoum (assemblage des cartes topographiques au 1/25 000 de Jendouba SE(32), Téboursouk SW (33), Nebeur NE (39) et Gaafour NW (40)).....	36
Figure 14: Localisation de Fej Lahdoum.....	37
Figure 15: Histogramme des pluviométries moyennes mensuelles (2008-2012) (INM).....	38
Figure 16: Histogramme des températures moyennes mensuelles (2008-2012) (INM).....	38
Figure 17: Rose des vents (2008-2012) (INM) (http://ready.arl.noaa.gov/READYamet.php).....	39
Figure 18: Extrait de la carte géologique de Jendouba 1/50000 (Mustapha BEN HAJ ALI, 1993).....	40
Figure 19: Le district minier Fej Lahdoum.....	41
Figure 20: Echantillonnage du teruil de Fej Lahdoum.....	41
Figure 21: Emplacement des deux profils de sol par rapport au rejet.....	42
Figure 22: Description macromorphologique du profil 1 (P1) de FL.....	43
Figure 23: Description macromorphologique du profil 2 (P2) de FL.....	44
Figure 24a: Site de La Petite Faye - Figure 24-b: Site de Pontgibaud.....	45
Figure 25: Présentation du site de Pontgibaud (Pascaud, 2015).....	46
Figure 26: Description macromorphologique du technosol P.....	47
Figure 27: Présentation du site La Petite Faye (Pascaud, 2015).....	48
Figure 28: Description morphologique du profil L.....	49
Figure 29: Schéma récapitulatif du test in vitro unifié BARGE (UBM).....	54
Figure 30: Le dispositif expérimental de culture de plantules des Douglas.....	55
Figure 31: Protocole de synthèse des géopolymères.....	56
Figure 32: Diagramme textural du rejet minier de Fejlahdoum.....	61
Figure 33: Diagramme textural des deux profils de sols de Fej Lahdoum.....	62
Figure 34: Diffractogramme RX sur deux échantillons à différents niveaux du rejet FL.....	63
Figure 35: Diffractogrammes RX sur deux échantillons de sols.....	64

Figure 36: Le degré de contamination Igeo du rejet et des profils de sols.....	66
Figure 37: Distribution des métaux dans les différentes fractions des échantillons de rejet et des profils de sol.....	69
Figure 38: Proportion de la fraction soluble (%) dans l'eau des métaux dans chaque horizon de rejet et de sol	72
Figure 39: Les niveaux de risque des différents métaux (Pb, Zn, Cd) dans les échantillons de rejets et de sols	73
Figure 40: Bioaccessibilité de Pb, Zn et Cd du rejet et des deux profils de sol selon le protocole SBET	75
Figure 41: Bioaccessibilité du Pb, Zn et Cd du rejet et des deux profils de sol par le protocole UBM.....	76
Figure 42: Quotients de danger QD pour les effets à seuil estimés pour chacun des métaux des échantillons du rejet et des sols contaminés en considérant les concentrations totales.	78
Figure 43: Somme des quotients de danger (QD) pour les effets à seuil estimée pour chacun des métaux des échantillons du rejet et des sols contaminés en considérant les concentrations totales.	79
Figure 44: Quotients de danger QD pour les effets à seuil estimés pour chacun des métaux des échantillons du rejet et des sols contaminés en considérant seulement la concentration bioaccessible en phase gastrique.	80
Figure 45: Somme des quotients de danger(QD) pour les effets à seuil estimée pour chacun des métaux des échantillons du rejet et des sols contaminés en considérant les concentrations bioaccessibles.	81
Figure 46: Metal(loïd)s fractionation from L and P soils.....	91
Figure 47: Concentrations of As (A) and Pb (B) extracted by CaCl ₂ from amended L and P soils.....	94
Figure 48: Effect of amendments on Douglas fir growth. Seeds were transferred on C, L and P soils.....	97
Figure 49: Effect of amendments on Douglas fir photosynthetic pigment concentrations. Seeds were transferred on C, L and P soils	99
Figure 50: Exemple de matériaux obtenus en fonction du taux de substitution du métakaolin par le déchet H1.....	108
Figure 51: Comparaison des diffractogrammes des géopolymères synthétisés avec 25% et 50% de substitution par rapport à l'échantillon brut.....	109
Figure 52: Comparaison des courbes IRTF des matériaux synthétisés par rapport à l'échantillon brut H1 dans les intervalles 4000-3000 et 2000-800 cm ⁻¹	111
Figure 53: Comparaison de la spéciation des métaux dans les échantillons de rejet brut par rapport aux géopolymères synthétisés à différentes substitutions	113
Figure 54: Comparaison de lixiviation des métaux Pb, Zn et Cd avant et après insertion dans des matériaux à activation alcaline.....	115
Figure 55: Schéma récapitulatif du travail effectué	123

Liste des tableaux

Tableau 1: Les teneurs références de quelques EMM dans les sols et les organes aériens des plantes (D'après Kabata-pendias,2000; Adriano, 2001; Blum et al. 2004)	13
Tableau 2: Teneurs classiques et critiques en métaux dans les plantes (mg/kg de matière sèche) (Fageria, 2002; Prasad, 2003)	20
Tableau 3: Différents tests de bioaccessibilité mis en évidence dans la littérature.....	31
Tableau 4: Principaux gisements miniers en Tunisie (ONM).....	35
Tableau 5: Protocole de spéciation chimique développé par le BCR (Pérez-Cid et al., 1998)	53
Tableau 6: Propriétés physicochimiques du rejet étudié.....	60
Tableau 7: Propriétés physicochimiques des profils de sols étudiés.....	61
Tableau 8: Analyses chimiques en éléments métalliques dans les échantillons de rejet	64
Tableau 9: Analyses chimiques en éléments métalliques dans les profils de sol étudiés	65
Tableau 10: Classification de Müller	66
Tableau 11: Niveau du facteur de contamination.....	67
Tableau 12: Calculs des CF et PLI du rejet Fej Lahdoum	68
Tableau 13: Calculs des CF et PLI des deux profils de sols	68
Tableau 14: Quantités de métaux relargués après 24h dans de l'eau MilliQ, pour un ratio 1/10 et pour les différents horizons du rejet. (Les résultats sont exprimés en mg/kg de rejet).	71
Tableau 15: Quantités de métaux relargués après 24h dans de l'eau MilliQ, pour un ratio 1/10 et pour les différents horizons des deux profils de sols.....	71
Tableau 16: Protocol of soil sequential extraction	89
Tableau 17: Physico-chemical properties of Technosols with and without amendment.	91
Tableau 18: Concentrations of metal(loid)s in organs of 3-month-old Douglas firs	95

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la présence des sociétés humaines sur terre, l'anthropisation des systèmes naturels n'a jamais cessé de s'accroître. Le sol, vu de sa position à l'interface de la lithosphère, de la biosphère et de l'atmosphère, occupe une large surface exposée à cette anthropisation. Cela peut modifier la nature du sol et ses fonctions fondamentales: telles que support d'écosystèmes, fonctions d'échange et de filtre, substrats des végétaux... Ce dernier maintient l'équilibre des êtres vivants et répond à leurs besoins vitaux.

Les activités industrielles, telles que l'extraction et l'exploitation de minerais, ont généré sur le long terme, une accumulation de grandes quantités de déchets riches en éléments métalliques et métalloïdes (EMM). Ces déchets, fins et non consolidés, ont été stockés sous forme de terrils (rejets) ou dans des bassins de décantation puis laissés à l'abandon à l'air libre sans aucun aménagement ni protection. Ces déchets sont exposés à une forte érosion éolienne et hydrique induisant une dissémination des particules contaminées dans les différents compartiments de l'environnement (sols/sédiments/eau/atmosphère). Cela peut engendrer des risques de transfert et de toxicité de ces contaminants inorganiques vers la chaîne alimentaire et en particulier pour les populations qui habitent les villages situés à proximité des rejets. Les risques sanitaires liés à l'exposition humaine se font de façon prépondérante par l'ingestion d'une part de poussières (aérosols) et d'autre part de particules de sol. En effet, lors de l'ingestion de ces particules contaminées une partie des éléments métalliques associés peut être solubilisés lors du tractus digestif et être absorbée par l'organisme. L'objectif de cette thèse est d'étudier le devenir des éléments métalliques et métalloïdes dans les sols contaminés relatif à l'activité minière et les risques environnementaux et sanitaires associés. L'originalité de cette étude est de comprendre les liens existants principalement entre la spéciation et la bioaccessibilité des métaux et métalloïdes afin de soulever les verrous pour la restauration de ces sites en adoptant une approche intégrée et transversale.

C'est dans le cadre de l'étude des risques environnementaux et sanitaires de ces rejets et la gestion de leurs quantités énormes que s'intègre le travail de cette thèse en vue d'une restauration et d'une valorisation de ces sites contaminés.

L'architecture de cette thèse s'articule autour de plusieurs volets :

- Le premier volet présente une synthèse bibliographique portant sur un rappel de la notion de sol, l'anthropisation des sols, l'exploitation minière, les éléments métalliques et métalloïdes puis les techniques de réhabilitation des sites et sols contaminés.
- Le deuxième volet est consacré d'une part à la présentation des sites d'études (Fej Lahdoum en Tunisie, Pontgibaud et La Petite Faye en France) et d'autre part à la méthodologie adoptée.

- Le troisième volet est dédié aux résultats, sous forme de trois chapitres où nous allons montrer les impacts des activités minières sur les sols et comment essayer de diminuer la dispersion des contaminants dans l'environnement et limiter ainsi l'exposition humaine.

i) La partie 1 vise à évaluer les risques environnementaux et sanitaires des éléments métalliques dans le but de déterminer la spéciation et bioaccessibilité orale du cadmium, plomb et zinc dans les rejets miniers de FejLahdoum et les sols contaminés en contexte carbonaté (site Tunisien), et ainsi évaluer les risques environnementaux et sanitaires. Le lien entre la spéciation et les risques sera mis en évidence.

ii) La deuxième partie est rédigée sous forme d'un article publié dans ESPR (Environmental Science and Pollution Research) avec un résumé étendu au début. L'objectif de cette partie est de montrer la potentialité d'une phytostabilisation de parcelles contaminées avec le sapin de Douglas en permettant de diminuer la dispersion des contaminants dans les sols et limiter ainsi l'exposition humaine. Le sapin de Douglas a été sélectionné car il présente de bonnes capacités d'adaptation à des sols peu fertiles et a un développement rapide. Il présente en outre un intérêt agronomique par la valorisation de sa biomasse en agroforesterie. De plus, dans le cadre de la refonctionnalisation des sols, des amendements organiques/inorganiques ont été utilisés afin de permettre (i) l'amélioration d'une part les propriétés physico-chimiques des sols tout en limitant potentiellement la mobilité et la biodisponibilité des EMM dans les sols contaminés, et d'autre part (ii) d'augmenter la biomasse valorisable des plantes utilisées (mesure des paramètres de croissance et la concentration en pigment photosynthétique).

iii) La troisième partie des résultats est consacrée à l'application d'une deuxième méthode de réhabilitation des sites minières. Il s'agit d'une valorisation ex-situ par attaque des déchets miniers de Fej Lahdoum par voie alcaline qui met en jeu la réduction de la source de pollution dans le cadre du projet PHC-Utique Geasmine (15G 1005).

Au final, des conclusions générales vont permettre de discuter tous les résultats obtenus et les perspectives qu'ouvre ce travail dans les domaines méthodologiques et appliqués.

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

A/ GENERALITES SUR LES SOLS

1- Définition

Le sol, objet d'étude de la pédologie, peut être défini comme étant la couche superficielle de l'écorce terrestre c'est la "couverture pédologique" (Baize et Jabiol, 2011). Selon Ruellan (2010) : " Le sol provient de la décomposition et de l'altération des roches par l'action de l'eau, de l'air et des êtres vivants. Au cours du temps, le sol s'épaissit et se modifie, il acquiert des constituants (matières organiques, argiles,...) et des structures (couleurs, agrégats, horizons,...) qui lui sont spécifiques".

Du fait de sa position à l'interface de la lithosphère, de l'atmosphère et de la biosphère, le sol occupe une position clé dans le fonctionnement et la régulation des cycles biogéochimiques, du cycle de l'énergie et de celui de l'eau (Chatain, 2004; Boussem, 2010). Il assure plusieurs fonctions indispensables pour l'homme:

- *Une fonction biologique:* le sol joue le rôle d'un support physique du monde vivant et des activités humaines (industries, habitats, agriculture...)

- *Une fonction agronomique:* le sol est envisagé comme le milieu naturel au sein duquel croissent les végétaux, donc c'est un producteur de biomasse assurant la nutrition des hommes et des animaux.

- *Une fonction économique:* le sol est une source naturelle des matériaux bruts (argiles, graviers, sables...) pour les activités industrielles.

- *Une fonction de filtre et d'échange:* le sol joue le rôle de filtre et d'échange entre atmosphère-hydrosphère-lithosphère. Des comportements spécifiques vis-à-vis de différents types de pollutions d'origines anthropiques (métaux lourds, pluies acides, hydrocarbures...) peuvent être observés.

- *Une fonction de mémoire:* le sol enregistre l'histoire et l'évolution humaine en conservant des témoins au cours du temps.

- *Une fonction pédologique:* le sol est envisagé comme la résultante de l'action des facteurs du milieu sur un matériau parent ou un substrat géologique déterminé.

Dans ce cas, le sol constitue en lui-même un objet d'étude et on s'attachera donc à analyser et interpréter ses propriétés en relation avec les processus qui ont déterminé son développement, quel qu'en soit l'intérêt pratique.

2- Les constituants du sol

Le sol est un milieu hétérogène, dont toutes ses composantes interagissent entre elles. C'est un milieu tri-phasique, composé de trois phases: liquide, gazeuse et solide, contient toute sorte de particules inorganiques, organiques et organo-minérales.

2-1 Phase liquide

Cette phase est constituée par la solution du sol qui est l'eau chargée d'ions et de molécules organiques de faibles poids moléculaires circulant dans les pores du sol ; c'est le lieu des interactions et d'échanges des éléments chimiques entre les différentes phases, les microorganismes et le système racinaire de la végétation.

2-2 Phase gazeuse

La phase gazeuse, ou atmosphère du sol, est généralement enrichie par rapport à l'air atmosphérique en dioxyde de carbone (CO₂) résultant de la minéralisation de la matière organique et de la respiration.

2-3 Phase solide

La phase solide est constituée de minéraux de nature, de réactivité et de tailles variées et de composés organiques, la matière organique en général.

2-3-1 Les minéraux

Les minéraux primaires tel que les feldspaths, les micas et le quartz qui sont abondants généralement dans les fractions grossières et limoneuses du sol. Néanmoins, les processus d'altération d'une partie de ces derniers induisent la précipitation des minéraux secondaires comme les argiles, les oxydes..., qui présentent la majorité de la fraction fine.

2-3-1-1 Les argiles

La fraction argileuse correspond aux particules du sol de taille $< 2\mu\text{m}$ provenant de la décomposition lente des minéraux primaires, ayant des propriétés colloïdales les plus connues dans le sol (Wilson, 1999 ; Sparks, 2003 ; Sposito, 2008) . Parmi ceux-ci, les minéraux argileux ou phyllosilicates sont très réactifs et sont constitués de feuillets à couches de tétraèdre et d'octaèdre, et selon le nombre de couches constituant les feuillets, elles sont classées en 3 types différents (Gobat et al., 2010):

- Le type 1/1 est le plus simple, avec un feuillet à deux couches dont une tétraédrique de silice et une autre octaédrique d'alumine (exemple: kaolinite).
- Le type 2/1 est composé d'un feuillet à trois couches : deux couches de silice de part et d'autre d'une couche octaédrique. En fonction de la garniture octaédrique et de la charge octa ou tétraédrique, il existe différents types de minéraux incluant les argiles micacées comme les

illites et les vermiculites et aussi les argiles gonflantes tel que les smectites dont l'épaisseur des feuillets peut atteindre 2 nm par hydratation.

- Le type 2/1/1 présente un feuillet 2/1 complété d'une couche supplémentaire octaédrique à base de magnésium ou d'aluminium. Ces argiles à faible capacité d'échange, comme les chlorites, ne sont pas gonflantes.

Les argiles sont habituellement formées par des voies abiotiques comprenant 3 processus d'altération différents :

- Héritage: à partir des roches mères ou d'autres matériaux altérés.
- Transformation: où la structure globale en feuillets est conservée, mais une nette modification est observée au niveau chimique et dans l'espace interfoliaire.
- Néof ormation: par la précipitation ou la cristallisation de la solution ou d'un gel précurseur.

De part leur petite taille, ces minéraux peuvent présenter une grande surface spécifique. A cela s'ajoute un déficit potentiel de charge. Ceci confère à ces minéraux des propriétés caractéristiques tel que la capacité d'échange cationique, une capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et par conséquent des capacités de rétention des métaux dans le sol (Alloway, 1995).

2-3-1-2 Les (oxy)hydroxydes (Fe, Al et Mn)

La plupart des sols contiennent également divers "(hydr)oxydes" de Fe, Al et Mn, formés généralement lors de l'altération des minéraux primaires et secondaires ou par des voies microbiennes. Ces minéraux sont bien connus pour présenter des capacités de sorption importantes des métaux et métalloïdes en jouant le rôle de ligands.

2-3-1-3 Les carbonates

Les carbonates se trouvent dans les sols généralement sous forme de dolomite, natron, calcite, magnésite... Leurs surfaces fixent les métaux par précipitation au sein de la structure cristalline ou par adsorption. Ils jouent un rôle important dans le contrôle du pH du sol. Une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin et favorise ainsi une diminution de la mobilité des métaux (Duchaufour, 1997).

2-3-2 La matière organique des sols

La matière organique des sols est composée d'organismes vivants, de résidus de végétaux et d'animaux et de différents composés organiques. La litière représente la matière organique fraîche du sol ; c'est un ensemble constitué d'organismes végétaux ou animaux ou de parties d'eux-mêmes encore intactes ou peu transformées, à différents stades de décomposition. C'est de cette décomposition que peuvent provenir les macromolécules présentes dans la matière organique du sol. Ces macromolécules sont cependant issues des différentes réactions et processus physico-chimiques qui constituent l'humification. On distingue, les protéines,

lipides, glucides et lignines, produits hérités de débris végétaux et animaux, des macromolécules et poly-aromatiques constitutifs des substances humiques (**Figure 1**).

La matière organique héritée, ou matière non humique, comprend les molécules aux fonctions toujours identifiables telles que les carbohydrates, les protéines, peptides, acides aminés, acides nucléiques, purines, pyrimidines, acides gras, cires, résines, pigments et autres substances organiques au bas poids moléculaire (Schnitzer, 1991). Les matières organiques humifiées ou substances humiques sont séparées (ou extraites) selon leurs solubilités dans différents solvants en trois fractions : les acides humiques, (AH), les acides fulviques (AF) et l'humine.

Ces macromolécules présentent de nombreux groupements aromatiques qui leur confèrent une grande stabilité dans les sols. De plus, ces macromolécules ont une forte affinité vis-à-vis des EMM qui est due à la présence de nombreux groupements fonctionnels réactifs tels que des groupements carboxyliques ou phénoliques (Stevenson, 1982).

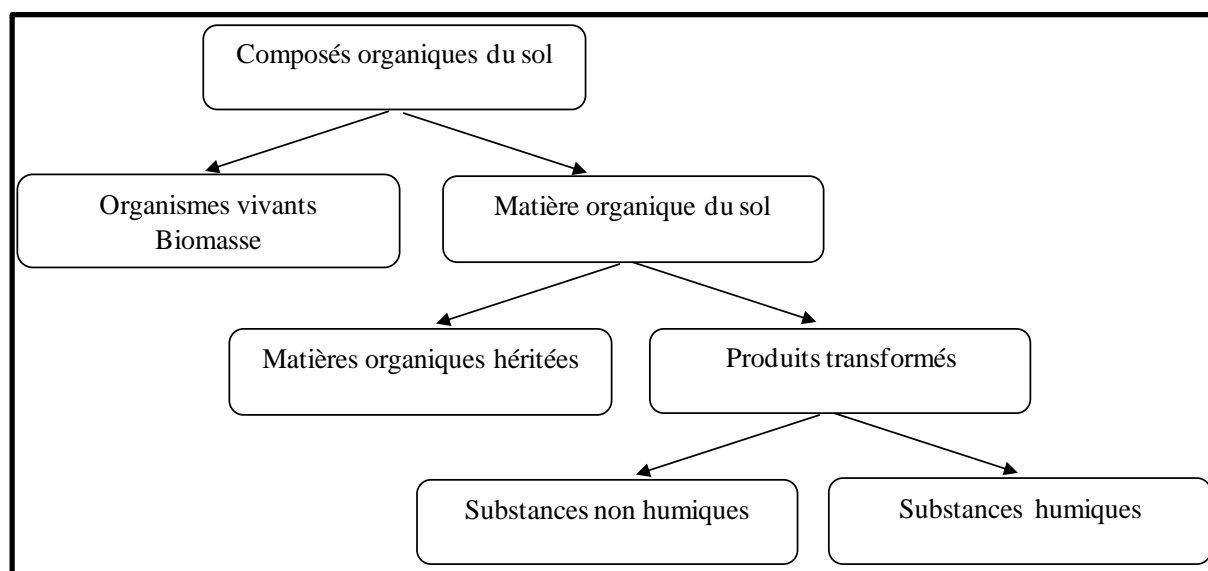


Figure 1: Distribution de la matière organique des sols

2-3-3 Les complexes organo-minéraux

Le sol est un endroit de rencontre entre les minéraux et les matières organiques. Le plus souvent, les matières organiques sont liées avec des minéraux argileux revêtus des oxydes métalliques tels que les oxydes de Fe et de Al. Les argiles ont tendance à stabiliser les matières organiques dans le sol, surtout les substances humiques. Réciproquement, pour les SH, elles assurent la cohésion générale des micro agrégats du sol en tant que matrices stabilisantes. Par conséquent, une corrélation est souvent observée entre la teneur en argile et en substances humiques (Gobat et al., 2010 ; Sparks, 2003).

3- L'anthropisation des sols

L'industrialisation a amélioré fortement la vie de l'homme mais commence à puiser son environnement naturel en laissant des déchets sans précaution pendant au moins un siècle. Ce qui a entraîné une ère de transformation et de pollution, parfois irréversible, qui fit une première victime qui est le sol.

Dans ce cadre, il est nécessaire de définir certains termes liés aux sites et sols pollués:

- **Contamination:** la contamination définit l'apport d'élément dit contaminant de l'extérieur du site ayant par conséquent une élévation de sa teneur originelle. Cette définition est basée sur la comparaison des teneurs du contaminant par rapport à celles du fond géochimique.

- **Pollution:** une pollution correspond à l'introduction directe ou indirecte par l'activité humaine, de substances, de chaleur, des vibrations, du bruit, des micro-organismes dans le milieu naturel (sol, eau, air...) susceptibles de causer un danger pour la santé humaine, des détériorations aux écosystèmes, aux ressources biologiques ou aux biens matériels et une entrave à l'usage légitime de l'environnement (Vindimian et Parfait, 2010; Pascaud, 2015).

- **Anthropisation:** l'anthropisation est définie comme étant la transformation de milieux naturels par action volontaire ou non de l'homme.

-**Technosols:** avec l'anthropisation des sols, et au fil du temps, ces sols avaient plusieurs dénominations. En 1967 la communauté de la Science du Sol les appelle *sol anthropogénique* et en 1995 le Référentiel Pédologique Français (AFES) définit ces sols en utilisant le terme *anthroposol*, jusqu'à finalement en 2006, ou la deuxième version du World Reference Base for Soil Resources (WRB, IUSS, 2006), les ont nommés *Technosol*.

Ces technosols sont définis comme des sols fortement modifiés ou même totalement modifiés par l'action de l'homme, comportant des matériaux d'origine anthropique constituant ou non l'intégralité d'un ou des horizons.

Les activités humaines (industrialisation, urbanisation, agriculture...) ont des impacts directs ou indirects sur les fonctions du sol, (Citeau, 2008), tout en modifiant ses paramètres physiques, chimiques et biologiques.

Paramètres physiques

Les sols sont souvent impactés par leur environnement, comme le cas des sols développés sur des pentes (routes, terrils...), qui sont soumis en permanence à des érosions hydriques et éoliennes superficielles (Cerdà, 2007). Les sols anthropisés sont généralement considérés comme pauvres et peuvent être dépourvus d'un couvert végétal, qui grâce à son système racinaire permet une stabilisation physique. Ainsi, ces sols sont soumis à de fortes contraintes et entassements qui les rends très compacts et donc ayant une faible porosité entraînant une diminution de la circulation de l'air, de l'eau et de l'oxygène menant à un milieu indésirable pour les organismes vivants et ne permettant pas alors le développement de la végétation.

Paramètres chimiques

La modification des paramètres chimiques des sols peuvent être néfastes pour l'environnement. Pour le cas du pH, un sol avec un pH acide généralement rencontré dans les technosols miniers, résulte un ralentissement de l'activité biologique du sol à cause de la libération de l'aluminium libre (Naafs et al., 2004) et ainsi une diminution de la biodisponibilité des oligoéléments (Bradshaw, 1983; Pietrzykowski et al., 2013). Inversement, pour un sol avec un pH basique cela engendre la précipitation du phosphore qui sera inaccessible pour la végétation (Hillel and Hatfield, 2005; Séré, 2007) et une augmentation de l'immobilisation des contaminants que présentent les sites miniers ou industriels.

Paramètres biologiques

La fonction biologique dépend des fonctions physique et chimique, qui agissent sur l'activité microbiologique, le développement de la végétation...

Notre étude va se focaliser dans le cadre de cette thèse sur les sols et les technosols en contexte minier i.e Technosols miniers.

B/ L'EXPLOITATION MINIÈRE

L'exploitation minière a toujours contribué au développement économique mondial mais avec un changement des paramètres de l'environnement : eau, sol, plante, homme en plus d'une dégradation des paysages à cause "des engins des anciennes mines" et des dépôts de quantités énormes de déchets solides et liquides (**Figure 2**) dont, on peut noter:

Les déchets solides:

- Les roches stériles qui ont été enlevées pour atteindre le minerai et la gangue qui a été séparée de ce dernier contiennent peu ou pas de EMM,
- Les déchets du traitement du minerai qui contiennent la fraction non économique du minerai, obtenus suite à la récupération des minéraux ayant une valeur commerciale.
- Les déchets issus du broyage du minerai.

Tous ces rejets sont stockés sous forme de terrils gigantesques avec une granulométrie fine, sans aucun aménagement, et sont soumis à l'érosion éolienne: dispersion des particules dans le milieu environnant et à l'érosion hydrique.

Les déchets liquides

Ces déchets sont principalement de l'eau provenant du pompage de la mine, et celle utilisée lors du traitement du minerai. Cette eau peut être contaminée par des réactifs de traitement ainsi qu'en EMM.

In fine, tous types de résidus de traitement des minerais constituent une vraie menace pour l'environnement. Ceci explique la prise de conscience ces dernières années des risques environnementaux causés par les anciennes activités minières, qui se manifeste par des actions de réhabilitation qui visent à rendre le site à une condition qui ressemble le plus possible à la condition d'avant exploitation.



Figure 2: Photographies présentant les restes et impacts de l'ancienne exploitation minière en Tunisie

Les technosols miniers

Les déchets miniers sont souvent rassemblés en terrils ou stockés dans des bassins de décantation. Au fil du temps, des sols miniers se développent sur ces déchets miniers qu'on appelle des technosols miniers, où parfois une végétalisation spontanée peut s'observer (Figure 3).

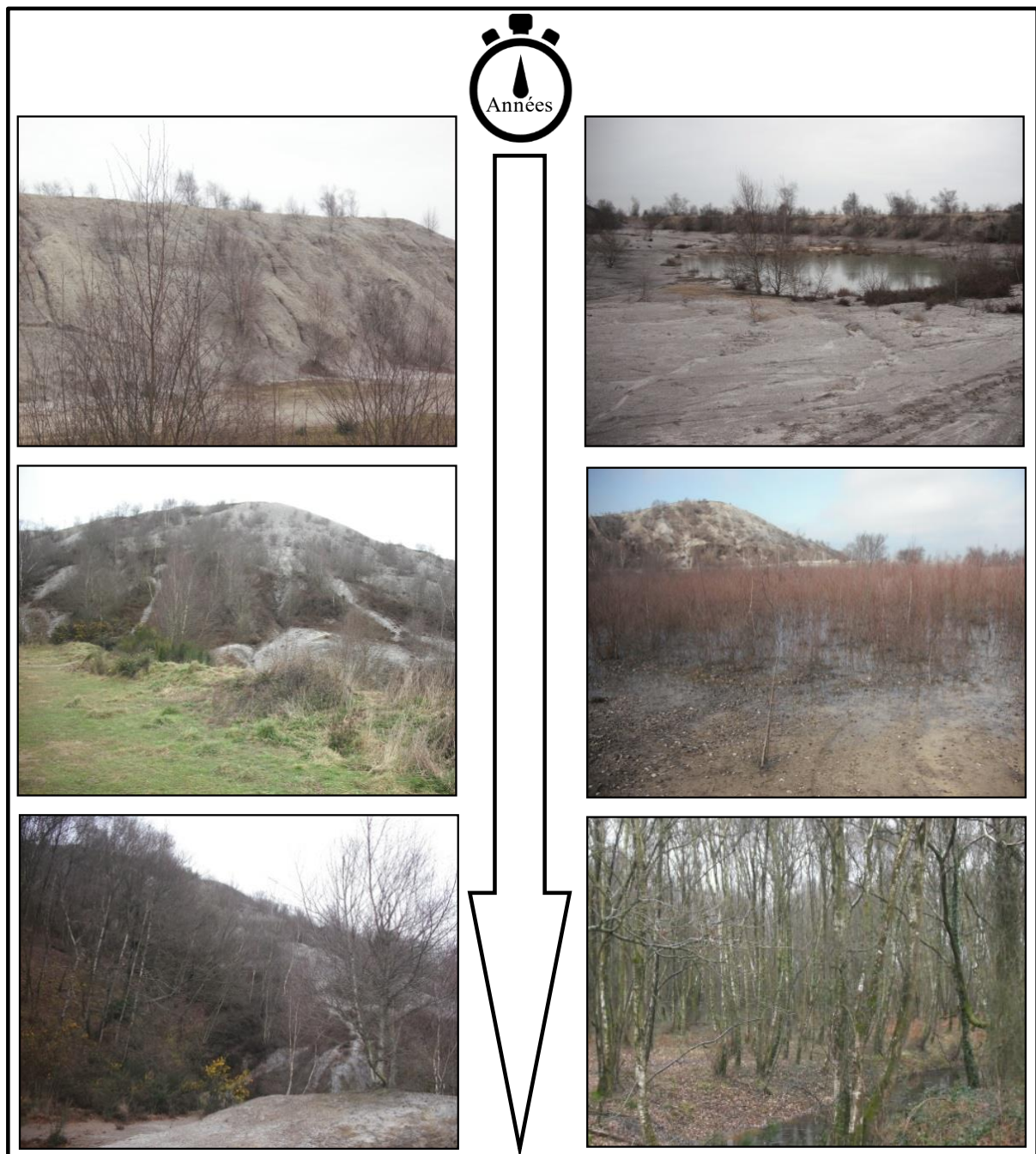


Figure 3: Exemple de la formation des technosols miniers au cours des années

C/ ELEMENTS METALLIQUES ET METALLOIDES (EMM)

1-Introduction

Les éléments métalliques et métalloïdes (EMM) sont présents naturellement dans la croûte terrestre à faible teneur. L'origine et la distribution de ces éléments résultent de plusieurs phénomènes naturels comme la composition chimique des roches mères, leur altération pédogénétique sous l'action conjuguée du climat, de l'érosion et des activités biologiques, ainsi que par leur absorption et restitution par les végétaux (Gis Sol, 2011).

Le développement des activités anthropiques tel que l'industrie métallurgique, l'agriculture avec l'usage des engrais, fumiers et pesticides, le dépôt des boues de stations d'épuration, la production d'énergie comme la fabrication des batteries et l'essence au Plomb va générer des apports excessifs de ces éléments dans l'environnement (Adriano, 2001).

Le tableau 1 présente des teneurs références de quelques EMM dans les sols et les organes aériens des plantes.

Tableau 1: Les teneurs références de quelques EMM dans les sols et les organes aériens des plantes (D'après Kabata-pendias,2000; Adriano, 2001; Blum et al. 2004)

Elément	Symbole	Concentrations dans le sol (mg/Kg)	Concentrations dans les plantes
Antimoine	Sb	0,1-2	0,01-0,1
Arsenic	As	1-10	0,1-0,5
Baryum	Ba	100-1000	10-100
Béryllium	Be	0,1-10	0,01-0,1
Bore	B	2-100	3-90
Cadmium	Cd	0,05-1	0,05-0,5
Chrome	Cr	10-50	0,1-0,5
Cobalt	Co	1-10	0,02-0,5
Cuivre	Cu	10-40	3-12
Fluor	F	100-500	1-10
Plomb	Pb	10-30	0,1-0,5
Mercure	Hg	0,05-0,5	0,005-0,05
Molybdène	Mo	0,5-2	0,1-4
Nickel	Ni	10-50	0,2-2
Sélénium	Se	0,1-2	0,01-0,5
Thallium	Tl	0,02-0,5	0,005-0,05
Etain	Sn	0,1-10	0,1-1
Vanadium	V	30-150	0,2-1
Zinc	Zn	20-200	20-100

L'activité minière constitue une source anthropogénique des EMM très particulière, et ce par les concentrations très importantes qu'elle génère. Les sols et les dépôts de stériles issus de la mine et des ateliers de concentration peuvent cependant poser moins de problèmes dans la mesure où les EMM qu'ils renferment sont généralement inclus dans les structures cristallines

des minerais, donc sous des formes peu altérables et peu mobiles (Bourrelier et Berthelin, 1998). Les risques qui se posent sont à cause de l'érosion et de la présence de sulfures (pyrite, arsénopyrite, galène, blende...) qui contiennent des EMM et correspondent souvent aux formes de minerais les plus exploitées et qui peuvent s'oxyder lorsque ces composés sont exposés à l'air et à la pluie, et générer les drainages miniers acides dont les effluents contiennent des concentrations très élevées, parfois toxiques et entre dans le cycle biogéochimique des sols (**Figure 4**).

Ces EMM constituent alors l'un des problèmes environnementaux majeurs de l'industrie minière (Bril et Floc'h, 2001; Nordstrom, 2011).

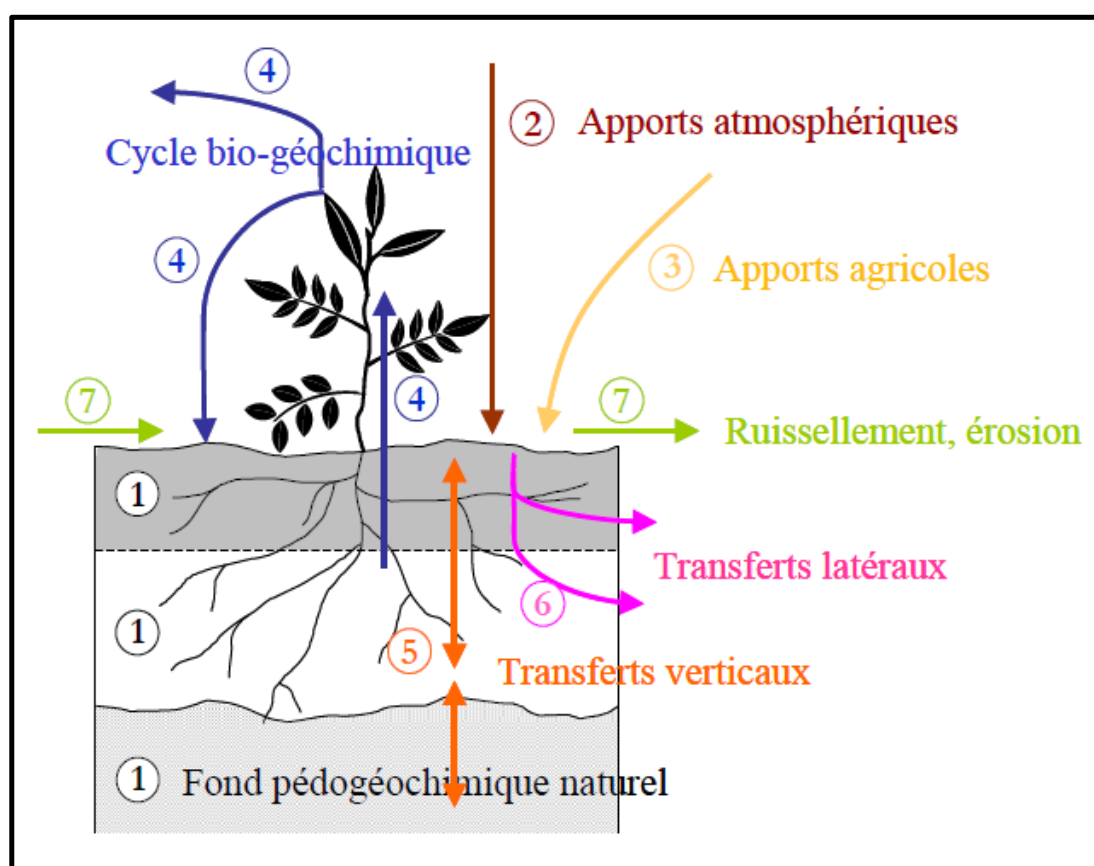


Figure 4: Schéma d'acquisition des teneurs en EMM dans les sols (Baize, 1997)

2-Formes et localisations des EMM dans les sols

Les EMM peuvent se trouver dans six compartiments (**Figure 5**) associés de façons diverses aux différents constituants des sols :

- *inclus dans les systèmes cristallins des minéraux primaires et secondaires (1).
- *adsorbés sur les oxydes/hydroxydes de fer, de l'aluminium et du manganèse (2).
- * séquestrés dans les résidus végétaux ou animaux (3).

*complexés ou inclus dans les macromolécules organiques (4).

*sous une forme échangeable associée aux surfaces des minéraux argileux et aux matières organiques (5).

*sous forme soluble, colloïdale ou particulaire dans la solution du sol (6).

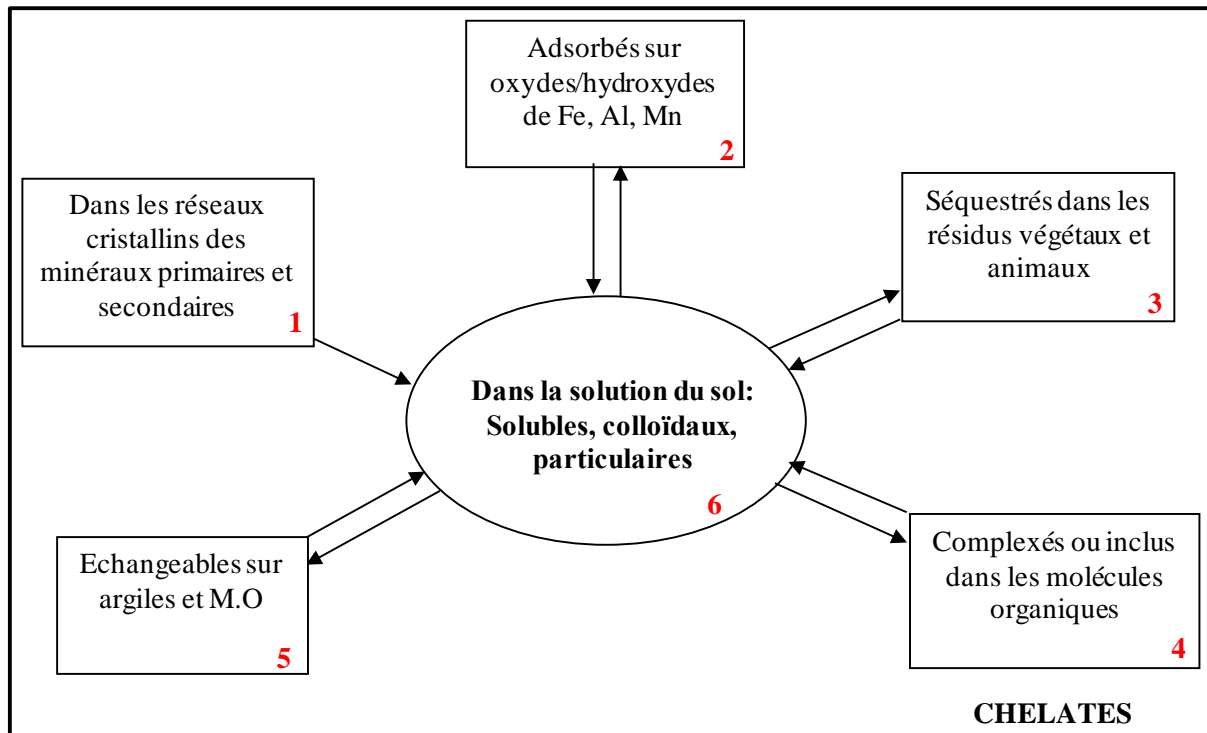


Figure 5: Différentes formes et localisations des EMM dans les sols (Baize, 1997)

3- Comportement des EMM dans le sol : notion de spéciation, mobilité, et biodisponibilité

Le stock d'éléments traces métalliques est la résultante de l'héritage du fond géochimique et des différents apports anthropiques (Robert & Juste, 1999). Les métaux issus des apports anthropiques ont un comportement différent des métaux présents naturellement, car apportés sous des formes chimiques plus réactives (Baize, 1997).

Dès leur introduction dans le sol, les EMM vont s'associer avec ses différents constituants sous des formes chimiques variées. Cette répartition dépend des caractéristiques du milieu (pH, potentiel d'oxydoréduction, CEC, température, travail du sol...) et des caractéristiques intrinsèques à l'élément (forme chimique initiale, valence, réactivité, ...) (Lebourg et al, 1996). Dans la majorité des cas, les EMM s'associent à la matrice solide, ils s'accumulent dans le sol, tant que les conditions du milieu restent inchangées (Bourrelier & Berthelin, 1998).

Le mode de fixation, la mobilité et la biodisponibilité des éléments chimiques dépendent de leurs formes ainsi que des constituants auxquels ils vont être associés.

Afin d'évaluer les risques potentiels des EMM selon leurs formes chimiques dans les sols, il faut savoir trois notions :

* **La spéciation** est la distribution des éléments selon les différentes formes chimiques, qui ensemble, constituent la teneur totale de l'élément dans le milieu (Bourg, 1988).

* **La mobilité** d'un élément est son aptitude à passer dans les compartiments du sol où il est de moins en moins énergiquement retenu. Le compartiment ultime est représenté par la phase liquide ou la phase gazeuse (Juste, 1988).

* **La biodisponibilité** d'un élément est son aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol vers un organisme. Il peut être soit la racine d'une plante soit les organismes du sol (Juste, 1988).

4- Paramètres externes influençant la distribution des EMM

La distribution des EMM dans les différentes fractions du sol dépend des conditions physicochimiques de ce dernier.

La **figure 6** montre les principaux paramètres qui influent la rétention et la mobilité de ces éléments.

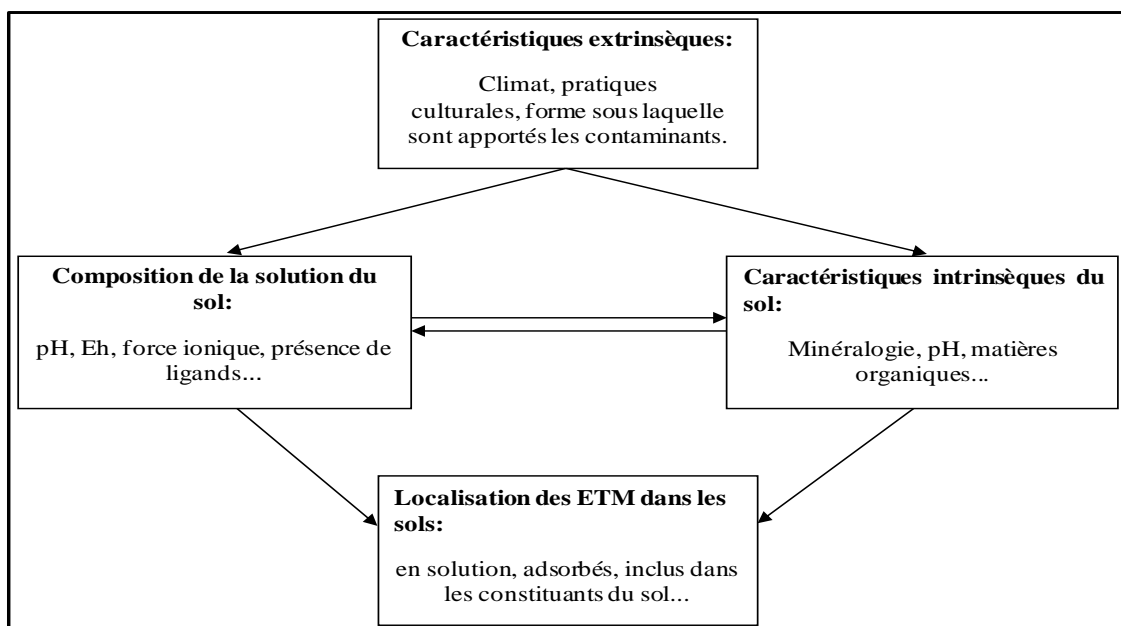


Figure 6: Facteurs influençant la spéciation des EMM dans les sols (Dère, 2006)

4-1 Le pH

Le pH est un des paramètres clés qui contrôle le comportement des métaux dans le sol. Il agit directement sur la mobilité et la spéciation des EMM. Un pH acide favorise la phytodisponibilité et la mobilité des EMM et ceci par la destruction des phases de rétention et donc la libération des éléments qui leur sont associés ou la mise en solution des sels

métalliques. Quand à un pH basique, la surface des particules des sites échangeables de la matière organique et les argiles présentent une charge négative qui résultent la dissociation des protons.

4-2 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique représente le maximum des cations dont le sol est capable de retenir. Elle est fonction de la nature des phases solides (minéraux et matière organique). Plus la CEC est élevée, plus les cations métalliques (Cd, Pb, Zn, Cr, Co, Cu...) peuvent théoriquement être sorbés ou complexés par les oxydes, les matières organiques, les argiles et donc moins assimilables par les plantes. Ceci explique pourquoi la quantité et la nature des oxydes, des matières organiques et des argiles dans le sol peuvent conditionner la rétention des métaux.

