# Potentialités minérales et effet de géo-accumulation des éléments traces métalliques des rejets des mines abandonnées. L'exemple des mines d'antimoine de Tourtit et d'Ichoumellal (Maroc central)

Mineral potentialities and geo-accumulation effect of metallic trace elements from abandoned mines dumps. Case of Tourtit and Ichoumellal (Central Morocco) antimony sites

# Chaïma AHMEDAT<sup>\*</sup>, Iz-Eddine EL AMRANI EL HASSANI, Mohamed ZAHRAOUI & Abdelfatah TAHIRI

Laboratoire de Géo-Biodiversité et Patrimoine Naturel (GEOBIO), Institut Scientifique; Geophysics, Natural Patrimony and Green Chemistry Research Center "GEOPAC", Mohammed V University in Rabat, Avenue Ibn Batouta, P.B. 703, 10106 Rabat-Agdal, Maroc. \*(chaima.vg@gmail.com)

**Résumé**. L'exploitation des anciennes mines d'antimoine, actuellement abandonnées, de Tourtit et Ichoumellal (Maroc central) a engendré d'énormes quantités de déchets miniers (haldes de stérile et résidus de laverie). Les anciennes méthodes d'exploitation et de traitement des minerais étaient peu efficaces au point que des quantités importantes de métaux : Antimoine(Sb), Plomb (Pb), Arsenic(As), Zinc (Zn), Cuivre (Cu), etc.), subsistent dans les déchets miniers. L'étude minéralogique et géochimique menée dans le cadre de cette étude montre que ces rejets miniers dont le tonnage peut s'élever à plus d'un million de tonnes contiennent des quantités importantes de Sb (1208,5 t), Pb (373 t) et As (177,5 t). Outre les quantités de métaux contenus dans les haldes, la géologie du terrain confirment la présence de niveaux (filons et amas) potentiellement très riches en Sb, As et Pb dans les environs des mines de Tourtit et Ichoumellal. Par ailleurs, l'analyse des sédiments fluviatiles a révélé une forte pollution en éléments traces métalliques «ETM» autour de ces mines. Cette pollution est directement liée au stock métallique en Sb, Pb et As des rejets miniers qui a pu être remobilisé et transporté par le réseau hydrographique induisant un impact sur l'environnement. Les résultats de ce travail encouragent la reprise de l'exploitation des rejets et du potentiel minier du secteur de Tourtit et Ichoumellal. Cela permet en même temps d'éradiquer la source de pollution en ETM dans la région.

Mots clés: Minéralogie, géochimie, antimoine, pollution, ETM, Tourtit, Ichoumellal, Maroc Central.

Abstract. The mining activities of the old antimony sites of Tourtit and Ichoumellal (Central Morocco), generated huge amounts of waste (rocky waste and chemical treatment wastes). The old methods of treatment and processing of the deposit were little effective, because significant concentrations of metals (Sb, Pb, As, Zn, Cu, etc.) still remain in the wastes. The mineralogical and geochemical assessment conducted during this study shows that these mining wastes total to over a million tons with significant quantities of Sb (1208.5 t), Pb (373 t) and As (177.5 t). the estimation together of metals concentrations and the mineralogical study of the wastes confirm the presence of a metallic deposits that can be potentially exploited for Sb, As and Pb. The analysis of the surface sediments revealed also high pollution levels for Sb, Pb, As and Cd near to the abandoned sites. This pollution is directly linked to the stocks of the main metals in wastes, which were remobilized and transported by the hydrographic network. The results of this study encourages the stabilization or the sumption of the exploitation of these wastes, allowing at the same time to eradicate the source of heavy-metals pollution in the region.

Key words: Mineralogy, Geochemistry, Antimony, pollution, ETM, Tourtit, Ichoumellal, Central Morocco.

# **Abridged English version**

The present study provides a geochemical study of the fluvial sediments, collected at Ighardayane upstream of Beht river on an area of 10 km<sup>2</sup> located at the South-Eastern part of Central Morocco. The mining wastes were also studied for their concentration of Sb, Pb, As, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni and Hg. In this Tourtit and Ichoumellal area, two abandoned mine sites of sulphide of antimony (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) are located, among dozens of abandoned mines in Central Morocco. Sulphide mineralization in the sites Tourtit-Ichoumellal area were analyzed at the macroscopic scale; microscopic; and geochemical scale, helping to quantify the concentration levels and the distribution of trace elements, such as antimony and lead. After a limited activity between 1973 and 1978 producing a few million tons of Antimony (Sb), the mine was closed in 1979 due to the low demand on this metal. This short period of operation of the two sites was sufficient to dig more than 2.000 meters of wells and generate quantities of rocky wastes and treatment wastes estimated at 50.000t, with a non-negligible metal concentrations, estimated around 2.62% for Sb; 0.42% for Pb; 0.10% for Zn; and 0.25% for As, according to the testing conducted by the Institute of Belgrade on these same mining wastes.