4-3 Les conditions d'oxydoréduction

Les conditions d'oxydoréduction influencent le comportement des EMM. Un milieu réducteur favorise la solubilisation des espèces métalliques et donc leur mobilisation et l'accélération de leur migration. Un milieu oxydant, favorise la rétention des EMM dans le sol par des mécanismes de précipitation. Le potentiel redox peut influencer le pH du sol, et donc agit indirectement sur la solubilité des EMM).

4-4 La matière organique

La matière organique est un paramètre ayant un rôle assez complexe sur les processus mobilisation-immobilisation et biodisponibilité des contaminants métalliques. En effet, la forte affinité des MOS vis-à-vis des EMM est due à la présence de nombreux groupements fonctionnels réactifs tels que des groupements carboxyliques ou phénoliques (Stevenson, 1982). Globalement la matière organique des sols tend à immobiliser les contaminants mais toutefois, lorsqu'elle passe en solution elle augmente la solubilité de ces mêmes contaminants et peut favoriser leur mobilisation (Ondo, 2011).

4-5 La température

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

4-6 L'activité biologique

L'activité biologique dans les sols joue un rôle sur la solubilité des métaux par plusieurs phénomènes:

- La solubilisation: provient de la production de composés acides. De plus certaines bactéries oxydante peuvent permettre la production d'acide sulfurique qui favorisera la dissolution de phases porteuses par exemple et ainsi induire la solubilisation des métaux et métalloïdes. Les champignons et les racines des plantes libèrent eux aussi des acides ce qui rendra les EMM potentiellement plus mobilisables ou biodisponibles.

- L'insolubilisation: le phénomène opposé de la solubilisation.

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

5- Propriétés de quelques éléments étudiés

5-1 L'arsenic (As)

L'arsenic dans les sols, se trouve essentiellement sous forme d'arsénite et d'arséniate. Dans les conditions neutres, les formes solubles de l'arsenic s'adsorbent fortement aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse mais aussi peuvent être adsorbées par les argiles, ce qui limite fortement leur mobilité. La mobilité et la biodisponibilité de l'arsenic sont principalement influencées par les conditions d'oxydo réduction du milieu qui vont changer son degré d'oxydation.

5-2 Le cadmium (Cd)

En solution, le cadmium se trouve essentiellement sous forme de cation Cd^{2+} . Il a l'aptitude d'être retenu par la matière organique et les hydroxydes de fer que par les argiles. Le pH est le facteur qui régit la mobilité du cadmium dans les sols. Le pH de précipitation du cadmium est voisin de 6,7. Cet élément est susceptible de migrer assez facilement dans les sols surtout dans les sols sableux et limoneux, moins riches en matière organique et en argiles. De plus pour un sol riche en $CaCO_3$, il peut adsorber le cadmium, même présent en faible concentration et cela par le remplacement du calcium Ca^{2+} par du cadmium Cd^{2+} et réduire donc sa biodisponibilité (Martin Garin et al., 2004).

Le cadmium est très phytodisponible, peut s'accumuler dans les racines comme dans les parties aériennes de la plante. Cet élément est considéré comme cancérigène pour l'homme et il présente des effets génotoxiques (Bourrelier et al. 1998)

5-3 Le plomb (Pb)

Le plomb interagit fortement avec les constituants du sol. Il est considéré parmi les éléments les moins mobiles (100 fois moins mobile que le cadmium (Baize, 1997)) des sols surtout ceux riches en matière organique pour laquelle il présente une forte affinité. Les plantes accumulent peu le plomb, qui possède d'ailleurs des coefficients de transfert très faibles. Par

ailleurs le dépôt direct sur les parties aériennes de poussières contenant du Pb est le plus important surtout dans les zones urbaines ou industrielles. Le pH joue un rôle dans la mobilité du plomb. Plus le pH est faible plus le plomb est solubilisé. Pour un pH supérieur à 6, le Pb a tendance à s'associer aux minéraux argileux ou précipite sous forme de carbonates: cérusite (PbCO_3)(EPA, 1992). En conditions réductrices, le plomb est sous forme de sulfures :

la galène (PbS) (Galvez Cloutier et Le François, 2005) . Le Pb est très toxique pour l'homme. Le fœtus et le jeune enfant sont particulièrement sensibles à l'effet toxique neurocomportemental du Pb, caractérisé par une baisse peu ou pas réversible des facultés cognitives (Pugh et al. 2002).

5-4 Le zinc (Zn)

Le zinc est généralement sous forme de hémimorphite (silicate), sphalérite (sulfure), smithsonite (carbonate), et des spinelles de zinc de la famille des franklinites. Il est relativement mobile et s'adsorbe facilement par les constituants du sol. Le pH agit sur sa mobilité , plus qu'il est acide plus que le zinc est biodisponible. Il a tendance à migrer en profondeur. Comme il peut être adsorbé à la surface des minéraux argileux , de la matière organique et de se complexer avec les carbonates et les hydroxydes de fer et de manganèse (Alloway, 1990).

6- Transfert sol-plantes des éléments traces métalliques

La végétation joue un rôle majeur de production et de protection des sols, de l'humus, du cycle du carbone et de la production d'oxygène. Elle est donc un composant essentiel de l'écosystème et le premier compartiment de la chaîne alimentaire. Dans un environnement pollué, la plante est exposée aux EMM par deux voies: par les parties aériennes et par les racines. Les EMM peuvent être déposés à la surface des feuilles à partir des particules en suspension dans l'air, de composés gazeux ou de composés dissous dans l'eau de pluie, fixés par les racines ou se transloquer vers les différents compartiments de la plante. La pollution des sols par les EMM a une double conséquence vis-à-vis de la plante: une phytotoxicité et une contamination de la chaîne alimentaire. Dans ces conditions de pollution, il y a des plantes qui résistent, d'autres s'adaptent et d'autres disparaissent.

La phytodisponibilité des EMM est la quantité d'éléments qui peut être transférée dans la plante durant son développement. Elle est la résultante d'un ensemble de processus successifs: l'offre du sol, le transport vers les racines, et le prélèvement par les racines en lui-même, qui contribuent au transfert de l'élément de la phase solide du sol à la solution du sol puis aux tissus de la plante (**Figure 7**).

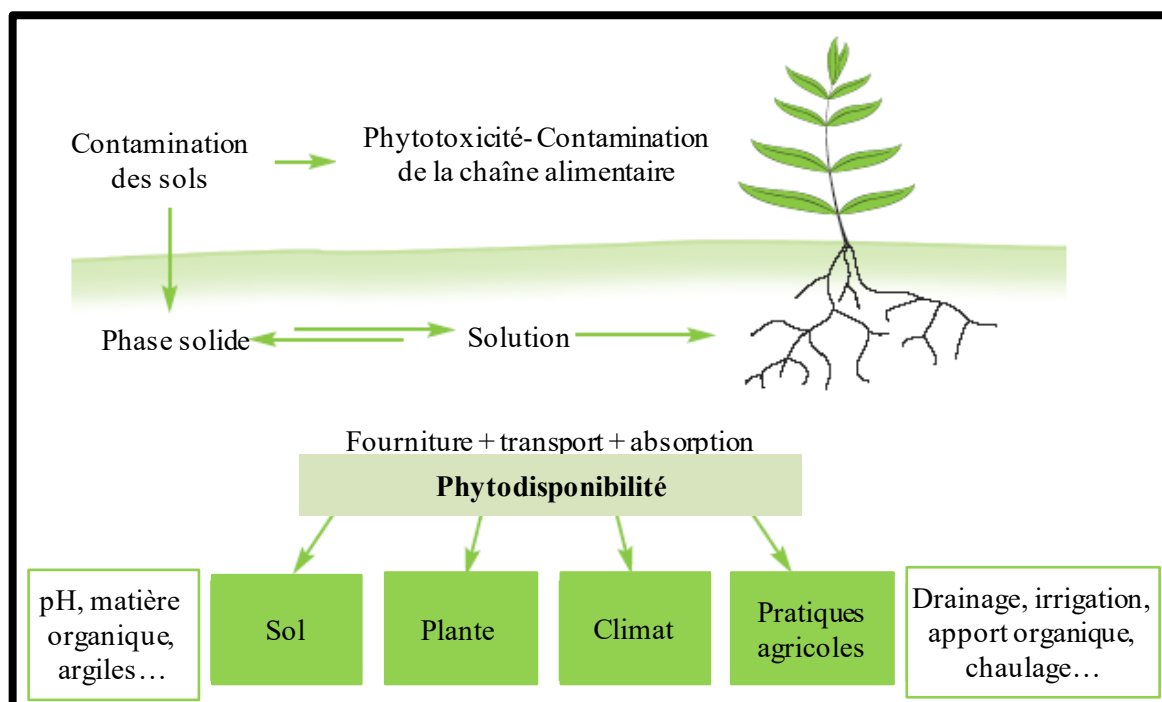


Figure 7: Phytodisponibilité des EMM dans les sols (Morel, 1996)

Pour certains oligo-éléments nécessaires à la plante tel que le cuivre et le zinc, leur concentration appartient à un intervalle dont le niveau le plus bas présente une carence et le niveau le plus haut indique une toxicité. Par contre, d'autres éléments métalliques qui ne sont pas essentiels à la plante et son cycle biologique, tel que le plomb, l'arsenic, le cadmium... sont toxiques même à faibles concentrations.

Le tableau suivant présente les teneurs de certains métaux classiquement rencontrés dans les plantes et leurs teneurs critiques qui peuvent être sous forme de déficience ou toxicité (**Tableau 2**).

Tableau 2: Teneurs classiques et critiques en métaux dans les plantes (mg/kg de matière sèche) (Fageria, 2002; Prasad, 2003)

ETM	Teneurs Classiques	Déficience	Toxicité
Cd	0,05	-	5
Cr	1,5	-	3
Co	0,2	0,2	15-50
Cu	10	3-5	20-100
Fe	150	50	1000
Pb	1	-	12-300
Mn	200	10-20	300-500
Ni	1,5	1-5	10-100
Zn	50	15-20	100-400

Avec la déficience: c'est l'absence ou l'apport insuffisant des substances nécessaires à la croissance et l'équilibre de la plante, au contraire à la toxicité qui est liée à une dose excessive de ses éléments.

Les végétaux ne se comportent pas de la même manière vis à vis des métaux. On peut distinguer trois stratégies, qui sont contrôlées par les besoins de la plante, sa capacité à absorber les métaux ou de les exclure de ses tissus :

- Des plantes "exclusives" qui prélèvent très peu de métaux même s'ils existent en fortes concentrations dans le sol.

- Des plantes "accumulatrices" présentent de fortes accumulations de métaux lourds même à de très faibles concentrations dans le sol. Toutefois, lorsque la concentration des métaux dans le sol augmente, ces plantes n'augmentent plus le prélèvement, probablement à cause de compétitions entre ions métalliques pour les sites de prélèvement.

- Des plantes "indicatrices" dont la concentration de métaux dans leurs tissus indique la concentration du métal dans le sol et qui augmente de façon linéaire avec elle (Clemens et al, 2002).

Par conséquent, on peut trouver différentes espèces sur le même milieu, mais ayant différentes concentrations en EMM. La variation des concentrations peut être observée entre les organes de la plante. Pour la majorité des espèces végétales, les racines retiennent le plus des EMM. Par ailleurs, d'autres espèces transfèrent les polluants vers les parties aériennes (tige, feuilles).

D/ METHODES DE REHABILITATION DES SITES ET SOLS CONTAMINES

La prise de conscience de la nécessité de la réhabilitation minière est récente. Plusieurs sites sont encore abandonnés après l'exploitation sans qu'aucun aménagement ni réhabilitation n'a été engagé. Une bonne gestion de réhabilitation peut diminuer ou même résoudre ces problèmes. Différentes méthodes ont été utilisées pour décontaminer les sols, dites traditionnelles et sont classées en quatre catégories: les procédés physicochimiques, thermiques, biologiques et le confinement. On peut les distinguer par leur mode d'application qui peut être ex situ ou in situ. Le coût de ces techniques est variable, il dépend des conditions du milieu tel que les caractéristiques du sol, localisation et accès au site, dimension du site, taux de concentrations en polluants, l'importance des volumes traités et les délais de traitement imposés sont des paramètres pouvant faire varier largement le coût de la technique choisie (Ernst et Young, 2014).

Au cours du temps et depuis environ deux décennies, les techniques de dépollution évoluent et les techniques biologiques ainsi que des techniques de valorisation des matériaux sont de plus en plus utilisées.

- La première technique consiste à l'implantation d'une végétation dans le but d'aménager le site de façon à limiter l'érosion et la compaction du sol, tirer profit des potentialités biologiques du sol, pallier les carences nutritives par l'ajout des amendements, la fertilisation, la fixation biologique de l'azote, choisir des espèces adaptées aux milieux pollués...

- La deuxième technique permet la gestion des déchets tout en visant le côté économique, en passant par la voie de valorisation du matériau. Il en résulte l'appauvrissement du système en substances potentiellement polluantes qui nuisent au bon développement des écosystèmes (Bjerregaard et al. 2015) et à une réduction de la dissémination des particules contaminées vers les autres compartiments de l'environnement.

1- La phytoremédiation

Le terme "phytoremédiation" est un ensemble de deux mots: phyto (du grec et veut dire plante), remédiation (du latin et veut dire la correction ou suppression du mal). Le concept de phytoremédiation utilise la capacité naturelle des végétaux, d'algues et même des champignons à dégrader, contenir des polluants organiques et/ou inorganiques rencontrés dans les compartiments de l'environnement: eau - sol - air (Greipsson, 2011).

La phytoremédiation a des impacts positifs sur la structure et les fonctions du sol, et est jugée plus conforme aux enjeux du développement durable que les méthodes traditionnelles et se révèle également bien moins onéreuse (Bert et al., 2012).

La phytoremédiation peut se faire à travers plusieurs méthodes, selon le type de polluant, sa concentration et l'espèce végétale utilisée. Ces méthodes sont illustrées dans la figure suivante :

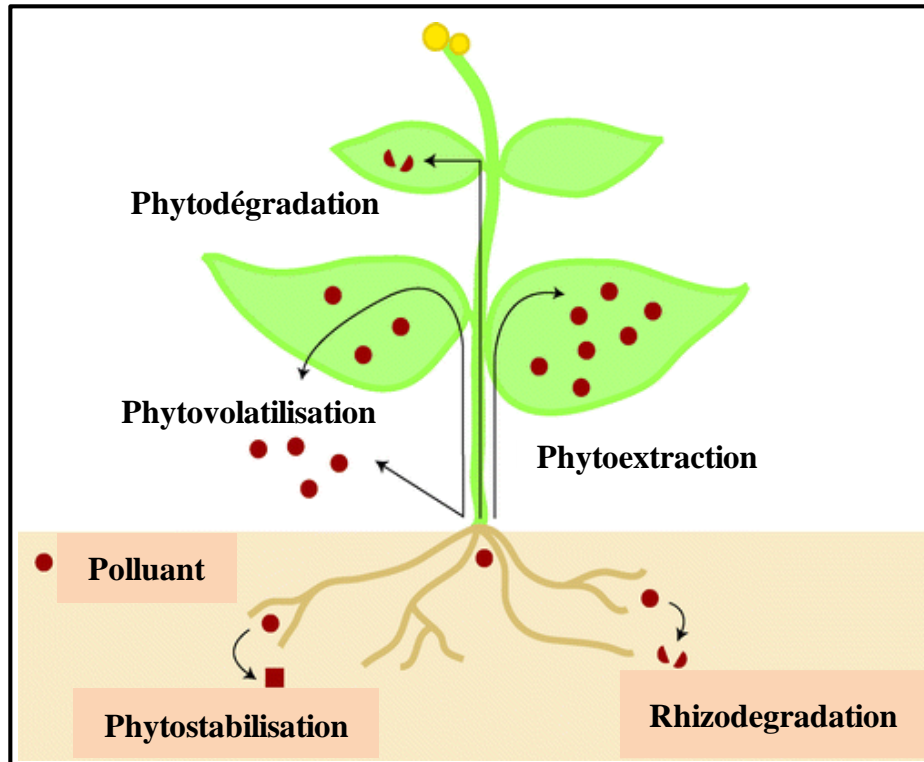


Figure 8: Les principales techniques de phytoremédiation

- **La phytodégradation** concerne certaines plantes ayant la capacité de transformer certains composés organiques polluants à des sous-produits moins toxiques pour la plante, ce cas ne concerne pas les ETM (Bert et al., 2012).
- **La rhizodégradation** a le même principe que la phytodégradation des polluants organiques par l'intervention des microorganismes du sol stimulés par des sécrétions du système racinaire.
- **La phytovolatilisation** est une combinaison entre la phytoextraction et la phytodégradation: la plante absorbe le polluant (organique ou ETM) par ses racines, le transfère vers les parties aériennes où il sera transformé et après libéré dans l'atmosphère sous une forme volatile moins ou non toxique.
- **La phytoextraction ou phytoaccumulation** se fait par des plantes qui absorbent les polluants par leur système racinaire, les transfèrent vers les parties aériennes où ils sont stockés sans aucune transformation ni dégradation (Rafati et al., 2011)

- **La phytostabilisation** ayant comme but de limiter l'absorption des polluants par la plante et les stabiliser autour du système racinaire, afin d'empêcher leur dispersion dans l'environnement (Raskin et Ensley, 2000).

Les technosols miniers sont souvent caractérisés par une acidité élevée, de mauvaises propriétés physiques, une faible teneur en éléments nutritifs et une teneur potentiellement élevée en éléments métalliques et métalloïdes (Novo et al., 2013 ; Pascaud et al, 2017 ; Rossini-Oliva et al, 2017). Ainsi, pour la végétalisation des Technosols miniers (phytostabilisation dans ce cas), les plantes utilisées doivent être (i) sélectionnées en fonction de leur capacité à survivre et à se régénérer ou se reproduire dans des conditions sévères, (ii) tolérantes aux métaux (loid) et (iii) adaptées au climat local (Forjan et al, 2017 ; Moreno-Barriga et al, 2017 ; Mingorance et al, 2017).

Les plantations de sapins de Douglas sur des sols contaminés pourraient présenter deux intérêts économiques liés à la valorisation de la réutilisation des sites contaminés et celle de la biomasse des arbres en agroforesterie (s'il n'y a pas de translocation vers des parties aériennes). En effet, le sapin de Douglas a été sélectionné en raison de sa bonne adaptabilité aux sols pauvres, de son développement rapide et de son adaptation au climat froid et humide. Une étude précédente réalisée en serre par Bonet et al (2016) a déjà montré le potentiel de phytostabilisation du sapin de Douglas cultivé sur des Technosols contaminés très riches en As, Pb, et Sb. Cependant, Bonet et al. (2016) ont souligné que le taux de croissance du sapin de Douglas était plus ou moins réduit selon les caractéristiques des Technosols et que des mécanismes de défense tels que l'accumulation de proline (composé antioxydant) et de thiols non protéiques (chélateurs de métal(s)) n'empêchaient pas l'augmentation de l'oxydation induite par les EMM tant dans les tiges que dans les racines.

Comme les propriétés des sols miniers et des Technosols ne sont généralement pas adaptées à une croissance optimale des plantes, l'utilisation d'amendements peut être un bon procédé bon marché pour améliorer la fonctionnalisation des sols. La phytostabilisation assistée par des amendements organiques tels que les boues compostées peut (i) améliorer les propriétés physico-chimiques des sols et potentiellement limiter la mobilité et la biodisponibilité des métaux (Huang et al., 2016 ; Rossini-Oliva et al., 2017) et (ii) augmenter la biomasse valorisable des plantes utilisées (Ma et al., 2016 ; Mingorance et al., 2017 ; Novo et al., 2013). La fertilisation des sols avec une solution nutritive peut être une autre stratégie pour modifier l'équilibre ionique de la solution du sol et ainsi stimuler l'absorption des minéraux essentiels par les racines pour une meilleure croissance des plantes (Martínez-Trujillo et Carreón-Abud 2015 ; Ciarkowska et al. 2017).

Tout d'abord, nous avons analysé la mobilité et la phytodisponibilité des principaux métaux (As, Sb et Pb) dans les sols non amendés et amendés ainsi que l'absorption des métaux (loid) dans les organes souterrains et aériens des jeunes plantules. Deuxièmement, nous avons évalué la santé des plantules en mesurant les paramètres de croissance et la concentration en pigment photosynthétique.

2- Voie de revalorisation des déchets miniers

De nos jours, la revalorisation des déchets est une voie importante à suivre afin de limiter l'épuisement des ressources non renouvelables comme les matières premières minérales. Par contre, dans le cas de matériaux contenant des contaminants, il est nécessaire que la voie de valorisation soit capable de piéger à long terme la pollution métallique (Pascaud, 2015). La valorisation directe des déchets est par conséquent un enjeu important à travers le monde, et l'une des possibilités présentant le plus grand nombre d'application est celle des matériaux de construction et génie civil au sens large. Plusieurs techniques de solidification des déchets miniers existent, notamment l'incorporation directe dans le ciment et le béton (Zhang et al. 2014). Cependant, les résultats ne sont pas forcément concluant en termes de charges admises ou de propriétés mécaniques. Une autre voie de valorisation, toujours alcaline et plus récente semble prometteuse : les géopolymères (Kuranchie et al. 2014) pouvant dans la même occasion améliorer les caractéristiques physiques des matériaux tout en réutilisant un déchet ultime (Pascaud, 2015), avec une capacité d'incorporation potentiellement plus élevée par rapport à d'autres incorporations.

2-1 Définition

Le terme de géopolymère a été défini pour la première fois en France en 1972 par Joseph Davidovits pour désigner une nouvelle classe de matériaux obtenus par la réaction entre une poudre d'alumino-silicate et une solution alcaline (Comrie et Kriven, 2012) à basse température. Les premières applications sont rencontrées dans la construction navale, protection des structures en bois, des adhésifs résistants à des hautes températures, et dans plusieurs autres domaines variés comme le bâtiment ou le tarmac.

2-2 Les matières premières

La synthèse des géopolymères nécessite l'usage d'un activateur basique, d'une source aluminosilicatée et d'une solution de silicate alcalin potassique ou sodique.

2-2-1 La source aluminosilicatée

Dans la majorité des cas pour la formation des géopolymères, cette source est de type métakaolin en raison de sa réactivité et de sa teneur importante en aluminium en relatif au silicium. Le métakaolin est obtenu après calcination de kaolin (une roche riche en kaolinite). Il a été mis en évidence que le type de métakaolin avait un rôle important sur les réactions de géopolymérisation (Autef et al., 2013a). En effet le type de traitement thermique et la température va influencer sur la quantité d'espèces aluminates et silicates pouvant être mise en solution lors de la fabrication de géopolymères et donc sur les propriétés du matériau final (Autef et al., 2013b). Ce traitement permet de rendre le matériau amorphe et métastable (Li et al., 2010) mais beaucoup plus réactifs durant la polymérisation avec le plus grand taux d'Al et de Si disponible, facilitant ainsi la réaction (Xu et Van deventer, 2000).

2-2-2 La source siliceuse

La solution d'activation d'un géopolymère nécessite en plus de la source d'aluminosilicate, une source de silicates alcalins (waterglass). Ces solutions sont largement utilisées dans l'industrie en tant que liants, émulsifiants, défloculants ou encore dans l'industrie de papetière (Prud'homme, 2011)

2-3 Synthèse des géopolymères

La structure de ces matériaux est décrite par une structure tridimensionnelle, composée de tétraèdre SiO_4 et AlO_4 (avec M un cation monovalent, généralement alcalin Na^+ ou K^+).

Le caractère polymérique de ces matériaux augmente avec le rapport Si/Al en tenant compte que les atomes d'aluminium réticulent les chaînes de tétraèdres (**Figure 9**). Donc le rapport Si/Al est un paramètre majeur contrôlant la réaction de polycondensation (Gao et al., 2013; Ozer et Soyer-Uzun, 2015).

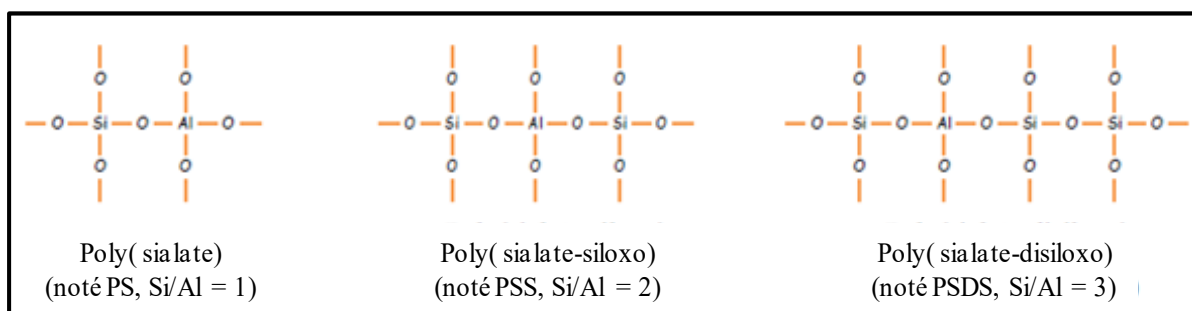


Figure 9: Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al (adapté de Davidovits, 1991)

Le mécanisme de géopolymérisation est particulièrement complexe à étudier en raison de la rapidité de la réaction et du caractère amorphe des matériaux formés. Cependant, la plupart des auteurs s'accordent à le décrire comme un mécanisme de dissolution, suivi d'une polycondensation sous forme de gel. En 1950, Glukhovsky proposa un modèle pour l'activation alcaline de matériaux silico-alumineux réactifs, ce modèle comprenait alors trois étapes de formation : (i) destruction/coagulation, (ii) coagulation/condensation, et (iii) condensation/cristallisation. Ce modèle a été par la suite ré-exploité, afin de définir la réaction de géopolymérisation dans son ensemble. La figure 10 présente une schématisation du processus proposée par Duxson et al. (2007).

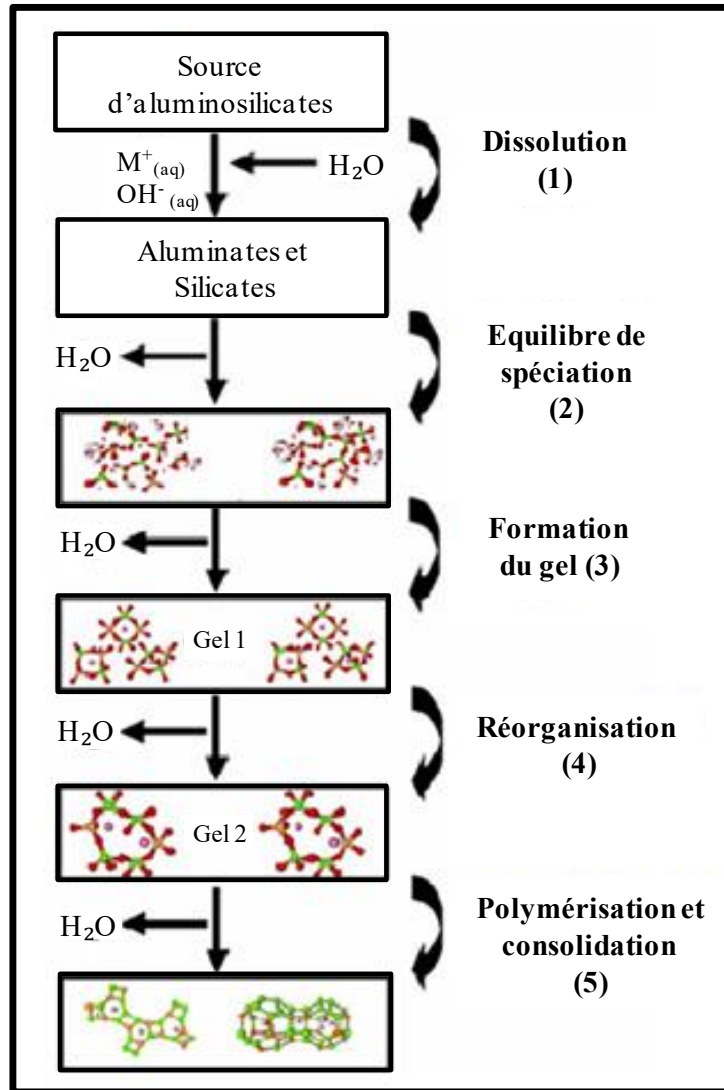


Figure 10: Modèle de processus de géopolymérisation proposé par Duxson et al. (2007)

En premier temps, l'étape de dissolution (1) de la source d'aluminosilicate commence avec l'hydrolyse des protons H^+ par les cations monovalents $M^+(Na^+, K^+)$ de la solution alcaline sur la surface du minéral et produit des aluminates et des silicates. Ces derniers passent en solution par dissolution pour s'incorporer à la phase aqueuse, c'est à dire, la rupture des liaisons Si-O-Al et Si-O-Si pour former des précurseurs réactifs $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4$ dans la solution et s'ensuit un rééquilibre de spéciation (2). Dans les conditions de fortes valeurs de pH, la dissolution d'aluminosilicate amorphe est rapide et donne une solution d'aluminosilicate sursaturée ce qui résulte la formation d'un gel (gel 1) constitué d'un large réseau d'oligomères condensés (3). La cinétique de la réaction continue par un réarrangement et réorganisation (4), favorisant la connectivité du réseau du gel (gel 2) et formant un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates. Une partie de l'eau consommée par la dissolution est éliminée du matériau lors des étapes (4) et (5), et l'autre partie reste bloquée dans les pores. Cette étape de réorganisation structurale détermine la distribution des pores dans le matériau et la microstructure qui sont des paramètres majeurs des propriétés physiques.

2-4 Caractéristiques des géopolymères

Les géopolymères présentent des propriétés intéressantes et pertinentes sur le plan de la résistance mécanique équivalentes à supérieures à celle des bétons (entre 20 et 80 MPa en compression, e.g. Jang et al., 2015 ou encore Ozer & Soyer-Uzun, 2015) classant ces matériaux dans les classes 1, 2 et 3 de la norme NF-EN 196-1 pour les ciments et bétons, mais pour des temps de cures nettement inférieurs compris entre 3 et 7 jours. De plus, ces matériaux peuvent résister à des contraintes de fortes températures (jusqu'au 1000°C) sans changement structural (Shaikh & Vimonsatit, 2015). Du fait de la réalisation de ces matériaux en condition alcaline, ils peuvent ainsi présenter de bonnes capacités d'inertage particulièrement pour les contaminants inorganiques (e.g. Ahmari and Zhang, 2013; Kuranchie et al., 2014 ; Salihoglu, 2014). Récemment, Pascaud (2015) a mis en évidence le rôle du plomb comme formateur de réseau dans des matériaux dérivant d'une base géopolymère à partir de déchets miniers « acides ». Ainsi, ils présentent donc de bon critère pour leur utilisation dans le contexte de valorisation minière.

D'une manière générale, il est primordial dans le cas d'un déchet minier ou industriel de mettre en place un protocole stricte de lixiviation et de suivi des métaux et métalloïdes en investiguant leur spéciation par des techniques physiques et chimiques (des tests de lixiviation et les extractions séquentielles).

E/ LA BIOACCESSIBILITE

Les connaissances sur la fraction bioaccessible des polluants, quelle que soit la matrice, font l'objet d'une véritable attention depuis la fin des années 1990. En effet, elle devient un facteur attendu pour proposer une estimation plus appropriée de l'exposition des populations aux terres ou poussières contaminées.

1-Qu'est-ce que la fraction bioaccessible orale d'un polluant dans une matrice ?

La fraction bioaccessible par voie orale d'un polluant présent dans une matrice (ex: nourriture, terre, eau, etc.) est la fraction massique du polluant qui est extraite de la matrice et mise en solution par l'action mécanique (mastication, péristaltisme gastro-intestinal) et chimique (salive, sécrétions gastriques, bile, enzymes pancréatiques, etc.) du passage dans le tractus gastro-intestinal (**Figure 11**).

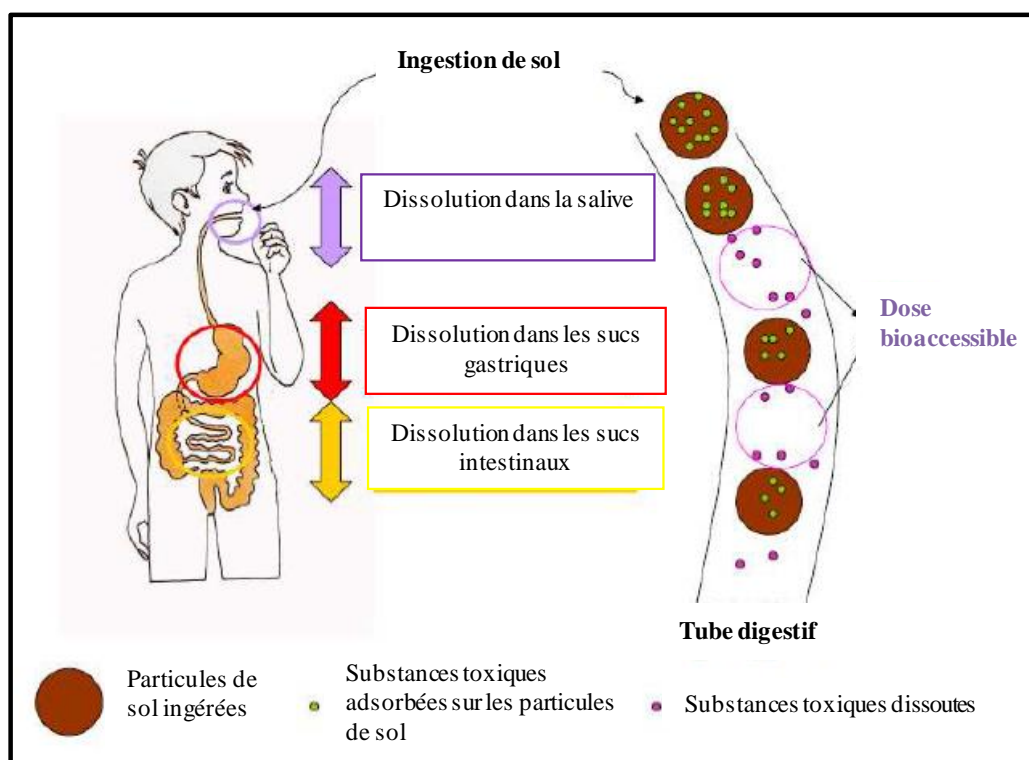


Figure 11: Schématisation de la notion de bioaccessibilité (Record, 2012)

La mesure de la fraction bioaccessible d'un polluant se fait au moyen de tests in vitro.

- une première extraction, acide, simule les conditions de l'estomac ;
- une seconde extraction, proche de la neutralité, simule les conditions intestinales ;

- en plus de ces deux phases, certains tests comportent une phase initiale qui simule l'action de la salive.

Une diversité de protocoles de mesures de la bioaccessibilité existe (**Tableau 3**) : SBET, PBET, IVG, UBM, TIN...(Juhsz et al., 2007 ; Ruby et al., 1992 ; Rodriguez et al., 1999 ; Caboche 2009 ; Oomen et al 2002). Les paramètres expérimentaux (pH, temps de contact entre la matrice et le fluide digestif, ratio du volume de solution extractante sur le volume de terre utilisé (ratio L/S)) varient sensiblement d'un test à l'autre. Ces protocoles sont présentés dans le tableau 5, issu de la commission de normalisation internationale ISO.

Certains tests simulent la seule phase gastrique, d'autres l'ensemble du tractus gastro-intestinal, y compris la phase salivaire. Les fluides gastriques sont simulés à partir d'acides en ajoutant ou non quelques enzymes. Les pH de la phase gastrique simulée varient selon les études, et le temps de contact avec les fluides gastriques varie de 1h à 16 h. Le rapport liquide/ solide aussi, varie d'une étude à l'autre. Les fluides intestinaux sont simulés à partir de mélanges complexes de sels de bile, de pepsine, de pancréatine.... Le pH de la phase intestinale simulée est de 5,5 à 7. Le temps de contact avec les fluides intestinaux varie entre 1h à 6 h selon les méthodes, sachant que le temps moyen de résidence dans l'intestin varie entre 2 et 4 heures.

Ces tests ayant comme avantage la facilité des études in vitro au laboratoire par rapport à des tests in vivo sur des animaux, et comme objectif la mesure de la fraction bioaccessible des polluants dans les sucs gastrique et intestinal, sous réserve de respecter les préconisations associées aux différents protocoles.

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 3: Différents tests de bioaccessibilité mis en évidence dans la littérature

Voie d'entrée	Type de test	Acronymes et nom des tests	Segments simulés	pH adaptés	Solutions utilisées			Références	
					Composés inorganiques	Composés organiques	Autres composés		
Ingestion		SBET (Simplified Based Extraction Test)	Estomac	1,5	HCl		Glycine	(Juhasz et al. 2007)	
		PBET (Physiologically based Extraction Test)	Estomac	2,5	HCl	-Citrate -Malate -Acide lactique -Acide acétique	Pepsine	(Ruby et al. 1992)	
			Intestin grêle	7	NaHCO ₃		Pancréatine Sels biliaires		
		IVG (In Vitro Gastro-intestinal method)	Estomac	1,8	NaCl NH ₄ Cl		Pepsine	(Rodriguez et al. 1999)	
			Intestin grêle	5,5	NaHCO ₃		Pancréatine Extrait sec de bile		
		UBM (Unified BARGE method)	Bouche	6,5	KCl KSCN NaH ₂ PO ₄ NaCl NaOH	Urée	Amylase Acide urique Mucine	(Caboche, 2009)	
			Estomac	1,2-1,8	NaCl NaH ₂ PO ₄ KCl CaCl ₂ , 2H ₂ O NH ₄ Cl HCl	-Glucose -Acide glucuronique -Urée -Glucosamine-hydrochloride	-Albumine bovine -Pepsine -Mucine		
			Intestin grêle	5,8-6,8	NaCl NaHCO ₃ KH ₂ PO ₄ KCl MgCl ₂ HCl	Urée	CaCl ₂ , 2H ₂ O Albumine bovine Pancréatine Lipase		
			Bile		NaCl NaHCO ₃ KCl HCl	Urée	CaCl ₂ , 2H ₂ O Albumine bovine Bile porcine		
		Dynamique	TIN TNO gastro-intestinal model	Bouche	5				(Oomen et al. 2002)
				Estomac	2				
				Intestin: Duodenum Iléum jéjunum	6,5 6,8 7,2			Lipase Pepsine Pancréatine Bile porcine	
Inhalation	Statique	PSF (Phagolysosomal Simulant Fluid)	Phagolysosome alvéolaire	4,5	Na ₂ HPO ₄ NaCl Na ₂ SO ₄ CaCl ₂ , 2H ₂ O 1-(HO ₂ C)- 2-(CO ₂ K)- C ₆ H ₄		C ₂ H ₅ NO ₂ Alkylbenzyl dimethylammoniumchloride (ABDC)	(Stefaniak et al. 2005)	

CHAPITRE II: DESCRIPTION DES SITES D'ETUDE **ET METHODOLOGIE**

A/ Présentation des sites d'étude

1- Présentation du site d'étude de Fej Lahdoum

L'histoire de l'exploitation minière en Tunisie remonte à l'époque romaine et carthaginoise (Sainfeld, 1952). A partir du 19^{ème} siècle, cette activité a connu son apogée avec une exploitation intensive des substances minérales: plomb, zinc, fer, phosphates...

Environ 600 gites sont concentrés dans la moitié Nord de la Tunisie, qui constituait la région minière la plus importante. Cette activité minière a chuté à partir de 1980 et actuellement les mines sont fermées par manque de réserves.

Aujourd'hui les ressources minières exploitées en Tunisie se limitent aux phosphates (bassin de Gafsa) et au fer (Mines de Jrisa et Tamra).

En tenant compte des minerais exploités et de leurs contextes géologiques, on distingue 3 provinces métallogéniques (**Figure 12**):

- la province tellienne polymétallique
- la province atlasique à Pb, Zn
- la province phosphatée autour de l'île de Kasserine

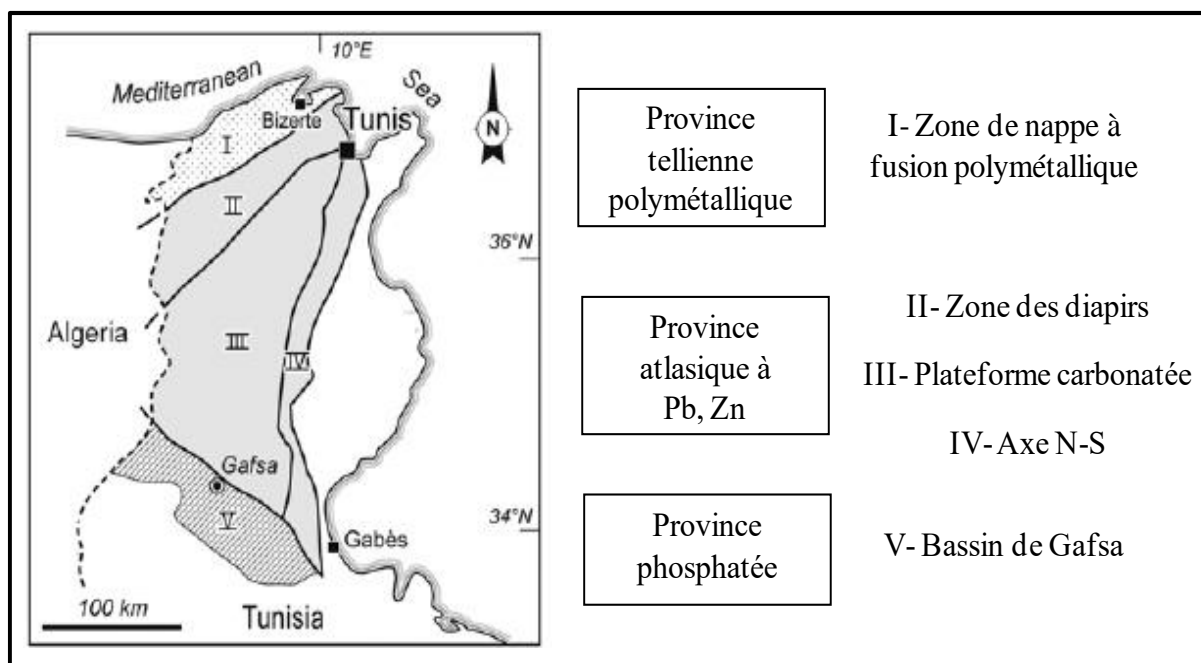


Figure 12: Les différentes zones métallogéniques en Tunisie (Ghorbel, 2012)

Les principaux gisements d'extraction et de traitement du minerai (**Tableau 4**) présentent des zones de forte pollution diffuse dont les teneurs en métaux et métalloïdes peuvent parvenir 10^2 à 10^4 fois les teneurs naturelles d'un sol, et ce avec des quantités importantes de déchets miniers laissés aux aléas climatiques spécifiques au bassin méditerranéen.

Le choix du site de Fej Lahdoum, s'explique par le fait que les gisements à Pb-Zn sont plus nombreux par rapport à d'autres types de gisements et sont distribués sur l'ensemble du nord tunisien où se concentre de vastes terres agricoles ainsi que la majorité des ressources d'eaux de surface.

Tableau 4: Principaux gisements miniers en Tunisie (ONM)

Province	Zone	Surface (km ²)	Principaux gisements	Tonnage
Tellienne polymétallique	Zone des nappes	6000	Tamera, J. Hallouf-Bou Aouane Pb-Zn, Oued El Maden et EL Arja Hg, FejHsine Pb-Zn	1 MT Pb 272000 T Zn 9 Mt Fe 74000 T Hg
	Zones des dômes	8000	Bougrine, Fej Lahdoum, Boujabeur, Jerissa	1 MT Pb 1,5 MT Zn 82000 T CaF ₂ 400000 T BaSO ₄
Pb - Zn	Plateforme carbonatée de la Tunisie centrale	34000	Loridga, Trozza, Touila, Labeid, Chaambi, Ajred	120000 T Pb 20000 T Zn
	Axe N-S (province fluorée)		Hammam Zriba Hammam Jdidi J.Ressas Sidi Taya	791000 spath Fluor 130000 T Barytine 163000 T Pb 165000 T Zn
	Bassin de Gafsa		Métaloui, Moularés, Redeyef, M'dhilla	324 MT
Bassin Nord	KalaaKhasba, SraaOuerten			

1-2 Situation géographique, climatique et géologique de Fej Lahdoum (FL)

1-2-1 Cadre géographique

Le district minier de FejLahdoum, situé au Nord-Ouest de la Tunisie fait partie de la délégation du Krib, gouvernorat de Siliana à 120 km de Tunis. Ce site se trouve au cœur d'un massif montagneux dont la ligne de crête culmine à 954 m à Sidi Belgacem. Ce site minier (9 ° 60'47" E et 36 ° 22'06" N) se situe au fond d'une vallée drainée par l'oued Tordfin affluent de l'oued El Mor-Arkou qui se jettent dans l'oued Tessa à environ 11 km à l'ouest du gisement (**Figure 13**).

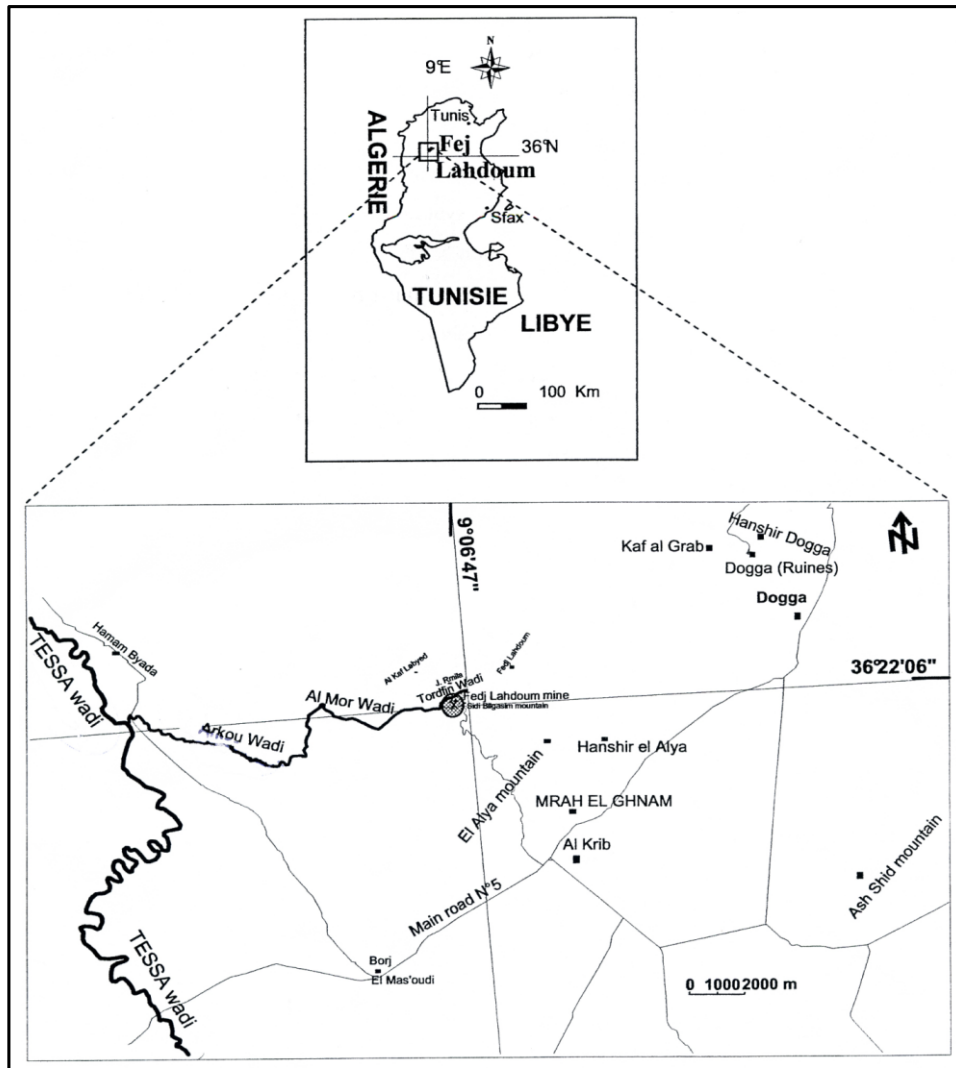


Figure 13: Localisation de l'oued Tessa et son affluent dans le secteur de Fej Lahdoum (assemblage des cartes topographiques au 1/25 000 de Jendouba SE(32), Téboursouk SW (33), Nebeur NE (39) et Gaafour NW (40))

Depuis 1892, le secteur de Fej Lahdoum (FL) a été exploité à maintes reprises jusqu'à 2004. Il a fait l'objet de plusieurs travaux portant sur l'évaluation des impacts d'anciennes activités minières essentiellement plombozincifères sur le milieu environnant (Mseddi, 2002; Ben Arfa, 2003; Ghorbel, 2007; Sebai, 2007; Boussen, 2010).

Ce site est caractérisé par des espaces dégradés, des vieilles usines, des villages miniers abandonnés où les déchets miniers, fins et non consolidés, ont été stockés sous forme de terrils et laissé à l'abandon sans aucun aménagement. Ces déchets représentent des volumes très importants de 5 millions de tonnes à une teneur en Zn-Pb de 12% (ONM) (**Figure 14**).



Figure 14: Localisation de Fej Lahdoum

1-2-2 Cadre climatique

La zone d'étude se situe dans l'étage semi-aride moyen du bioclimat méditerranéen. Les données présentées sont celles de la station météorologique de Siliana, la plus proche, sur une période de cinq ans de 2008 à 2012.

* La pluviométrie

D'après les données pluviométriques des cinq ans (2008-2012), la région est caractérisée par une pluviométrie annuelle moyenne de 400 mm/an avec un taux maximal de précipitation au mois d'octobre (72,4 mm) et un minimum au mois de juin (12,1 mm) (**Figure 15**).

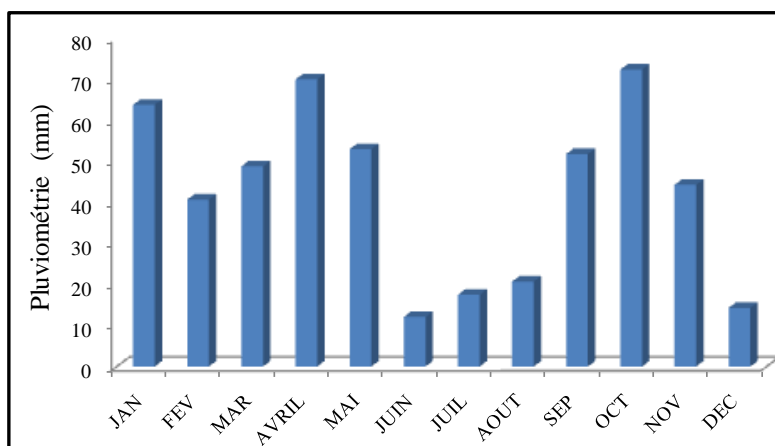


Figure 15: Histogramme des pluviométries moyennes mensuelles (2008-2012) (INM)

* La température

La température moyenne annuelle est de 18° C, avec une température moyenne minimale de 9,3°C au mois de février et une température moyenne maximale de 28,2°C au mois de juillet (**Figure 16**).

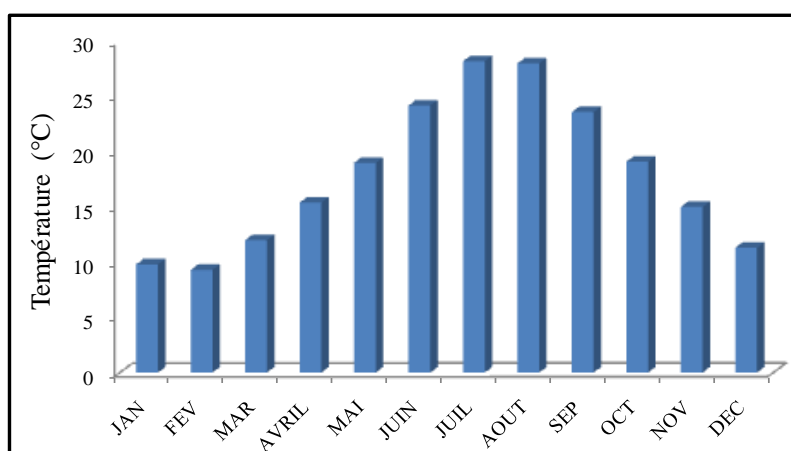


Figure 16: Histogramme des températures moyennes mensuelles (2008-2012) (INM)

*Le vent

La vitesse moyenne annuelle du vent est de 2,7 m/s et est pratiquement constante durant toute l'année. Il s'agit donc d'une région venteuse avec des vents dominants orientés NW (**Figure 17**).

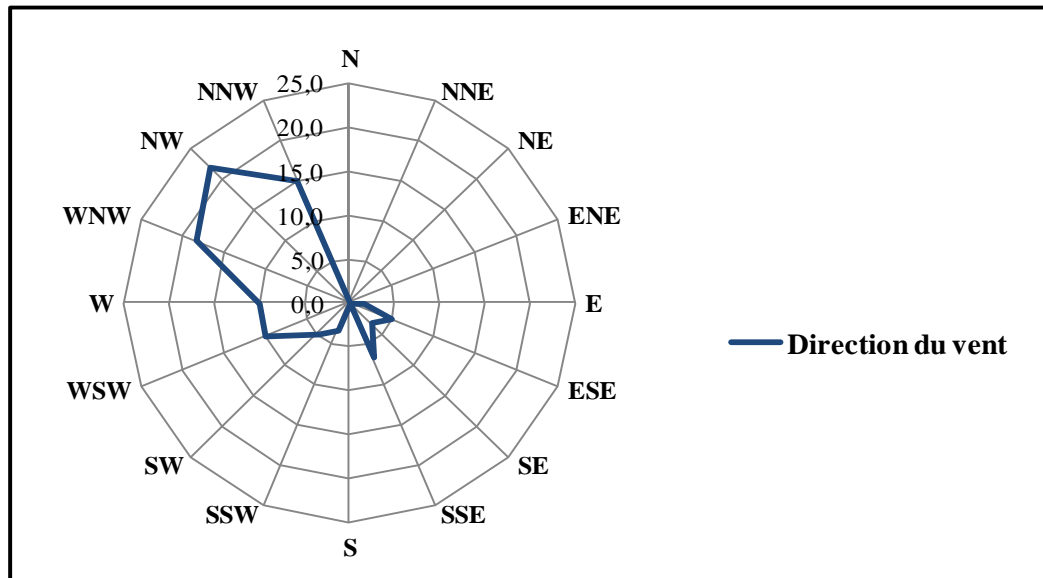


Figure 17: Rose des vents (2008-2012) (INM) (<http://ready.arl.noaa.gov/READYamet.php>)

1-2-3 Cadre géologique

Le massif de Fej Lahdoum se situe à l'intersection de deux structures simples: l'anticlinal crétaé de Jouaouda et le synclinal miocène d'Ain El Hamra. Cette intersection est une région brouillée, d'allure très biscornue (Sainfled, 1952). Elle est ceinturée par des terrains allant du Crétacé inférieur jusqu'au Miocène.

Un grand accident (faille de l'oued Arkou) le sépare de la zone synclinale de JbelGoraa. Au NE, le diapir se poursuit par un accident complexe de direction NNE-SSW: l'accident de Tébourouk (Jauzein et Perthuisot, 1974). L'aspect lithostratigraphique a été étudié par Abidi et Abdelouahed (1986). La série stratigraphique à l'affleurement est limitée aux terrains triasique, crétaé supérieur, paléogène supérieur et néogène.

Le secteur minier de Fej Lahdoum est présenté sur un extrait de la carte géologique de Jendouba 1/50 000 (**Figure 18**).

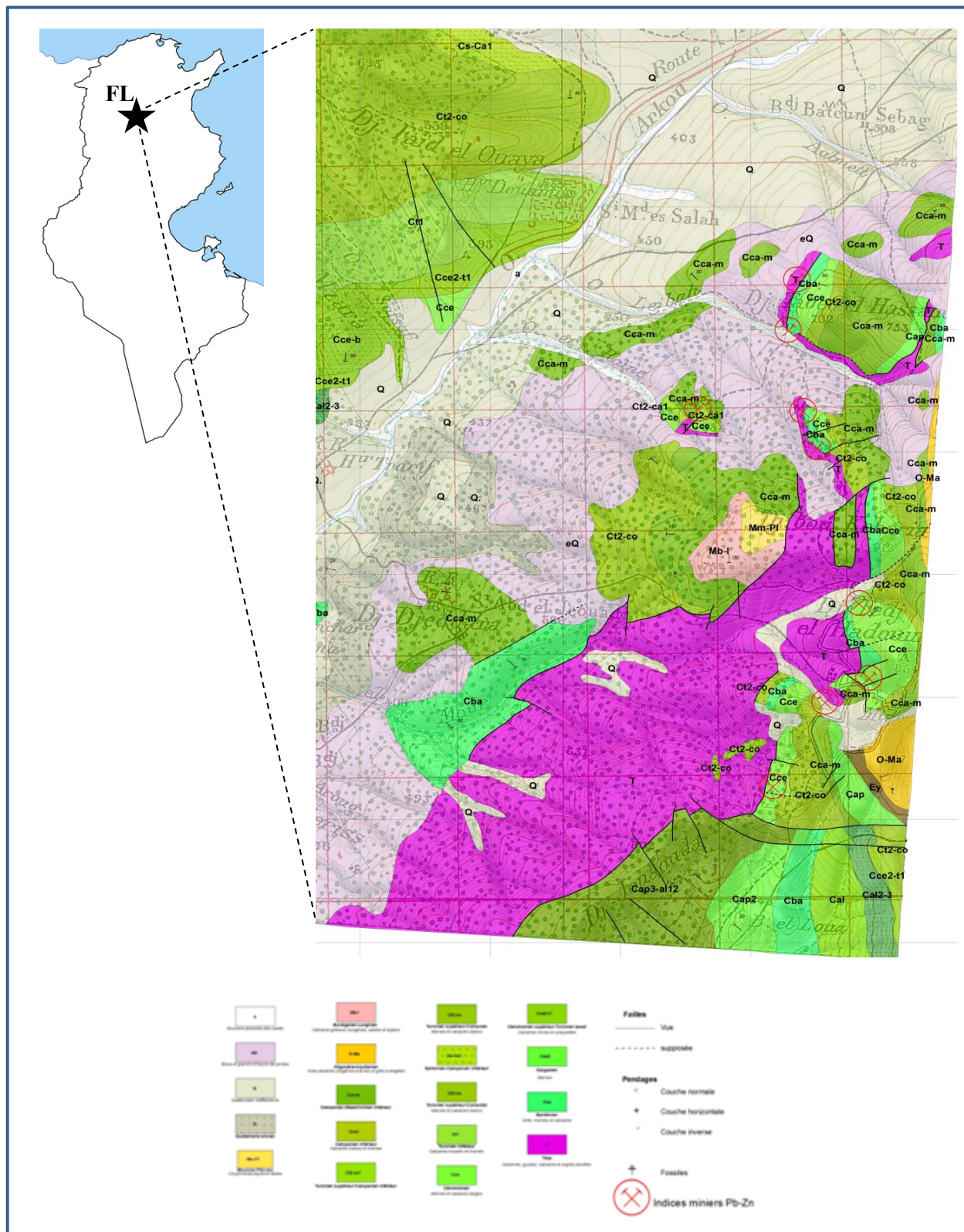


Figure 18: Extrait de la carte géologique de Jendouba 1/50000 (Mustapha BEN HAJ ALI, 1993)

1-3- Description du rejet et des solum de Fej Lahdoum (FL)

Les déchets miniers (ou rejets) de Fej Lahdoum fins et non consolidés, ont été stockés sous forme de terrils sans aucun aménagement ni protection. Ces rejets représentant un volume de 157.270 m³ ont été entreposés au voisinage immédiat du site d'exploitation occupant une surface de 10ha (**Figure 19**).



Figure 19: Le district minier Fej Lahdoum

Des échantillons du teruil de cinq différents niveaux selon la verticale, en allant du sommet vers la base, nommés H1 (sommet), H2, H3, H4, H5 (base) (**Figure 20**) ont été prélevés.

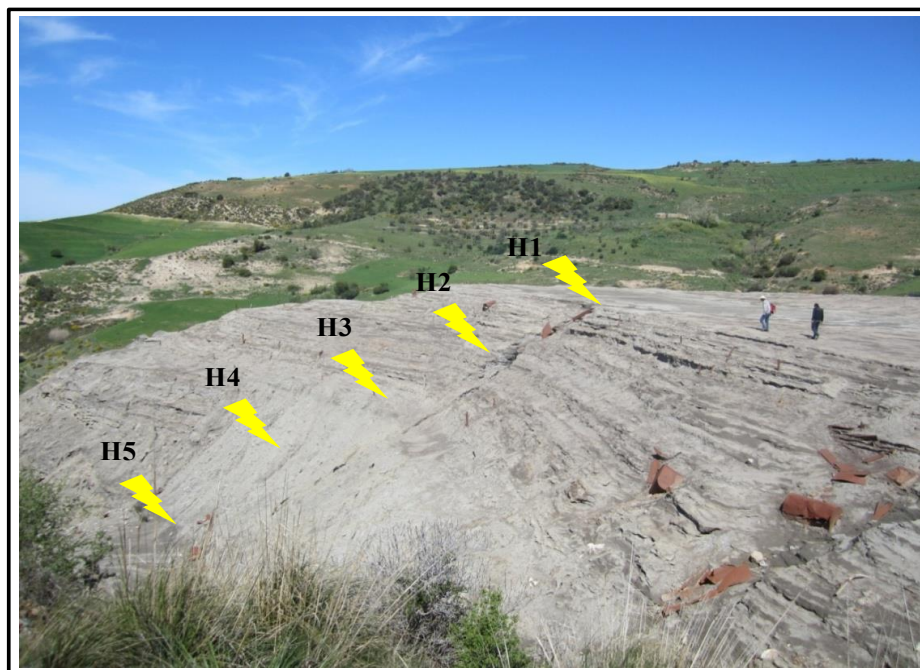


Figure 20: Echantillonnage du teruil de Fej Lahdoum

CHAPITRE II: DESCRIPTION DES SITES D'ETUDE ET METHODOLOGIE

Les rejets sont soumis à l'action de l'érosion hydrique et/ou éolienne parfois très importante impliquant une dissémination des particules contaminées sur les sols avoisinants dont des champs d'oliviers en contrebas du terril.

Deux profils de sols ont été prélevés afin d'étudier la dissémination de la contamination (**Figure 21**).



Figure 21: Emplacement des deux profils de sol par rapport au rejet

(Avec: R: rejet, P1: Profil 1, P2: Profil 2)

Le premier profil de sol P1 (**Figure 22**) se situe à une quarantaine de mètres du terril et est composé de 4 horizons.

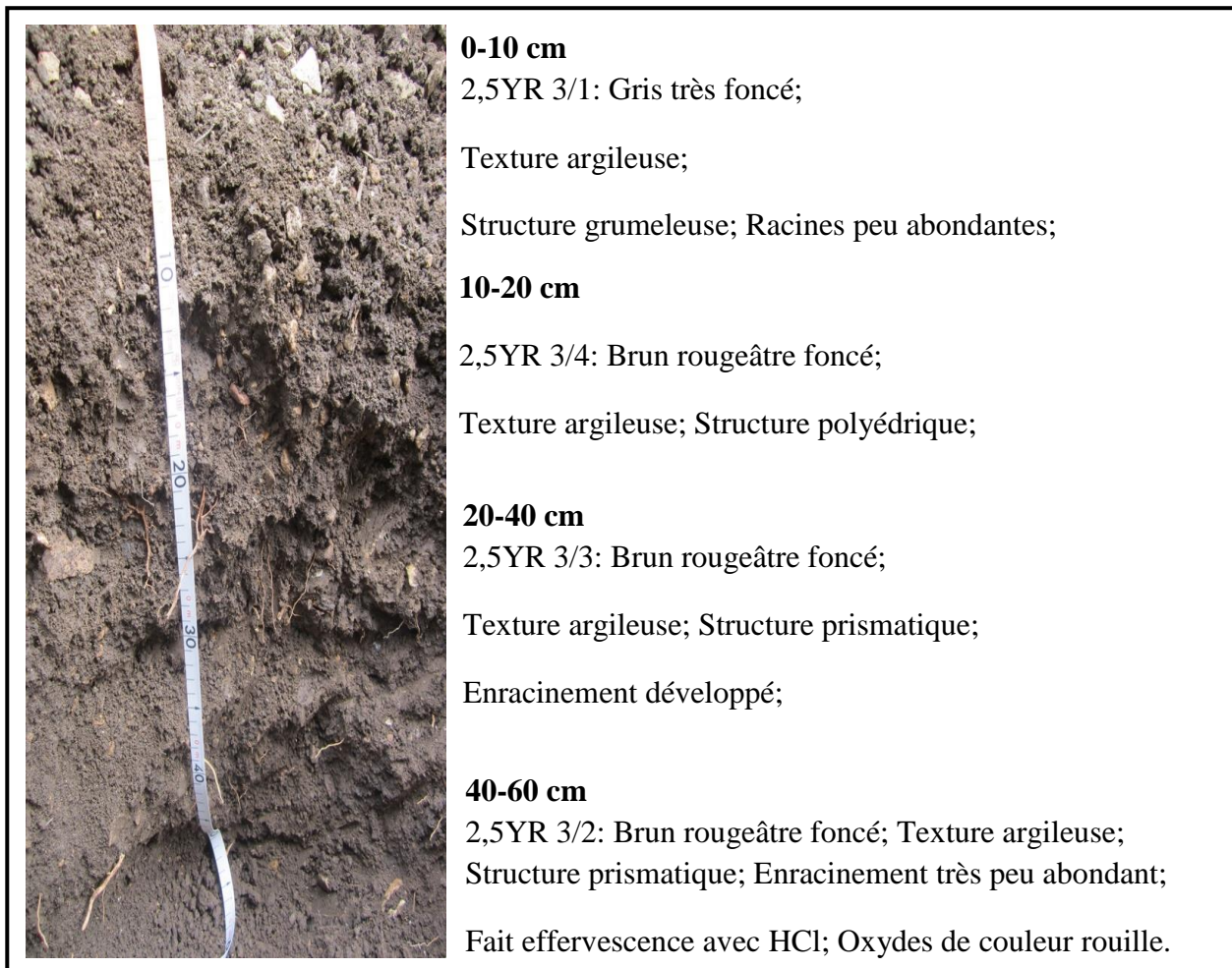


Figure 22: Description macromorphologique du profil 1 (P1) de FL

Le deuxième profil P2 (**Figure 23**) se situe à une centaine de mètres du terril et présente aussi 4 horizons.

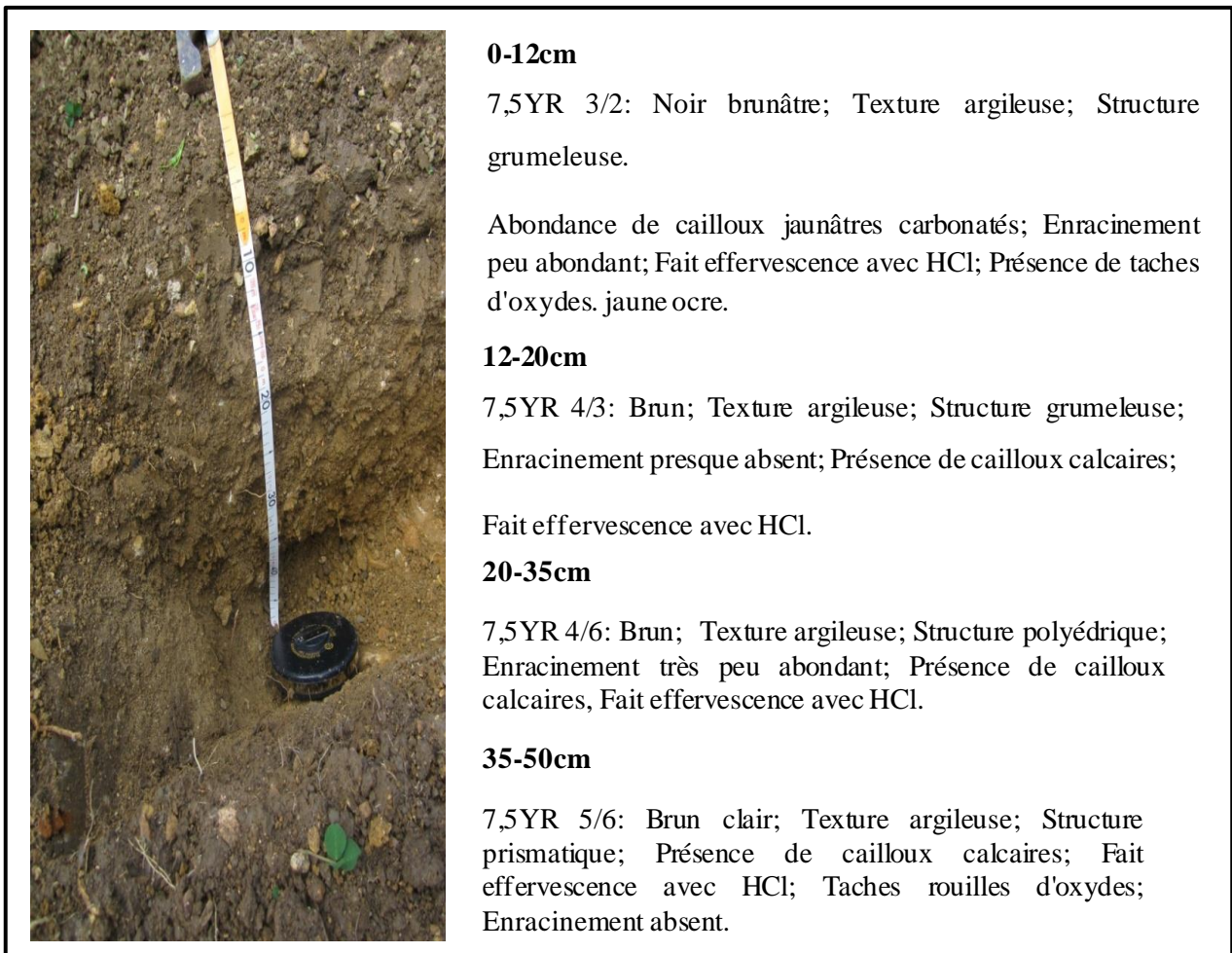


Figure 23: Description macromorphologique du profil 2 (P2) de FL

2- Présentation des deux technosols miniers : P et L

Les déchets miniers, fins et non consolidés, ont été stockés comme vu précédemment sous forme de terrils mais aussi peuvent être entreposés dans des bassins de décantation. Des sols (Technosols) peuvent se développer sur ces déchets miniers suite à une végétalisation spontanée des bassins de décantation. Les 2 technosols miniers étudiés proviennent d'une part, une ancienne mine du district plombo-argentifère de Pontgibaud (P) et d'autre part, d'une ancienne mine d'or La Petite Faye (L). Deux technosols représentatifs des 2 sites ont été prélevés dans les anciens bassins de décantation spontanément végétalisés (**Figure 24-a** et **24-b**).

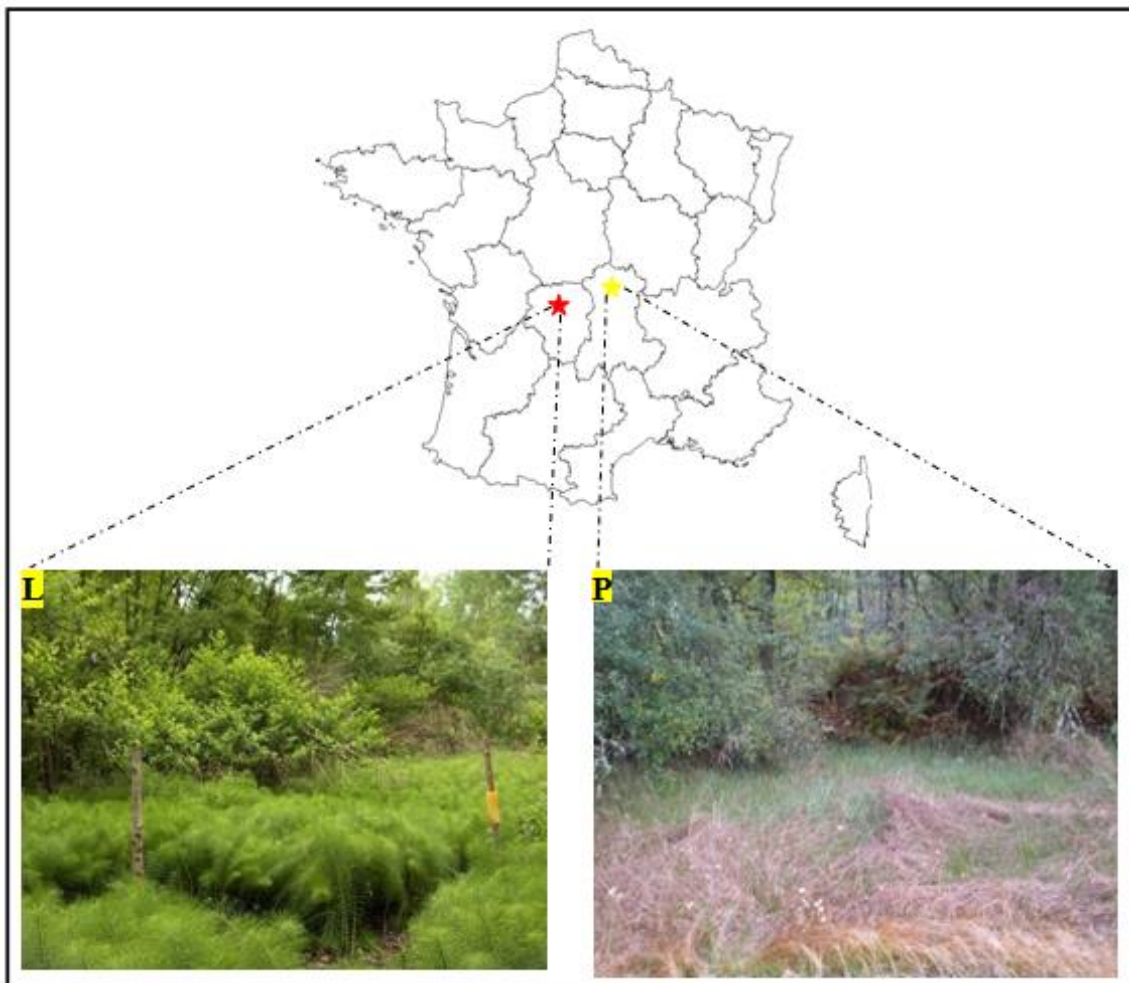


Figure 24a: Site de La Petite Faye - **Figure 24-b:** Site de Pontgibaud

2-1 Le site de Pontgibaud (P)

Le site de Pontgibaud (Roure-Les Rosiers) est une ancienne mine plombo-argentifère localisée dans le massif Central à l'ouest de Clermont-Ferrand et qui s'étend sur 15 ha. Au cours du 19^{ème} siècle, ce district a connu sa plus grande prospérité, devenant le premier centre producteur français de plomb argentifère : 50000 tonnes de plomb-métal et 100 tonnes d'argent y ont été extraites durant la période 1850/1897.

Parallèlement, plusieurs mines extrayaient la galène (PbS) argentifère présente dans le secteur: Roure, Pranal, Mioche, Barbecot, La Miouse, Villevieille... qui était ensuite traitée à l'usine d'enrichissement de Pontgibaud, les lingots étaient coulés sur place, d'où la présence de scories dans le secteur.

La **figure 25** représente l'ensemble du site minier de Pontgibaud (Roure-Les Rosiers) comprenant plusieurs terrils et bassins de décantation. Le profil PGB correspond au technosol minier étudié (PGB), développé sur un des bassins de décantation.

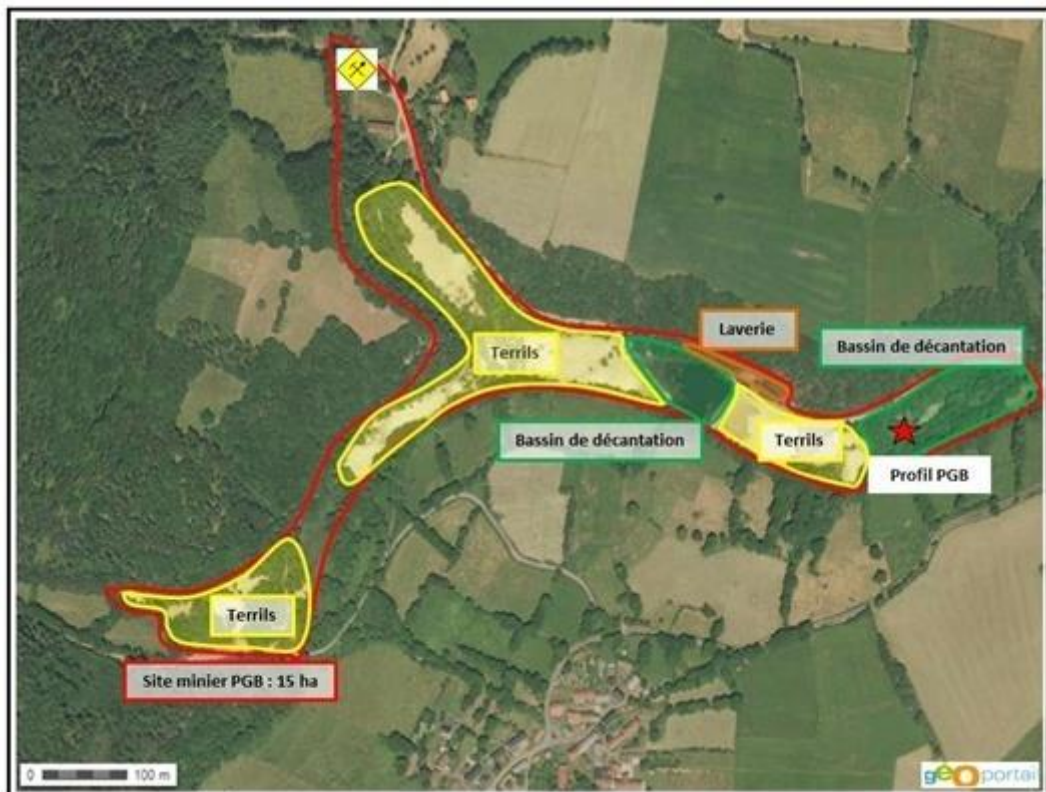


Figure 25: Présentation du site de Pontgibaud (Pascaud, 2015)

Le site de Pontgibaud se situe à une altitude de 750 mètres avec des précipitations annuelles de 750 mm et une température moyenne de 8,4°C.

Les différents filons sont majoritairement d'orientation N-S et encaissés dans les migmatites du socle des Combrailles. Les sulfures sont inclus dans une gangue de quartz et/ou de barytine minéralisée une première fois au Stéphanien/Permien (stade de moyenne température à quartz + As, Pb, W, Sn) et une seconde fois au Lias (stade de basse température à Barytine+ Pb, Zn).

Description du Technosol de Pontgibaud (P)

Un technosol s'est développé sur les déchets miniers entreposés dans les bassins de décantation du site minier de Pontgibaud. La description macromorphologique du technosol minier est présentée dans la **figure 26** (Pascaud, 2015).

Pour l'étude de phytostabilisation assistée, un échantillon de sol a été prélevé entre 0 et 20 cm de profondeur correspondant à l'horizon de labour.

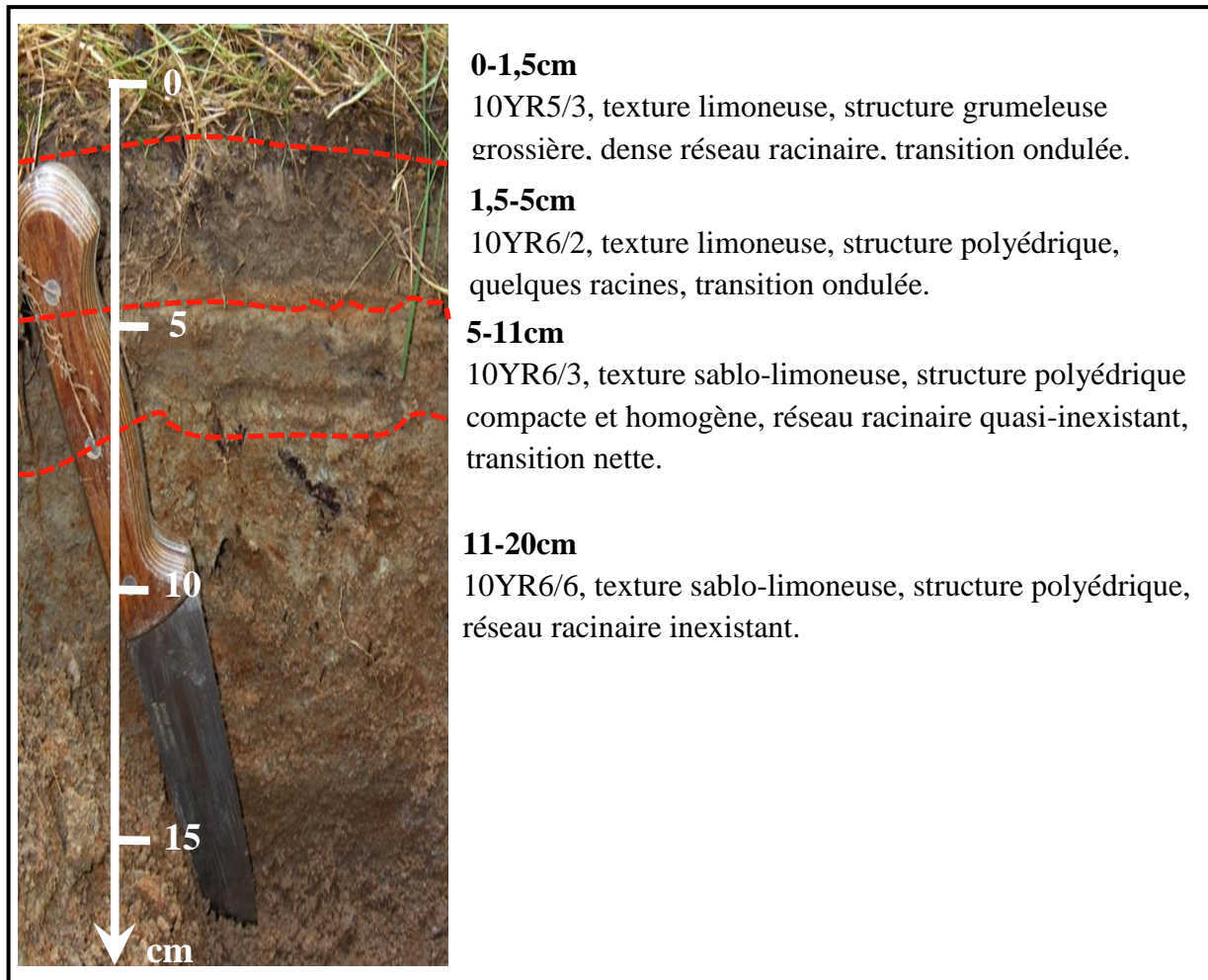


Figure 26: Description macromorphologique du technosol P

2-2 Le site de La Petite Faye (L)

Le site d'étude de la Petite Faye est un bassin de décantation d'une ancienne mine d'or située au lieu-dit de La Petite Faye et se situe à 25 km de Guéret (Nord-Limousin, district aurifère de Bénévent- l'Abbaye.

Cette mine fut en activité de 1859 à 1962, avec une succession des périodes d'extraction et de prospection fournissant un total d'environ 370 kg d'or.

La **figure 27** illustre le site minier La Petite Faye et la localisation du profil de technosol étudié par rapport au terril.



Figure 27: Présentation du site La Petite Faye (Pascaud, 2015)

Le site de La Petite Faye se situe à une altitude de 380 mètres avec des précipitations annuelles de 1060 mm et une température moyenne de 9°C.

Cette structure est localisée à l'extrémité occidentale du granite à biotite et cordiérite de Guéret (60 km au Nord-Est de Limoges). C'est le faciès granitique hétérogranulaire, au contact d'un petit batholite de leucogranite, qui contient la structure aurifère (BRGM, 1986). Les minéralisations de l'or étaient principalement associées à la pyrite (FeS_2), l'arsénopyrite (FeAsS), la galène (PbS), la sphalérite (ZnS) et les sulfures comprenant un peu de Cu et Sb (Néel et al., 2003).

Description du Technosol de La Petite Faye (L)

La description macromorphologique du technosol minier est présentée dans la **figure 28**. Pour l'étude de phytostabilisation assistée, un échantillon de sol a été prélevé entre 0 et 20 cm de profondeur correspondant à l'horizon de labour.

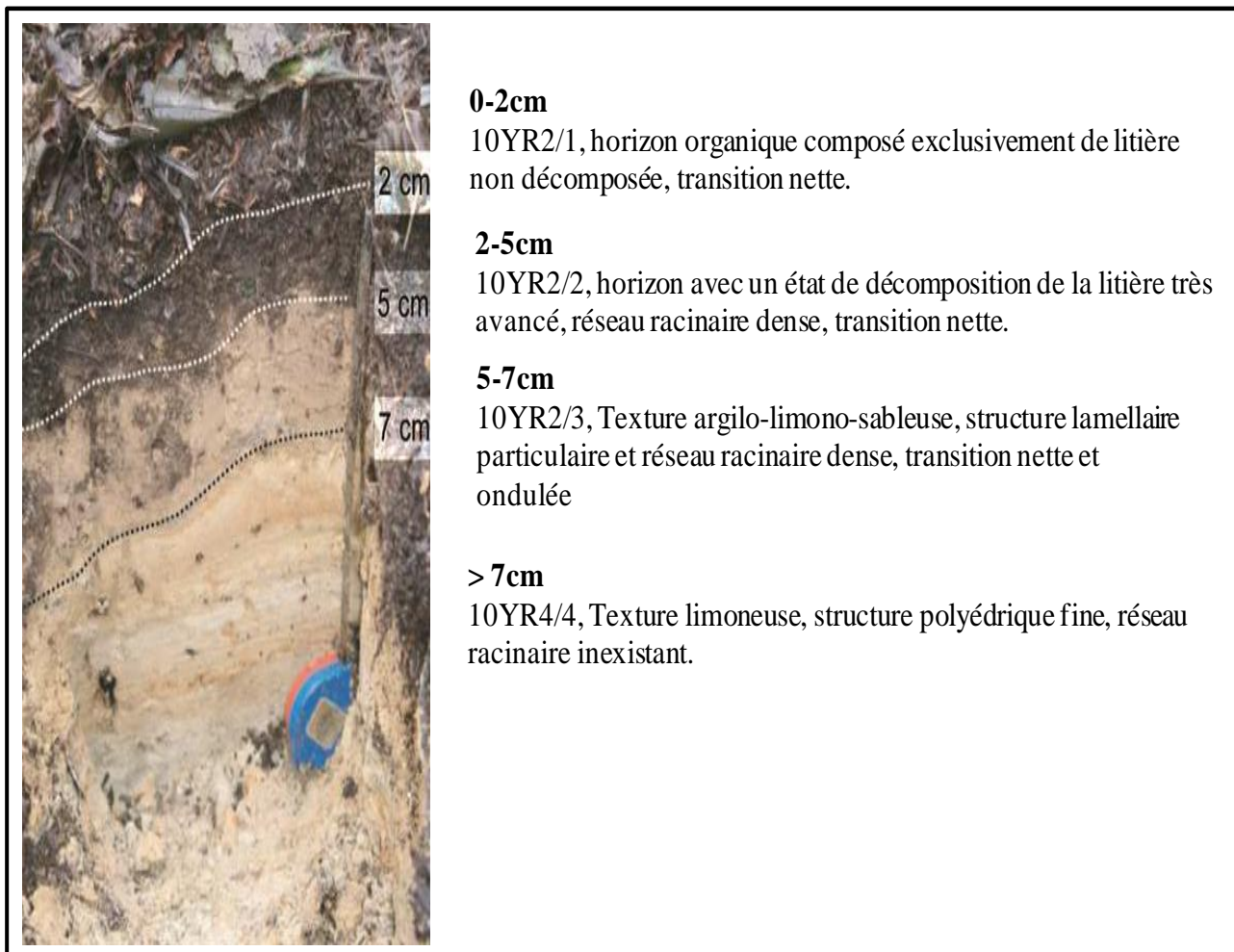


Figure 28: Description morphologique du profil L

B/ Méthodologies

1- Préparation des échantillons au laboratoire

L'étude des sols, technosols et du rejet a nécessité des investigations sur le terrain ainsi que différents types d'analyses au laboratoire. Une campagne d'échantillonnage a été effectuée dans les différents sites, au cours de laquelle différents échantillons ont été prélevés. Les échantillons récoltés ont été séchés à l'air ambiant, tamisés à 2 mm et conservés dans des sacs en plastique. Pour certaines analyses, les échantillons tamisés à 2 mm ont été ensuite broyés à l'aide d'un mortier en agate.

2- Analyses physico chimiques des sols

2-1 La granulométrie

Le fractionnement granulométrique pour les fractions < 2mm a été effectué suivant la norme NF X31-107 c'est à dire par tamisage (sables fins/sables grossiers) et selon la loi de Stocks pour les fractions argileuse et limoneuse.

2-2 pH

Les valeurs de pH sont déterminées selon la norme AFNOR NF T01-013 à savoir après la mise en suspension de l'échantillon sec dans l'eau milliQ (rapport solide/liquide = 1/5), à l'aide d'une électrode en verre.

2-3 CEC

La capacité d'échange cationique CEC a été déterminée suivant la norme NF X 31-130, qui propose de faire réagir 2.5 g d'échantillon solide avec 50ml de solution de chlorure de cobaltihexammine.

2-4 Le carbone organique et l'azote total

Les concentrations en carbone organique et en azote total des échantillons ont été déterminées par combustion sèche respectivement selon les normes NF ISO 10694 et NF ISO 13878.

2-5 Le calcaire total

La teneur en calcaire total a été déterminée par la méthode volumétrique décrite dans la norme **NF ISO 10693**. La prise d'essai est comprise entre 0,5 et 10 g d'échantillon broyé à 250 µm, selon la teneur.

3- Minéralogie

3-1 Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est un Brucker D8 advance avec une anticathode au Cu ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été obtenus de 5 à $50^\circ 2\theta$ avec un pas de $0,04^\circ$ et un temps de comptage de $2s/pas$. Les diffractogrammes ont été traités et indexés à l'aide du logiciel X'Pert High Score Plus.

3-2 Spectroscopie Infrarouge

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil Thermo Fisher Scientific Nicolet 380 en mode transmission. Les spectres IR ont été enregistrés sur une plage de $400-4000 \text{ cm}^{-1}$. Le logiciel OMNIC (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

4- Analyses chimiques

4-1 Chimie totale par fluorescence X

Les teneurs totales des échantillons solides (sols et rejet) ont été déterminées par XRF portable de type XMET 5100 commercialisé par Oxford Instrument. Pour cela les échantillons de sol ont été broyés et compressés sous forme de pastille sur laquelle la mesure a été effectuée.

4-2 Chimie totale par ICP-MS

Les compositions chimiques globales ont aussi été déterminées après mise en solution totale par les acides fluorhydrique et perchlorique et dosage par ICP-MS ou ICP-AES par le laboratoire d'analyses des sols de l'INRA d'Arras.

4-3 Spectrométrie d'absorption atomique four

La spectrométrie d'absorption atomique four permet le dosage mono-élémentaire des éléments en traces de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ dans des échantillons liquides. Cette méthode est réalisée avec un spectromètre de type Agilent 240Z AA.

4-4 Spectrométrie d'absorption atomique flamme

La spectrométrie d'absorption atomique flamme possède le même principe de dosage des éléments en traces mais de l'ordre du mg/L . L'appareil utilisé est de type VARIAN SpectrAA220.

5- Extractions chimiques

5-1 Test de lixiviation : EN 12457-2

Les tests de lixiviation ont été fait selon la norme européenne EN 12457-2 avec un rapport solide liquide (EMQ) de 1/10 et une agitation rotative de 24h. Ces essais permettent d'estimer la capacité maximale de relargage d'un matériau (sols, déchets miniers, géopolymères) en éléments inorganiques facilement mobilisables.

5-2 Phytodisponibilité des éléments métalliques et métalloïdes: Extraction au CaCl_2

La fraction phytodisponible des technosols miniers a été estimée à partir d'une extraction au CaCl_2 (0,01 M) avec un rapport de 1/10 (m/v) et une agitation de 2h.

5-3 Les extractions séquentielles

La répartition des éléments métalliques et métalloïdes dans les différentes phases du sol a été déterminée de façon opérationnelle par les extractions séquentielles de type BCR (Bureau Communautaire de Référence) (**Tableau 5**).