Currently the mining area produces a significant pollution of metallic trace elements (ETM) in fluvial sediments that requires an emergency remediation. This pollution originates from the large metal stocks exposed to the erosion and transportation from atmospheric agents. It can be estimated, by using the method developed by Tessier (2012) with a mean tonnage of 1208.5t of antimony (Sb); 373t in lead (Pb) and 177.5t in arsenic (As) stocked in mining wastes alone. The study of the rocky wastes, considered sterile during the operating period of the mine, reveals significant concentrations of stibnite, zinkénite and plagionite filling the empty spaces in the host rock. Statistical analysis of the geochemical data from the rock wastes shows that the evaluated trace elements group in two clusters, where the most important class refers to the main deposit of sulphide of antimony rich with Sb-Pb-As. The correlation by ACP (analysis of principal components) method (Kähkönen et al. 1997) between the concentrations of ETM in the rocky and treatment wastes, allows the identification of the sources of the geochemical anomalies. Results show a clear segregation of the concentrations of Sb-Pb, Pb-As-Cd-Hg and Zn-Cu-Cr between the two types of wastes that can be explained by a common source of these elements, but a probably different chemical behavior suggesting their anthropogenic anomaly to be connected to their physical differentiation (solid and loose). In order to assess the polluting capacity of mining wastes and their effect on fluvial sediments we calculated their index of geo-accumulation (Igeo) developed by Müller (1969). This index reveals a high pollution of fluvial sediments near to the two abandoned sites.

In general the sampled stream-sediments indicate a moderate pollution, with a higher polluted area upstream ( $4 \le Igeo \le 5$  to  $Igeo \ge 5$ ) near the mining sites, and moderate to slightly polluted sediments downstream ( $3 \le Igeo \le 4$  to  $2 \le Igeo \le 3$ ). On the basis of these distributions, a polymetallic contamination of anthropogenic origin is evidenced, where main source is connected to the mine tailings. These wastes are exposed to the open air, and this increases the risks of contamination and toxicity of the surrounding environments. An earlier study (Ahmedat *et al.* 2018) has shown that the areas around the old abandoned mines of Tourtit and Ichoumellal have an index of high pollution with an extreme risk of toxicity on the biota. Indeed, the Cd and Pb respectively represent 86.9% and 12.29% of the main toxic effect.

At the other side of this high metallic potentials and pollution issue the public services do not meet the daily needs of the local population (civil status, health, education, infrastructure of public utility). To face this disengagement of the Government, the population adopts quasi-selfsufficient style of life, by using in their daily activities (cultivation, irrigation, overgrazing etc.) sediments and water resources draining the tow mining sites of Tourtit and Ichoumellal. The environmental pressure is accentuated by the needs of the population to reap the necessary funds for their daily needs. For this a remediation of this mine site and a stabilization of mine tailings is a social and environmental necessity.

The re-exploitation the tailing can be also a good solution for these abandoned sites which are between several other abandoned mining sites in central Morocco, an area that is well known for its polymetallic deposits. Nowadays, due to the increasing demand of antimony, the request is increased, in ten years, from 140.000 to 200.000 tons/Year, while the price, between 1980 (years of closure of Tourtit and Ichoumellal sites) and today evolved from \$289/t (2.700 DH/t) to 8.450,00 \$/t (79.000 DH/t). In effect, the antimony almost exclusively mined in China in the last years by illegal and strongly polluting activity has been given a brutal brake to the extraction, with a consequent strong reduction of the offer in the international market. This explains the sudden rise of the prices of antimony, from 8.000 to 11.000 \$ /T. These increase of price could prompt a revival of the abandoned sites of Tourtit and Ichoumellal. According to the estimates of the reserves, there is from this area a potential market value in the order of 58.30 million, or some 545 million dirhams. These figures remain very approximate and should be handled with caution, whit necessity of more rigorous studies, based on the achievement of the exploitation boreholes and depending on the economic situation and the metal demands.