Les extractions séquentielles ont été réalisées sur des échantillons de sols et de rejets, cette méthode est la plus fréquemment utilisée pour la localisation des ETM dans les différentes fractions: la première fraction dite « extractible » est la fraction des métaux faiblement liée aux argiles (fraction échangeable), aux phases amorphes et aux fractions carbonatées, la seconde fraction dite « réductible » est liée aux oxydes et oxyhydroxydes de fer et de manganèse faiblement cristallisés et amorphes enfin la troisième fraction dite « oxydable » est liée à la matière organique et aux sulfures. La fraction restante est qualifiée de fraction résiduelle.

Selon le protocole développé par le Bureau Communautaire de Référence BCR, 0.5g d'échantillon broyé est attaqué successivement par des réactifs de force croissante: acide acétique 0,11M (F1 : fraction acido-soluble), chlorure d'hydroxylammonium 0,1M ramené à pH 2 à l'aide de HNO_3 69% (F2: Fraction réductible), peroxyde d'hydrogène 30% et acétate d'ammonium 1M, lui aussi ramené à pH 2 avec HNO_3 69% (F3 : Fraction oxydable).

Tableau 5: Protocole de spéciation chimique développé par le BCR (Pérez-Cid et al., 1998)

Fractions opérationnellement définies	Phases concernées	Réactifs chimiques et conditions d'extraction	Temps et puissance de sonification
F1: Fraction acido-soluble	Espèces solubles, carbonates, cations échangeables	0,5 g d'échantillon + acide acétique 0,1 mol/L	7 minutes à 20 W
F2: Fraction réductible	Oxyhydroxydes de fer et de manganèse	Ajout du chlorure d'hydroxylammonium 0,1 mol/L (réactif amené à pH 2 avec du HNO ₃ 69%) au résidu de l'étape précédente.	7 minutes à 20 W
F3: Fraction oxydable	Matières organiques et sulfures	Ajout de H ₂ O ₂ au résidu de l'étape précédente Ajout d'acétate d'ammonium 1 mol/L (réactif ramené à pH 2 avec du HNO ₃ 69%).	2 minutes à 20 W 6 minutes à 20 W

5-4 Bioaccessibilité

Les mesures de bioaccessibilité ont été effectuées selon deux méthodes : le test Simplified Based Extraction Test (SBET) et le test unifié Unified Barge Method (UBM) établi par le groupe de travail BARGE (BioAvailability Research Group Europe).

5-4-1 SBET

On a suivi un protocole simplifié pour tester la bioaccessibilité qui se base sur une solution de glycine à pH=1. On place dans un flacon l'échantillon (sols, rejets), on ajoute la solution de glycine et on le place dans un bain marie pendant une heure et sous une légère agitation par barreau magnétique. Après la solution est centrifugée à 6000 rpm/min pendant 4min30 puis le surnageant est filtré à 0,45µm puis le filtrat est stocké à 4°C.

5-4-2 UBM

Le test de bioaccessibilité développé par le groupe de recherche BARGE est basé sur la physiologie digestive humaine. Il comprend trois phases : buccale, stomacale et intestinale. Tout au long du test, la température est maintenue à 37 °C. 0,6 g de sol est mélangé avec 9 mL de salive (pH 6,5). La suspension est agitée pendant 5 minutes. Ensuite, 13,5 mL de solution gastrique (pH 1,0) sont ajoutés à la suspension de sol. Le pH de la solution est ajusté à 1,2 à l'aide de HCl (concentration : 37 %). La suspension est agitée pendant une heure. Suite à cette période, le pH est vérifié. S'il est au-dessus de 1,7 alors de l'HCl est ajouté à la suspension, dans le but d'obtenir un pH compris entre 1,2 et 1,7. La phase stomacale est alors extraite par centrifugation, et la concentration de l'élément est déterminée dans le surnageant, permettant d'obtenir la concentration dans la phase gastrique. En parallèle, un second échantillon de la même terre est mélangé avec la phase gastro-intestinale. Ce second échantillon, après avoir subi la phase d'extraction salivaire et stomacale, est mis au contact de la bile et de la phase intestinale. Le pH augmente alors dans une gamme comprise entre 5,8 et 6,8. La suspension est agitée pendant 4 heures puis centrifugée. La concentration de l'élément considéré est alors mesurée dans le surnageant (phase gastro-intestinale) (**Figure 29**).

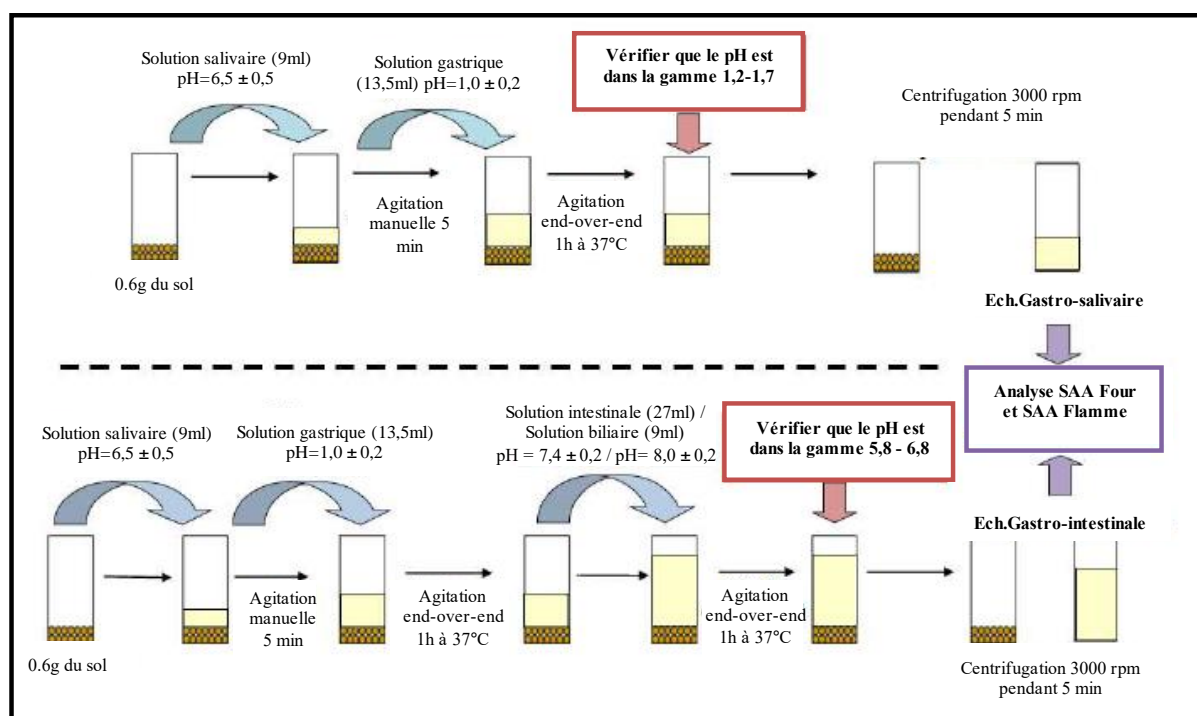


Figure 29: Schéma récapitulatif du test in vitro unifié BARGE (UBM)

5-5 Phytostabilisation assistée des technosols miniers par le sapin Douglas

5-5-1 Les conditions de culture des plantules de Douglas

Les échantillons des technosols Français ont été amendés d'une part par une solution nutritive et d'autre part par des boues de STEP compostées avant la mise en culture, dans le but de stimuler la croissance des plantules et de diminuer la mobilité des métaux-métalloïdes et la phytotoxicité des substrats.

La culture des grains de Douglas a été réalisée dans 3 conditions différentes : 1/ sols non amendés, 2/ sols amendés par une solution nutritive (NS) et 3/ sols amendés avec des boues compostées (CSS). Chaque condition a été reproduite en triplicat. Les pots de culture ont été mis 12 semaines en serre, arrosés 2 fois par semaine par de l'eau déminéralisée, avec 12 à 14 heures par jour de lumière correspondante à la lumière naturelle du soleil et une température allant de 15 à 20°C (**Figure 30**).



Figure 30: Le dispositif expérimental de culture de plantules des Douglas

5-5-2 Analyses chimiques des différents tissus de la plante

Après culture et récolte, les plantules de Douglas ayant poussé sur les technosols miniers de La petite Faye (L) et Pontgibaud (P) ont été minéralisés selon le protocole développé par Bonet et al (2016). Pour cela, 50 mg de matière sèche ont été mis en contact avec 3ml d'acide nitrique à 68% (qualité Normapur) dans des tubes en verre (« Pyrex ») pendant 9 heures à température ambiante. Après cette étape, les tubes sont brièvement ouverts sous la hotte pour diminuer la pression, refermés puis mis 48 heures à l'étuve à 80°C. Au bout de 24 heures, les tubes sont sortis de l'étuve, dévissés pour diminuer la pression et remis à l'étuve pour les 24 heures restantes.

A la sortie de l'étuve, les tubes sont refroidis à température ambiante et 2 ml de H₂O₂ sont ensuite rajoutés dans chaque tube. Les tubes sont de nouveau vissés et laissés à température ambiante pendant 9 heures.

En dernière étape, chaque échantillon est transféré dans des tubes en plastique gradués et le volume final est ajusté à 6 ml avec de l'eau ultrapure. Les minéralisats sont ensuite dosés en SAA flamme et four.

5-6 Revalorisation par voie alcaline de déchets miniers de Fej Lahdoun

Les objectifs de ce travail sont multiples à savoir (i) la valorisation des déchets miniers dans des matériaux par exemple pour les inertier ou pour une réutilisation en tant que matériau de construction, (ii) la diminution de la source de contamination sur site et (iii) le remplacement du métakaolin (source d'activation aluminosilicatée) par un matériau déchet à faible coût.

La synthèse de matériaux à activation alcaline a été réalisée selon le protocole présenté dans la **figure 31**. Pour résumer, des pastilles de NaOH sont dissoutes dans une solution de silicate de sodium puis le mélange est incorporé à du métakaolin et/ou des déchets miniers à différents taux de substitutions (0%,10%,25%,50%,75%,100%). Le matériau qui en résulte est dense et compact comme présenté sur la **figure 31**.

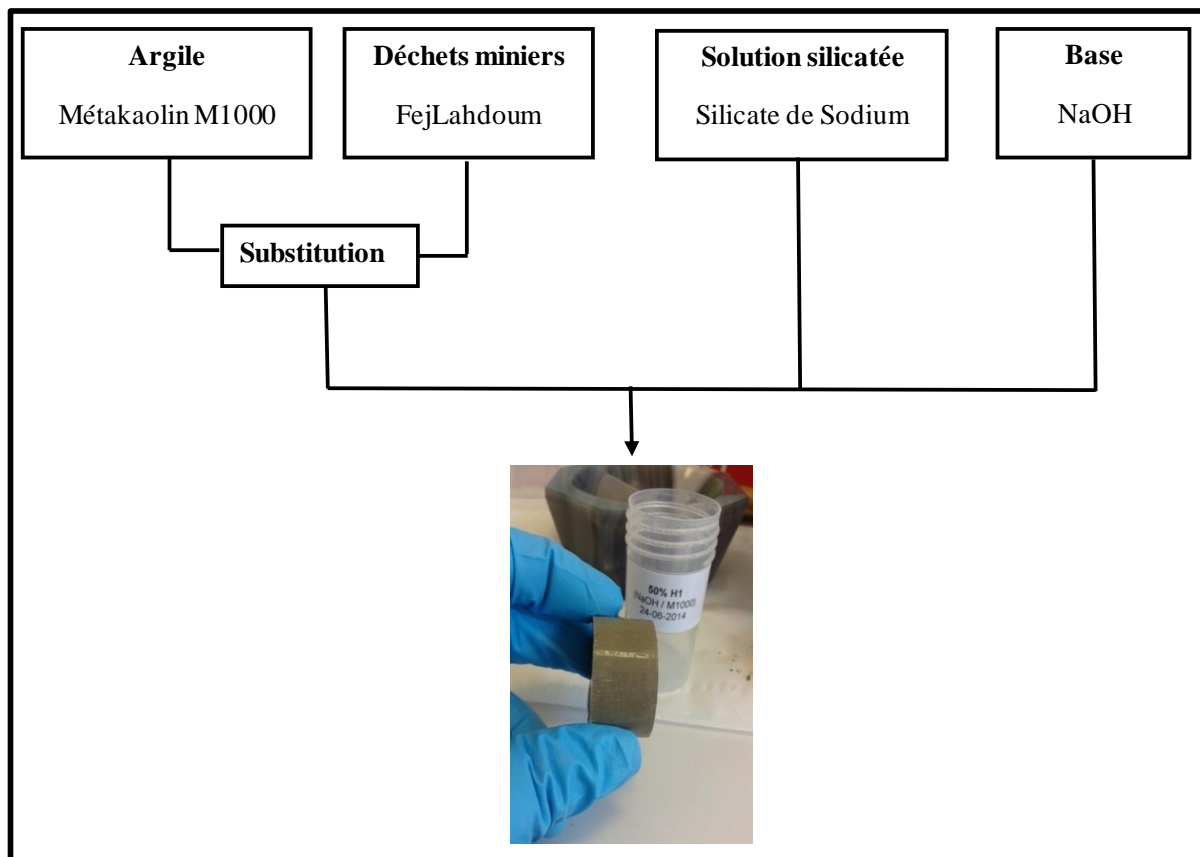


Figure 31: Protocole de synthèse des géopolymères

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE
ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC :
IMPLICATION SUR LES RISQUES
ENVIRONNEMENTAUX ET SANITAIRES DE SOLS
CONTAMINES EN CONTEXTE CARBONATE

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

Les résultats de cette partie portent sur la caractérisation de l'air des rejets de l'ancienne mine de Fej Lahdoum et l'évaluation de ses risques environnementaux et sanitaires. Pour se faire, une caractérisation minéralogique et pédogéochimique a été réalisées afin d'avoir une idée sur la stabilité des phases solides et la mobilité des métaux. D'autre part, une approche de bioaccessibilité a été adoptée dans le but d'évaluer les risques potentiels pour l'homme qui pourraient être dû à la présence des contaminants dans les déchets miniers et dans les sols agricoles avoisinant.

1- Caractérisation physico-chimique

1-1 Caractérisation physico-chimique du rejet

Le rejet de Fej Lahdoum (FL) représente un volume de 5 millions de tonnes de déchets miniers stockés sous forme trapézoïdale, de couleur grise et de texture très fine. Le rejet est peu consolidé, sans aucune végétation et est soumis aux processus d'érosion hydrique et éolien. Les principales propriétés physico-chimiques du rejet FL sont présentées dans le tableau ci-dessous (**Tableau 6**).

Tableau 6: Propriétés physicochimiques du rejet étudié

Rejet	pH _(eau)	C _{Org} g/kg	NT g/kg	MO g/kg	% CaCO ₃	Granulométrie		
						% Argile	% Limon	% Sable
H1 (Sommet)	7,0	5,17	0,07	8,94	30	7,6	44,8	47,6
H2	6,9	7,26	0,07	12,6	18,3	6,4	31,1	62,7
H3	7,1	4,05	0,12	7	26,4	10	46,6	43,2
H4	6,9	5,12	0,12	8,85	25	11,6	52,5	36,4
H5 (Base)	7,0	6,96	0,08	12	27,8	3,2	18,3	78,3

Les résultats de cette caractérisation révèlent que le pH du rejet minier FL est neutre, avec des faibles teneurs en carbone organique variant entre 4,05 et 7,26 g/kg, et par conséquent de faibles teneurs en matière organique: de 7 à 12,6 g/kg. Les teneurs en CaCO₃ sont comprises entre 18,3 et 30 % ce qui confirme la présence des carbonates aussi bien dans les rejets que dans la roche encaissante de la minéralisation.

Le diagramme textural (**Figure 32**) montre que le rejet de Fej Lahdoum présente une texture essentiellement sablo-limoneuse. La fraction fine est abondante ce qui rend le rejet sensible à l'érosion hydrique et /ou éolienne.

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE
DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

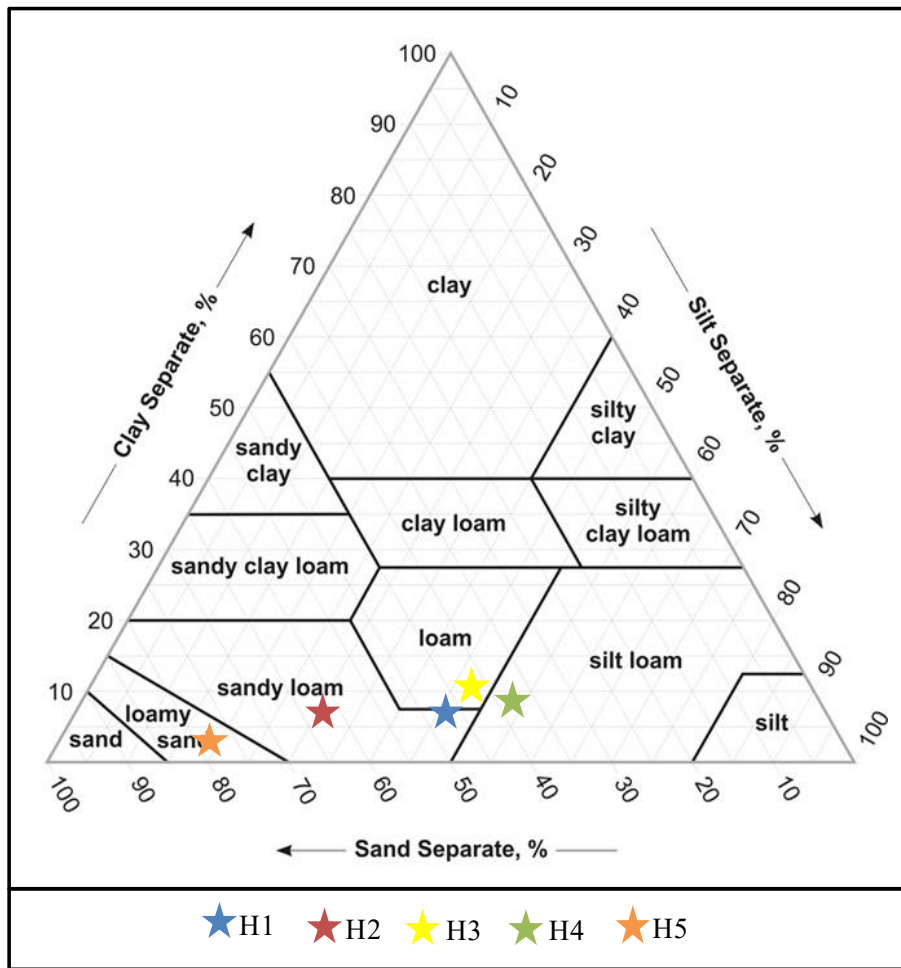


Figure 32: Diagramme textural du rejet minier de Fejlahdoum

1-2 Caractérisation physico-chimique des profils de sol

Les propriétés physico-chimiques des deux profils de sol de FejLahdoum sont présentées dans le tableau 7.

Tableau 7: Propriétés physicochimiques des profils de sols étudiés

Profils de sol	Horizons de sol	pH _{ca}	CO g/kg	NT g/kg	C/N	MO g/kg	CEC cmol/kg	Granulométrie			% CaCO ₃
								% Argile	% Limon	% Sable	
Profil 1 (P1)	P1-1	8,8	27,4	2,46	11,1	47,4	24,7	61	25	14	19
	P 1-2	8,7	25,2	2,29	11	43,6	24,1	58	28	14	20
	P 1-3	8,6	19,4	1,69	11,5	33,6	23,4	59	22	19	26
	P 1-4	8,7	18,6	1,6	11,6	32,2	22,5	68	20	12	30
Profil 2 (P2)	P 2-1	8,2	25,2	2,37	10,7	43,7	21,6	52	22	26	36
	P 2-2	8,7	17,1	1,51	11,3	29,6	21,4	58	28	14	48
	P 2-3	8,8	10,2	0,86	11,9	17,6	23,4	49	36	15	42
	P 2-4	8,5	9,46	0,76	12,5	16,4	21,5	54	28	18	46

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

Les résultats des analyses au niveau des profils de sol échantillonnés indiquent qu'ils se caractérisent par un pH basique allant de 8,6 à 8,8 pour le profil P1 et de 8,2 à 8,8 pour le deuxième profil P2. Ces valeurs de pH peuvent être dues au contexte général carbonaté de la zone, prouvé par les teneurs en carbonates, variant de 19 à 30% pour P1 et entre 36 et 48% pour P2. Les teneurs en carbone organique varient entre 18,6 et 27,4 g/kg pour P1 et entre 9,46 et 25,2 g/kg pour P2. Les teneurs les plus élevées en carbone organique sont enregistrées dans les horizons de surface avec un gradient décroissant en fonction de la profondeur. Cette richesse en matière organique, est due au fait qu'il s'agit de terres agricoles (culture d'Oliviers) et pourrait jouer un rôle très important dans la rétention de certains éléments métalliques. Le rapport C/N est compris entre 10,7 et 12,5 pour l'ensemble des échantillons de sol traduisant une bonne activité biologique et une bonne décomposition de la matière organique. La capacité d'échange cationique CEC est élevée, comprise entre 21,5 et 24,7 cmol₍₊₎/kg et est due aux teneurs élevées en matière organique et en argiles (**Figure 33**).

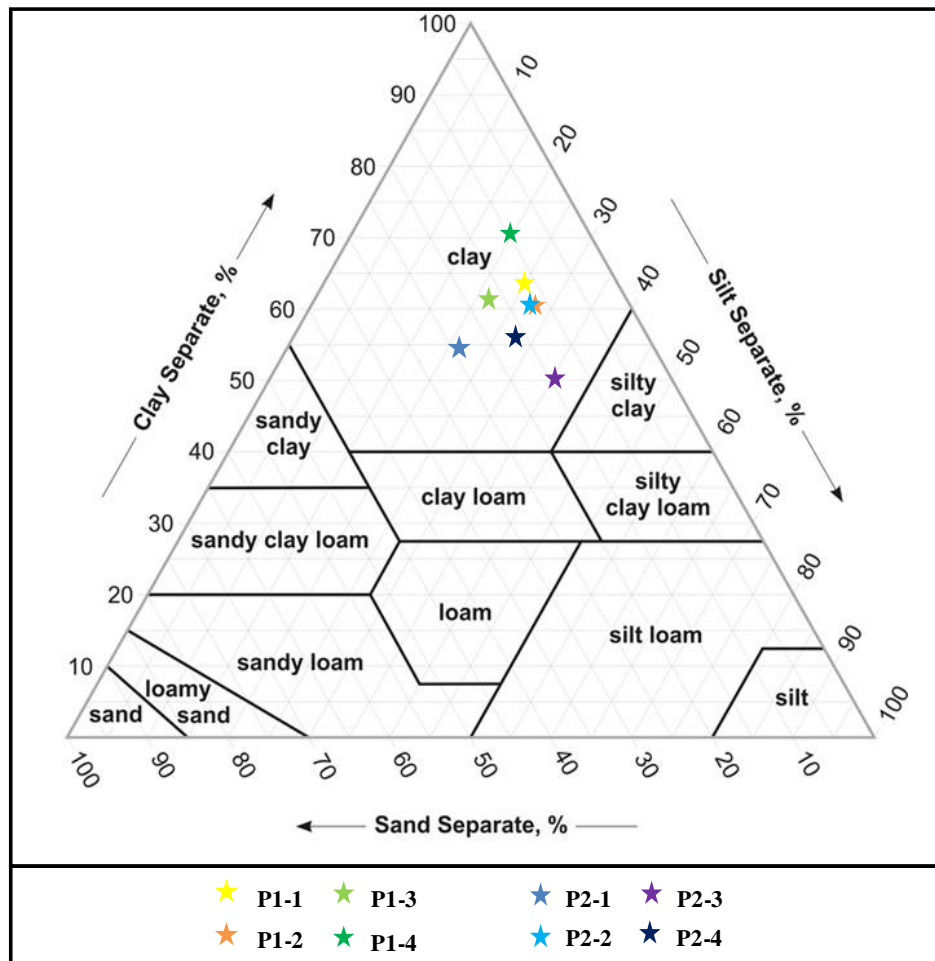


Figure 33: Diagramme textural des deux profils de sols de Fej Lahdoun

2- La minéralogie

2-1 La minéralogie du rejet

Les analyses minéralogiques du rejet par diffraction des rayons X ont révélé la présence majoritaire de calcite, de barytine, de phyllosilicates, de dolomite, ainsi que du quartz et du gypse. Ces analyses ont montré quelques phases porteuses du Pb et Zn, qui sont principalement des sulfures tel que la galène (PbS) et la sphalérite (ZnS), des sulfates comme l'anglésite (PbSO₄), des carbonates comme la cérusite (PbCO₃), la smithsonite (ZnCO₃) et l'hydrozincite (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) et enfin des oxyhydroxydes de fer (**figure 34**).

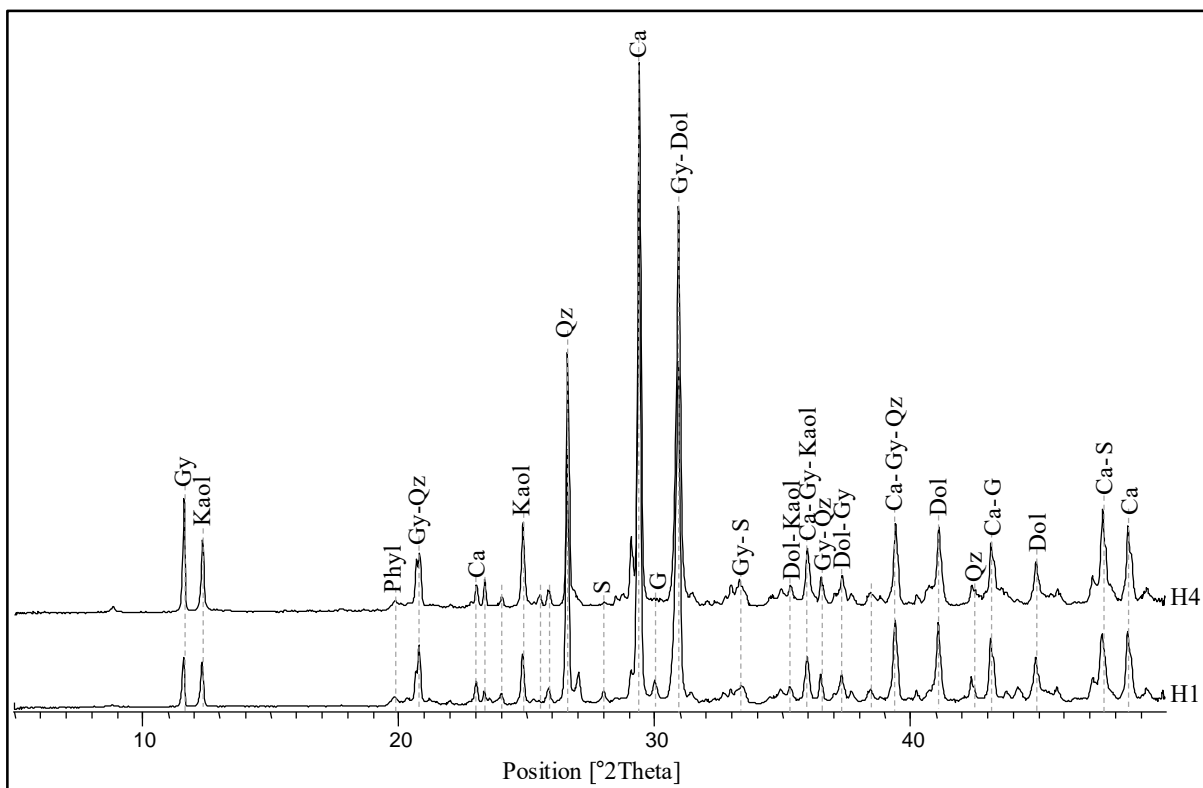


Figure 34: Diffractogramme RX sur deux échantillons à différents niveaux du rejet FL

avec: Ca: calcite, Dol: dolomite, Gy: gypse, Qz: quartz, Kaol: kaolinite, Phyl: phyllosilicates, S: sphalérite, G: galène

2-2 La minéralogie des sols

Les diffractogrammes des 2 horizons de surface des 2 profils de sol sont présentés dans la **figure 35** et mettent en évidence que la minéralogie des sols de Fej Lahdoum est relativement similaire à celle du rejet.

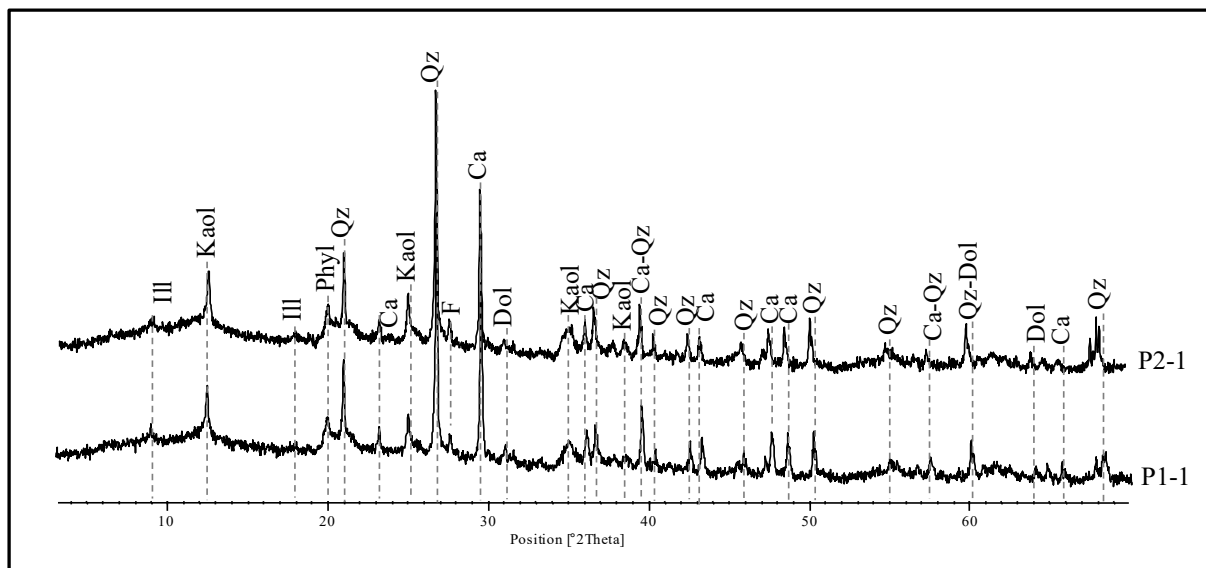


Figure 35: Diffractogrammes RX sur deux échantillons de sols

avec: Ca: calcite, Dol: dolomite , Qz: quartz , Ill: illite, Kaol: kaolinite, Phyl: phyllosilicates

3- Analyses chimiques et niveau de contamination

3-1 La chimie du rejet

Les analyses chimiques ont été effectuées par le laboratoire d'analyses des sols de l'INRA d'Arras et les résultats sont présentés dans le **tableau 8**.

Tableau 8: Analyses chimiques en éléments métalliques dans les échantillons de rejet

Rejet	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg
H1(Sommet)	734	7810	20
H2	1770	21000	50,7
H3	4590	24400	56,7
H4	4750	20100	48,1
H5 (Base)	1450	28400	68,6

Les teneurs totales en Pb, Zn et Cd qui figurent dans le **tableau 8** varient d'un niveau à un autre. Pour le plomb, les teneurs varient de 734 à 4750mg/kg, alors que pour le zinc les valeurs oscillent entre 7810 et 28400 mg/kg et enfin le cadmium montre des valeurs qui varient entre 20 et 68,6 mg/kg.

3-2 La chimie des sols

Les résultats des analyses chimiques des 2 profils de sol sont présentés dans le **tableau 9**.

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

Tableau 9: Analyses chimiques en éléments métalliques dans les profils de sol étudiés

Profils de sol	Horizons de sol	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg
Profil Témoin (T)	T 1-1	125	218	1
	T 1-2	96	125	-
	T 1-3	56	35	-
	T 1-4	48	29	-
Profil 1 (P1)	P1-1	1790	5720	6,7
	P 1-2	1860	5690	6,6
	P 1-3	1860	5610	6,5
	P 1-4	1530	4980	4,6
Profil 2 (P2)	P 2-1	1870	6430	5,6
	P 2-2	1790	6450	4,5
	P 2-3	1250	5550	2,9
	P 2-4	1250	4910	4,4

- : < ld (limite de détection)

Les sols aux alentours du rejet minier FL montrent des teneurs très élevées en Pb, Zn et Cd par rapport au sol témoin, considéré comme représentatif du fond géochimique. Pour l'ensemble de ces éléments, les teneurs les plus élevées sont enregistrées dans les horizons de surface, avec 1790, 5720 et 6,7 pour l'horizon de surface du premier profil et 1870, 6430 et 5,6 mg/kg dans l'horizon de surface du deuxième profil pour respectivement Pb, Zn et Cd. Ces teneurs diminuent légèrement en allant vers la profondeur et on constate que ces valeurs dépassent de loin celles du témoin.

3-3 Niveau de contamination et bilans géochimiques: Igeo, CF et PLI

La contamination et l'enrichissement des sols en éléments se traduisent par l'accumulation de métaux dans les différents horizons de sols à proximité du rejet minier. Des indices de contamination et de pollution ont été calculés, dans le but d'estimer le degré de pollution (Igeo), le facteur de contamination (CF) et la charge polluante (PLI).

3-3-1 Igeo

Pour la détermination du degré de pollution, l'indice de geoaccumulation Igeo (Müller et al., 1981) a été utilisé. Cet indice se détermine à partir du niveau de base de la teneur en métaux dans le sédiment selon la formule suivante : (Coulibaly et al., 2014).

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5 B_n} \right)$$

avec : Cn: Concentration dans le sédiment pour l'élément n.

Bn: Bruit de fond géochimique pour l'élément n.

1,5: Constante prenant en compte les fluctuations naturelles de la teneur d'une substance donnée dans un environnement et les faibles influences anthropiques.

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

Müller a classé les intensités de pollution selon les valeurs Igeo dans sept classes comme le montre le **tableau 10**.

Tableau 10: Classification de Müller

Classe	Valeur	Intensité de pollution
0	$I_{geo} \leq 0$	Non pollué
1	$0 < I_{geo} < 1$	Non pollué à modérément pollué
2	$1 < I_{geo} < 2$	Modérément pollué
3	$2 < I_{geo} < 3$	Modérément pollué à sévèrement pollué
4	$3 < I_{geo} < 4$	Sévèrement pollué
5	$4 < I_{geo} < 5$	Sévèrement pollué à très sévèrement pollué
6	$5 < I_{geo}$	Très sévèrement pollué

Les Igeo des différents échantillons de rejet (H_x) et de sol sont présentés dans la **figure 36**.

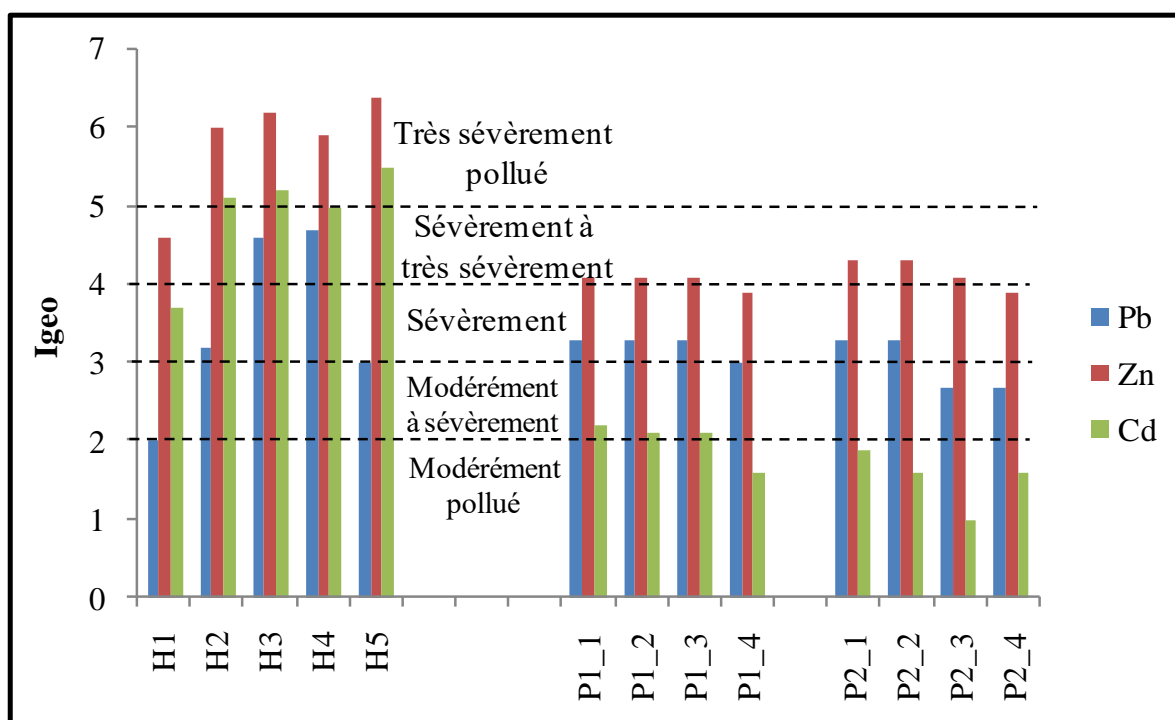


Figure 36: Le degré de contamination Igeo du rejet et des profils de sols

L'évaluation du degré de contamination (Igeo) du terril montre un enrichissement extrême dans l'ensemble des échantillons de rejet en Zn et Cd ($I_{geo} > 5$) est observé et est plus faible pour H1. Pour le cas du Pb le degré de contamination est dans l'intervalle du modérément à très sévèrement pollué (**figure 36**).

Pour le cas des deux profils de sols, l'Igeo du Pb varie de 2,7 jusqu'à 3,3, et est dans la classe du sévèrement pollué. Un enrichissement en Zn est observé dans le domaine de sévèrement à très sévèrement pollué ($3,9 < I_{geo} < 4,3$), qui est moins important pour le cas du Cd avec des Igeo variant entre 1 et 2,2 et donc classé dans le modérément à sévèrement pollué pour le profil 1 et dans la classe du modérément pollué pour le profil 2.

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

3-3-2 CF et PLI

Deux autres indices sont calculés pour évaluer le niveau de contamination pour chaque métal.

Les teneurs en éléments traces ont été utilisées pour le calcul du facteur de contamination CF (Contamination Factor). Cet indice résulte du rapport de concentration en métal ($C_{\text{métal}}$) donné et son équivalent avec une concentration référence ($C_{\text{référence}}$) du fond géochimique.

$$CF = \frac{C_{\text{métal}}}{C_{\text{référence}}}$$

Les valeurs CF sont classées d'après Hankson (1980) dans quatre catégories, comme le montre le **tableau 11**.

Tableau 11: Niveau du facteur de contamination

CF	Niveau du facteur de contamination
$CF < 1$	Facteur de contamination faible
$1 < CF < 3$	Facteur de contamination moyen
$3 < CF < 6$	Facteur de contamination considérable
$6 < CF$	Facteur de contamination très élevé

De plus, Tomlinson et al., (1980) estiment la charge polluante PLI (Pollution Load Index) en intégrant le facteur de contamination CF pour donner une estimation quantitative du niveau de contamination des éléments chimiques.

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n}$$

Avec: CF : facteur de contamination

n: nombre de métaux

Si $PLI \cong 1$ alors on considère qu'il n'y a pas de contamination et si $PLI > 1$ on considère que les sols sont contaminés.

Les résultats des échantillons du rejet FL montrent la présence de contamination prouvée par des PLIs très supérieurs à 1, allant de 15 à 64 et un niveau de facteur de contamination très élevé pour tous les métaux lourds étudiés (**tableau 12**).

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE
DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

Tableau 12: Calculs des CF et PLI du rejet Fej Lahdoum

Echantillon	CF			PLI
	Pb	Zn	Cd	
H1	6	36	20	15
H2	14	96	51	37
H3	37	112	57	64
H4	38	92	48	59
H5	12	130	69	39

De même pour le cas des deux profils de sols, les PLIs sont largement supérieurs à 1 et soulignent donc une contamination des 2 profils de sol. Ainsi les facteurs de contamination sont très élevés pour le Pb et le Zn dans les deux profils et même pour les horizons profonds. Le CF du Cd indique un niveau de contamination très élevé pour le profil 1, et une contamination considérable pour le profil 2 (**tableau 13**).

Tableau 13: Calculs des CF et PLI des deux profils de sols

Echantillon	CF			PLI
	Pb	Zn	Cd	
P1_1	14	26	7	14
P1_2	15	26	7	14
P1_3	15	26	7	14
P1_4	12	23	5	11
P2_1	15	29	6	14
P2_2	14	30	5	12
P2_3	10	25	3	9
P2_4	10	23	4	10

4- Spéciation des métaux des déchets miniers et des sols

Les extractions BCR indiquent la répartition des métaux dans les différentes fractions des échantillons de rejet et de sol où F1: la fraction acido-soluble, F2: la fraction réductible, F3: la fraction oxydable et F4: la fraction résiduelle (**figure 37**).

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

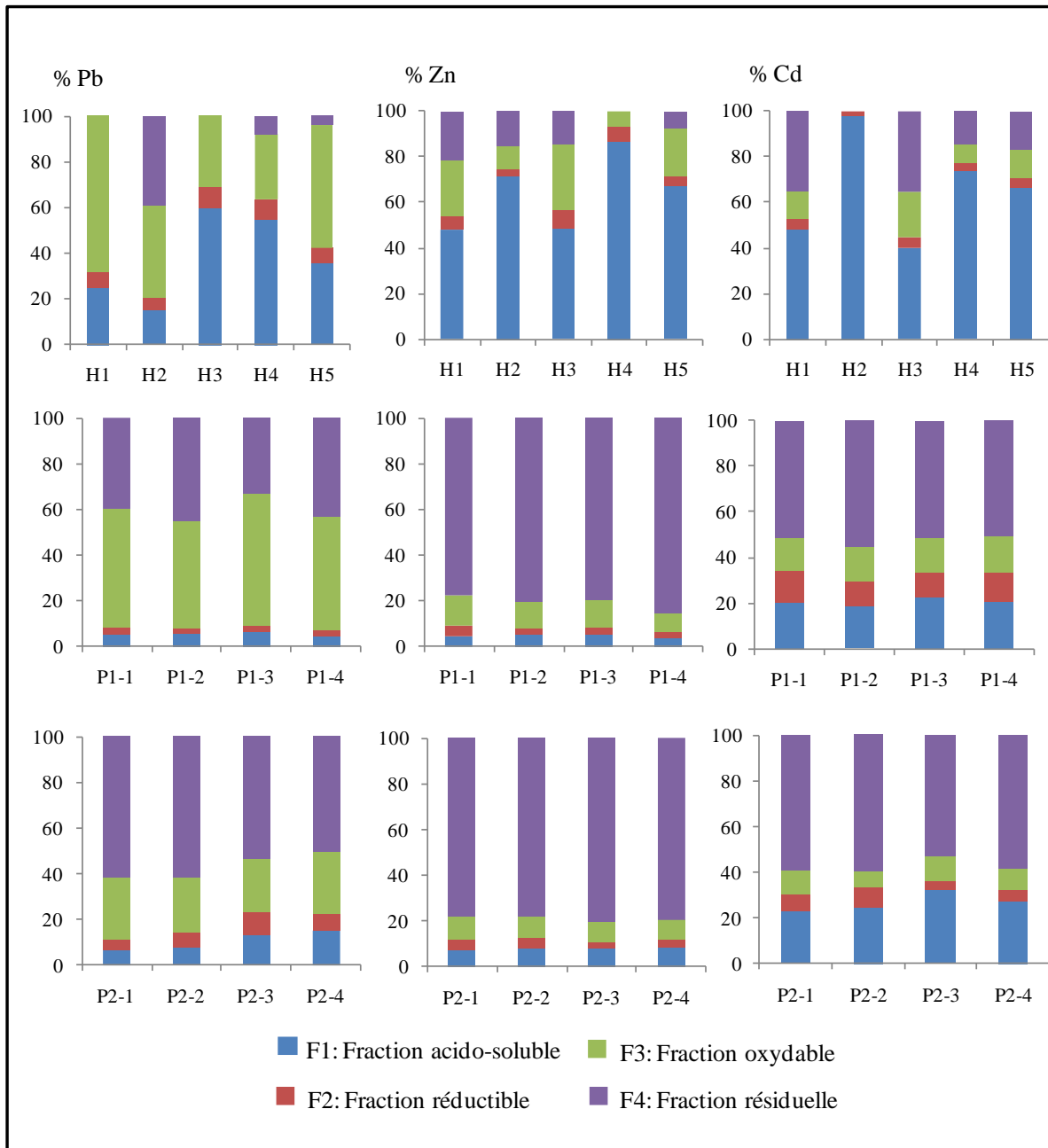


Figure 37: Distribution des métaux dans les différentes fractions des échantillons de rejet et des profils de sol

Les histogrammes de la **figure 37** montrent la répartition des trois métaux étudiés dans les différentes fractions pour les échantillons de rejet.

Pour tous échantillons de rejets, le Zn et le Cd sont de façon prépondérante associés à la fraction acido-soluble-échangeable et en plus faibles proportions aux fractions oxydables et résiduelles. Dans le cas du plomb, une différence de répartition est observée entre les échantillons de surface (H1 et H2) et les autres horizons de rejet (H3, H4 et H5). En surface, le plomb est surtout associé à la fraction oxydable et résiduelle alors que dans les autres horizons des rejets, le plomb est surtout associé à la fraction acido-soluble. Globalement, en

considérant, la somme des trois premières fractions: acido-soluble, réductible et oxydable comme étant la fraction potentiellement mobilisable, et la fraction résiduelle comme la fraction non mobilisable, les trois éléments étudiés ont une forte mobilité potentielle dans les rejets.

Pour les échantillons de sols, la répartition des métaux ne varie pas en fonction de la profondeur, par contre la différence est observée entre les deux profils.

Le plomb au niveau du profil 1 est lié surtout à la fraction oxydable (jusqu'à 60%), et un peu moins (vers les 40%) à la fraction résiduelle. Alors que pour le profil 2, on observe une nette augmentation des fractions résiduelle, acido-soluble et réductible au détriment de la fraction oxydable. Le zinc est majoritairement associé à la fraction résiduelle (jusqu'à 80%) pour les deux profils, mais on remarque une légère augmentation de la fraction acido-soluble pour le profil 2. Le cadmium est moyennement bien réparti avec une prédominance de la fraction résiduelle pour les deux profils. Une différence se manifeste dans la répartition du Cd dans les trois fractions : acido-soluble, réductible et oxydable. Il est bien réparti entre les trois pour le profil 1, et lié plutôt à la fraction acido-soluble pour le cas du profil 2 (**figure 37**).

Entre les échantillons de rejet et de sols, on observe une diminution drastique de la fraction acido-soluble des 3 contaminants et par contre une augmentation de la fraction résiduelle. Ce qui entraîne une diminution de la fraction potentiellement mobilisable entre le rejet et les sols traduisant une mobilité potentielle des métaux moins importante dans les sols que dans les rejets. Ces différences de spéciation entre les échantillons et les éléments sont dues à la nature des phases porteuses et à leurs stabilités respectives.

5- Estimation des risques environnementaux du rejet et sols

5-1 Tests de lixiviation

Des tests de lixiviation normalisés (EN 12457-2) aussi appelés essais « de conformités » ont été réalisés afin d'appréhender la capacité maximale de relargage en métaux des échantillons de sols et de déchets miniers.

Les concentrations en Pb, Zn et Cd lixiviables à l'eau sont présentés dans le **tableau 14**.

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

Tableau 14: Quantités de métaux relargués après 24h dans de l'eau MilliQ, pour un ratio 1/10 et pour les différents horizons du rejet. (Les résultats sont exprimés en mg/kg de rejet).

Horizons	Quantités de métaux solubilisés par kg de déchets (mg/kg)		
	Pb	Zn	Cd
H1	0,03	29,8	0,05
H2	0,03	34,9	0,44
H3	1,32	32,9	0,3
H4	1,22	33,8	0,3
H5	0,38	38,8	0,41

Les tests de lixiviation des échantillons du rejet montrent que le zinc est l'élément le plus relargué dans tous les niveaux du terril avec des concentrations variant entre 29,8 et 38,8 mg/kg, par rapport au plomb et cadmium qui sont peu relargués avec des concentrations allant respectivement de 0,03 à 1,32 mg/kg et de 0,05 à 0,44 mg/kg.

De même pour les profils de sol, des tests de lixiviation ont été effectués sur les différents horizons, présentés dans le **tableau 15**.

Tableau 15: Quantités de métaux relargués après 24h dans de l'eau MilliQ, pour un ratio 1/10 et pour les différents horizons des deux profils de sols.

Horizons	Quantités de métaux solubilisée par kg de sol (mg/kg)						
	Profil 1			Profil 2			
	Pb	Zn	Cd	Horizons	Pb	Zn	Cd
P 1-1	0,4	1,18	-	P 2-1	0,74	155,8	-
P 1-2	0,11	0,62	-	P 2-2	2,18	12,8	-
P 1-3	0,04	0,4	-	P 2-3	0,75	3,8	-
P 1-4	0,04	0,32	-	P 2-4	0,23	1,5	-

- : < ld (limite de détection)

Comme pour les échantillons de rejets, le zinc est l'élément dont les quantités lixiviables sont les plus importantes pour les deux profils de sols.

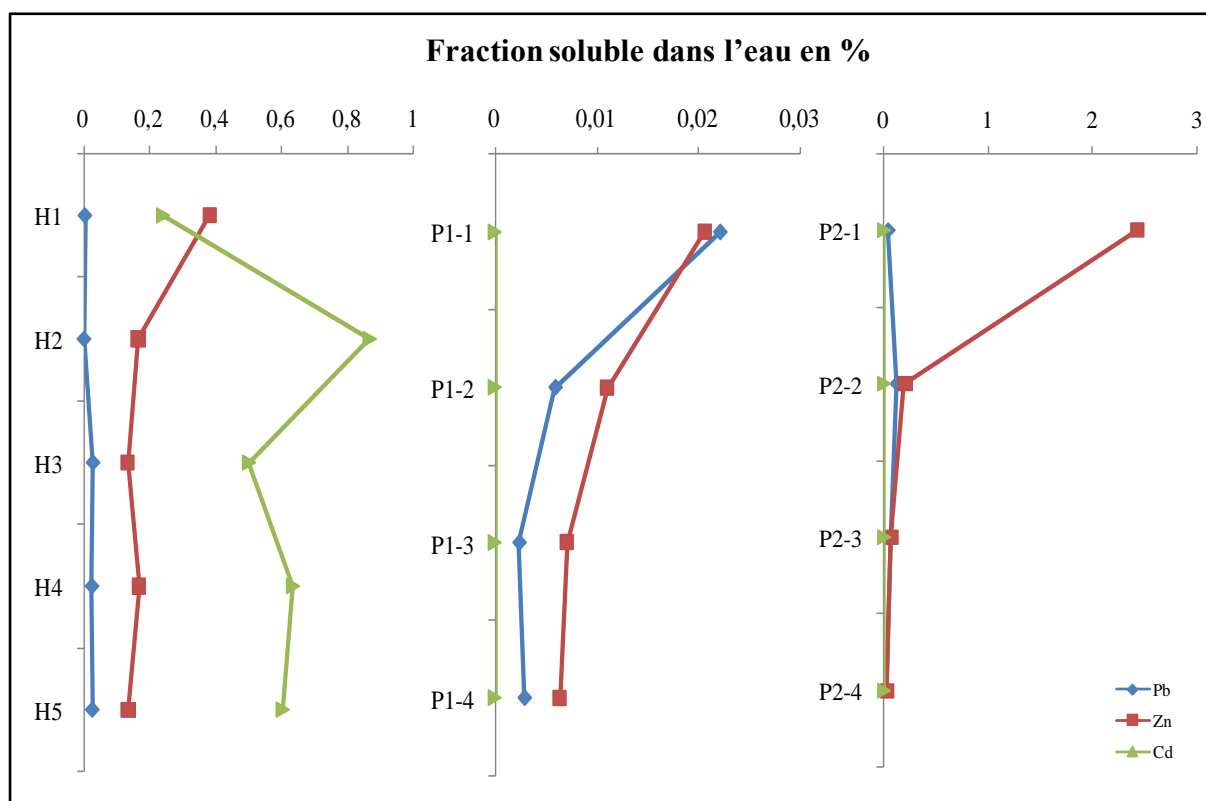


Figure 38: Proportion de la fraction soluble (%) dans l'eau des métaux dans chaque horizon de rejet et de sol

Le test de lixiviation nous permet d'estimer le potentiel de remobilisation des métaux à l'échelle du terrier ainsi qu'au niveau des deux profils de sol. D'après les tableaux 14, 15 et la figure 38, on observe un comportement de lixiviation différent d'une part entre les métaux, et d'autre part entre les horizons du terrier et les deux profils de sol. En raisonnant en termes de proportions de métaux solubilisés : pour le terrier, le Cd est l'élément le plus mobile, jusqu'à 1% du cadmium total est lixivié pour le H2, après on trouve le Zn avec un maximum de 0,4 % de la teneur totale en zinc qui est lixivié dans le H1 (sommet du terrier). Pour le cas du Pb, il est très peu remobilisé tout au long du rejet. Dans les profils de sol, on observe un comportement des métaux totalement différent par rapport au rejet, où le Cd n'est pas du tout mobile (<math>< 1d</math>), alors que le Pb et le Zn montrent le même comportement dans le profil 1, avec une lixiviation maximale dans l'horizon de surface (0,02-0,025%) qui diminue en fonction de la profondeur; alors que pour le profil 2, on constate que le Zn est l'élément le plus mobile (3%) en surface et sa teneur diminue avec la profondeur; Pb et Cd restent peu mobiles au long du profil 2.

5-2 Risk Assessment Code (RAC)

Pour estimer la mobilité et les risques potentiels des métaux dans les sols et déchets miniers envers l'environnement, le code d'évaluation des risques ou Risk Code Assessment (RAC) a été utilisé (Ghrefat and Yusuf, 2006; Perin et al., 1985; Pascaud et al., 2015). Cet indice prend

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

en compte les proportions de métaux associés aux fractions échangeables et carbonatées. Le RAC peut être calculé selon l'équation suivante :

$$\text{RAC} = \% \text{ du métal associé à la fraction échangeable} + \% \text{ du métal associé à la fraction carbonatée}$$

Dans le cas des extractions séquentielles de type BCR, c'est la fraction F1 acido-soluble qui est prise en compte car elle « regroupe » la fraction échangeable et carbonatée.

On peut alors écrire :

$$\text{RAC} = \% \text{ du métal associé à la fraction acido-soluble (F1)}$$

Cinq catégories sont utilisées pour classer les matériaux (i.e les sols et les déchets miniers): matériaux classés comme présentant un risque zéro (i. e. <1%), faible risque (1–10%), risque moyen (11–30%), risque élevé (31–50%), et risque très élevé (>50%) pour l'environnement. Compte-tenu des résultats des extractions séquentielles, où il y a très peu d'évolution de la spéciation des trois éléments entre les horizons de surface et les horizons en profondeur, seulement les résultats des échantillons des horizons de surface et des 3 échantillons du rejet représentatifs sont présentés dans **la figure 39**.

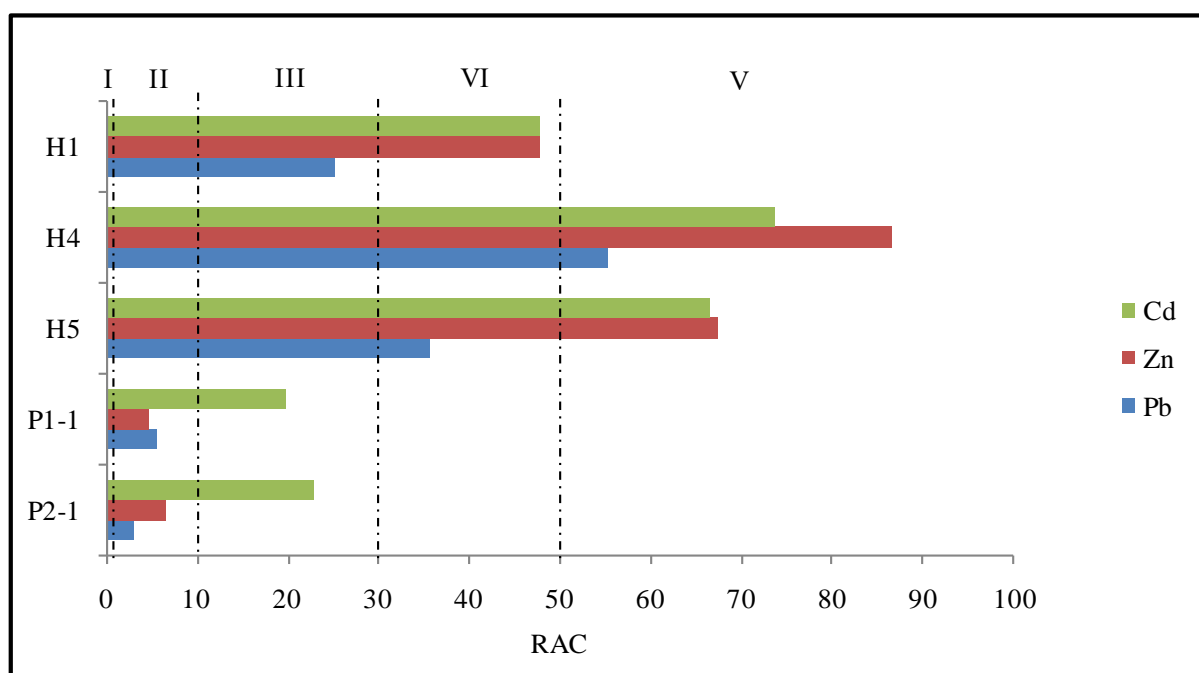


Figure 39: Les niveaux de risque des différents métaux (Pb, Zn, Cd) dans les échantillons de rejets et de sols

avec: I: Risque zéro II: Risque faible III: Risque moyen VI: Risque élevé V: Risque très élevé

Les résultats du calcul de l'indice RAC montrent que les échantillons de rejet présentent un risque pour l'environnement allant d'élevé à très élevé pour le cadmium et le zinc et de risque moyen à très élevé pour le plomb. D'une manière générale, on note que pour les échantillons de rejets, les RAC sont très semblables pour le cadmium et le zinc et bien moindre pour le plomb.

Une nette diminution de l'indice RAC est observée entre les échantillons de rejets et les sols pour l'ensemble des éléments étudiés. En effet, les horizons de surface des deux profils de sol, présentent pour l'environnement un risque moyen dans le cas du cadmium et un risque faible pour le plomb et le zinc. De plus, les horizons de sols présentent des risques beaucoup plus élevés en cadmium que par rapport aux deux autres éléments et on ne retrouve plus des indices de RAC similaires entre le cadmium et le zinc. Ceci est à relier avec la spéciation du zinc et du cadmium qui est similaire dans les déchets miniers et diffère ensuite dans les sols.

Globalement, on peut conclure que les échantillons de rejet et les horizons de sol présentent un risque pour l'environnement. L'étude de la spéciation chimique, des tests de lixiviations et des calculs des indices RAC ont souligné d'une part les différences de comportement géochimique et de mobilité du cadmium, du zinc, et du plomb entre eux et d'autre part ces comportements varient entre les échantillons de rejet et les échantillons de sols c'est à dire lors de la dissémination de la contamination.

6-Bioaccessibilité des métaux et estimation du risque sanitaire

6-1 Bioaccessibilité des métaux

L'étude de la bioaccessibilité des contaminants des échantillons de rejet et des sols a été déterminée par plusieurs tests *in vitro* permettant la simulation des processus physiologiques lors de la digestion afin d'appréhender les risques sanitaires associés à l'exposition de la population (enfants et adultes) aux déchets miniers et aux sols contaminés. Dans notre étude nous avons utilisé dans un premier temps, le test SBET (Simplified Bioaccessibility Extraction Test) qui est un test physiologique simple (pH= 1,5; glycine 0,4 M, ratio solide/solution 1/100 et à 37°C) correspondant seulement à l'effet de la phase gastrique. La **figure 40** présente les résultats des tests de bioaccessibilité des différents métaux obtenus suivant le protocole SBET pour les trois éléments Pb, Zn et Cd.

Les résultats du test de bioaccessibilité SBET ont montré que le plomb, le zinc et le cadmium sont très bioaccessibles (67 à 100 % des concentrations totales) dans les échantillons de rejet (H_x). Il est aussi à noter que le zinc et le cadmium ont pour tous les échantillons de rejet des bioaccessibilités similaires et légèrement inférieures à celle du plomb. Peu de différences de bioaccessibilité pour Cd sont observées entre les 2 profils de sol et les échantillons de rejet alors qu'une nette diminution de la bioaccessibilité du zinc (25 à 45 % du Zn total) et dans une moindre mesure du plomb est observée. De plus, il y a très peu de variation significative de la bioaccessibilité des 3 éléments au sein des 2 profils de sol.

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

De manière assez générale, les valeurs de bioaccessibilité pour la phase gastrique selon le protocole SBET sont supérieures aux valeurs de la fraction potentiellement mobilisable (F1+F2+F3) du plomb, du zinc et du cadmium (**Figure 40**).

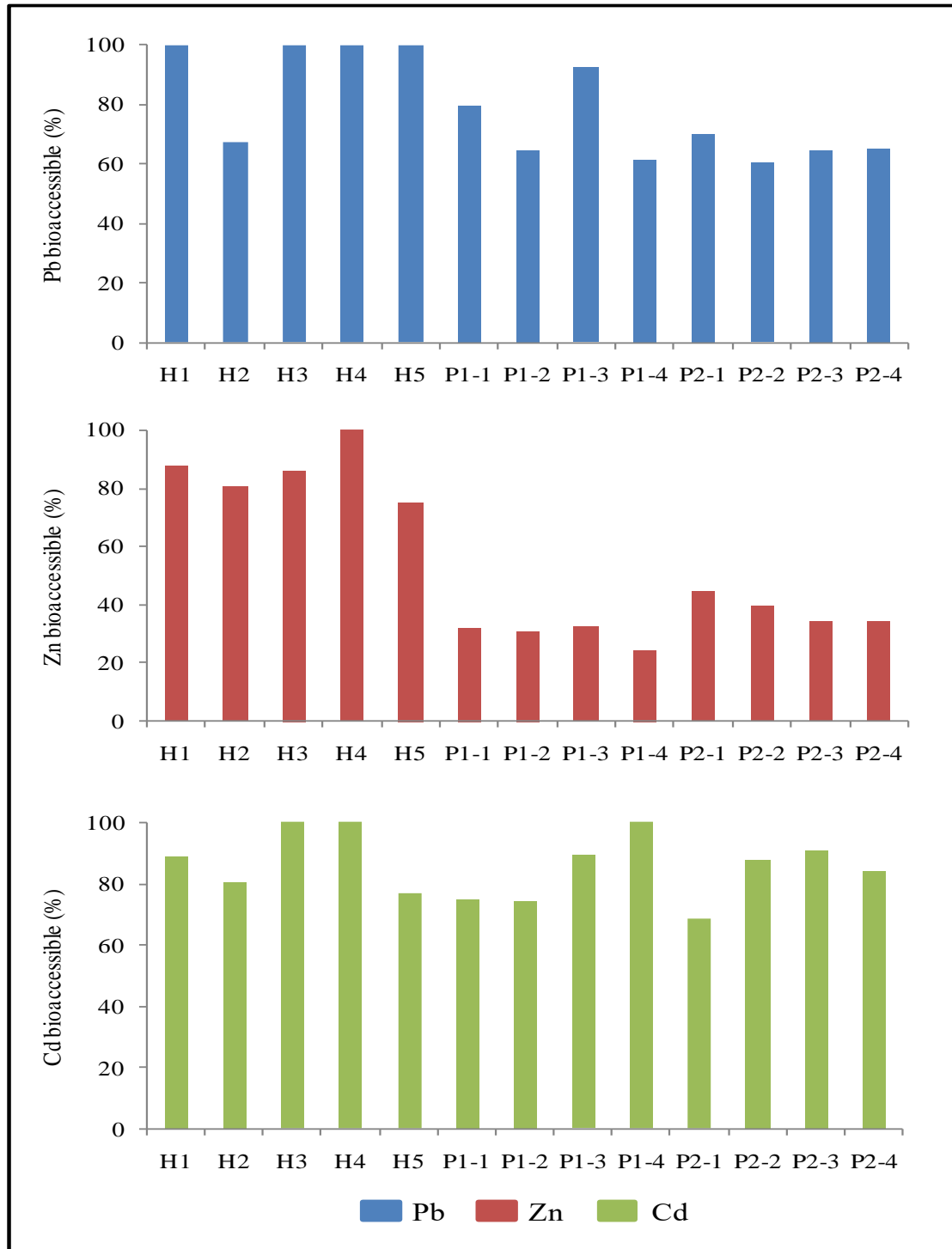


Figure 40: Bioaccessibilité de Pb, Zn et Cd du rejet et des deux profils de sol selon le protocole SBET

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

Dans un second temps, nous avons utilisé le test Européen UBM (Unified BARGE Method) qui est un test physiologique avec analogues gastro-intestinaux simulant l'ensemble du tractus gastro-intestinal y compris la phase salivaire en distinguant la fraction gastro-salivaire et la fraction gastro-intestinale. Compte-tenu de la lourdeur du test UBM, le nombre d'échantillons de sols et de rejet étudiés a dû être restreint aux horizons de sols de surface et aux échantillons de rejet (haut de pente, mi-pente et bas de pente) où l'exposition de la population (enfant et adulte) est la plus importante. De plus, les résultats du test SBET ont montré qu'il y avait peu d'évolution de la bioaccessibilité des contaminants avec la profondeur.

Les résultats du test de bioaccessibilité UBM des trois échantillons de rejet (H1, H4 et H5) et des deux horizons de surface de sol (P1-1 et P2-1) sont présentés dans la **figure 41**.

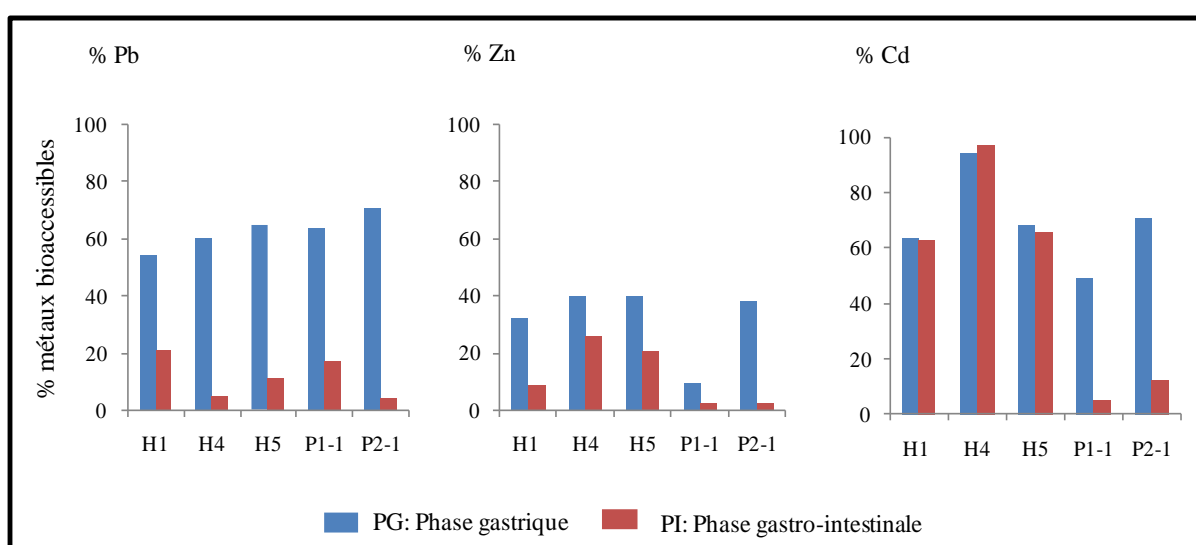


Figure 41: Bioaccessibilité du Pb, Zn et Cd du rejet et des deux profils de sol par le protocole UBM

Les résultats du test de bioaccessibilité UBM ont montré que le plomb et le zinc présentent des valeurs de bioaccessibilité élevées pour la phase gastrique (de 54 et 65% du plomb total et de 32 à 40% du zinc total) et qui sont toujours plus importantes que pour la phase gastro-intestinale. Dans les 3 échantillons de rejet, les valeurs de bioaccessibilité du cadmium pour les phases gastrique et gastro-intestinale sont sensiblement les mêmes et comprises entre 64 et 97 % du cadmium total. De plus, dans les horizons de sol, les valeurs de bioaccessibilité gastrique du plomb, du cadmium et du zinc sont relativement similaires à celles des échantillons de rejet. Pour le cadmium et pour le zinc, il est à noter que les valeurs de bioaccessibilité gastro-intestinale sont très inférieures à celles des rejets. Dans les deux horizons de sol, les 3 éléments ont des valeurs de bioaccessibilité gastrique très largement supérieures aux valeurs de bioaccessibilité gastro-intestinale. De nombreuses études (Pascaud et al., 2014 ; Rasmussen et al., 2008 ; Van de Wiele et al., 2007) ont mis en évidence que pour les éléments cationiques comme le Pb, Zn et Cd, la bioaccessibilité en phase gastrique est plus élevée que dans la phase gastro-salivaire et ceci est due aux différences de pH des

compartiments gastrique et intestinal qui influencent la stabilité des phases porteuses des métaux. Dans la phase gastrique le pH de la solution est acide et certaines phases porteuses sont déstabilisées (voir partiellement dissoutes) alors que dans la phase intestinale le pH de la solution est proche de la neutralité et dans certains cas, il peut y avoir précipitation de ces éléments (Oomen et al., 2002).

6-2 Estimation de l'exposition et des risques sanitaires associés

L'estimation des risques sanitaires par le quotient de danger (QD) pour les effets à seuils ou Hazard Quotient (HQ) est effectué par le rapport entre l'exposition potentielle d'un individu à une substance (i.e. dose journalière d'exposition DJE) et la dose sans effet estimé sur la santé (Valeur toxicologique de référence : VTR).

La dose journalière d'exposition ($DJE_{\text{ingestion sol ou déchet}}$) est estimée selon l'équation suivante :

$$DJE_{\text{ingestion de sol ou déchet}} = \left(\frac{C_i Q_{\text{sol/déchet ingéré}} x F}{M_{\text{corps}}} \right)$$

avec C_i : teneur en élément chimique i dans le sol ou les déchets miniers (mg/kg)

$Q_{\text{sol/déchet ingérée}}$: quantité de sol ou de déchets ingérés par jour (mg/j)

F : fréquence d'exposition annuelle

M_{corps} = masse corporelle de la population cible (kg)

Dans cette étude, les paramètres utilisés pour le calcul des quotients de danger associés à une exposition aux plomb, zinc et cadmium via l'ingestion de terre et de poussières contaminées correspondent aux valeurs recommandées par l'US-EPA et habituellement retrouvées dans la littérature (Martinez-Sanchez et al., 2013 ; Li et al., 2014 ; Li et al., 2017) pour une population en zone résiduelle c'est à dire une quantité de terre ou de poussières journalière égale à 200 mg pour les enfants et 100 mg pour les adultes, un poids de 15 kg pour les enfants et de 70 kg pour les adultes.

Le quotient de danger (QD) pour les effets à seuil est calculé selon l'équation suivante :

$$QD = \left(\frac{(DJE_{\text{ingestion sol ou déchet}})}{VTR} \right)$$

avec VTR : valeur toxicologique de référence (mg/j)

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

Les VTR établies par l'United States Environmental Protection Agency (US EPA) sont de 0,0035 mg/j pour le plomb ; 0,001 mg/j pour le cadmium et 0,3mg/j pour le zinc.

Si ce quotient de danger est inférieur à 1, aucun effet nocif sur la santé n'est attendu à la suite de l'exposition. Si le quotient de risque est supérieur à 1, la possibilité d'apparition d'un effet toxique ne peut être exclue et il y a donc des possibilités d'effets néfastes sur la santé.

Les résultats des calculs des quotients de danger (QD) pour les effets à seuil calculés à partir des concentrations totales sont présentés dans la **Figure 42**.

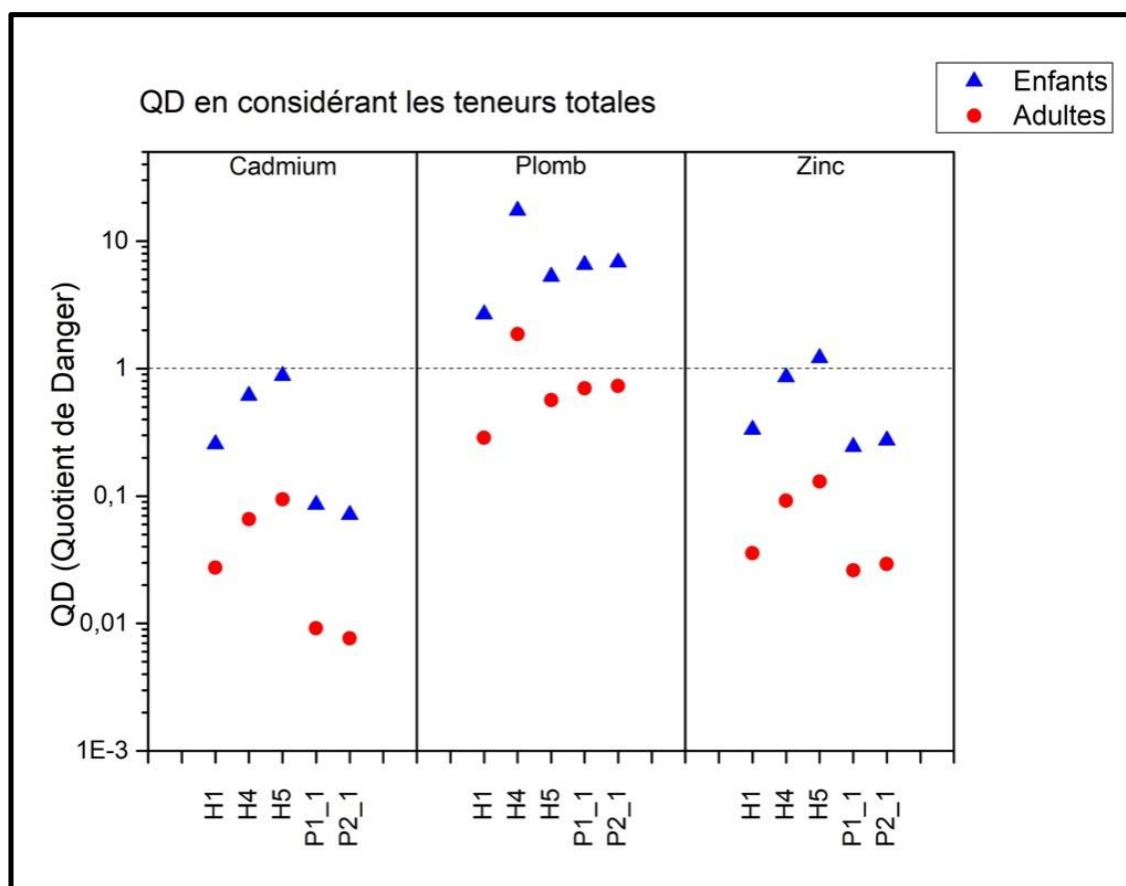


Figure 42: Quotients de danger QD pour les effets à seuil estimés pour chacun des métaux des échantillons du rejet et des sols contaminés en considérant les concentrations totales.

(Les pointillés représentent la limite à partir de laquelle il y a des possibilités d'effets néfastes sur la santé).

L'étude des quotients de danger, en considérant que les concentrations totales, met en évidence que le plomb peut causer des effets néfastes sur la santé pour les enfants pour l'ensemble des échantillons de rejet et des sols contaminés. Alors que dans le cas des adultes, d'une manière générale, les QD estimés sont inférieurs à 1 excluant donc la survenue d'un effet toxique sauf pour l'échantillon de rejet H4 situé à mi-pente du rejet mais où l'exposition des personnes est limitée comparativement aux échantillons H1 et H5 qui correspondent respectivement à la partie haute et à la base du terri.

La somme des quotients de danger c'est à dire en prenant compte le cumul des effets de tous les contaminants est calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Somme des quotients de danger} = \text{QD}_{\text{Zn}} + \text{QD}_{\text{Pb}} + \text{QD}_{\text{Cd}}$$

La somme des quotients de danger (QD) pour les effets à seuil estimée pour chacun des métaux des échantillons du rejet et des sols contaminés en considérant les concentrations totales sont présentés dans la **figure 43**.

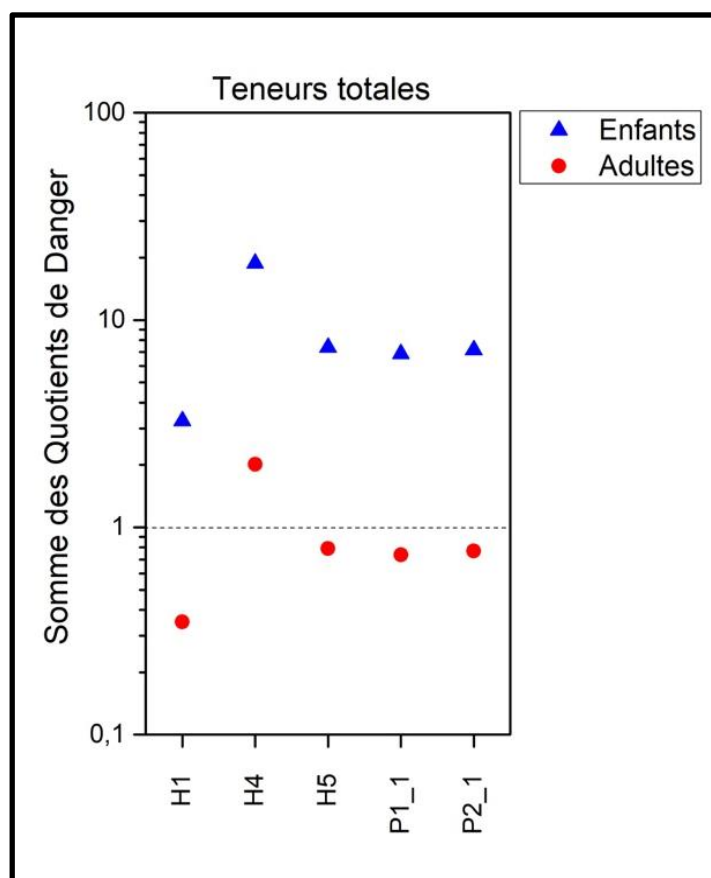


Figure 43: Somme des quotients de danger (QD) pour les effets à seuil estimée pour chacun des métaux des échantillons du rejet et des sols contaminés en considérant les concentrations totales.

(Les pointillés représentent la limite à partir de laquelle il y a des possibilités d'effets néfastes sur la santé).

Dans le cas des enfants et pour l'ensemble des échantillons, nous retrouvons logiquement des valeurs supérieures à 1 ce qui implique qu'il n'est pas exclu la possibilité d'apparition d'un effet toxique.

CHAPITRE III: SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE ORALE DU CADMIUM, PLOMB ET ZINC

Les calculs des quotients de dangers avec seuils ont aussi été calculés en prenant seulement en compte la concentration bioaccessible de chaque contaminant (**Figure 44**) qui se rapprochent le plus des quantités potentiellement absorbées par l'organisme. De plus, les tests de bioaccessibilité pour l'ingestion ont montré des différences de bioaccessibilité pour les éléments étudiés mais aussi selon les échantillons considérés.

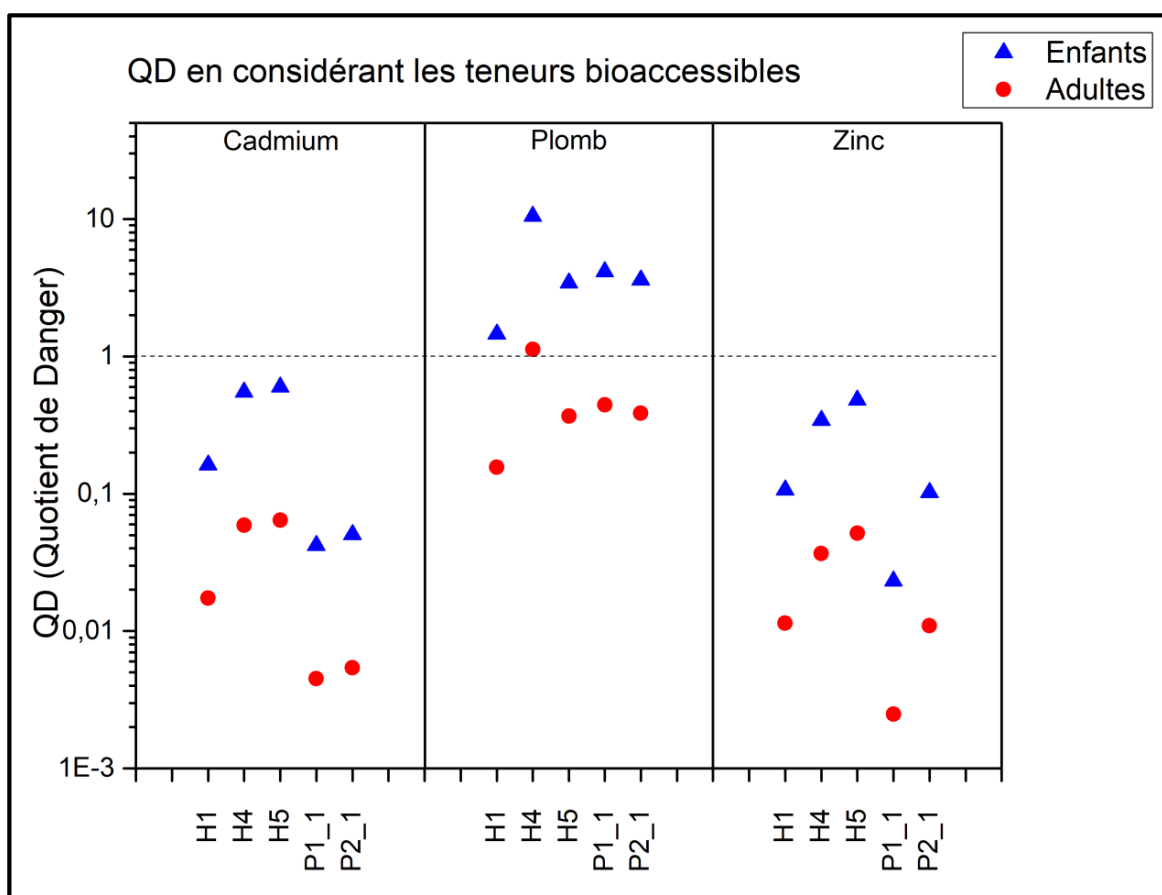


Figure 44: Quotients de danger QD pour les effets à seuil estimés pour chacun des métaux des échantillons du rejet et des sols contaminés en considérant seulement la concentration bioaccessible en phase gastrique.

(Les pointillés représentent la limite à partir de laquelle il y a des possibilités d'effets néfastes sur la santé).

Même en prenant compte seulement les concentrations bioaccessibles des métaux, bien qu'une diminution des quotients de danger soit observée, les QD du plomb sont toujours supérieurs à 1 dans le cas des enfants et pour l'ensemble des échantillons impliquant des possibilités d'effets néfastes sur la santé. Pour les adultes et dans le cas de l'échantillon H4, le quotient de danger du plomb est de 1,1 donc il est difficile de s'exprimer sur les possibilités d'effets néfastes sur la santé.

La **figure 45**, représente, les sommes des quotients de danger calculées à partir des concentrations en contaminants bioaccessibles.

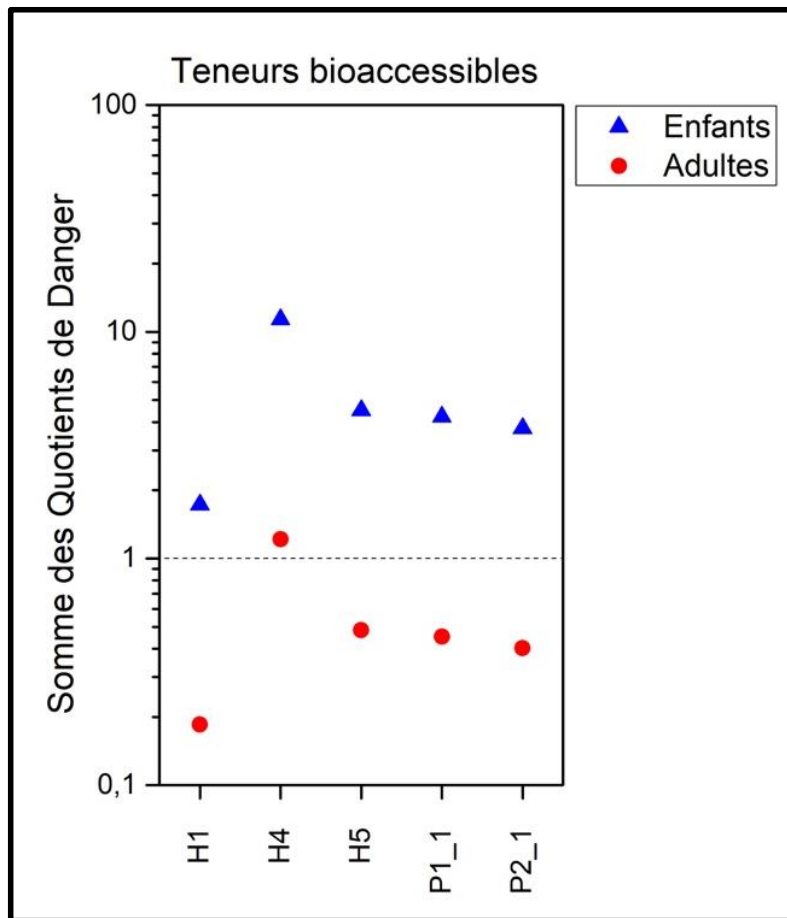


Figure 45: Somme des quotients de danger(QD) pour les effets à seuil estimée pour chacun des métaux des échantillons du rejet et des sols contaminés en considérant les concentrations bioaccessibles.

(Les pointillés représentent la limite à partir de laquelle il y a des possibilités d'effets néfastes sur la santé).

Même en considérant seulement la proportion bioaccessible des contaminants, la somme des quotients de danger restent toujours supérieures à 1 pour les enfants impliquant une des possibilités d'effets néfastes sur la santé pour les échantillons de rejet mais aussi pour les horizons de surface des sols.

**CHAPITRE VI: PHYTOMANAGEMENT PAR LE
SAPIN DE DOUGLAS (PSEUDOTSUGAMENZIESII)
DE TECHNOSOLS MINIERS**

Les résultats de cette partie sont présentés dans l'article: "Assisted phytostabilisation of As, Pb and Sb-contaminated technosols with mineral and organic amendments using Douglas fir (*Pseudotsugamenziesii* (Mirb.)Franco)" accepté comme publication dans Environmental Science and Pollution Research (ESPR). Cette étude a été réalisée dans la continuité des travaux de Bonet et al.,(2016) intitulés "Douglas fir (*Pseudotsugamenziesii*) plantlets responses to As, Pb, and Sb-contaminated soils from former mines" publié dans "International Journal of Phytoremediation".

1- Synthèse des principaux résultats

Une des méthodes de réhabilitation et de la gestion des sites contaminés (industriels ou miniers) consiste à la mise en place d'un couvert végétal i.e une revégétalisation des sols contaminés comme la phytostabilisation dont l'objectif est de diminuer la dispersion des contaminants dans les sols et limiter ainsi l'exposition humaine. Une étude précédente (Bonet et al., 2016) a permis de montrer la potentialité d'une phytostabilisation des parcelles contaminées avec le sapin de Douglas cultivé sur des Technosols contaminés avec de fortes teneurs en arsenic, plomb et antimoine. Le sapin de Douglas a été sélectionné car il présente de bonnes capacités d'adaptation à des sols peu fertiles et a un développement rapide. Il présente en outre un intérêt agronomique par la valorisation de sa biomasse en agroforesterie. De plus, dans le cadre de la refunctionalisation des sols par phytostabilisation assistée, des amendements organiques et inorganiques peuvent permettre (i) d'améliorer d'une part les propriétés physico-chimiques des sols tout en limitant potentiellement la mobilité et la biodisponibilité des EMM dans les sols contaminés, et d'autre part (ii) augmenter la biomasse valorisable des plantes utilisées.

L'objectif de ce travail est d'appréhender l'efficacité de deux amendements, une solution nutritive (NS) et une boue de STEP compostée (CSS ; matériau disponible en grande quantité) combinés aux sapins de Douglas sur le devenir des éléments métalliques et métalloïdes dans deux Technosols contaminés en arsenic, antimoine et plomb. En effet, les plantations de sapin de Douglas sur des sols contaminés pourraient présenter deux intérêts économiques liés à la valorisation de la réutilisation des sites contaminés et à celle de la biomasse arborée en agroforesterie (s'il n'y a pas de translocation vers les parties aériennes). Pour cela, la mobilité, la spéciation et la phytodisponibilité de As, Pb et Sb dans les sols non amendés et amendés ont été déterminées. L'absorption et l'accumulation des éléments métalliques et métalloïdes dans les différents organes des jeunes plantules de Douglas a été mesurée ainsi que la croissance et les réponses physiologiques des plantules.

Les 2 sites utilisés pour l'étude de phytostabilisation par le sapin de Douglas sont d'une part une ancienne mine du district plombo-argentifère de Pontgibaud (dénommé P) et d'autre part, une ancienne mine d'or La Petite Faye (dénommé L). Deux technosols représentatifs ont été prélevés dans les anciens bassins de décantation des 2 sites. Des plantules de sapin de Douglas (obtenues à partir de graine pour une étude en conditions semi-naturelles) ont été cultivées en serre pendant 12 semaines sur les 2 sols non amendés et amendés.

Les deux technosols étudiés sont acides (valeurs de $\text{pH} \approx 4-6$) et se sont formés à partir de sédiments riches entre autres en plomb (Pb ; jusqu'à 1,3% pour P), arsenic (As ; jusqu'à 1695 mg/kg dans le cas de L) et en antimoine (Sb ; jusqu'à 156 mg/kg) provenant de l'activité minière et déversés dans des bassins de décantation. Les deux technosols étudiés présentent des propriétés physico-chimiques contrastées ce qui concerne la réserve en éléments nutritifs, la texture, la CEC... induisant ainsi des différences de fertilités entraînant des répercussions sur la croissance des plantules de Douglas. Comme attendu, l'ajout de la solution nutritive (NS) n'a eu quasiment aucun effet sur les paramètres physico-chimiques des deux technosols. Au contraire les boues de STEP compostées ont permis d'améliorer à différents niveaux les propriétés physico-chimiques et hydriques des 2 technosols en particulier pour le technosol acide sableux (P). L'étude de la spéciation chimique et de la phytodisponibilité déterminée par les extractions chimiques (BCR et CaCl_2) a souligné d'une part les différences de comportement géochimique et de phytodisponibilité de l'arsenic, de l'antimoine, et du plomb entre eux et d'autre part ces comportements varient d'un site à l'autre. En effet, les résultats de spéciation et de phytodisponibilité sont à relier avec la minéralogie des déchets miniers présentée précédemment. En effet, les phases porteuses de métaux et métalloïdes sont différentes entre les sites i.e. scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et beudantite ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$) pour L alors que l'anglésite (PbSO_4), la galène (PbS), la beudantite ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$) et des oxydes de plomb (PbO) sont effectifs à P. Or la nature des phases porteuses conditionne leur stabilité dans l'environnement. Si on prend l'exemple du plomb, on se rend compte que la présence d'oxydes de Pb (PbO), de galène (PbS), d'anglésite peut expliquer la plus forte proportion de plomb potentiellement mobilisable et phytodisponible dans le technosol P comparativement aux autres éléments. L'ajout de boues de STEP compostées a diminué de façon drastique la fraction mobilisable et phytodisponible du plomb et aucune mobilisation significative de l'arsenic n'a été observée. Des baisses significatives des prélèvements et de translocation du plomb et de l'arsenic par les plantules de Sapin de Douglas ont aussi été mises en évidence dans le cas des technosols amendés par les CSS. Les amendements organiques ont également amélioré la croissance, la production de biomasse et la concentration en pigments photosynthétiques (chlorophylle a et b et caroténoïde) des plantules de sapin de Douglas.

2- Article : Assisted phytostabilisation of As, Pb and Sb-contaminated Technosols with mineral and organic amendments using Douglas fir (*Pseudotsugamenziesii* (Mirb.) Franco)

Rania HBAIEB^{1,2}, Marilynne SOUBRAND^{*1}, Emmanuel JOUSSEIN¹, Mounir MEDHIOUB², Magali CASELLAS¹, Christelle GADY¹, Gaëlle SALADIN¹

¹Université de Limoges, Laboratoire PEREINE, EA 7500, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France.