# INTRODUCTION

La prise de conscience des effets nocifs des rejets miniers sur l'environnement n'a sérieusement pris naissance qu'à partir des années 1990. Il s'en est suit, dans plusieurs pays concernés, la mise en place de réglementations des activités minières dans l'objectif de limiter les risques de pollution et la préservation des écosystèmes naturels. A l'instar des autres pays, le secteur minier au Maroc s'est trouvé confronté à cet enjeu environnemental. Le règlement minier (loi 33-13) promulgué par le Dahir 1-15-16 du 1er juillet 2015 est mis en place pour fixer les nouvelles conditions de l'exploitation minière en prenant en compte le paramètre environnement durant toutes les phases de l'exploitation et l'après-mine. Néanmoins, la problématique des anciennes mines exploitées et abandonnées sans réhabilitation reste à l'ordre du jour (Poulard et al. 2017). Celles-ci constituent une source potentielle de pollution générée par le stockage des déchets issus de l'extraction des minerais et les produits chimiques utilisés dans le traitement industriel. Les traitements d'extraction et séparation métallurgiques, exposent le minerai à des conditions physico-chimiques différentes de celles de la roche (Ministère du développement durable au Québec, 2016). Dans la majorité des cas, Les résidus entreposés sur place sont exposés à l'altération continue (Bussière *et al.* 2005). La libération des métaux provient de la dissolution des espèces minérales en déséquilibre avec les conditions du milieu qui les contient. C'est le cas de la dissolution d'un sulfure (Brion 1980).

L'un des problèmes les plus sérieux est celui de l'incorporation des métaux lourds dans les milieux aqueux à l'origine du drainage minier acide (DMA) difficile à stopper (Collon 2003). Ce phénomène entraîne la mobilisation des ETM et la contamination des sédiments et des systèmes aquatiques par les éléments toxiques et dangereux pour la biodiversité et la santé publique (Lebailly 2013). Vis-à-vis



Figure 1. Carte géologique du massif hercynien du Maroc Central. A : Situation de la zone d'étude et principales mines du Maroc dans leur domaine structural ; B : Situation géologique de la zone d'étude dans le massif Central.

Figure 1. Geological map of the Moroccan hercynian central massif. A: Study area situation with the moroccan main mines and their structural domains; B: Geological situation of the study area in the Central massif.



Figure 2. Carte de localisation géographique et hydrographique de la zone d'étude. A : Carte hydrographique du bassin versant de l'Oued Sebou et son sous-bassin versant, l'Oued Beht ; B : Carte d'échantillonnage et localisation des deux sites miniers abandonnées (Tourtit et Ichoumellal) avec les deux sous-bassins versants de l'Oued Ighardayan.

Figure 2. Geographical map and hydrographic location of the study area. A: Hydrographic map of the Oued Sebou watershed and its subwatershed, Oued Beht; B: Sampling map and location of the two abandoned mining sites (Tourtit and Ichoumellal) with the two Oued Ighardayan sub-watersheds.

de cette problématique s'impose l'idée de revenir sur les anciennes mines, généralement abandonnées, pour considérer la ré-exploitation de leurs rejets miniers (haldes, terrils et résidus du traitement du minerai). Cela se justifie par le fait que les méthodes et techniques, utilisées jadis, n'étaient pas tellement efficaces au point que des quantités importantes de métaux subsistent dans ces rejets (Fluck 1998, Regimbald 2003, Laperche *et al.* 2004, Petit 2004, Bussière *et al.* 2005 et 2009).

Plusieurs études environnementales ont été consacrées à la problématique de l'impact des mines abandonnées sur les milieux environnementaux dans le monde comme un pas positif pour mieux comprendre le comportement des polluants dans l'environnement minier (Müller 1969, Hakanson 1980, Hilton *et al.* 1985, Benvenuti *et al.* 1997, MacDonald *et al.* 2000, Rubio *et al.* 2000, Galán *et al.* 2003, Singh *et al.* 2005, Carrillo Gonzalez & Gonzalez Chavez 2006, Krupadam *et al.* 2006, Jian-Min *et al.* 2007, Luoma &



Planche I. Etat des lieux de la mine Tourtit, a : Rejets miniers et ruines de l'usine de traitements chimique et une ferraille des machines utilisé durant l'exploitation de la mine; b : rejets miniers accumulé auprès des ruisseaux hydrographique à l'amont de l'affluent de l'Oued Ighardayane; c : phénomène de précipitation des sels minéraux issus de la lixiviation de la digue par les eaux pluviales; d : vue panoramique du diamètre de la digue Tourtit avec les ruisseaux du drainage.