² Université de Sfax, Faculté des Sciences, EGECU, Sfax, Tunisie.

*Corresponding author: marilynne.soubrand@unilim.fr; Tel.: +33 555 45 77 69; Fax. : +33 555 45 72 03

Abstract

Phytoremediation of metal(loid)s by conifers is not widely studied although conifers may be interesting, particularly in temperate-cold areas and/or on acidic soils. In this study, seeds of Douglas fir were sown in greenhouse and cultivated for three months on two Technosols highly contaminated with different concentrations of Pb, As, and Sb and collected in two French old former mines located in massif Central or close to it: a mine of gold at La Petite Faye and a mine of lead and silver at Pontgibaud. Two amendments, a nutrient solution (NS) and composted sewage sludge (CSS), were tested in order to stimulate Douglas fir growth and to reduce the metal(loid)s mobility and phytoavailability. The speciation determined by sequential extractions as well as mineralogy highlight different geochemical behaviors of Pb, As, and Sb as a function of the Technosol. In all cases, CSS amendments significantly reduced Pb phytoavailability as well as the uptake and translocation of Pb and As. Moreover, CSS stimulated the growth of Douglas fir highlighting that this amendment could be a good strategy for a better phytostabilisation of these metal(loid)s.

Keywords: phytomanagement; phytoremediation; metals and metalloids; bioavailability; conifer.

1. Introduction

Industrial activities such as the extraction and exploitation of ores minerals have generated over the long term an accumulation of large quantities of waste materials rich in metal(loid)s. These wastes, both fine and unconsolidated, have been stored as tailings and / or stored in settling ponds and are thus directly exposed to the environment without any planning or protection. They are thus subjected to water and / or wind erosion inducing a dissemination of the contaminated particles on the surrounding soils (Boussen et al., 2013; Pascaud et al., 2014). It is well known that the risks of transfer and toxicity of these inorganic contaminants to the food chain are directly related to their speciation (physical and chemical) but not to their total content. Indeed, the determination of the total contents is insufficient to establish a diagnosis on the mobility of metal(loid)s in waste or soils, as well as their availability towards humans. In order to reduce the dispersion of contaminants in the soil and thus limit human exposure, one of the methods of rehabilitation and management of contaminated sites (industrial or mining) is phytostabilisation that consists in the establishment of a vegetation cover. However, mine soils and Technosols are often characterized by high acidity, poor physical properties, low nutrient content, and potentially high content in metal(loid)s (Novo et al., 2013; Pascaud et al., 2017; Rossini-Oliva et al., 2017).

So for the revegetation of mine Technosols (phytostabilisation in this case), the plants used must be (i) selected on the basis of their ability to survive and to regenerate or reproduce under severe conditions, (ii) tolerant to metal(loid)s and (iii) adapted to local climate (Forjan et al., 2017; Moreno-Barriga et al., 2017; Mingorance et al., 2017). A previous study performed in greenhouse by Bonet et al. (2016) have showed the potential for phytostabilisation of Douglas fir grown on contaminated Technosols highly rich in As, Pb, and Sb. Douglas fir has been selected due to its good adaptability to infertile soils, its rapid development and its adaptation to cold and wet climate. However, Bonet et al. (2016) highlighted that Douglas fir growth rate was more or less reduced depending on the characteristics of the Technosols and that defence mechanisms such as an accumulation of proline (anti-oxidative compound) and non-protein thiols (chelators of metal(loid)s) did not prevent the increase of oxidation induced by metal(loid)s in both shoots and roots.

As the properties of mine soils and Technosols are usually not suitable for an optimal growth of plants, the use of amendments can be a good and cheap process to improve soils refunctionalisation. Assisted phytostabilisation with organic amendments such as composted sludge can (i) improve the physicochemical properties of soils and potentially limit the mobility and bioavailability of metal(loid)s (Huang et al., 2016; Rossini-Oliva et al., 2017) and (ii) increase the recoverable biomass of the plants used (Ma et al., 2016; Mingorance et al., 2017; Novo et al., 2013). Fertilization of soils with a nutrient solution may be another strategy to modify the ionic balance in soil solution and thus stimulate the uptake of essential minerals by roots for a better plant growth (Martínez-Trujillo and Carreón-Abud 2015; Ciarkowska et al. 2017).

This work aimed at studying the effects of two amendments, a nutrient solution (NS) and a composted sewage sludge (CSS), on Douglas firs grown on two different Technosols contaminated with various metal(loid)s in order to know if assisted phytostabilisation with this seedling species could be efficient. Indeed, plantations of Douglas fir on contaminated soils could present two economic interests related to the valorization of the reuse of contaminated sites and that of tree biomass in agroforestry (if there is not translocation to aerial parts). First, we analysed the mobility and phytoavailability of the main metal(loid)s (As, Sb, and Pb) in no-amended and amended soils as well as the metal(loid) uptake in underground and aerial organs of the young seedlings. Secondly, we evaluated the seedling health *via* measurements of growth parameters and photosynthetic pigment concentration.

2. Materials and methods

2.1. Study areas and sampling

Two different sites corresponding to old former mines located in the French Massif central region were studied: Pontgibaud (namely P; 2°49'39.39''E, 45°47'28.18''N), a former mine of lead / silver (Pascaud *et al.*, 2014) and La Petite Faye (namely L; 1°34'25.3''E, 46°08'37.0''N), a former mine of gold (Wanat *et al.*, 2014). For both sites, Technosols were directly developed from highly contaminated tailings. Soil samples (the first 15-20 cm) were collected in 2014 and were air-dried before to be sieved to 2 mm and stored at ambient temperature in polyethylene containers. A control soil devoid of metal(loid)s was prepared as 75% compost and 25% sand in order to compare plant growth and their development under optimal conditions (Bonet *et al.*, 2016).

2.2. Soil amendments

Two different amendments were tested in order to stimulate Douglas fir growth and to decrease the metal(loid)s mobility and phytoavailability. The first amendment was composted sewage sludge (CSS) applied at 5% (v/v) (Karczewska *et al.*, 2017) and the second amendment was a nutrient solution (NS) adapted for Douglas fir according to Friend *et al.* (1990). A volume of 100 mL nutrient solution was applied per culture pot to obtain the following final quantities per kg⁻¹ dry soil: 100 mg NH₄NO₃, 60 mg KCl, 30 mg NaH₂PO₄, 23 mg MgSO₄, 15 mg CaCl₂, 2 mg Fe-EDTA, 0.25 mg MnO₄, 25 µg H₃BO₃, 10 µg CuSO₄, 5 µg NaMoO₄. Soils samples and amendments were mixed together and let for a week at 60 % of their water holding capacity and at room temperature for stabilization before to be used.

2.3. Seedling culture and growth parameters

Seeds of Douglas fir were purchased from “Semences Du Puy SARL” (Le Puy-En-Velay, France) and were stored for 2 months at 4°C in plastic bags containing sterile moist sand for stratification. They were then transferred in greenhouse in pots (15 cm height, 18 cm diameter, 3,5 l volume) containing soils without amendment, soils with CSS, and soils with NS. Three pots were used for each condition. After seed sowing (70 seeds per pot), pots were

watered twice a week with demineralized water at 60% of WHC taking care not to cause metal(loid) leaching. Photoperiod varied from 12 to 14 h light and corresponded to “natural” sunlight as no artificial light was used. Temperature varied from 15 to 20°C with an automatic opening of windows when temperature was higher in greenhouse.

Plants were harvested 12 weeks after sowing and roots were first rinsed with water before to be incubated for 1 h in 20 mM EDTA at ambient temperature to remove adsorbed metal(loid)s. They were then rinsed with demineralized water before measurements (stem height and main root length) and weighing of roots, stems and needles. Organs were dried in an oven at 80°C for 2 days to obtain dry weight (DW) and samples for metal(loid) quantification. A part of fresh needle samples was stored at - 20°C until photosynthetic pigment assay. For this assay 100 mg frozen needles were ground at 4°C with 4 mL of 80 % (v/v) acetone and 0.5 % (w/v) MgCO₃ (Saladin et al. 2003). After centrifugation at 12,000×g for 15 min at 4°C chlorophylls a and b, and carotenoids were measured in the supernatants by spectrophotometry at 663, 647, and 470 nm, respectively. The concentration of each pigment (chlorophylls a and b, and carotenoids) was calculated according to the equations of Lichtenthaler (1987).

2.4. Physico-chemical characterization of soils and amendments

Soil pH was determined in a 1:5 suspension of soil to double deionized water (18.2 MΩ cm⁻¹) according to the referenced standard NF ISO 10390 and using a Mettler Toledo FE20. The organic matter(OM) content was determined by the loss ignition method. The cation exchange capacity (CEC) was determined according to the 0.05 N cobaltihexamine method at the soil pH(NF ISO 31-130 Standard). Particle-size distribution was determined by a combination of a Robinson pipette and sieving methods(NF X 31-107). Water-extractable organic carbon (WEOC) was determined after shaking of soil in double deionized water (with a solid/liquid ratio of 1/5) during 16 h and WEOC concentration were measured with a Analytik Jena COT 2100S analyser (Gauthier et al., 2010). Duplicate analyses were performed on all samples.

2.5. Mineralogical analyses

X-Ray diffraction measurements and electron microscopy were performed on the CarMaLim platform (University of Limoges, France). The XRD analysis of soils samples was obtained from powder with a Bruker D8 advance diffractometer with a CuKα radiation ($\lambda_{K\alpha} = 0.154186$ nm), between 5 to 65° (2θ) with a 0.04° (2θ) step for 2s. The XRD patterns obtained were processed using EVA software (Bruker).

2.6. Geochemical analyses

Double deionized water (18.2 MΩ. cm⁻¹) was used for all experiments. All reagents were of analytical reagent grade or higher purity. Duplicate analyses were performed on all samples.

Partitioning of As, Pb, and Sb in soils: sequential extractions

Sequential extractions were performed on 0.5 g of bulk soils of each sample using the BCR protocol (Pérez-Cid et al., 1998) which is presented in **Table 16**. The concentration of As, Pb and Sb was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a Varian SpectrAA 880 Z with a Zeeman background correction system.

Tableau 16: Protocol of soil sequential extraction

Fraction	Chemical reagents	Volume(mL)	Solid- solution ratio (g. mL ⁻¹)	Sonication power and time
F1: Acid-soluble fraction	Acetic acid (CH ₃ COOH) 0.11 M	20mL	0.025	20W - 7min
F2: Reducible fraction	Hydroxylammonium (HONH ₂ ·HCl) 0.10 M (brought back to pH2 with nitric acid 69%)	20mL	0.025	20W - 7min
F3: Oxidisable fraction	Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂)30%	10mL	0.05	20W - 2min
	Ammonium acetate (C ₂ H ₃ O ₂ NH ₄) 1 M (brought back to pH2 with nitric acid 69%)	25mL	0.02	20W - 6min

Measurement of metal(loid) phytoavailability

CaCl₂-extractable (potentially bioavailable fraction) of As, Pb, and Sb has been chemically assessed by 0.01 M CaCl₂ according to a solid/liquid ratio of 1/10 by shaking for 2 hat 4000 rpm (Novozamsky et al., 1993). The concentration of As, Pb and Sb was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a Varian SpectrAA 880 Z with a Zeeman background correction system.

Metal(loid) concentration in seedlings

Dry samples (50 mg of needles, stems and roots) were mixed with 2 mL nitric acid (68 %) and incubated for 9 h at ambient temperature and then for 48 h at 80°C in an oven according to Bonet et al.(2016). A volume of 2 mL H₂O₂ (30 %) was then added and samples were incubated for 9 h at room temperature. The final volume was adjusted to 5 mL with demineralized water and metal(loid) concentrations were then analysed by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a Varian SpectrAA 880 Z with a Zeeman background correction system.

Metal and metalloid concentrations were expressed as mg.kg⁻¹ DW. Translocation (TF) and bioconcentration (BF) factors were calculated for each metal(loid). TF corresponds to the ratio between shoot (needles and stem) and root concentrations whereas BF corresponds to the ratio between shoot and soil concentrations.

2.7. Statistical analysis

Results were the mean of three independent experiments. For plant growth parameters, 30 plants were used per independent experiment and per condition i.e. control and metal(loid)-exposed plants. Statistical analysis consisted of two-way ANOVA test performed with the PAST software (version 2.17) to compare each set of plants with respect to the measured parameter. When significant difference was found ($P < 0.05$), Tukey's test was carried out.

3. Results and discussion

3.1. Modification of physicochemical properties of Technosols by amendments

The physicochemical properties of Technosols and amended Technosols are reported in **Table 17**. The L and P soils differ in term of pH values, CEC and texture. The texture of P and L soils was sandy loam and silty clay loam, respectively, inducing consequences on the water retention capacity of soils and ultimately on soil drainage. The pH of P soil was extremely acidic (3.8) compared to L soil (5.8) considered as moderately acidic. The CEC values of the two soils were very different (3.8 and 19 $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ for P and L, respectively) reflecting a difference in the reactivity and to supply nutrients. The soils properties are consistent with their mineralogical composition (data not shown): quartz, feldspar muscovite and chlorite are more abundant in P soil whereas L soil is rich in clay mineral components (kaolinite, chlorite, iron oxides / oxyhydroxides as well as quartz). The metal(loid)contents in each soil sample are quite different (**Table 17**): the Pb concentration is thus higher in P samples whereas L samples were more enriched in As.

As expected, physicochemical properties of the Technosols were not significantly modified after addition of NS amendment. Indeed, NS has a role of plant growth stimulation but does not improve the physicochemical properties of the soil in the longer term. Moreover, the amount of each element (see material and methods part) is too low to induce modification. On the contrary, modifications were observed when CSS was added to soils. Indeed, OM and WEOC contents considerably increased with the incorporation of CSS compared to the untreated soils, especially for P soil. This result is related to the high concentration of organic carbon close to 30 % in CSS (Liang et al., 2017). However, CSS had not the same influence on pH values and CEC according the technosols (P or L). Indeed, there was no significant variation of pH and CEC values for the L soil whereas a large increase of CEC (3.8 to 8.9 $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$) and pH values (4.2 to 5.6) was registered for P soil. However, values remained higher for L than P soil, especially for CEC (21.9 vs. 8.9 $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$). CSS has a pH value close to 7 and a high OM content composed of humified OM such as humic acid and soluble OM with surface functional groups e.g. OH and COOH groups (Huang et al., 2016). The addition of CSS improves the fertility and the hydric properties of the sandy P soil at a level required for the vegetation establishment (Rossini-Oliva et al., 2017). Initial pH value and CEC of L soil without amendment were already at a quite high level thus the CSS input had

no drastic effect on soil properties except the OM increase and therefore the reactivity of soils for metal(loid)s (Bolan et al., 2014).

Tableau 17: Physico-chemical properties of Technosols with and without amendment.

	L			P		
	NA	NS	CSS	NA	NS	CSS
Texture	Silty clay loam			Sandy loam		
CEC(cmol (+). kg ⁻¹)	19.0	18.3	21.9	3.8	3.8	8.9
pH _{water}	5.8	5.7	5.9	4.2	4.4	5.6
OM (%. w/w)	6.3	10.3	12.8	3.8	2.9	6.1
WEOC (mg. L ⁻¹)	135	127	174	40	42	119
As (mg. kg ⁻¹)	1695	1609	1514	1064	1065	987
Pb (mg. kg ⁻¹)	374	363	345	12360	12340	11150
Sb (mg. kg ⁻¹)	114	154	136	156	154	136

L: Technosol from La Petite Faye, P: Technosol from Pontgibaud, NA: no amendment, NS: nutrient solution, CSS: composted sewage sludge.

3.2. Effect of amendments on geochemical compartmentation of metal(loid)s

Mobility and availability of metal(loid)s is relative not only to their total contents but also to their speciation in soil inducing various environment risk assessment. The partitioning of Pb, As, and Sb between the acid-soluble (F_{acid soluble}), reducible (F_{reducible}), oxidable (F_{oxidable}) and residual (F_{residual}) fractions differs as a function of the soil (**Fig. 46**).

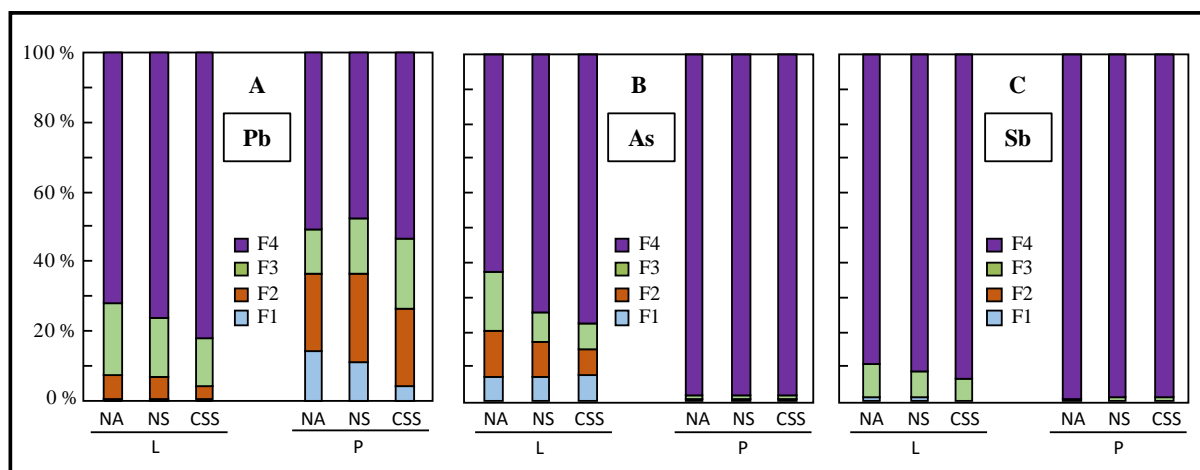


Figure 46: Metal(loid)s fractionation from L and P soils.

Fractionation was performed for Pb (A), As (B), and Sb (C) from no amended soils (NA) and soils amended with nutrient solution (NS) and composted sewage sludge (CSS). F1, F2, F3, and F4 correspond to acid-soluble, reducible, oxidizable, and residual fractions, respectively.

For the L soil, Pb was mainly associated with the residual fraction (72 %) whereas the acid-soluble fraction was negligible and the proportion of Pb in the oxidizable and reducible fractions reached 21 and 7 %, respectively. The general distribution of As into the various

fractions was: F_{residual} (63 %) > $F_{\text{oxidizable}}$ (17 %) > $F_{\text{reductible}}$ (13 %) > $F_{\text{acid-soluble}}$ (7 %). Approximately 90 % of Sb was in the residual fraction and only 9.5 % and 0.5% were associated with oxidizable and acid-soluble fractions, respectively. In the soil P, the general distribution of Pb into the various fractions was quite different: F_{residual} (51%) > $F_{\text{reductible}}$ (23%) > $F_{\text{acid-soluble}}$ (14%) > $F_{\text{oxidizable}}$ (12%). Around 98 % of As and Sb were in the residual fraction that is considered as immobile in the natural environmental conditions.

The study of the chemical speciation underlined differences in the geochemical behaviour of As, Sb, and Pb and from one Technosol to another. The order of the bioavailability of metal(loid) fractions are acid-soluble >reducible> organic > residual, and the potentially mobile fraction is considered as the sum of the first three steps (Shang et al., 2016). Our results showed that As and Sb were more potentially mobile in L than P soil whereas the opposite trend was observed for Pb. This can be explained by the fact that the bearing phases of metal(loid)s such as oxides, sulphides or sulphates, are not the same between the different sites. It can thus generate differences in term of phase behaviour and stability. It was confirmed by XRD investigations (not shown): As and Pb were bound in scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and beudantite ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) for L soil whereas the dominant bearing phases were anglesite (PbSO_4), galena (PbS), beudantite ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) and lead oxides (PbO) for P soil.

Whatever the amendments used (NS and CSS) there was no modification of Sb partitioning in L and P soils. The As speciation did not significantly change after amendment of P soil whereas a slight increase in the As residual fraction was observed with a concomitant reduction in oxidisable and reducible fractions for amended L soils. This latter modification thus implies a decrease in the potential mobility of As in L soil. As expected, a modification of Pb partitioning was highlighted in P+CSS soil with a significant decrease in acid-soluble fraction and an increase in oxidisable and residual fractions that are considered as the non-available forms (Huang et al., 2016). Metal(loid)s were thus redistributed from soluble and exchangeable fractions to the fraction directly linked to OM and to the residual fraction (Clemente et al., 2006; Brazauskienė et al., 2008). As amendments did not change the mineralogy of soils (see before), various chemical mechanisms can explain the immobilization of Pb in soil such as adsorption, complexation and precipitation (Brazauskienė et al., 2008; Forjan et al., 2017; Puga et al., 2015). As previously indicated, the input of CSS increased the OM content and modify soil properties. Indeed, CSS was composed of high proportion of humified OM matter that is more mature and stable in time (Hattab et al., 2014; Huang et al., 2016; Liang et al., 2017). The decrease of Pb in soluble and exchangeable fractions for both soils amended with CSS could thus be then explain by the formation of stable complexes between Pb and surface functional groups (e.g, OH and COOH groups) of humified OM as humic acids (Bolan et al., 2014; Hattab et al., 2014; Park et al., 2011). In conclusion, the use of amendment onto Technosol can modify the behavior and speciation of metal(loid)s inducing probably changes in their phytoavailability.

3.3 Modification of metal(loid) phytoavailability by amendments

The CaCl_2 extracts are considered as the exchangeable fraction easily available for plants (Liang et al., 2017; Shang et al., 2016). The Sb-CaCl_2 extractable concentrations are not presented as they were lower than the limit of detection (0.1 mg/kg) for both P and L soils (with or without amendment). For the two other metal(loid)s, results showed differences in term of phytoavailability (**Fig. 47**). In P soil, As was not phytoavailable (As- CaCl_2 extractable concentration < l.d.) and the input of amendments did not change this trend (**Fig. 47A**). On the contrary, the concentration of As- CaCl_2 extractable was around 17 mg. kg⁻¹ in L soil. The addition of NS and CSS induced a weak increase in As- CaCl_2 extractable concentrations. Data from literature showed that the effects of organic amendments on the As phyto-availability are clearly ambiguous (Beesley et al., 2014; Bolan et al., 2014; Cao and Ma, 2004; Clemente et al., 2010; Huang et al., 2016; Karczewska et al., 2017). The increase of mobility as well as phyto-availability of As after the addition of organic amendments may be due to the amount of dissolved organic carbon (DOC) from organic amendments and thus to the degree of maturity of OM, as well as the competition between DOC and As onto sorption sites of soils such as iron (hydr)oxides surfaces (Bolan et al., 2014). The increase in As phytoavailability after NS amendment may be explained by the presence of EDTA in NS that may partially solubilize As. However, the increase in As- CaCl_2 extractable concentrations by amendments remained very low.

In the case of Pb, our results showed that Pb- CaCl_2 extractable concentrations were lower than l.d. in L soil amended or not (**Fig. 47B**). In P soil, Pb was highly phytoavailable with a concentration close to 490 mg. kg⁻¹. This concentration remained similar after NS amendment in contrary to CSS amendment that drastically decreased Pb phytoavailability to 12 mg. kg⁻¹. Pb phytoavailability can be the result of (i) the action of CSS that increased the sorption capacity of soils from the OM brought by the organic amendment (Beesley et al., 2010; Forjan et al., 2017), (ii) the precipitation of insoluble salts such as phosphates (Brazauskienė et al., 2008), (iii) an increase of Pb root uptake (Forjan et al., 2017; Shang et al., 2016), and / or (iv) the action of humic acid allowing an increase in metal(loid) phytoavailability from metal chelates taken by plants (Brazauskienė et al., 2008). In our case, these two last hypotheses are not supported by the results of As and Pb concentrations in the roots, stems and needles (**Table 18**). Indeed, there was no increase in the concentrations of these metal(loid)s with CSS amendment whatever the seedling organs.

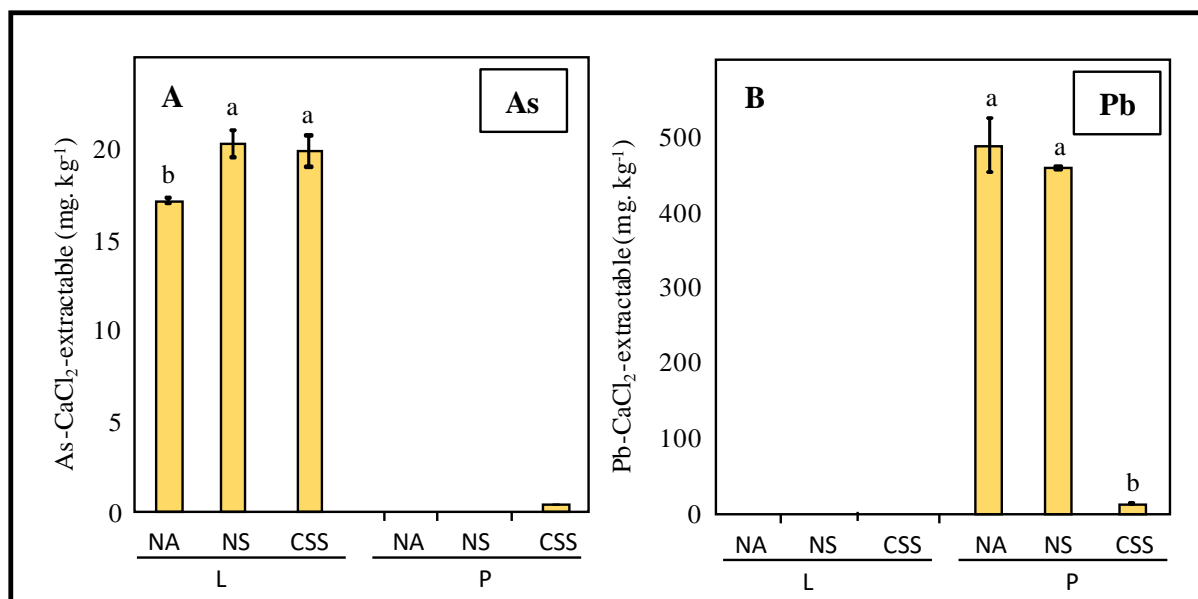


Figure 47: Concentrations of As (A) and Pb (B) extracted by CaCl₂ from amended L and P soils.

with: NS: nutrient solution; CSS: composted sewage sludge. Results are the mean of 3 independent experiments. Different letters between two means (\pm SE) correspond to significant differences ($P < 0.05$).

3.4 Effect of amendments on metal(loid) uptake and accumulation by Douglas firs

The concentrations of Pb in Douglas fir grown on L soil were slightly reduced with amendments, but the differences were significant only in roots after amendment with CSS (**Table 18**). Nevertheless, concentrations remained low in all cases as Pb phytoavailability was close to zero in L soil (as previously shown on **Fig. 47**). In contrast, Pb was more bioavailable in P soil and Pb concentrations were higher in all organs of Douglas firs. However, amendments, and more especially CSS, strongly decreased Pb concentrations in underground and aerial organs. The reduction was higher in roots with a decrease of Pb concentration by a factor 15.6 between soil with CSS and soil without amendment. As a consequence, TF was higher (but remained lower than 1) whereas BF decreased from 0.029 to 0.010. The reduction of Pb phytoavailability and subsequent uptake was observed for Norway spruces and Scots pines growing on soils contaminated with Pb, Cd, and Zn and amended with sewage sludge (Placek et al. 2016). Our results show thus that CSS amendment could be interesting to reduce the bioavailability of Pb and its subsequent uptake by Douglas fir.

CHAPITRE VI: PHYTOMANAGEMENT PAR LE SAPIN DE DOUGLAS DE TECHNOSOLS MINIERS

Tableau 18: Concentrations of metal(loid)s in organs of 3-month-old Douglas firs

		As		Pb		Sb	
		L	P	L	P	L	P
Roots	NA	605 ± 68	195 ± 15 a	10.34 ± 0.83 a	8549 ± 357 a	4.09 ± 0.13 a	2.00 ± 0.09 a
	NS	539 ± 50	114 ± 20 b	11.06 ± 1.08 a	10150 ± 742 a	3.12 ± 0.09 b	6.35 ± 0.93 b
	CSS	518 ± 65	116 ± 30 ab	6.37 ± 0.63 b	548 ± 118 b	2.17 ± 0.11 c	4.79 ± 0.34 c
Stem	NA	484 ± 86	66 ± 12	3.59 ± 0.27	728 ± 53 a	<l.d.	<l.d.
	NS	385 ± 27	48 ± 6	5.21 ± 1.09	1210 ± 160 b	<l.d.	<l.d.
	CSS	259 ± 21	66 ± 14	3.87 ± 0.08	421 ± 81 c	<l.d.	<l.d.
Needles	NA	1245 ± 62 a	48 ± 10	1.36 ± 0.10	279 ± 20 a	<l.d.	<l.d.
	NS	894 ± 232 ab	23 ± 4	1.87 ± 0.58	298 ± 43 a	<l.d.	<l.d.
	CSS	347 ± 16 b	56 ± 17	1.24 ± 0.05	53 ± 3 b	<l.d.	<l.d.
TF	NA	1.83±0.30 a	0.28±0.03 a	0.19±0.01 a	0.05±0.0002 a	n.d.	n.d.
	NS	1.37±0.17 ab	0.28±0.06 a	0.26±0.01 ab	0.06±0.01 a	n.d.	n.d.
	CSS	0.63 ± 0.07 b	0.51±0.05 b	0.32±0.03 b	0.29±0.06 b	n.d.	n.d.
BF	NA	0.58 ± 0.03 a	0.05 ± 0.02 a	0.006 ± 0.0005 a	0.029 ± 0.001 a	n.d.	n.d.
	NS	0.41 ± 0.09 ab	0.03 ± 0.003 b	0.008 ± 0.0005 b	0.038 ± 0.0004 a	n.d.	n.d.
	CSS	0.17 ± 0.002 b	0.05 ± 0.01 ab	0.006 ± 0.0002 a	0.010 ± 0.001 b	n.d.	n.d.

Metal(loid) concentrations are expressed in mg kg⁻¹ DW and correspond to the mean ± standard error of 3 independent experiments with 10 plantlets per experiment.

L: Technosol from La Petite Faye, P: Technosol from Pontgibaud, NA: no amendment, NS: nutrient solution, CSS: composted sewage sludge, TF: translocation factor, BF: bioconcentration factor, <l.d.: value lower than the limit of detection of the apparatus, n.d.: not determined.

Moreover, Placek et al. (2016) showed that conifers were better models than oak for phytoremediation as oak accumulated more trace elements in leaves and increased thus the risk of a recontamination of the site. Other amendments have been used efficiently to reduce Pb mobility and uptake by deciduous seedlings. Indeed, Lebrun et al. (2017, 2018) as well as Bart et al. (2016) showed that amendments with biochar could improve phytostabilisation with willows and poplars grown on former mine technosols contaminated with Pb and As. Ogundiran et al. (2018) improved Pb phytostabilisation with *Moringa oleifera* and groundnut shell biochar. However, the authors showed in the same time that amendment with sunflower-poultry manure compost increased Pb phytoextraction by *M. oleifera*.

The input of amendments on L soil caused a decrease in As concentration in all organs, more especially CSS amendment with a significant reduction of As concentration in needles by a factor of 3.6 compared to no amended L soil (**Table 18**). As a consequence, TF and BF were significantly reduced with values of 0.63 and 0.17, respectively, whereas TF and BF of no amended soil were 1.83 and 0.58, respectively. The study of Karczewska et al. (2017) related

to the suitability of ryegrass for phytostabilisation of soil contaminated by As, showed also that As uptake by plants was reduced in the case of an organic amendment similar to the CSS we used. By contrast, Lebrun et al. (2017) highlighted that amendment with biochar can have no effect or can increase As concentration in several organs as a function of the willow species.

Amendments on P soil were less efficient to reduce As uptake by Douglas firs. The slight decrease in roots of plantlets amended with CSS caused an increase of TF whereas BF remained closed to the control as As concentration was not modified in shoots. This lower efficiency on P soil can be explained by the fact that but was initially less phytoavailable compared to L soil and concentrations in seedling organs were initially lower in the no amended P soil compared to L soil. It was highlighted by Pardo et al. (2017) that the input of organic amendments can increase As phytoavailability. However, the authors showed that organic amendments remained beneficial for plant growth and thus plant cover restoration as the plant species they used (*Atriplexhalimus* and *Zygophyllumfabago*) were unable to grow on the highly acidic metal(loid)s-contaminated mine tailing they studied.

Whatever the soil (L and P, with and without amendment), Sb concentration in Douglas fir was low in roots and lower than the limit of detection in stems and needles indicating that this metalloid was not translocated to shoots.

3.5.Effect of amendments on Douglas fir growth

Whatever the soil and the amendment, the germination rate remained close to 70% (data not shown), corresponding to the maximal rate according to the seed provider (“Semences Du Puy SARL”). The absence of negative effect of metal(loid)s on germination rate is probably due to seed reserves. Indeed, seeds of Douglas fir are rich in lipids (approximately 50% of the dry weight), protein bodies and phosphorus compounds that are involved in syntheses and energy supply during the early stages of development (Ching 1966). Results showed for control seedlings that NS and CSS amendments had no effect on organ size, i.e. stem height and length of the main root (**Fig. 48 A, B, C**) but CSS stimulated biomass production for all organs, particularly the needle biomass (**Fig. 48 D, E, F,G**). This latter amendment slightly decreased pH and increased CEC in control soil that may improve mineral nutrition and thus Douglas fir growth.

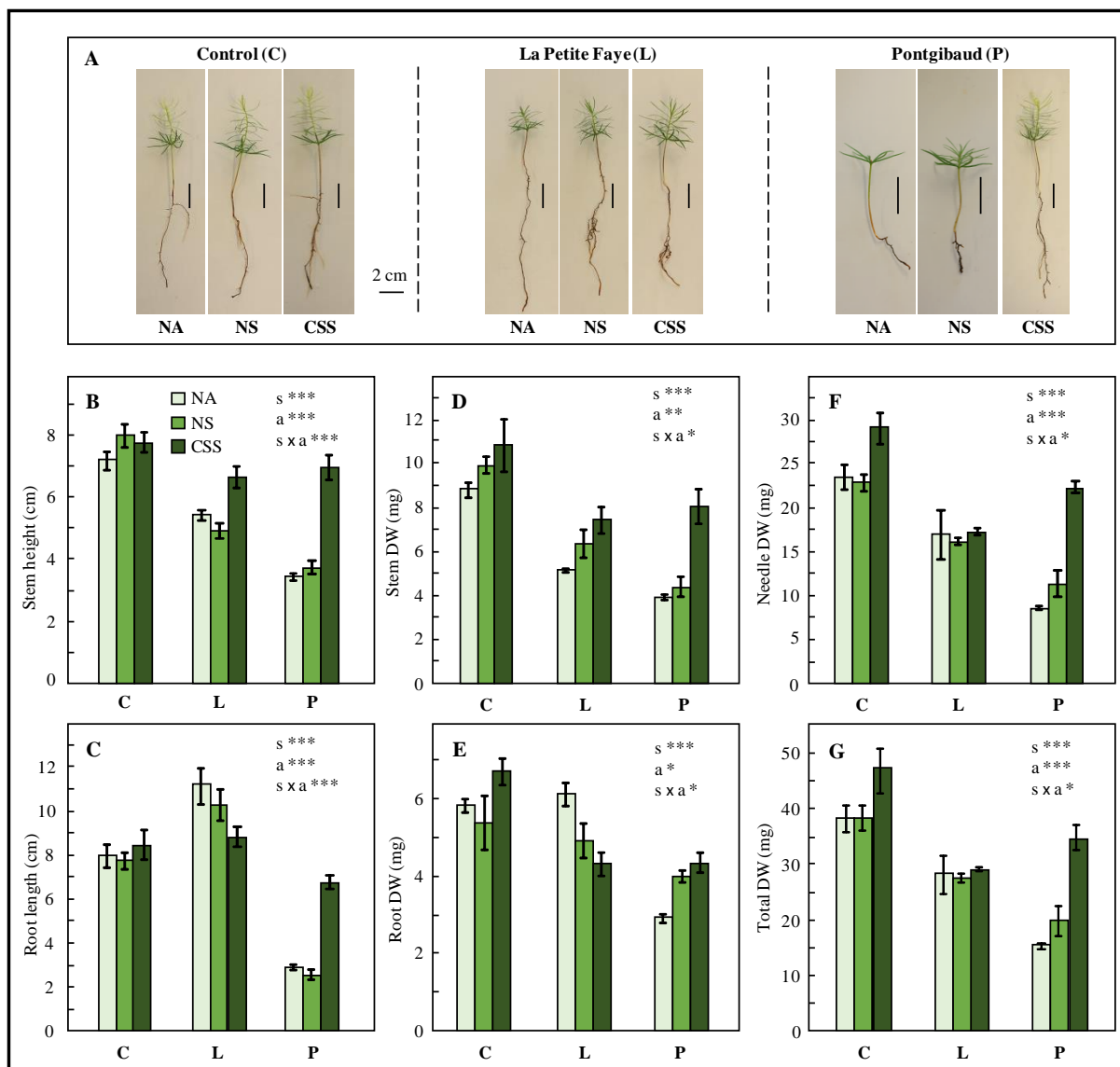


Figure 48: Effect of amendments on Douglas fir growth. Seeds were transferred on C, L and P soils

with: no amendment (NA), nutrient solution (NS), and composted sewage sludge (CSS). After 12 weeks, seedlings were harvested (A), and growth parameters were measured: the height of the stem (B), the length of the main root (C), and dry weight (DW) of stem (D), roots (E), and needles (F) to calculate total biomass per seedling (G).

Results are the mean of 3 independent experiments with 30 plants per experiment. Asterisks indicate significant differences (* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$), and n.s. indicates no significant differences between soil composition (s), amendment (a), and interaction between both factors (s \times a).

For L soil, results showed that NS and CSS amendments did not modify total biomass (Fig. 48G) but differences were observed between organs. Indeed, Root DW decreased by 20 and 30 % whereas stem DW increased by 23 and 45 % with NS and CSS, respectively. Moreover, stem height increases, and root length decrease were significant with CSS amendment compared to NA soil (approximately 20 % for both cases). Root length without amendment was 40 % higher for seedlings grown on L soil compared to control seedlings. Previous works showed that this phenotype is one of the characteristics of the stress induced morphogenic response (SIMR) (Bonet et al. 2016). SIMR at root level is an accommodation to soils containing toxic molecules such as metal(loid)s or deficient in essential elements such as phosphate (Potters et al. 2007 ; Ronzan et al. 2017). Root elongation is interpreted as a strategy to reach better soil conditions. As CSS and NS amendments tended to improve soil characteristics such as more organic matter and/or more essential elements, root elongation was thus reduced compared to no amended soil. Moreover, amendments reduced the metal(loid) phytoavailability that is a supplemental factor of stress decrease.

For P soil, results indicated that stem height and root length were not modified by amendment, but biomass of each organ increased with amendments and more especially with CSS. This latter amendment stimulated biomass production by factors of 2.6, 2.1, and 1.5 for needles, stem and roots, respectively. The biomass did not reach the level of control seedlings but CSS amendment considerably stimulated seedling growth. It was shown on several pine species that the biomass of aerial and underground organs was higher on organic soil than mine tailing (Osuna-Vallejo et al. 2017). The growth stimulation after addition of organic amendments on technosols was already observed for example by Lebrun et al. (2017, 2018) and Bart et al. (2016) on willows and poplars (biochar amendment), and by Ogundiran et al. (2018) on *M. oleifera* (sunflower-poultry manure compost and rice husk biochar). In our study, CSS amendment increased organic matter of P soil, as well as pH (particularly low in no amended P soil) that can explain the better growth. Moreover, the biomass increase was probably improved by the lower phytoavailability of metal(loid)s when CSS was added to P soil.

The photosynthetic pigment contents slightly increased with CSS for control seedlings, particularly for chlorophyll a concentration (**Fig. 49**). This may be due to the potential improvement of mineral nutrition by CSS and may thus explain the biomass increase of seedlings for this condition (**Fig. 48G**). It was shown on larch (*Larix decidua*) seedling that soil amended with sewage sludge increased N uptake and accumulation in needles and stimulated the synthesis of chlorophyll, leading to a better plant growth (Bouriou et al. 2015).

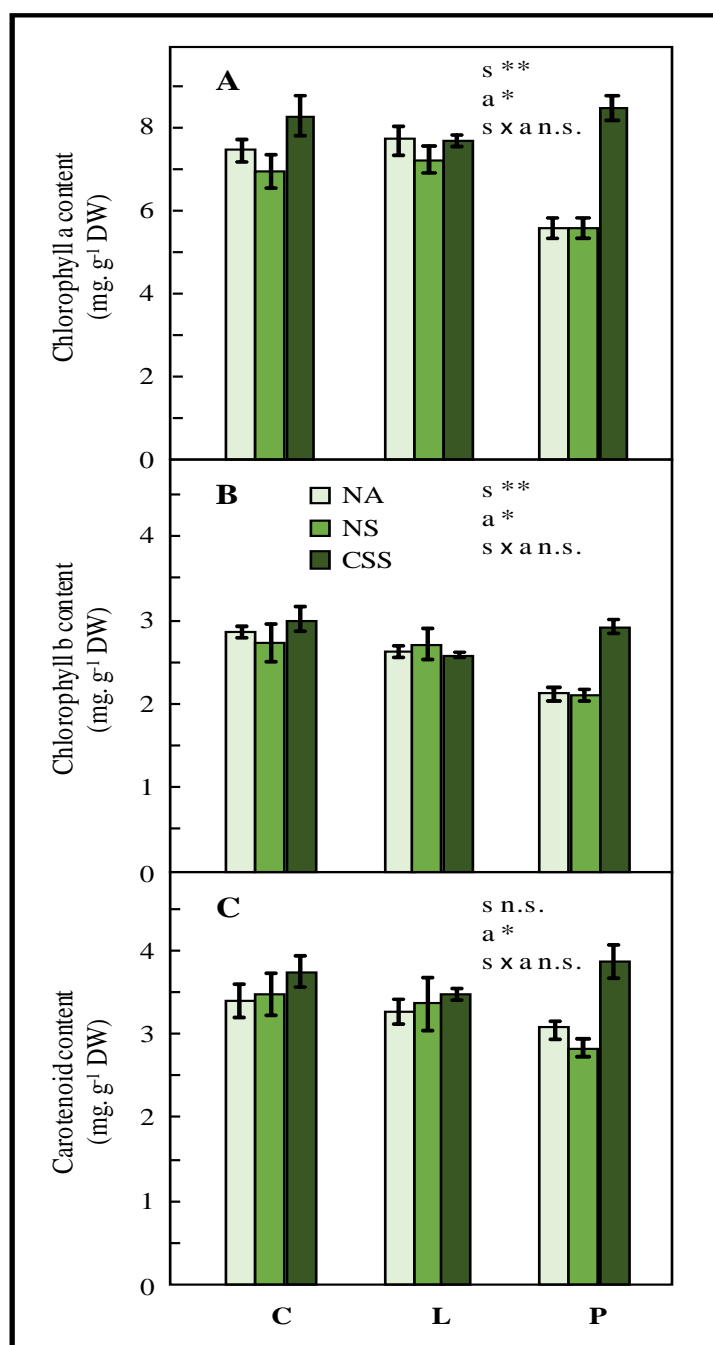


Figure 49: Effect of amendments on Douglas fir photosynthetic pigment concentrations. Seeds were transferred on C, L and P soils

with no amendment (NA), nutrient solution (NS), and composted sewage sludge (CSS). After 12 weeks, the concentration of chlorophyll a (A), chlorophyll b (B), and carotenoids (C) was calculated in needles. Results are the mean of 3 independent experiments with 5 plants per experiment. Asterisks indicate significant differences (* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$), and n.s. indicates no significant differences between soil composition (s), amendment (a), and interaction between both factors (s \times a).

Concerning L soil, photosynthetic pigment concentrations were not modified by amendments and were close to those of control seedlings. For this L soil, total biomass was not modified suggesting that seedlings reduced their root development (as stress was lower) for the benefit of aerial biomass. For P soil, chlorophyll a and b, and carotenoid concentrations increased by 52, 39, and 27%, respectively, as a response to CSS amendment. The values were close to those of seedlings grown on control soil highlighting a strong reduction of stress conditions. This accumulation of photosynthetic pigments could explain the better growth rate observed on **Fig. 48**.

Conclusion

This study highlights the effect of a nutrient solution and a composted sewage sludge on Douglas firs grown on two Technosols presenting a large difference in fertility and metal(loid)s phytoavailability. The addition of organic amendments such as CSS clearly improved physico-chemical properties with an increase in the organic matter amount for both Technosols and an increase in pH value and cation exchange capacity for the sandy acidic Technosol (P) one. Moreover, the use of composted sewage sludge onto contaminated Technosols changed the geochemical behavior and speciation of metal(loid)s. All of these modifications had two beneficial consequences for the establishment of Douglas fir plantations. Nutritional status of Douglas firs was improved and led to a growth stimulation and a subsequent reduction of Pb and As concentration in seedlings grown on P and L soils respectively. For both Technosols, the input of CSS can be an efficient strategy to limit metal(loid)s leaching and to obtain an acceptable growth rate of seedlings. The restoration of highly contaminated Technosols by establishing a plant cover is thus practicable. Nevertheless, the application rate of CSS has to be optimized to stimulate plant growth and to concomitantly limit the risk of As solubilisation. So, amendment with CSS enables the valorization of organic waste that is a cheaper alternative than synthetic or highly processed amendments.

Acknowledgment. The authors thank the PHC Utique programs Geasmines for the financial support of thesis.