Planche I. Actual state of Tourtit site, a : Mining wastes, treatment factory ruins and a machinery scrap, used during mine operation; b: Mine discharges accumulation upstream the Oued Ighardayane tributary; c : Mineral salts precipitation resulting from the leaching mining wastes by rainwater; d : Panoramic view of the dam diameter in Tourtit site with drainage streams.

Rainbow 2008, Mlayah *et al.* 2009, Guo *et al.* 2010, Ikenaka *et al.* 2010, Tessier *et al.* 2012, Fu *et al.* 2013, Bran & Tarnawski 2015, Baranand Tarnawski 2015, Agnieszka *et al.* 2016, Armiento *et al.* 2017, entre autres). Sur le territoire marocain, existent actuellement à côté des mines en activité qui produisent une diversité de minéralisations, de nombreuses mines fermées et abandonnées depuis les années 1970. Récemment, certaines études se sont intéressées à l'étude d'impact environnemental des mines et sites abandonnés ainsi qu'à la valorisation de leurs rejets. Citons ceux de Benzaazoua (1996) et Lghoul *et al.* (2012), sur la mine de Kettara et Esshaimi *et al.* (2013) sur la mine de Sidi Bou Othmane dans les Jebilet; ceux réalisés dans la Haute-Moulouya (Bouabdelli *et al.* 2004, Saidi 2004, El Hachimi *et al.* 2014, Argane 2015); au Maroc central sur la mine de Tighza (El Hassani *et al.* 2016), sur la mine de sel Mohammedia (Farki *et al.* 2016) et sur la mine de Jerrada (Taha 2017). D'autre part certaines compagnies minières ont repris, depuis quelques années, la ré-exploitation des rejets miniers. C'est le cas de Akka (Au) Bou-Azzer (Co). Selon Akalay (2018), quelques tonnes d'Or et Cobalt, ont pu être récupérées des rejets de ces mines. Le secteur minier au Maroc s'oriente peu à peu sur cette voie de retour sur les rejets miniers pour l'intérêt économique et environnemental que cela présente.

Le présent travail s'inscrit dans cette mouvance générale visant à rationaliser la matière première dans le respect de l'environnement. Il s'intéresse au cas des mines à antimoine du Maroc Central en particulier celles de Tourtit et d'Ichoumellal (Fig. 1, 2). Ces mines, actuellement abandonnées, ont été assez actives entre les années 1940 et 1970, durant lesquelles elles ont permis la production de quelques milliers de tonnes, notamment, d'antimoine, plomb et zinc (Morin 1952, Kosakevitch 1973). L'environnement actuel de ces mines est désolant et se marque par des ruines des anciens équipements (ferraille, Planche I. a) d'extraction, de transport et de traitement des minerais avec des tas de rejets miniers (haldes, terrils, digue et résidus de traitement) éparpillés autour des anciens carreaux des mines et des unités de traitement (Planche I. b-c-d). L'objectif de cette étude est de mener une analyse globale de l'environnement des deux anciennes mines de Tourtit et d'Ichoumellal et ce pour: 1) Estimer les réserves potentielles en métal des déchets miniers afin de réfléchir à la possibilité de leur re-exploitation et 2) Evaluer l'intensité et l'extension de la pollution causée par les déchets miniers pour pouvoir proposer des solutions de réhabilitation appropriées. Les méthodes d'approche sont basées sur l'analyse géochimique des ETM, des statistiques environnementales de la pollution des sédiments, la cartographie de leurs concentrations et répartition autour des mines de Tourtit et Ichoumellal et une description minéralogique des rejets rocheux. Cette méthode d'évaluation peut servir comme guide méthodologique nécessaire au choix des techniques de la réhabilitation. Ceci est dans le souci de mettre en place un projet de réhabilitation tient compte des différentes qui caractéristiques géologiques, gîtologique climatiques et géochimiques des sites étudiés afin de proposer une remédiation adéquate et compatible avec les spécificités de ces mines abandonnées.

#### **MATERIELS ET METHODES**

#### Présentation de la zone d'étude

Sur le plan géographique, la région d'étude se situe entre les villes d'Aguelmous et d'El Hajeb, à environ 15 Km au NW de la ville de Mrirt (Fig. 1B). Les deux mines abandonnées Tourtit et Ichoumellal sont situées dans la partie amont du sous bassin versant de l'Oued Beht (Fig. 2), sur un affluent appelé Oued Ighardayan (Fig. 2A). Le climat caractéristique de la zone d'étude est chaud et tempéré. Les précipitations sont plus importantes en hiver qu'en été. La température moyenne annuelle de la région de Mrirt est de 14.7°C et les précipitations annuelles moyennes sont de 717mm (www.climate-data.org).