References

- Bart, S., Motelica-Heino, M., Miard, F., Joussein, E., Soubrand, M., Bourgerie, S., Morabito, D. (2016) Phytostabilization of As, Sb and Pb by two willow species (*S. viminalis* and *S. purpurea*) on former mine technosols. *Catena*. 136: 44-52.
- Beesley L., Inneh O.S., Norton G.J., Moreno-Jimenez E., Pardo T., Clemente R., Dawson, J.J.C (2014) Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environ. Pollut.* 186: 195-202.
- Beesley L, Moreno-Jimenez E, Gomez-Eyles J.L (2010) Effects of biochar and green waste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158: 2282-2287.
- Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, Kumpiene J, Park, J, Makino T, Kirkham M.B, Scheckel K (2014) Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - to mobilize or to immobilize? *J. Hazard. Mater.* 266: 141-166.
- Bonet A., Pascaud G., Faugeron C., Soubrand M., Joussein E., Gloaguen V., Saladin G. (2016) Douglas fir (*Pseudotsugamenziesii*) plantlets responses to As, Pb, and Sb-contaminated soils from former mines. *International Journal of Phytoremediation* 18(6), 559-566.
- Bourioug M, Alaoui-Sehmer L, Laffray X, Benbrahim M, Aleya L, Alaoui-Sossé B (2015) Sewage sludge fertilization in larch seedlings: Effects on trace metal accumulation and growth performance. *Ecological Engineering* 77, 216-224.
- Boussen S, Soubrand M, Bril H, Ouerfelli K, Abdeljaouad S (2013) Transfer of lead, zinc and cadmium from mine tailings to wheat (*Triticum aestivum*) in carbonatedMediterranean (Northern Tunisia) soils. *Geoderma* 192: 227–236.
- Brazauskiene D.-M, Paulauskas V, Sabiene N (2008) Speciation of Zn, Cu, and Pb in the soil depending on soil texture and fertilization with sewage sludge compost. *Journal of Soils and Sediments* 8: 184-192.
- Cao X, Ma L.Q (2004) Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environ. Pollut.* 132: 435-442.
- Ciarkowska K, Hanus-Fajerska E, Gambuś F, Muszyńska E, Czech, T (2017) Phytostabilization of Zn-Pb ore flotation tailings with *Dianthus carthusianorum* and

- Biscutella laevigata after amending with mineral fertilizers or sewage sludge. *J. Environ. Manag.* 189: 75–83.
- Ching TM. (1966) Compositional changes of Douglas fir seeds during germination. *Plant Physiology* 41: 1313-1319.
- Clemente R, Escolar A, Bernal M.P (2006) Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresour. Technol.* 97: 1894-1901.
- Clemente R, Hartley W, Riby P, Dickinson N.M, Lepp N.W (2010) Trace element mobility in a contaminated soil two years after field-amendment with a green waste compost mulch. *Environ. Pollut.* 158: 1644–1651.
- Forjan R, Rodriguez-Vila A, Pedrol N, Covelo E.F (2017) Application of Compost and Biochar with Brassica juncea L. to Reduce Phytoavailable Concentrations in a Settling Pond Mine Soil. *Waste and Biomass Valorization* 1-14.
- Friend A.L., Eide M.R., Hinckley T.M. (1990) Nitrogen stress alters root proliferation in Douglas-fir seedlings. *Canadian Journal of Forest Research*, 20, 1524-1529.
- Gauthier A, Amiotte-Suchet P, Nelson P.N, Leveque J, Zeller B, Henault C (2010) Dynamics of the water extractable organic carbon pool during mineralisation in soils from a Douglas fir plantation and an oak-beech forest-an incubation experiment. *Plant Soil* 330: 465-479.
- Hattab N, Soubrand M, Guégan R et al (2014) Effect of organic amendments on the mobility of trace elements in phytoremediated technosols: role of the humic substances. *Environ Sci Pollut Res* 21: 10470–10480.
- Huang M, Zhu Y, Li Z, Huang B, Luo N, Liu C, Zeng G (2016) Compost as a soil amendment to remediate heavy metal-contaminated agricultural soil: mechanisms, efficacy, problems, and strategies. *Water Air Soil Pollut.* 227- 359.
- Karczewska A, Gałka B, Dradrach A, Lewińska K, Mołczan M, Cuske M, Gersztyn L, Litak K (2017) Solubility of arsenic and its uptake by ryegrass from polluted soils amended with organic matter, *Journal of Geochemical Exploration* 182: 193-200.
- Liang J, Yang Z.X, Tang L, Zeng G.M, Yu M, Li X.D, Wu H.P, Qian Y.Y, Li X.M, Luo Y (2017) Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere* 181: 281–288.

- Lichtenthaler H.K. (1987) Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in Enzymology* 148:350–382.
- Lebrun, M., Macri, C., Miard, F., Hattab-Hambli, N., Motelica-Heino, M., Morabito, D., & Bourgerie, S. (2017). Effect of biochar amendments on As and Pb mobility and phytoavailability in contaminated mine technosols phytoremediated by *Salix*. *Journal of Geochemical Exploration* 182:149–156.
- Lebrun, M., Miard, F., Nandillon, R., Léger, J.-C., Hattab-Hambli, N., Scippa, G.S., Bourgerie, S., Morabito, D. (2018) Assisted phytostabilization of a multicontaminated mine technosol using biochar amendment: Early stage evaluation of biochar feedstock and particle size effects on As and Pb accumulation of two Salicaceae species (*Salix viminalis* and *Populus euramericana*) *Chemosphere* 194: 316-326.
- Ma W, Sun J, Hao G, Lun X, Faridullah (2016) Effects of composted sewage sludge on soil properties and vegetable quality from abandoned quarries. *Journal of Residuals Science and Technology* 13: 61-71.
- Martínez-Trujillo M, Carreón-Abud Y (2015) Effect of mineral nutrients on the uptake of Cr(VI) by maize plants. *N. Biotech.* 32: 396-402.
- Mingorance M.D, Franco I, Rossini-Oliva S (2017) Application of different soil conditioners to restorate mine tailings with native (*Cistus ladanifer* L.) and nonnative species (*Medicago sativa* L.). *J. Geochem. Explor* 174: 35-45.
- Moreno-Barriga F, Faz A, Acosta J.A, Soriano-Disla M, Martínez-Martínez S, Zornoza R, (2017) Use of *Piptatherum miliaceum* for the phytomanagement of biochar amended Technosols derived from pyritic tailings to enhance soil aggregation and reduce metal(loid) mobility. *Geoderma* 307: 159-171.
- Moreno-Jiménez E, Sepúlveda R, Esteban E, Beesley L (2017) Efficiency of organic and mineral based amendments to reduce metal[loid] mobility and uptake (*Lolium perenne*) from a pyrite-waste contaminated soil. *J Geochem Explor* 174: 46–52.
- Novo L.A.B, Covelo E.F, González L (2013) The potential of *Salvia verbenaca* for phytoremediation of copper mine tailing amended with Technosol and compost. *Water Air Soil Pollut.* 224: 1513.
- Novozamsky I, Lexmond T. H. M, & Houba V. J. G (1993) A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal Environmental Analytical Chemistry* 51: 47–58.

- Ogundiran, M.B., Mekwunyei, N.S., Adejumo, S.A. (2018) Compost and biochar assisted phytoremediation potentials of *Moringa oleifera* for remediation of lead contaminated soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6: 2206-2213.
- Osuna-Vallejo V, Sáenz-Romero C, Villegas J, Lindig-Cisneros R (2017) Species and provenance trial conducted for selection of conifers to be used in the restoration of mine dumps. *Ecological Engineering* 105, 15–20.
- Park J.H, Lamb D, Paneerselvam P, Choppala G, Bolan N, Chung J.W (2011) Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *J. Hazard. Mater* 185: 549–574.
- Pardo T, Bernal MP, CLEMTE R (2017) Phytostabilisation of severely contaminated mine tailings using halophytes and field addition of organic and inorganic amendments. *Chemosphere* 178, 556-564.
- Pascaud G, Soubrand M, Lemee L, Laduranty J, El-Mufleh A, Rabiet M, Joussein, E (2017) Molecular fingerprint of soil organic matter as an indicator of pedogenesis processes in technosols. *J. Soils Sediments* 17: 340–351.
- Pascaud P, Leveque T, Soubrand M, Boussen S, Joussein E, Dumat C (2014) Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility. *Environ Sci Pollut Res* 21: 4254-4264.
- Pérez-Cid B, Lavilla I, Bendicho C (1998) Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Analytica Chimica Acta* 360: 35–41.
- Placek A, Grobelak A, Kacprzak M (2016) Improving the phytoremediation of heavy metals contaminated soil by use of sewage sludge. *International Journal of Phytoremediation* 18(6), 605-618.
- Potters G, Pasternak TP, Guisez Y, Palme KJ, Jansen M.A.K (2007) Stress induced morphogenic responses: growing out of trouble? *Trends Plant Sci* 12(3):98-105.
- Puga A.P, Abreu C.A, Melo L.C.A, Paz-Ferreiro J, Beesley L(2015) Cadmium, lead, and zinc mobility and plant uptake in a mine soil amended with sugarcane straw biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 17606-17614.
- Rossini-Oliva S R, Mingorance M D, Pena A (2017) Effect of two different composts on soil quality and on the growth of various plant species in a polymetallic acidic mine soil. *Chemosphere* 168: 183-190.

- Ronzan, M., Zanella, L., Fattorini, L., Rovere, D., Urgast, D., Cantamessa, S., Nigro A, Barbieri M, Sanità di Toppi L, Berta G, Feldmann J, Altamura MM, Falasca, G. (2017). The morphogenic responses and phytochelatin complexes induced by arsenic in *Pterisvittata* change in the presence of cadmium. *Environmental and Experimental Botany*, 133, 176-187.
- Saladin G., Magné C., Clément C. (2003) Effects of flumioxazin herbicide on carbon nutrition of *Vitis vinifera* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:4017–4022.
- Shang W, Tang Q, Zheng L, Cheng H (2016) Chemical forms of heavy metals in agricultural soils affected by coal mining in the Linhuan subsidence of Huaibei Coalfield, Anhui Province, China. *Environmental Science and Pollution Research* 23: 23683-23693.
- Wanat N, Joussein E, Soubrand M, Lenain JF(2014) Arsenic (As), antimony (Sb), and lead (Pb) availability from Au-mine Technosols: a case study of transfer to natural vegetation cover in temperate climates. *Environ Geochem Health* 36:783-795.

3-Conclusions

Les activités minières ont généré sur le long terme, une accumulation de grandes quantités de déchets riches en EMM. Les déchets miniers fortement contaminés en éléments métalliques et métalloïdes et de granulométrie fine, ont été stockés soit sous forme de terrils et/ou entreposés dans des bassins de décantation. Ce chapitre a été consacré au phytomanagement de deux sols naturellement développés sur des déchets miniers entreposés dans des bassins de décantation par phytostabilisation assistée en combinant la culture de sapin de Douglas avec différents amendements. Cette étude a mis en évidence les effets contrastés de deux amendements : une solution nutritive (NS) et une boue de STEP compostée (CSS) sur des sapins de Douglas cultivés sur deux technosols présentant des différences de fertilité et de phytodisponibilité des éléments métalliques et métalloïdes. L'apport d'amendements organiques tel que les boues de STEP compostées a clairement amélioré pour les deux technosols les propriétés physico-chimiques avec des augmentations de la quantité de matière organique, du pH et de la capacité d'échange cationique du technosol (P) acide sableux. De plus, l'utilisation des boues de STEP compostées sur les technosols contaminés a modifié le comportement géochimique et la spéciation des éléments métalliques et métalloïdes. Toutes ces modifications ont eu deux conséquences bénéfiques pour l'établissement de plantation de sapin de Douglas sur ces substrats. Tout d'abord, l'état nutritionnel des sapins de Douglas a été amélioré avec une stimulation de la croissance et une réduction nette de la concentration de Pb et d'As dans les plantules cultivés respectivement sur les sols P et L. Pour les deux technosols, l'apport de CSS peut être une stratégie efficace pour limiter la dispersion des éléments métalliques et métalloïdes et avec en plus un taux de croissance acceptable des semis. La restauration de technosols fortement contaminés par l'établissement d'une couverture végétale pérenne est donc réalisable. Ainsi, l'amendement de CSS aux technosols contaminés permet la valorisation de ces déchets organiques, alternative moins coûteuse que d'autres amendements synthétiques qui plus est, limite en plus le risque de solubilisation de l'arsenic As.

Le chapitre suivant porte sur une deuxième technique de réhabilitation consistant en une valorisation directe par la réutilisation des déchets miniers non traités pour la synthèse des matériaux à valeur ajoutée.

CHAPITRE V: VALORISATION DES DECHETS
MINIERS DE FEJ LAHDOUM PAR ACTIVATION
ALCALINE

Ce chapitre est consacré à l'application d'une deuxième méthode de réhabilitation des sites de déchets miniers. Il s'agit d'une valorisation ex-situ par attaque des déchets par voie alcaline qui met en jeu la réduction de la source de pollution. En effet, les déchets, de par leurs compositions chimiques et minéralogiques, peuvent être considérés comme une matière première minérale utilisable en tant que source réactive dans des matériaux à activation alcaline par exemple par incorporation directe. Cette source peut être utilisée avec ou sans traitement préalable dans le but de favoriser la facilité de point de vue pratique ainsi que l'intérêt économique.

Cette partie présentera la caractérisation des matières premières ainsi que les matériaux obtenus afin de déterminer leurs propriétés chimique, mécanique ainsi que la spéciation et la lixiviation des métaux et métalloïdes dans ces nouveaux matériaux.

1- Faisabilité et caractérisation avant et après activation alcaline

1-1 Faisabilité

Plusieurs mélanges ont été réalisés en mélangeant une solution d'activation sodique avec une source solide constituée de la substitution du métakaolin par le déchet minier H1 ou H4 (10, 25, 50, 75 et 100% de substitution). Ces mélanges ont donné des matériaux ayant des propriétés physiques différentes quelques minutes après l'attaque (**Figure 50**). Quel que soit le déchet utilisé H1 ou H4, les matériaux synthétisés jusqu'à 50% de déchets présentent un aspect dur et compact. Au-delà de 50% de substitution du métakaolin avec du déchet, les matériaux ne sont que faiblement consolidés comme une boue sèche et/ou pâteuse et sédimentés puis ne présentent plus aucune cohésion lorsque le mélange est constitué de 100% de déchet.



Figure 50: Exemple de matériaux obtenus en fonction du taux de substitution du métakaolin par le déchet H1.

La faisabilité de ces matériaux va reposer principalement sur la réactivité des matières premières minérales utilisées comme le métakaolin mais surtout le déchet minier. C'est essentiellement la composition chimique et la minéralogie qui gouvernent cette réactivité de

par la dissolution partielle ou totale des phases minérales initiales. Ainsi, les éléments disponibles peuvent ensuite créer une chaîne polymérique inorganique induisant la fabrication d'un matériau solide. Cependant tous les minéraux ne réagissent pas de la même manière par exemple les argiles de type 2:1 réagissent de manière similaire dans ce type de mélange ou encore quel est le devenir des phases porteuses d'éléments métalliques.

1-2 Caractérisation des matières premières et des matériaux synthésés

Les matières premières ainsi que les matériaux formés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

Un exemple de diffractogramme de rayons X est reporté (**Figure 51**) pour l'échantillon H1 brut, à 25 et 50% c'est-à-dire jusqu'à la limite de faisabilité. Un comportement similaire est obtenu dans le cas de l'échantillon H4. Comme il a été mentionné dans les chapitres précédents, l'échantillon H1 est composé de calcite, dolomite, quartz, gypse, galène, sphalérite, kaolinite, muscovite et cérusite.

Après attaque alcaline, les diffractogrammes montrent par rapport à l'échantillon brut et avec une substitution de 25% et 50% la disparition du gypse, et la persistance du quartz, de la calcite et de la dolomite.

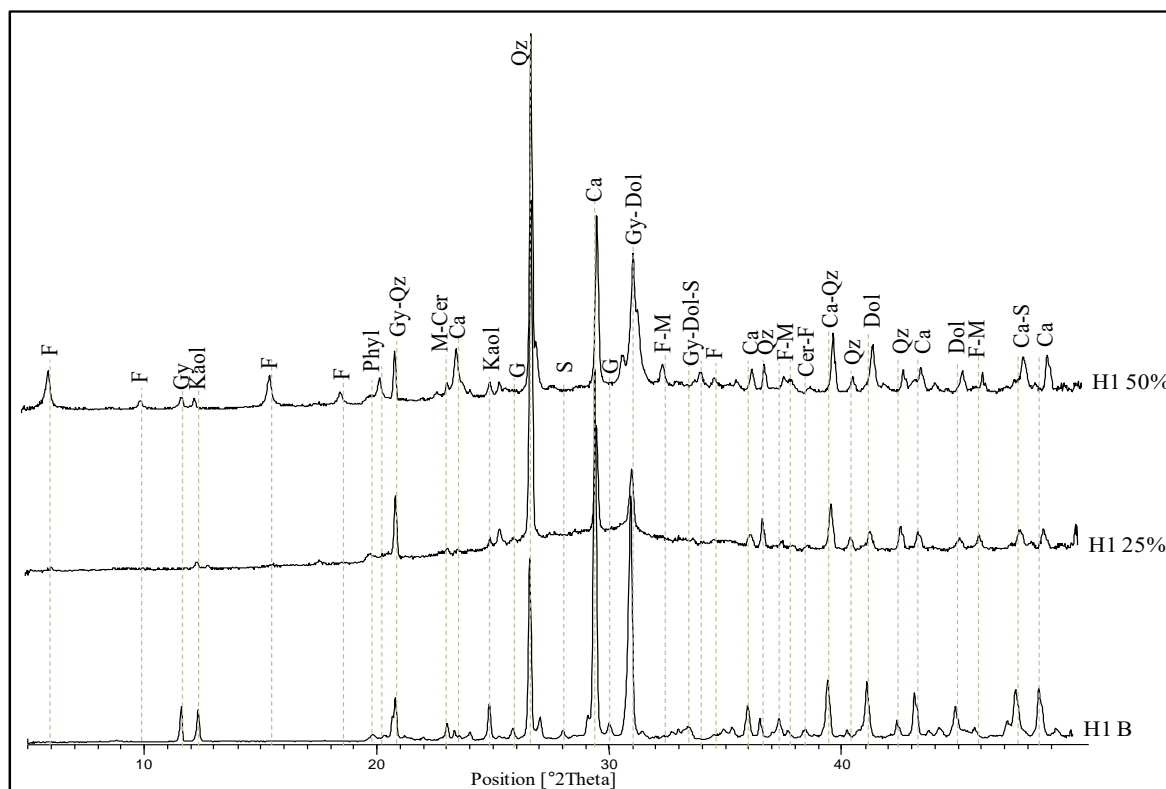


Figure 51: Comparaison des diffractogrammes des géopolymères synthésés avec 25% et 50% de substitution par rapport à l'échantillon brut

avec Ca (calcite), Cer (cérusite), Dol (dolomite), F (faujasite), G (galène), Gy (gypse), Kaol (kaolinite), M (muscovite), S (sphalérite) et Qz (quartz).

Par contre, la kaolinite subit une altération marquée par la diminution d'intensité des pics tout comme la dissolution des phases porteuses du Pb et Zn. A partir de 50% de déchets introduit dans le mélange, une nouvelle phase apparaît : la faujasite de formule théorique $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6}, 7\text{H}_2\text{O}$ qui est une zéolite avec ses pics caractéristiques à 14.3, 8.75, 7.51 et 5.71 Angströms. Il est également à noter la présence d'un dôme amorphe entre 20 et 35 degrés 2-thêta correspondant au réseau structural de la matrice solide. Par contre, ce dôme amorphe semble diminuer à 50% de déchets introduit ce qui suppose la mise en place d'une réaction concurrente à la polycondensation.

La spectroscopie infrarouge se base sur le principe d'absorption qui se manifeste lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse l'échantillon étudié. Ce rayonnement est absorbé sélectivement et cela dépend des arrangements atomiques excités et des liaisons interatomiques dans le matériau analysé ce qui permet l'étude des différentes liaisons présentes dans l'échantillon et la caractérisation des phases. Les matériaux à activation alcaline à base de métakaolin se caractérisent par la mise en place d'une chaîne aluminosilicatée (e.g. Si-O-Si-O-Al-O-Si....) au cours de la réaction de polycondensation. Comme le réseau polymérique est classiquement de nature amorphe, la spectroscopie infrarouge est une bonne approche afin de déterminer les réactions, la réorganisation du réseau et l'évolution des liaisons, en particulier les liaisons Si-O-M (M= Si ou Al) au cours de la formation in situ du matériau.

Les spectres infrarouges sont constitués majoritairement par des bandes de vibrations dans les intervalles $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ et $2000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ comme le montre la **figure 52** qui présente l'ensemble des spectres pour l'échantillon H1. Un comportement similaire est obtenu dans le cas de l'échantillon H4.

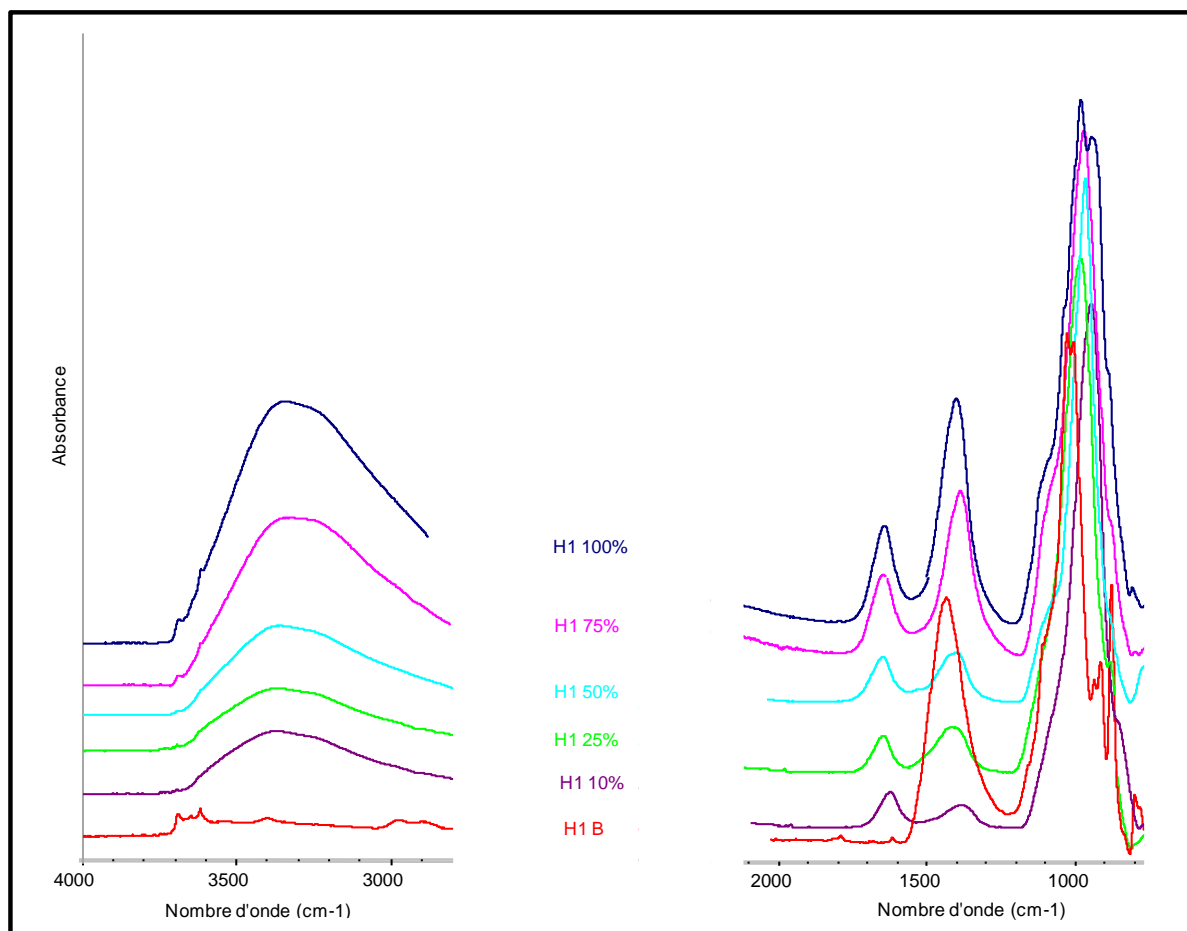


Figure 52: Comparaison des courbes IRTF des matériaux synthétisés par rapport à l'échantillon brut H1 dans les intervalles 4000-3000 et 2000-800 cm^{-1}

On note : **H1B**: H1 Brut c'est-à-dire sans traitement, **H1 x%**: x% de déchet H1 dans le mélange en substitution au métakaolin, exemple : **H1 25%**: 75% Métakaolin + 25% déchet H1.

L'analyse des spectres IRTF de l'échantillon de rejet brut H1 (sans aucun traitement) corrèle avec les résultats de DRX : présence de kaolinite avec les bandes correspondantes à 3690, 3645 et 3620 cm^{-1} attribués à la vibration de valence des OH. La présence de carbonates avec la bande attribuée aux vibrations d'élongations asymétriques CO_3 vers 1420 cm^{-1} . Des bandes situées dans la zone 1100- 970 cm^{-1} qui sont attribuées aux liaisons Si-O-M (Criado et al.,2005, Innocenzi et al.,2003) et le doublet du quartz vers 800 cm^{-1} .

La superposition des spectres infrarouges de l'échantillon brut et les différents échantillons de géopolymères avec les différents taux de substitution montre des différences entre chaque échantillon. Il est à noter la présence intense des bandes vers 3400 et 1650 cm^{-1} , correspondante à l'eau dans le matériau. Les spectres mettent en évidence une disparition de la kaolinite (dissolution en milieu fortement basique) pour des mélanges compris en 10 et 25% en accord avec la diffraction ce qui participe au réseau aluminosilicaté amorphe. Ceci est bien mis en évidence avec le shift de la bande Si-O-M vers des petites longueurs d'ondes

traduisant une réaction de polycondensation (Prud-homme et al., 2013). Par contre, pour 50% d'insertion de déchet, le spectre infrarouge est complètement différent et est caractéristique d'une zéolite en accord avec la diffraction. Jusqu'à 50%, il y a toujours la présence de carbonates initiaux qui sont stables dans ces conditions physicochimiques mais également un épaulement correspondant à la précipitation de carbonates de sodium en raison d'un excès de sodium dans le système issu de la solution d'activation. Au-delà de 50%, les spectres se rapprochent du spectre brut en raison d'un manque de source réactive permettant la fabrication du réseau structural du matériau. Ceci se traduit donc par un matériau non consolidé en accord avec les domaines de faisabilité.

Pour résumer, une réaction d'activation alcaline se met en place pour des taux de déchet inséré faible jusqu'à 30-40%, ensuite la physicochimie du système induit la précipitation de faujasite associée à un réseau structural amorphe possédant des propriétés d'usage assez bonne. Au-delà, les matériaux ne présentent pas d'intérêt structuraux et sont en dehors du domaine de faisabilité des matériaux alcalins. Par conséquent, d'après les données de faisabilité et les investigations structurales, les échantillons qui devraient présenter les meilleures capacités d'inertage sont ceux dont le taux d'insertion est compris entre 10 et 50% maximum. Cependant cela dépendra de la spéciation des métaux après activation alcaline et du comportement à la lixiviation de ces matériaux.

2- Spéciation des métaux dans les matériaux synthétisés

La spéciation des métaux Pb, Zn et Cd dans les nouveaux matériaux synthétisés est déterminée à partir des extractions séquentielles de type BCR, en comparaison aux échantillons bruts, dans l'objectif d'observer le rôle de la matrice polymérique dans le piégeage des métaux. Les résultats sont présentés dans la **figure 53**.

Dans le cas des échantillons bruts, les données ont déjà été traitées précédemment dans le chapitre 3. Brièvement, le Zn et le Cd sont essentiellement associés à la fraction acido-soluble-échangeable. Dans le cas du plomb, une différence de répartition est observée entre les échantillons de rejet H1 (fractions oxydable et résiduelle) et H4 (associé à la fraction acido-soluble). Dans tous les cas, il semble globalement que les trois éléments étudiés ont une forte mobilité potentielle dans les déchets utilisés.

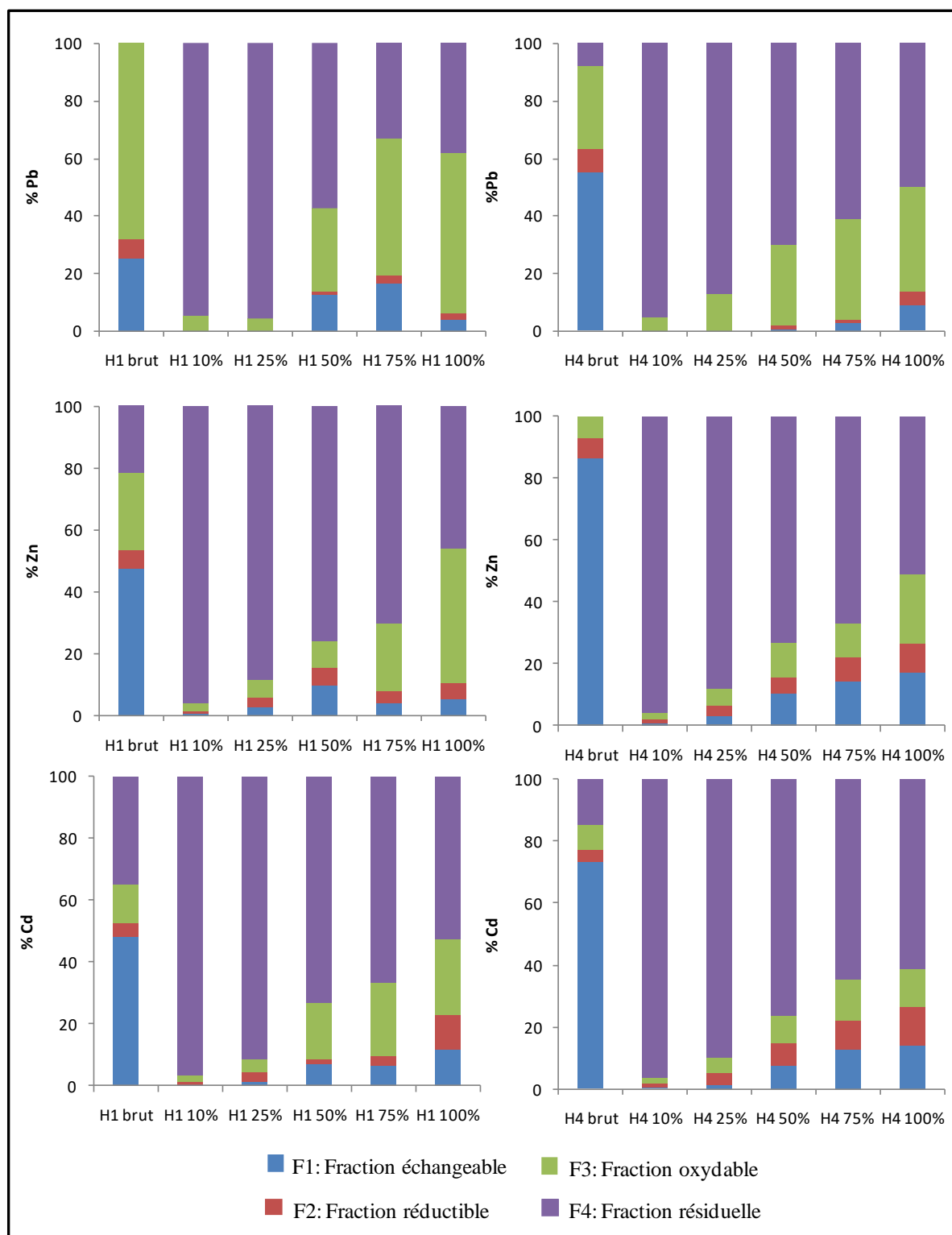


Figure 53: Comparaison de la spéciation des métaux dans les échantillons de rejet brut par rapport aux géopolymères synthétisés à différentes substitutions

Après insertion et activation alcaline, des modifications importantes sont mises en évidence en terme de spéciation. Pour les substitutions comprises entre 10 et 25% le plomb, le zinc et le cadmium dans H1 et H4 sont quasi-totalement associés à la fraction résiduelle considérée

comme stable à long terme. Par contre, au-delà de 50% de substitution, les métaux sont associés aux fractions résiduelles, oxydables et acido-solubles. On note donc une augmentation de la fraction potentiellement mobilisable (F1+ F2+ F3) pour les trois éléments concernés et quel que soit l'échantillon de rejet (H1 et H4). Dans tous les cas, il y a un changement majeur de la spéciation entre l'échantillon brut et après insertion dans les matériaux formés.

Cela se traduit donc par le fait que les phases porteuses des éléments métalliques ont été dissoutes lors de l'attaque alcaline. Les éléments se retrouvent donc dans de nouvelles phases porteuses ou dans le réseau structural comme le réseau polymérique potentiellement comme formateur de réseau dans le cas du Pb pour des taux de substitution de 10 à 25%. Au-delà de 25%, il semblerait que le manque de source réactive permettant la mise en place du liant ne permet pas d'inertier de façon efficace les métaux mais modifie leur spéciation.

3- Comportement à la lixiviation des matériaux synthétisés

Dans le but de suivre la durabilité chimique des nouveaux matériaux synthétisés, des tests de lixiviation ont été effectués à l'eau pendant 24 heures selon la norme EN 12-457. Ces conditions ont donné les résultats présentés dans la **figure 54**.

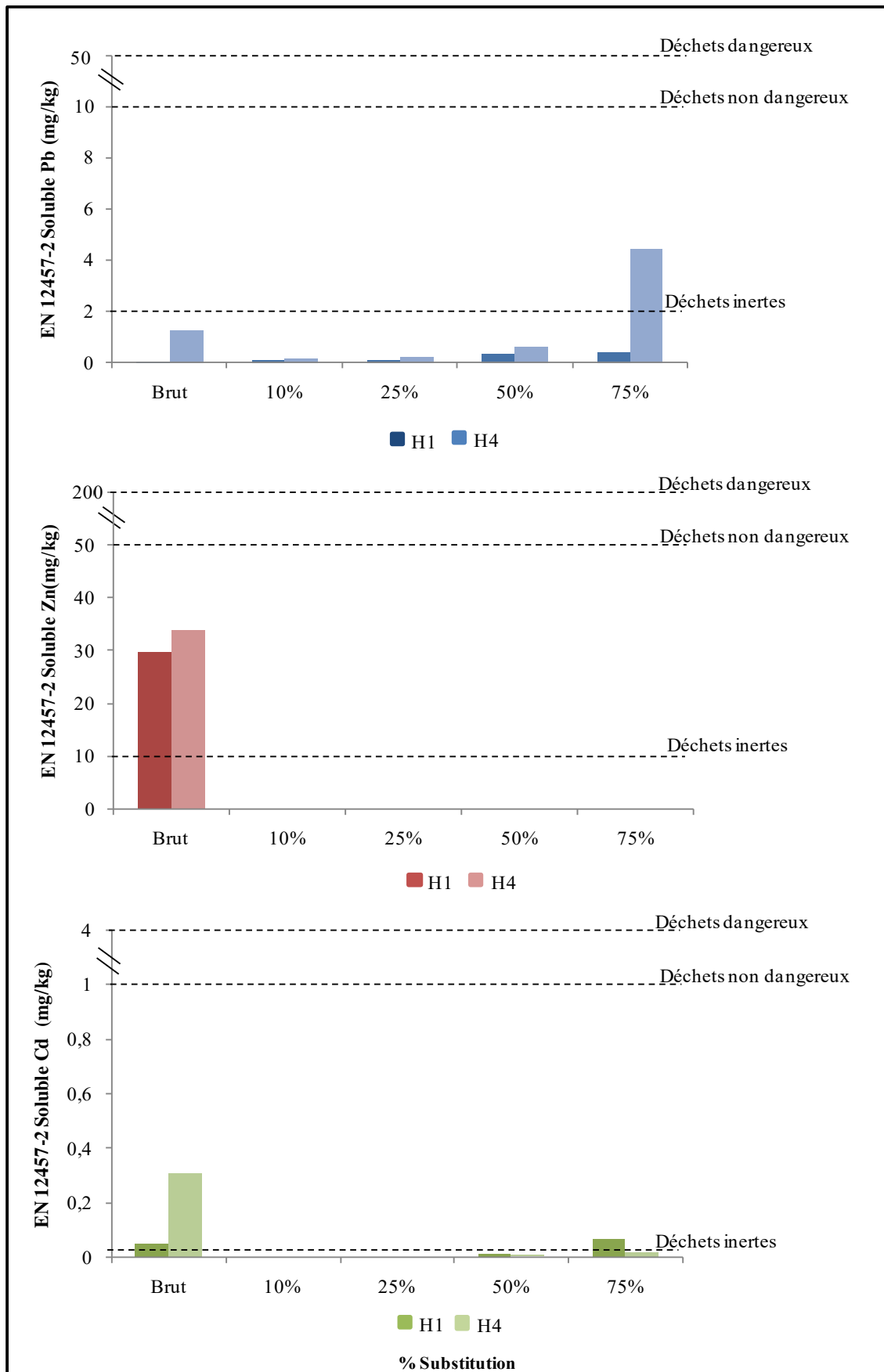


Figure 54: Comparaison de lixiviation des métaux Pb, Zn et Cd avant et après insertion dans des matériaux à activation alcaline.

Dans le cas de notre étude, on constate des concentrations en Pb, Zn et Cd lessivées très faibles et par conséquent cela traduit une diminution nette du relargage des métaux provenant des matériaux synthétisés par rapport à l'échantillon dans son état brut ce qui prouve la dissolution des phases porteuses des métaux (particulièrement galène et sphalérite détectées par la DRX) et par conséquent le piégeage des métaux dans le réseau géopolymère. Par contre, plus le taux d'insertion augmente et plus le taux de plomb et de cadmium lessivés augmente. Dans tous les cas, le Zn est inerté même pour des taux de substitution de 100% bien que l'échantillon synthétisé soit non consolidé. Il semblerait que la nouvelle phase porteuse de cet élément (difficilement identifiable avec les techniques de caractérisation utilisées) soit stable dans les conditions de lixiviation utilisées. Pour le Pb, il est reporté dans la littérature soit sa présence dans le réseau structural soit sous forme de silicate de plomb (Zhang et al., 2008; Álvarez-Ayuso et al., 2008; Onisei et al., 2012) donc plus stable dans ces conditions.

La norme européenne pour l'enfouissement des déchets ultimes permet de classer les déchets miniers dans différentes catégories, et ce selon les concentrations en contaminants lessivés. Chaque élément métallique ayant des concentrations limites permettant le classement du déchet dans la zone des déchets inertes, déchets non dangereux ou déchets dangereux comme le montre **la figure 54**. Il en résulte que l'utilisation de l'activation alcaline comme méthode d'inertage des déchets miniers peut être une bonne solution comme voie potentielle de valorisation. Par contre, il semble plus adapté de se limiter à des taux de substitution inférieurs à 50% afin de (i) obtenir les meilleures propriétés d'usage et (ii) avoir le taux de lixiviation le plus faible. In fine, ces taux d'insertion sont identiques à ceux retrouvés dans la littérature pour des déchets miniers acides dans des matériaux similaires à base de métakaolin.

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusions générales

Depuis le XIX^{ème} siècle, le monde a vécu d'importants travaux d'exploitation minière pour dynamiser le secteur industriel par l'amélioration de la croissance économique et l'augmentation de l'exportation. Les activités humaines exercent encore de fortes pressions sur l'environnement de nos jours, et d'autant plus en contexte minier, vu que l'exploitation et le traitement peuvent (ou ont) générer des volumes importants de rejets souvent laissés à l'abandon, sans aménagement ni précaution et présentant potentiellement de fortes teneurs en métaux et métalloïdes (EMM). Ceci peut provoquer une contamination des différents compartiments de l'environnement (eau, sol, sédiments, plantes, humains). Cela peut engendrer des risques de transfert et de toxicité de ces contaminants inorganiques vers la chaîne alimentaire et en particulier pour les populations qui habitent les villages situés à proximité des rejets surtout que les risques sanitaires liés à l'exposition humaine se font de façon prépondérante par l'ingestion d'une part de poussières (aérosols) et d'autre part de particules de sol. Afin d'estimer avec précision les doses d'exposition, il faut tenir compte de la bioaccessibilité des métaux. En fait, de nombreuses études portent sur les méthodes d'évaluation de la bioaccessibilité, mais rarement sur la relation entre la bioaccessibilité et la minéralogie ou la spéciation des déchets miniers et des sols.

Des stratégies de réhabilitation ou de valorisation s'imposent alors pour protéger et améliorer notre environnement et notre condition de vie, tout en tenant compte des coûts financiers de ces stratégies et des bénéfices prévus.

Plusieurs questions se sont posées dans le cadre de cette étude :

- Quel est le comportement géochimique des EMM lors de la dissémination de la contamination?
- Quels sont les risques environnementaux et sanitaires associés ?
- Est-il possible de comprendre les liens entre la spéciation solide et la bioaccessibilité ?
- Comment peut-on réduire ou inerte la source de contamination et ainsi diminuer la dissémination des contaminants vers les autres compartiments de l'environnement ?

De ce fait, cette thèse se focalise sur i) le devenir des métaux et métalloïdes dans les déchets miniers et les sols agricoles avoisinant, ii) l'évaluation des risques environnementaux et sanitaires, iii) deux techniques de réhabilitation et de valorisation pour diminuer la dispersion des contaminants et donc l'exposition humaine.

En première partie, une étude du site minier Tunisien Fej Lahdoum (FL) et des sols agricoles avoisinants a été réalisée. Des échantillons représentatifs des déchets miniers et 2 profils de sols avoisinant ont été prélevés afin de démontrer les risques environnementaux et sanitaires potentiels de ce rejet.

La composition minéralogique globale du rejet et des sols a été déterminée par la diffraction des rayons X. Cette méthode a permis la détermination des phases porteuses des EMM, dont la détermination de leur relargage et leur spéciation a été mis en évidence par des tests de lixiviation et des extractions séquentielles de type BCR afin d'estimer la stabilité ou la mobilisation des contaminants dans les différents compartiments du sol. Des méthodes *in vitro* ont été utilisées pour simuler les mécanismes physiologiques de la digestion et pour estimer la quantité réelle potentiellement absorbable de métal par le corps humain. Ce protocole est basé sur la méthode BARGE unifiée (UBM) développée par le Biaccessibility Research Group of Europe (BARGE) (Denys et al., 2009). Pour évaluer le risque environnemental associé au Cd, au Pb et au Zn, on a utilisé le code d'évaluation des risques ou Risk Assessment Code (RAC) des échantillons de rejet et de sol (Ghrefat et Yusuf, 2006). Pour estimer les risques sanitaires pour la santé des enfants et des adultes, la dose journalière d'exposition (DJE) et le quotient de danger (QD) pour les effets à seuils concernant le Cd, le Pb et le Zn ont été calculés selon Bourliva et al. (2017).

Les analyses ont mis en évidence que les déchets miniers et les 2 profils de sol présentent de fortes concentrations en Cd, Pb et en Zn. Les analyses physico-chimiques telles que la granulométrie, mesure de pH, taux de carbonates, CEC et teneur en matière organique peuvent informer sur la fertilité et la réactivité des sols.

Pour évaluer le niveau de contamination métallique, le facteur de contamination (CF), l'indice de charge polluante (PLI) et l'indice de géoaccumulation (Igeo) ont également été déterminés. Les indices géochimiques ont révélé que les échantillons de rejets et les horizons de sols cultivés sont considérés comme extrêmement pollués par le Zn, le Pb et le Cd. Le rejet FL et les sols avoisinants présentent une minéralogie relativement similaire dominée par le quartz, la calcite, dolomite, quelques minéraux argileux tel que la kaolinite et l'illite. D'après la diffraction des rayons X, les phases porteuses du plomb et du zinc détectées sont des sulfures tel que la galène (PbS) et la sphalérite (ZnS), des sulfates comme l'anglésite (Pb SO₄), des carbonates comme la cérusite (PbCO₃), la smithsonite (ZnCO₃) et l'hydrozincite (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) et enfin des oxyhydroxydes de fer. Ces phases détectées par DRX, sont mises en évidence par l'étude des extractions séquentielles permettant de déduire si les métaux dans le rejet et les sols sont associés aux fractions acido-soluble (les carbonates), réductible (oxyhydroxydes de fer et de manganèse), oxydable (matière organique et sulfures) ou résiduelle. Les résultats des extractions séquentielles ont mis en évidence une différence de spéciation entre les éléments et les échantillons (rejet/sol). Dans le cas du rejet, la distribution du Zn et Cd dans les différentes fractions est effective selon Fraction acido-soluble >>> Fraction résiduelle > Fraction oxydable > Fraction réductible, alors que la répartition du Pb est comme suit: Fraction oxydable > Fraction acido-soluble >>> Fraction résiduelle- Fraction réductible. Cette répartition des éléments métalliques varie en allant vers les profils de sols, où le Pb et Cd sont de 40 à 60% associés à la fraction résiduelle et jusqu'à 80% pour le cas de Zn.

Le couplage de ces résultats a permis de retenir que le comportement des éléments métalliques est en relation directe avec la stabilité des phases solides et les modifications physico-chimiques du milieu.

L'évaluation des risques environnementaux et sanitaires a été réalisée par des tests de lixiviation et de bioaccessibilité orale ainsi que des calculs de risque. Les tests de lixiviation ont permis d'estimer le potentiel de remobilisation des éléments métalliques à l'échelle du terril et des deux profils de sol. Le Zn et le Cd sont les éléments les plus mobiles, et le Pb est très peu remobilisé au niveau du terril. Ce comportement des éléments métalliques est très différent au niveau des profils de sol, le cadmium n'est pas du tout mobile au niveau du profil 1 alors que le plomb et le zinc sont relargués de la même façon, ce qui n'est pas le cas pour le profil 2 où le zinc est l'élément le plus mobile et le plomb et le cadmium sont peu mobiles. Selon le code d'évaluation des risques (RAC), les rejets présentent un risque élevé pour le Pb et très élevé pour Cd/Zn, tandis que les horizons de sol présentent une classe de risque faible à moyen pour l'environnement respectivement pour Pb/Zn et Cd.

Les résultats de bioaccessibilité par ingestion montrent que le cadmium, le zinc et le plomb sont fortement bioaccessibles dans les échantillons de rejets et de sols. Que ce soit en considérant la teneur totale ou seulement la proportion bioaccessible des contaminants, les sommes de quotients de danger calculés restent toujours supérieures à 1 pour les enfants impliquant des possibilités d'effets néfastes sur la santé pour les échantillons de rejet mais aussi pour les horizons de sols.

Les résultats soulignent que (i) le comportement géochimique des trois éléments (cadmium, zinc et plomb) est différent, (ii) la spéciation de ces éléments change clairement entre les déchets miniers et les sols, (iii) le plomb peut causer des effets néfastes sur la santé pour les enfants. Ces tendances sont dues aux différences dans la minéralogie des déchets miniers et des sols, c'est-à-dire selon la nature des phases porteuses en éléments métalliques et à leurs stabilités respectives.

Il reste cependant des perspectives majeures manquantes dans l'évaluation des risques sanitaires de Fej Lahdoum puis qu'il serait pertinent d'évaluer aussi la bioaccessibilité par inhalation. En effet, ce point est majeur dans le cas de ces contextes climatiques où la part aérienne est loin d'être négligeable et la taille des constituants faibles (comme issus du process). Il serait aussi intéressant d'étudier les relations plante-bioaccessibilité puisqu'une partie des dépôts éoliens sur la végétation peut interagir et ainsi changer la spéciation des éléments métalliques et induire un transfert potentiel vers les végétaux et in fine vers l'Homme.

Cependant, afin de limiter les risques associés, des méthodes de réhabilitation et de la gestion des sites contaminés sont proposées:

i) Réhabilitation par revégétalisation: phytostabilisation assistée

Cette technique a été adoptée sur des technosols miniers Français: Pontgibaud (P) et La Petite Faye (L). L'objectif est de diminuer la dispersion des contaminants dans les sols et limiter ainsi l'exposition humaine. Une étude précédente (Bonet et al., 2016) a permis de montrer la potentialité d'une phytostabilisation des parcelles contaminées avec le sapin de Douglas cultivé sur des Technosols fortement contaminés en arsenic, plomb et antimoine. Le sapin de

Douglas a été sélectionné car il présente de bonnes capacités d'adaptation à des sols peu fertiles et a un développement rapide. Il présente en outre un intérêt agronomique par la valorisation de sa biomasse en agroforesterie. De plus, dans le cadre de la refunctionalisation des sols par phytostabilisation assistée, des amendements organiques et inorganiques peuvent permettre (i) d'améliorer d'une part les propriétés physico-chimiques des sols tout en limitant potentiellement la mobilité et la biodisponibilité des EMM dans les sols contaminés, et d'autre part (ii) augmenter la biomasse valorisable des plantes utilisées. Notre travail s'est focalisé sur l'efficacité de deux amendements, une solution nutritive (NS) et des boues de STEP compostées (CSS ; matériaux disponibles en grande quantité) combinés aux sapins de Douglas sur le devenir des éléments métalliques et métalloïdes dans deux Technosols miniers présentant une grande différence de fertilité et de phyto-disponibilité des EMM entraînant des répercussions sur la croissance des plantules de Douglas. L'ajout d'amendements organiques tels que les boues de STEP compostées a clairement amélioré les propriétés physico-chimiques avec une augmentation de la quantité de matière organique pour les deux Technosols et une augmentation du pH et de la capacité d'échange cationique pour le Technosol acide sableux de Pontgibaud. L'étude de la spéciation et de la phytodisponibilité déterminées par les extractions chimiques (BCR et CaCl_2) a mis en évidence d'une part des différences de comportement géochimique de l'arsenic, de l'antimoine, et du plomb entre eux et d'autre part ces comportements varient d'un site à l'autre. En effet, les résultats de spéciation et de phytodisponibilité sont à relier avec la minéralogie des déchets miniers qui est différente entre les 2 sites. De plus, l'utilisation de boues de STEP compostées sur des Technosols contaminés a modifié le comportement géochimique et la spéciation des EMM.

Toutes ces modifications ont eu deux conséquences bénéfiques pour l'établissement des plantations du sapin de Douglas. L'état nutritionnel du sapin de Douglas s'est amélioré et a entraîné une stimulation de la croissance et une réduction subséquente des prélèvements de Pb et d'As dans les semis cultivés sur les sols P et L respectivement. Pour les deux Technosols, l'apport de boues de STEP compostées peut être une stratégie efficace pour limiter la phytodisponibilité des EMM et obtenir un taux de croissance acceptable des semis. La restauration de Technosols fortement contaminés par la mise en place d'une couverture végétale est donc réalisable. Néanmoins, le taux d'application des boues de STEP compostées doit être optimisé pour stimuler la croissance des plantes et limiter en même temps le risque de solubilisation de l'As. Ainsi, l'amendement avec des boues de STEP compostées permet la valorisation des déchets organiques qui est une alternative moins coûteuse que les amendements synthétiques ou hautement traités.

In fine, il serait intéressant de continuer cette étude en testant également l'apport d'amendements inorganiques comme les oxyhydroxydes de fer afin de permettre une limitation de la biodisponibilité de l'arsenic et donc sa mobilité au sein du sol ou vers la plante. Dans un second temps, un couplage amendements organiques-inorganiques serait pertinent afin de permettre à la fois une stabilisation des éléments métalliques et des éléments métalloïdes. Après, et en fonction des résultats, une approche à grande échelle est nécessaire pour permettre une généralisation de cette pratique dans le cadre de ces types de sols/déchets

et nécessite donc un développement à l'échelle de la parcelle sur des temps plus long afin de permettre un développement de l'arbre plus conséquent.

ii) Valorisation des rejets par voie alcaline

La deuxième technique de réhabilitation est l'incorporation des déchets miniers de FL dans des liants minéraux nouvelle génération. L'ajout des rejets miniers en substitution à la source réactive initiale (métakaolin) modifie la quantité d'espèces réactives qui guide la réaction de polycondensation. Le déchet étant peu réactif, il va ainsi limiter la réaction et donc la faisabilité de fabrication de géomatériaux. En effet, au-delà de 50% de substitution du métakaolin par le déchet minier, les matériaux synthétisés ne présentent plus de consistance (aspect meuble) et par conséquent ne sont plus consolidés. La teneur en éléments réactifs (Si et Al essentiellement) est trop faible (l'apport ne provenant que du métakaolin qui est substitué au déchet peu réactif) pour permettre la formation d'un réseau inorganique polymérisé et donc permettre une consolidation du matériau. La lixiviation de ces nouveaux matériaux indique de très faibles teneurs en Pb, Zn et Cd relarguées mettant en évidence le piégeage des métaux dans le nouveau réseau. Ceci corrèle avec les tests d'extractions séquentielles indiquant l'association des métaux majoritairement à la phase résiduelle. Donc en termes de valorisation, ces matériaux présentent la capacité de diminuer la disponibilité des EMM par inertage (physique ou par précipitation de nouvelles phases porteuses plus stables dans les conditions alcalines de synthèse). Par conséquent, cette voie de valorisation est fort pertinente tant du point de vue de l'inertage (i) direct sur site (permettant de limiter la diffusion de la source de contamination), ou (ii) indirect en utilisation en matériaux pour des sites de stockage ou tout simplement en construction puisque les propriétés d'usages sont similaires à meilleures aux ciments de type Portland. Par contre, la revalorisation comme matériaux de construction dans les bâtiments pose encore des problèmes de point de vue éthique et/ou psychologique (Pascaud, 2015).

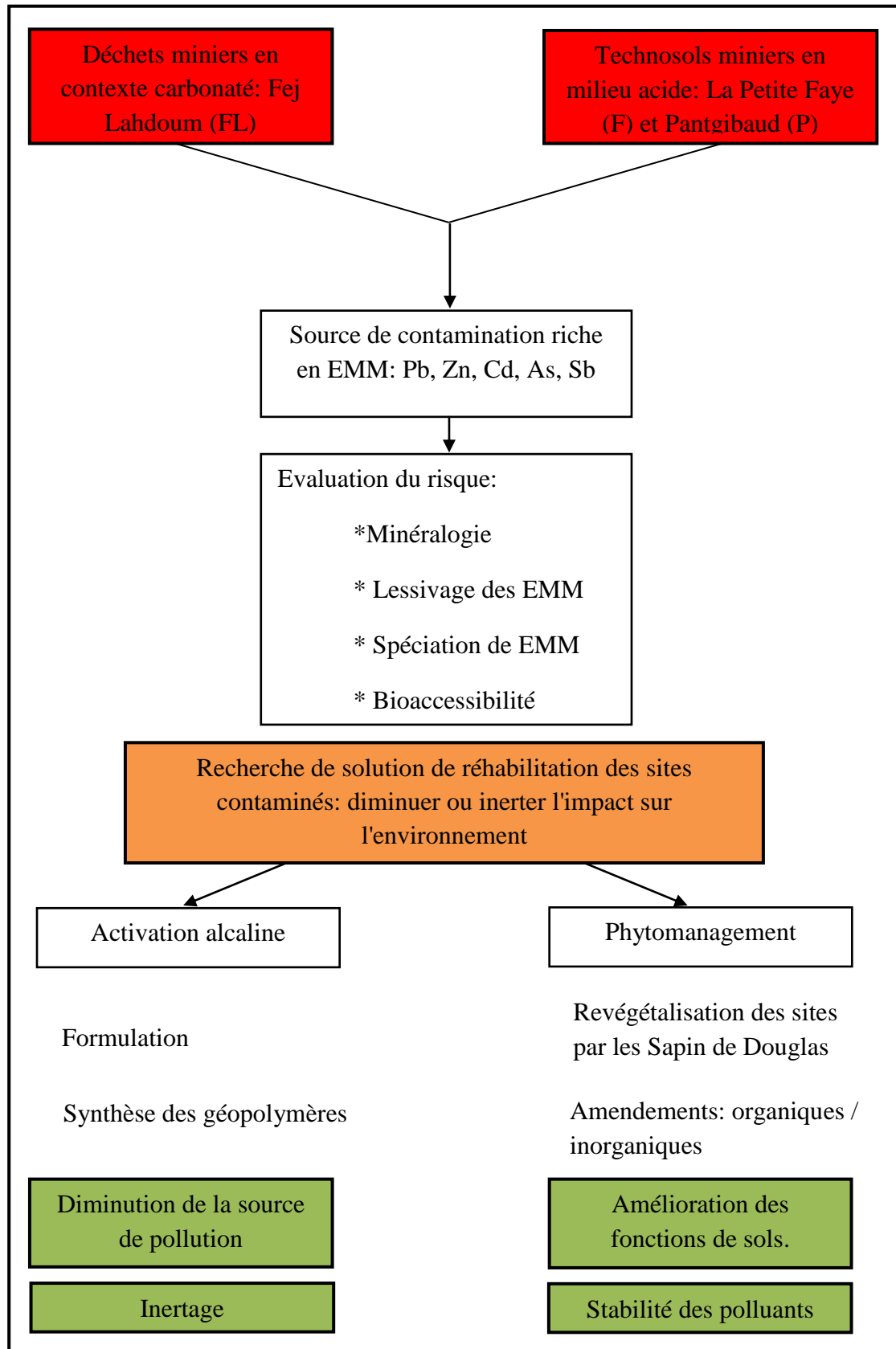


Figure 55: Schéma récapitulatif du travail effectué

Cependant des travaux restent encore à effectuer en raison de la complexité des réactions, des diverses voies de valorisation mais encore des différents types de déchets. Par conséquent, il serait intéressant d'utiliser une source synchrotron en XAS afin de préciser les changements de spéciation du Pb et de son environnement au cours de la réaction alcaline. Ainsi il sera possible de déterminer le rôle précis du plomb dans la réaction mais également de coupler ces résultats avec le comportement de cet élément au cours des changements de condition du milieu ou des applications potentielles. De plus, la détermination des propriétés mécaniques serait un plus non négligeable afin de spécifier certaines voies de valorisation. *In fine*, il serait également intéressant de travailler sur les voies potentielles d'activation du déchet (thermique, mécanique...) afin de le rendre plus réactif (soit pour des réactions de polycondensation ou des réactions pouzzolaniques) et donc l'utiliser par la suite comme source réactive dans la confection de matériaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- ABIDI A. et ABDELOUAHED B. (1986) Le gisement de Fej Lahdoum. Données géologiques avec estimation des réserves. Campagnes de sondage 1979-1985, rapport inédit CO.MI.NO., 54 pages.
- ADRIANO D. C. (2001) Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. 2nd Edition, Springer Verlag.
- AFES (Association française pour l'étude du sol), (1995) Référentiel Pédologique 1995. D.
- AHMARI S., ZHANG L. (2013) Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks. *Constr Build Mater* 44:743–750. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.075.
- ALLOWAY B. J. (1995) Soil processes and the behaviour of metals. In: B.J. Alloway (Ed) Heavy metals in soils. New York, NY. Blackie Academic and Professional publication, 368p.
- ALLOWAY B. J. (1990) Heavy metals in soils: their origins, chemical behavior & bioavailability. Wiley, John & Sons (ed), London, 339p.
- ÁLVAREZ-AYUSO E., QUEROL X., PLANA F., ALASTUEY A., MORENO N., IZQUIERDO M., FONT O., MORENO, T., DIEZ, S., VAZQUEZ, E., BARRA, M. (2008) Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-) combustion fly ashes. *J. Hazard. Mater.* 154, 175–183. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.008.
- AUTEF A., JOUSSEIN E., GASGNIER G., PRONIER S., SOBRADOS I., SANZ J., ROSSIGNOL S. (2013b) Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. *Powder Technology*, 250, pp 33-39.
- AUTEF A., JOUSSEIN E., POULESQUEN A., GASGNIER G., PRONIER S., SOBRADOS I., SANZ J., ROSSIGNOL S. (2013a) Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks. *Journal of colloid and Interface Science*, 408, pp 43-53.
- BAIZE D. (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris, 408p.
- BAIZE D., JABIOL B. (2011) Guide pour la description des sols - Nouvelle édition. Ed. Quae.

- BAKER A.J.M., WALKER P.L.(1990) Ecophysiology of metal up take by tolerant plants. In J.Shaw (Ed). Heavy Metal Tolerance in plants: Evolutionary aspects. CRC Press, Boca Raton, Florida, (1990) p155-178.
- BART, S., MOTELICA-HEINO, M., MIARD, F., JOUSSEIN, E., SOUBRAND, M., BOURGERIE, S., MORABITO, D. (2016) Phytostabilization of As, Sb and Pb by two willow species (*S. viminalis* and *S. purpurea*) on former mine technosols. *Catena*. 136: 44-52.
- BEESLEY L., MORENO-JIMENEZ E., GOMEZ-EYLES J.L. (2010) Effects of biochar and green waste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158: 2282-2287.
- BEESLEY L., INNEH O.S., NORTON G.J., MORENO-JIMENEZ E., PARDO T., CLEMENTE R., DAWSON J.J.C. (2014) Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environ. Pollut.* 186: 195-202.
- BEN ARFA O. (2003) Etude d'impacts des rejets de la mine de Jalta sur l'environnement. DEA, Faculté des Sciences de Tunis- Tunisie. 97p.
- BERT V., HADJ-SAHARAOU A., LEYVAL C., FONTAINE J., OUVRARD S. (2012) Les phytotechnologies appliquées aux sites et sols pollués - État de l'art et guide de mise en œuvre. ADEME (Ed), EDP Sciences, 72 p.
- BIBER P., SEIFERT S., ZAPLATA MK., et al (2013) Relationships between substrate, surface characteristics, and vegetation in an initial ecosystem. *Biogeosciences* 10:8283–8303. doi: 10.5194/bg-10-8283-2013.
- BJERREGAARD P, ANDERSEN CBI., ANDERSEN O. (2015) Ecotoxicology of Metals: Sources, Transport, and Effects on the Ecosystem. In: Handbook on the Toxicology of Metals. Elsevier, pp 425–459.
- BLUM W. E. H., Horak O., Mentler A., Puschenreiter M. (2004) Trace Elements. Dans: Environmental and Ecological Chemistry, Sabljic A. (Éditeur). Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, Oxford, UK.
- BOLAN N., KUNHIKRISHNAN A., THANGARAJAN R., KUMPIENE J., PARK, J., MAKINO T., KIRKHAM M.B., SCHECKEL K. (2014) Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - to mobilize or to immobilize? *J. Hazard. Mater.* 266: 141-166.
- BONET A., PASCAUD G., FAUGERON C., SOUBRAND M., JOUSSEIN E., GLOAGUEN V., SALADIN G. (2016) Douglas fir (*Pseudotsugamenziesii*) plantlets responses to

- As, Pb, and Sb-contaminated soils from former mines. *International Journal of Phytoremediation* 18(6), 559-566.
- BOURG A. C.M. (1988) Metal in aquatic and terrestrial systems : sorption, speciation and mobilisation. W. Salmons and U. Forstener (Eds), *Chemistry and biology of solid waste*. New York, NY: Springer Verlag, pp.3-30.
- BOURIOUG M., ALAOUI-SEHMER L., LAFFRAY X., BENBRAHIM M., ALEYA L., ALAOUI-SOSSÉ B. (2015) Sewage sludge fertilization in larch seedlings: Effects on trace metal accumulation and growth performance. *Ecological Engineering* 77, 216-224.
- BOURLIVA A., PAPADOPOULOU L., AIDONA E., GIOURI K. (2017) Magnetic signature, geochemistry, and oral bioaccessibility of “technogenic” metals in contaminated industrial soils from Sindos Industrial Area, Northern Greece. *Environ Sci Pollut Res* 24: 17041. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9355-0>.
- BOURRELIER P.H. & BERTHELIN J. (1998) Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l’académie des Sciences. Paris, France : Lavoisier Tec & Doc. 480p.
- BOUSSEN S. (2010) Evolution de haldes plombo-zincifères dans le nord de la Tunisie : l’exemple d’un contexte carbonaté. Thèse spécialité: Sciences géologiques. Faculté des Sciences de Tunis- Tunisie et Faculté des Sciences et Techniques de Limoges-France. 279p.
- BOUSSEN S., SOUBRAND M., BRIL H., OUERFELLI K., ABDELJAOUAD S. (2013) Transfer of lead, zinc and cadmium from mine tailings to wheat (*Triticum aestivum*) in carbonatedMediterranean (Northern Tunisia) soils. *Geoderma* 192: 227–236.
- BRADSHAW AD. (1983) The Reconstruction of Ecosystems: Presidential Address to the British Ecological Society, December 1982. *J Appl Ecol* 20:1. doi: 10.2307/2403372.
- BRAZAUSKIENE D.M., PAULAUSKAS V., SABIENE N. (2008) Speciation of Zn, Cu, and Pb in the soil depending on soil texture and fertilization with sewage sludge compost. *Journal of Soils and Sediments* 8: 184-192.
- BRGM (1986) - Inventaire du Territoire Métropolitain. La Petite-Faye (Creuse). Direction Locale des Activités Minières de Nantes.
- BRIL H. ET 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.
- CABOCHE J. (2009) Validation d’un test de mesure de bioaccessibilité-Application à 4 éléments traces métalliques dans les sols: As, Cd, Pb et Sb.
- CAO X., MA L.Q. (2004) Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environ. Pollut.* 132: 435-442.

- CERDA A., (2007) Soil water erosion on road embankments in eastern Spain. *Sci Total Environ* 378:151–155. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.041.
- CHATAIN V., (2004) Caractérisation de la mobilité potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Thèse spécialité : sciences et techniques du déchet. INSA Lyon France. 188p.
- CHING TM. (1966) Compositional changes of Douglas fir seeds during germination. *Plant Physiology* 41: 1313-1319.
- CIARKOWSKA K., HANUS-FAJERSKA E., GAMBUŚ F., MUSZYŃSKA E., CZECH, T. (2017) Phytostabilization of Zn-Pb ore flotation tailings with *Dianthus carthusianorum* and *Biscutella laevigata* after amending with mineral fertilizers or sewage sludge. *J. Environ. Manag.* 189: 75–83.
- CLEMENS S., PALMGREN M.G., KRAEMER U. (2002) A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science* 7: 309–315.
- CITEAU L. (2008) Gestion durable des sols. Quae, Versailles.
- CLEMENTE R., ESCOLAR A., BERNAL M.P. (2006) Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresour. Technol.* 97: 1894-1901.
- CLEMENTE R., HARTLEY W., RIBY P., DICKINSON N.M., LEPP N.W. (2010) Trace element mobility in a contaminated soil two years after field-amendment with a green waste compost mulch. *Environ. Pollut.* 158: 1644–1651.
- COMRIE D.C., KRIVEN W.M. (2012) Composite Cold Ceramic Geopolymer in a Refractory Application. In: Bansal NP, Singh JP, Kriven WM, Schneider H (eds) *Advances in Ceramic Matrix Composites IX*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp 211– 225.
- COULIBALY AOUA S., MONDE S., AMANI ETCHE M., AKA K., AKOBE APIE C., GERARD B. (2014) Caractérisation des Indices de Pollution (Igeo, Pli, Tec et Pec) d'un environnement Estuarien à Forte Pression Anthropique: la Baie de Biétry (Cote d'Ivoire, Golf de Guinée). *International Journal of Advanced Information Science and Technology (IJAIST)*, ISSN: 2319: 2682. doi: 10.15693/ijaist/2014.v3i12.135-139.
- CRIADO M., POLOMO A., FERNANDEZ-JIMENEZ A. (2005) Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, *Fuel*, vol. 84, p. 2048- 2054.
- DAVIDOVITS J. (1991) Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, p.1633-1656.
- DENEUX-MUSTIN S., ROUSSEL-DEBET S., MUSTIN C., HENNER P., MUNOER-LAMY C., COLLE C., BERTHELIN J., GARNIER-LAPALACE J., LEYVAL C.

- (2003) Mobilité et transfert racinaires des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. TEC & DOC , Paris.
- DERE C., (2006) Mobilité et redistribution à long terme des éléments traces métalliques exogènes dans les sols : Application à des luvisols pollués par 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes dans la plaine de Pierrelaye. Thèse spécialité : Sciences de l'Environnement. Institut National d'Agronomie Paris Grignon France, 103p.
- DUCHAUFOR P. (1997) Abrégé de pédologie/ Sol, Végétation, Environnement. 5ème Ed. Paris, France : Editions Masson, SA. 291p.
- DUXSON P., PROVIS J.L, LUKEY G.C.,VAN DEVENTER J.S.J (2007) The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete,' *Cement Concr. Res.* 37: 1590–1597.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1992) Behavior of Metals in Soils. EPA/540/S- 92/018. Technology Innovative Office. Washington, DC.
- FAGERIA N.K., BALIGAR V.C., CLARK R.B. (2002) Micronutrients in crop production. *Adv. Agron.* 77: 185-268.
- ERNST ET YOUNG. (2014) Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines pollués en France. Synthèse des données 2012 pour l'ADEME, 148 p.
- FORJAN R., RODRIGUEZ-VILA A., PEDROL N., COVELO E.F. (2017) Application of Compost and Biochar with Brassica juncea L. to Reduce Phytoavailable Concentrations in a Settling Pond Mine Soil. *Waste and Biomass Valorization* 1-14.
- FRIEND A.L., EIDE M.R., HINCKLEY T.M. (1990) Nitrogen stress alters root proliferation in Douglas-fir seedlings. *Canadian Journal of Forest Research*, 20, 1524-1529.
- GALVEZ-CLOUTIER R. & LEFRANCOIS P. J. (2005)- Les sols contaminés par des métaux lourds : Distribution géochimique et techniques de restauration sols et eaux souterraines *VECTEUR ENVIRONNEMENT*, 38 (3), 30 – 38.
- GAO X.X., AUTEF A., PRUD'HOMME E., et al (2013) Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al–Si–K/O ternary diagram. *J Sol-Gel Sci Technol* 65:220–229. doi: 10.1007/s10971-012-2927-z.
- GAUTHIER A., AMIOTTE-SUCHET P., NELSON P.N., LEVEQUE J., ZELLER B., HENAULT C. (2010) Dynamics of the water extractable organic carbon pool during mineralisation in soils from a Douglas fir plantation and an oak-beech forest-an incubation experiment. *Plant Soil* 330: 465-479.
- GHORBEL BEN ABID M. (2012) Contamination métallique issue des déchets de l'ancien site minier de Jebel Ressas : modélisation des mécanismes de transfert et

- conception de cartes d'alea post-mine dans un contexte carbonate et sous un climat semi-aride. Evaluation du risque pour la sante humaine. Thèse spécialité: Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement. Université Paul Sabatier - Toulouse-France. 233p. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00760685>.
- GHREFAT H., YUSUF N. (2014) Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan, *Chemosphere* 65, pp 2114–2121.
- GHORBEL M. (2007) Etude et évolution minéralogique et géochimique des déchets de la mine Pb-Zn de Jebel Ressay (Tunisie nord orientale). Master Faculté des Sciences de Tunis- Tunisie. 51p.
- Gis Sol, 2011, L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, pp.139
- GOBAT J.M., ARAGNO M., MATTHEY W., (2010) Le sol vivant: Bases de pédologie - Biologie des sols (3e édition revue et augmentée). Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. pp. 9, 10, 16-18, 19, 29, 51, 79, 81, 163-217.
- GREIPSSON S. (2011) Phytoremediation. *Nature Education Knowledge* 3 (10), 7.
- LI H., JI H., SHI C., GAO Y., ZHANG Y., XU X., DING H., TANG L., XING Y. (2017) Distribution of heavy metals and metalloids in bulk and particle size fractions of soils from coal- mine brownfield and implications on human health. *Chemosphere*, 172, pp. 505-515.
- HAKANSON L. (1980) An ecological risk index for aquatic pollution control A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975 – 1001.
- HATTAB N., SOUBRAND M., GUÉGAN R. et al (2014) Effect of organic amendments on the mobility of trace elements in phytoremediated technosoils: role of the humic substances. *Environ Sci Pollut Res* 21: 10470–10480.
- HILLEL D., HATFIELD J.L. (eds) (2005) *Encyclopedia of soils in the environment*, 1st ed. Elsevier/Academic Press, Oxford, UK ; Boston.
- <http://ready.arl.noaa.gov/READYamet.php>.
- HUANG M., ZHU Y., LI Z., HUANG B., LUO N., LIU C., ZENG G. (2016) Compost as a soil amendment to remediate heavy metal-contaminated agricultural soil: mechanisms, efficacy, problems, and strategies. *Water Air Soil Pollut.* 227- 359.
- I.N.M : Institut National de la Météorologie.
- INNOCENZI P., (2003) Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectramicrostructure overview, *Journal of Non- Crystalline Solids*, vol. 316, p. 309-319.

- IUSS Working Group WRB, (2006) World reference base for soil resources 2006 (2nd ed).
- JAUZEIN A. et PERTHUISOT V. (1974) Découverte de jurassique dans la région de Jbel Lansarine (feuille au 1/50 000 de Téboursouk). C.R. Sommaire de S.G.F., pp 136-138.
- JANG J.G., AHN Y.B., SOURI H., LEE H.K.(2015) A novel eco-friendly porous concrete fabricated with coal ash and geopolymeric binder: Heavy metal leaching characteristics and compressive strength. *Construction and Building Materials*, vol 79, pp 173-181.
- JUHASZ A.L., SMITH E., WEBER J., et al (2007) In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils. *Chemosphere* 69:69–78. doi: 10.1016/j.chemosphere. 2007.04.046.
- JUSTE C. (1988) Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Science du Sol* 26 (2), 112 – 113.
- KABATA-PENDIAS A. (2000) Trace Elements in Soil & Plants. CPC Press, Boca Raton, USA.
- KARCZEWSKA A., GAŁKA B., DRADRACH A., LEWIŃSKA K., MOŁCZAN M., CUSKE M., GERSZTYN L., LITAK K. (2017) Solubility of arsenic and its uptake by ryegrass from polluted soils amended with organic matter, *Journal of Geochemical Exploration* 182: 193-200.
- KURANCHIE F.A., SHUKLA S.K., HABIBI D. (2014) Utilisation of iron ore mine tailings for the production of geopolymer bricks. *Int J Min Reclam Environ* 1–23. doi: 10.1080/17480930.2014.993834.
- LEBRUN M., MACRI C., MIARD F., HATTAB-HAMBLI N., MOTELICA-HEINO M., MORABITO D., BOURGERIE S. (2017). Effect of biochar amendments on As and Pb mobility and phytoavailability in contaminated mine technosols phytoremediated by *Salix*. *Journal of Geochemical Exploration* 182:149– 156.
- LEBRUN M., MIARD F., NANDILLON R., LÉGER J.C., HATTAB-HAMBLI N., SCIPPA G.S., BOURGERIE S., MORABITO D. (2018) Assisted phytostabilization of a multicontaminated mine technosol using biochar amendment: Early stage evaluation of biochar feedstock and particle size effects on As and Pb accumulation of two Salicaceae species (*Salix viminalis* and *Populuseuramericana*)*Chemosphere* 194: 316-326.
- LI C., SUN H., LI L., (2010) The comparaison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 40, pp 1341-1349.
- LI, JINING, YUAN WEI, LONG ZHAO, JUAN ZHANG, YUXIANSHANGGUAN, FASHENG LI, ET HONG HOU. (2014) « Bioaccessibility of Antimony and Arsenic in Highly Polluted Soils of the Mine Area and Health Risk Assessment Associated

- with Oral Ingestion Exposure ». *Ecotoxicology and Environmental Safety* 110 (décembre): 308-15. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.009>.
- LIANG J., YANG Z.X., TANG L., ZENG G.M., YU M., LI X.D., WU H.P., QIAN Y.Y., LI X.M., LUO Y. (2017) Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere* 181: 281–288.
- LICHTENTHALER H.K. (1987) Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in Enzymology* 148:350–382.
- MA W., SUN J., HAO G., LUN X., FARIDULLAH (2016) Effects of composted sewage sludge on soil properties and vegetable quality from abandoned quarries. *Journal of Residuals. Science and Technology* 13: 61-71.
- MARTIN GARIN A. & SIMON O. (2004) Fiche radionucléide cadmium 109 et environnement. Direction de l'environnement et de l'intervention- service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. 14p.
- MARTINEZ-SANCHEZ, MARIA JOSE, SALVADORAMARTINEZ-LOPEZ, LUCIA BELENMARTINEZ-MARTINEZ, ET CARMEN PEREZ-SIRVENT. (2013) « Importance of the Oral Arsenic Bioaccessibility Factor for Characterising the Risk Associated with Soil Ingestion in a Mining-Influenced Zone ». *Journal of Environmental Management* 116: 10-17.
- MARTÍNEZ-TRUJILLO M., CARREÓN-ABUD Y. (2015) Effect of mineral nutrients on the uptake of Cr(VI) by maize plants. *N. Biotech.* 32: 396-402.
- MESSEDI H. (2002) Caractérisation des eaux, des sédiments et des rejets miniers de Lakhouat (Bassin versant aval de l'oued Siliana). DEA, Faculté des Sciences de Tunis- Tunisie. 91p.
- MINGORANCE M.D., FRANCO I., ROSSINI-OLIVA S. (2017) Application of different soil conditioners to restorate mine tailings with native (*Cistus ladanifer* L.) and nonnative species (*Medicago sativa* L.). *J. Geochem. Explor* 174: 35-45.
- MOREL J.L., BITTON G., SCHWARTZ C., SCHIAVON M. (1996) Bioremediation of soils and waters contaminated by micropollutants : which role for plants ? *In* : *Ecotoxicology : Responses, Biomarkers and Risk Assessment*, Chapter 4, OECD Workshop. Zelikoff J.T. (ed.). SOS Publications, Fair Haven, NJ. USA. 37-74.
- MORENO-BARRIGA F., FAZ A., ACOSTA J.A., SORIANO-DISLA M., MARTÍNEZ-MARTÍNEZ S., ZORNOZA R. (2017) Use of *Piptatherum miliaceum* for the phytomanagement of biochar amended Technosols derived from pyritic tailings to enhance soil aggregation and reduce metal(loid) mobility. *Geoderma* 307: 159-171.

- MORENO-JIMÉNEZ E., SEPÚLVEDA R., ESTEBAN E., BEESLEY L. (2017) Efficiency of organic and mineral based amendments to reduce metal[loid] mobility and uptake (Lolium perenne) from a pyrite-waste contaminated soil. *J Geochem Explor* 174: 46–52.
- MULLER G. (1979) Heavy metals in the sediment of the Rhine – Changes since 1971. *Umsch Wiss Tech* 79: 778-783.
- NAAFS D.F., van Bergen P.F., Boogert S.J., Leeuw J.W. (2004) Solvent-extractable lipids in an acid andic forest soil; variations with depth and season. *Soil Biol Biochem* 36:297–308. doi: 10.1016/j.soilbio.2003.10.005.
- NEEL C., BRIL H., COURTIN-NOMADE A., DUTREUIL J.P. (2003) Factors affecting natural development of soil on 35-year-old sulphide-rich mine tailings. *Geoderma* 111:1–20.
- NORDSTROM D. K. (2011) Mine waters: acidic to circumneutral. *Elements*, vol. 7, pp. 393-398.
- NOVO L.A.B., COVELO E.F., GONZÁLEZ L. (2013) The potential of *Salvia verbenaca* for phytoremediation of copper mine tailing amended with Technosol and compost. *Water Air Soil Pollut.* 224: 1513.
- NOVOZAMSKY I., LEXMOND T. H. M., HOUBA V. J. G. (1993) A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal Environmental Analytical Chemistry* 51: 47–58.
- O.N.M: Office National des Mines.
- OGUNDIRAN, M.B., MEKWUNYEI, N.S., ADEJUMO, S.A. (2018) Compost and biochar assisted phytoremediation potentials of *Moringa oleifera* for remediation of lead contaminated soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6: 2206-2213.
- ONDO J.A. (2011) Vulnérabilité des sols maraîchers du Gabon (région de Libreville) : acidification et mobilité des éléments métalliques. Thèse spécialité: Sciences de l'environnement terrestre . Université de Provence Aix Marseille.
- ONISEI, S., PONTIKES, Y., VAN GERVEN, T., ANGELOPOULOS, G.N., VELEA, T., PREDICA, V., MOLDOVAN, P. (2012) Synthesis of inorganic polymers using fly ash and primary lead slag. *J. Hazard. Mater.* 205-206, 101–110. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.12.039.
- OOMEN A.G., HACK A., MINEKUS M., et al (2002) Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environ Sci Technol* 36:3326–3334.

- OSUNA-VALLEJO V., SÁENZ-ROMERO C., VILLEGAS J., LINDIG-CISNEROS R. (2017) Species and provenance trial conducted for selection of conifers to be used in the restoration of mine dumps. *Ecological Engineering* 105, 15–20.
- OZER I., SOYER-UZUN S. (2015) Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. *Ceram Int* 41:10192–10198. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.04.125
- PARDO T., BERNAL M.P., CLEMNTE R. (2017) Phytostabilisation of severely contaminated mine tailings using halophytes and field addition of organic and inorganic amendments. *Chemosphere* 178, 556-564.
- PARK J.H., LAMB D., PANEERSELVAM P., CHOPPALA G., BOLAN N., CHUNG J.W. (2011) Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *J. Hazard. Mater* 185: 549–574.
- PASCAUD G., SOUBRAND M., LEMEE L., LADURANTY J., EL-MUFLEH A., RABIET M., JOUSSEIN, E. (2017) Molecular fingerprint of soil organic matter as an indicator of pedogenesis processes in technosols. *J. Soils Sediments* 17: 340–351.
- PASCAUD G., (2015) Étude des processus pédogénétique de technosols miniers: de l'analogie naturel a la stratégie de remédiation. Thèse spécialité: Science pour l'environnement/Géochimie-Matériaux. Faculté des Sciences et Techniques de Limoges- France, 300p.
- PASCAUD G., LEVEQUE T., SOUBRAND M., BOUSSEN S., JOUSSEIN E., DUMAT C. (2014) Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility. *Environ Sci Pollut Res* 21: 4254-4264.
- PASCAUD G., BOUSSEN S., SOUBRAND M., JOUSSEIN E., FONDANECHÉ P., ABDELJAOUAD S., BRIL H. (2015) Particulate transport and risk assessment of Cd, Pb and Zn in a Wadi contaminated by runoff from mining wastes in a carbonated semi-arid context. *J. Geochem. Explor.* doi:10.1016/j.gexplo.2015.01.009.
- PERIN G., CRABOLEDDA L., LUCCHESI M., CIRILLO R., DOTTA L., ZANETTA M.L., ORO A.A. (1985) Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas, T.D. (Ed.), *Heavy Metals in the Environment*, vol. 2, CEP Consultants, Edinburg.
- PÉREZ-CID B., LAVILLA I., BENDICHO C. (1998) Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Analytica Chimica Acta* 360: 35–41.
- PIETRZYKOWSKI M., WOS B., HAUS N. (2013) Scots pine needles macronutrient (N, P, K, CA, MG, and S) supply at different reclaimed mine soil substrates—as an indicator of the stability of developed forest ecosystems. *Environ Monit Assess* 185:7445–7457. doi: 10.1007/s10661-013-3111-9.

- PLACEK A., GROBELAK A., KACPRZAK M. (2016) Improving the phytoremediation of heavy metals contaminated soil by use of sewage sludge. *International Journal of Phytoremediation* 18(6), 605-618.
- POTTERS G., PASTERNAK T.P., GUISEZ Y., PALME K.J., JANSEN M.A.K. (2007) Stress induced morphogenic responses: growing out of trouble? *Trends Plant Sci* 12(3):98-105.
- PRASAD M.N.V. (2003) Phytoremediation of metal-polluted ecosystems: hype for commercialization. *Russian Journal of Plant Physiology* 50, 686-700.
- PRUD'HOMME E., AUTEF A., ESSAIDI N., MICHAUD P., SAMET B., JOUSSEIN E, ROSSIGNOL S., (2013) Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties. *Applied Clay Science*, vol. 73, p. 26-34.
- PRUD-HOMME E. (2011) Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses. Thèse spécialité: Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. Faculté des Sciences et Techniques de Limoges- France, 150p.
- PUGA A.P., ABREU C.A., MELO L.C.A., PAZ-FERREIRO J., BEESLEY L.(2015) Cadmium, lead, and zinc mobility and plant uptake in a mine soil amended with sugarcane straw biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 17606-17614.
- PUGH R.E., DICK D.G., FREDEEN A.L. (2002) Heavy metal (Pb, Zn, Cd, Fe and Cu) contents of plant foliage near the Anvil Range lead/zinc mine, Faro, Yukon Territory, J. *Ecotoxi. Environ. Safety* 52, p273-279.
- RAFATI M., KHORASANI N., MOATTAR F., SHIRVANY A., MORAGHEBI F., HOSSEINZADEH S. (2011) Phytoremediation potential of *Populus alba* and *Morus alba* for cadmium, chromium and nickel absorption from polluted soil. *International Journal of Environmental Research* 5, 961-970.
- RASKIN I. et ENSLEY B.D. (2000) Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment. Wiley & Sons, Inc., New York, pp 53-70.
- RASMUSSEN P.E. et al. (2008) Influence of Matrix Composition on the Bioaccessibility of Copper, Zinc, and Nickel in Urban Residential Dust and Soil. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 14, 351.
- RECORD (2012) Biodisponibilité et bioaccessibilité des polluants dans le cas des sols pollués: Etat des connaissances et pistes de recherche. 259p, Etude N° 10-0671/1A.
- ROBERT M. et JUSTE C. (1999) Enjeux environnementaux et industriels - Dynamique des éléments traces dans l'écosystème sol. Spéciation des métaux dans le sol., *Les Cahiers du Club Crin*, Paris, pp. 15-37.

- RODRIGUEZ R.R., BASTA N.T., CASTEEL S.W., PACE L.W. (1999) An In Vitro Gastrointestinal Method To Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Solid Media. *Environ Sci Technol* 33:642–649. doi: 10.1021/es980631h.
- RONZAN M., ZANELLA L., FATTORINI L., ROVERE D., URGAST D., CANTAMESSA S., NIGRO A. BARBIERI M., SANITÀ DI TOPPI L., BERTA G., FELDMANN J., ALTAMURA M.M., FALASCA G. (2017) The morphogenic responses and phytochelatin complexes induced by arsenic in *Pteris vittata* change in the presence of cadmium. *Environmental and Experimental Botany*, 133, 176-187.
- ROSSINI-OLIVA S.R., MINGORANCE M.D., PENA A. (2017) Effect of two different composts on soil quality and on the growth of various plant species in a polymetallic acidic mine soil. *Chemosphere* 168: 183-190.
- RUBY M.V., DAVIS A., KEMPTON J.H., et al (1992) Lead Bioavailability - Dissolution Kinetics under Simulated Gastric Conditions. *Environ Sci Technol* 26:1242–1248. doi: 10.1021/es50002a614.
- RUELLON A. (2010) Des sols et des hommes: Un lien menacé, Le sol un milieu original.. IRD Éditions Institut de Recherche pour le Développement. 110p.
- SAINFELD P. (1952) Les gîtes plombozincifères de la Tunisie. Thèse d'état, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, France, 252p.
- SALADIN G., MAGNÉ C., CLÉMENT C. (2003) Effects of flumioxazin herbicide on carbon nutrition of *Vitis vinifera* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:4017–4022.
- SALIHOGU G. (2014) Immobilization of antimony waste slag by applying geopolymerization and stabilization/solidification technologies. *Journal of the Air & Waste Management Association*; 64 (11): 1288 - 1298 . DOI: [http:// dx.doi.org/10.1080 /10962247.2014.943352](http://dx.doi.org/10.1080/10962247.2014.943352).
- SCHNITZER M. (1991) Soil organic matter. The next 75 years. *Soil Science* 151, 41-58.
- SEBEI A. (2007) Impacts des rejets miniers sur l'environnement cas des bassins versants des oueds Mellegue et Tessa (Tunisie septentrionale). Thèse spécialité: Sciences de l'Univers. Faculté des Sciences de Tunis- Tunisie.259p. Selected powder diffraction data for minerals, published by the joint committee on powder diffraction standards.
- SERE G. (2007) Fonctionnement et évolution pédogénétique de technosols issus d'un procédé de construction de sol. Thèse spécialité: Sciences agronomiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, 227p.
- SHAIKH F.U.A., VIMONSATIT V. (2015) Compressive strength of fly-ash-based geopolymer concrete at elevated temperatures: COMPRESSIVE STRENGTH OF

- FLY-ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE. *Fire Mater* 39:174–188. doi: 10.1002/fam.2240.
- SHANG W., TANG Q., ZHENG L., CHENG H. (2016) Chemical forms of heavy metals in agricultural soils affected by coal mining in the Linhuan subsidence of Huaibei Coalfield, Anhui Province, China. *Environmental Science and Pollution Research* 23: 23683-23693.
- SPARKS D. L. (2003) *Environmental Soil Chemistry* (2nd edition). Academic Press, pp. 51-59, 75-113 et 183-185.
- SPOSITO G. (2008) *The Chemistry of Soils* (2nd edition). Oxford University Press, pp. 41-49, 70-72, 179-181, et 244-271.
- STEFANIAK A.B., GUILMETTE R.A., DAY G.A. et al (2005) Characterization of phagolysosomal simulant fluid for study of beryllium aerosol particle dissolution. *Toxicol Vitro Int J Publ Assoc BIBRA* 19:123–134. doi: 10.1016/j.tiv.2004.08.001.
- STEVENSON, F.J. (1982) *Humus Chemistry*, Wiley, New York.
- TOMLINSON L., WILSON G., HARRIS R., JEFFREY DW. (1980) Problems in the assessments of heavy-metal levels in estuaries and formation of a pollution index, *Helgol Meeresunters* ; 33:566-75.
- VAN de Wiele, T.R. et al. (2007) Comparison of five in vitro digestion models to in vivo experimental results: lead bioaccessibility in the human gastrointestinal tract. *J Environ SciHealth A Tox Hazard Subst Environ Eng* 42, 1203-1211.
- VINDIMIAN E., PARFAIT G. (2010) Réduire les pollutions et les impacts sur la biodiversité.
- WANAT N., JOUSSEIN E., SOUBRAND M., LENAIN J.F. (2014) Arsenic (As), antimony (Sb), and lead (Pb) availability from Au-mine Technosols: a case study of transfer to natural vegetation cover in temperate climates. *Environ Geochem Health* 36:783-795.
- WILSON M. J., (1999) The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and World Soil Resources Report No. 103. FAO, Rome. pp. 95-96.
- XU H., VAN DEVENTER J.S.J. (2000) The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59, pp 247-266.
- ZHANG C.L., WANG S.C., MIN F.L. (2014) Fluidity and Mechanical Behavior of Cement Solidified Lead-Zinc Mine Tailings. *Adv Mater Res* 898:383–386. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.898.383.

ZHANG J., PROVIS J.L., FENG D., VAN DEVENTER J.S.J. (2008) Geopolymers for immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . *J. Hazard. Mater.* 157, 587–598. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.053.

RESUME

Depuis le début de l'industrialisation, de nombreux déchets contaminés en éléments métalliques et métalloïdes sont rejetés dans l'environnement sans aucune gestion. L'activité minière a généré des quantités colossales de déchets, fins et non consolidés, riches en EMM stockés sous forme de terrils ou entreposés dans des bassins de décantation puis laissés à l'abandon à l'air libre sans aucun aménagement ni protection. Ces déchets restent sur place exposés à une forte érosion éolienne et hydriques induisant une dissémination des particules contaminées dans les différents compartiments de l'environnement (sols/sédiments/eau/atmosphère). Dans un premier temps, l'étude du devenir des éléments métalliques et métalloïdes dans les sols contaminés relatif à l'activité minière ont mis en évidence la présence de risques environnementaux et sanitaires associés. Les résultats soulignent que (i) le comportement géochimique des trois éléments (cadmium, zinc et plomb) est différent, (ii) la spéciation de ces éléments change clairement entre les déchets miniers et les sols, (iii) le Pb plomb peut causer des effets néfastes sur la santé pour les enfants. Dans un second temps, deux techniques de réhabilitation des sites contaminés ont été appréhendées: i) dans le cadre de la refunctionalisation des sols, la potentialité d'une phytostabilisation assistée par des amendements organique et inorganique de parcelles contaminées avec le sapin de Douglas, ainsi que ii) la valorisation ex-situ par attaque des déchets miniers par voie alcaline qui mets en jeu la réduction de la source de pollution.

Mots clés: rejets miniers, technosols miniers, sol, métaux, métalloïdes phytostabilisation, valorisation alcaline

ABSTRACT

Since the beginning of industrialization, many wastes contaminated with metal(loid)s have been released into the environment without any management. Mining has generated huge quantities of fine, unconsolidated waste, rich in metal(loid)s, stored in tailing or in settling ponds and then left to be abandoned in the open air without any development or protection. This waste remains on site exposed to strong wind and water erosion leading to the spread of contaminated particles in the various environmental compartments (soil/sediment/water/atmosphere). First, the study of the fate of metal(loid)s in contaminated soils related to mining activity revealed the presence of associated environmental and health risks. The results highlight that (i) the geochemical behaviour of the three elements (cadmium, zinc and lead) is different, (ii) the speciation of these elements clearly changes between tailings and soils, (iii) Pb lead can cause adverse health effects for children. In a second step, two techniques for the rehabilitation of contaminated sites were apprehended: (i) in the context of soil refunctionalization, the potential for phytostabilization assisted by organic and inorganic amendments of plots contaminated with Douglas fir, as well as (ii) ex-situ recovery by attacking mining waste by alkaline way, which involves reducing the pollution source.

Keywords: mining wastes, mine technosols, soil, metals, metalloids, assisted phytoremediation, alkaline way.

RESTAURATION DE FRICHES MINIERES: PHYTOMANAGEMENT ET
VOIE D'INERTAGE