Du point de vue géologique, les mines étudiées se localisent dans la partie nord orientale du massif du Maroc central (Fig. 1B). Celui-ci correspond à la zone septentrionale de la Meseta occidentale (Piqué & Michard 1981, Michard *et al.* 2010, Fig. 1A). Ce massif est constitué par un substratum néoprotérozoïque marqué par des laves acides ou intermédiaires et des granites à affleurement réduits (Tahiri *et al.* 2010, Ouabid *et al.* 2017), une couverture paléozoïque (dont l'âge s'étale du Cambrien au Permien) et une couverture méso-cénozoïque sédimentaire et volcanique (Piqué & Michard 1981, Michard *et al.* 2010, Tahiri *et al.* 2010, El Hadi *et al.* 2014). Les dépôts cambriens sont composés par des facies carbonatés

de type plate-forme et des sédiments volcano-détritiques. L'Ordovicien est représenté par des dépôts détritiques (schistes, grès et quartzites) dans un environnement de type plate-forme marine peu profonde (Hamoumi 1988). Le Silurien est caractérisé par une transgression glacioeustatique donnant des pélites noires à graptolites et des carbonates. Le Dévonien (inférieur et moyen) est marqué par des dépôts argileux et carbonatés récifaux (Termier 1936, Piqué & Michard 1981, Lazreq 1983, Faik 1988, Habibi 1988, Bouabdelli 1989, El Hassani 1990, Fadli 1990, Tahiri 1991, Cattanéo et al. 1993, Zahraoui 1994). La zone étudiée est située dans la partie orientale du Maroc Central (Fig. 2A), plus précisément dans le territoire d'Aguelmous qui est à cheval sur le bassin viséen supérieur d'Azrou-Khénifra à l'est et celui viséo-namurien de Fourhal à l'ouest (Tahiri & Hoepffner 1987, Bouabdelli 1989, Benabbou 2001, Roddaz et al. 2002, Fig. 1B). Le premier est le siège de mise en place de nappes synsédimentaires (venant de l'Est) constituées d'une succession de termes lithologiques variés et dont l'âge s'étale de l'Ordovicien au Carbonifère (Bouabdelli 1989, Benabbou 2001, Roddaz et al. 2002). Les nappes reposent sur le flysch viséen autochtone et se trouvent associées au Nord-Ouest à un «Wildflysch» (Agard et al. 1955 et 1958, Hoepffner 1987, Faik 1988, Bouabdelli 1989 et 1994, Piqué 1994, Benabbou 2001, Roddaz et al. 2002, Bamoumen et al. 2008,). Structuralement le bassin d'Azrou-Khénifra s'est ouvert en pull-appart contrôlé par des décrochements bordiers NNE-SSW à NE-SW puis a évolué en bassin d'avant-pays à sédimentation chaotique dans lequel se mettent en place des nappes synsédimentaires durant le viséen supérieur. Sa fermeture, d'âge namurowestphalien est guidée par des systèmes de plis et chevauchements vers l'WNW (Tahiri & Hoepffner 1987, Lakhloufi 1988, Bouabdelli 1989, Piqué & Michard 1989, Izart A. et al. 2001, Ben Abbou et al. 2001, Berkhli & Vachard 2002, Hoepffner et al. 2005). La tectonique tardi hercynienne s'est accompagné de mise en place de corps granitoïdes et d'un système de des grandes fractures subméridiennes à E-W auxquels sont associés plusieurs minéralisations.

Les sites miniers de Tourtout et Ichoumellal (Fig. 2B) font partie de la zone à richesse métallique de la région d'Aguelmouss. Les principales minéralisations de cette région sont: i) les gisements plombo-zincifères tels que celui de Tighza et le Jbel Khetem (Agard et al. 1955 et 1958, Tarrieu 2014); ii) Les gisements d'antimoine Sb qui sont nombreux avec des sulfures d'antimoine (Stibine). Ils font partie du groupe de Mrirt et du Bled Zaïan (Morin 1952), qui s'étend sur plus de 80 km, depuis l'Oued Beht, au NE du Maroc central, jusqu'au-delà du Jbel Zrahina au SW (Kosakevitch 1973). La minéralisation antimonifère filonienne des deux sites miniers abandonnés Tourtit et Ichoumellal, est encaissée dans des schistes et grès du Viséen supérieur. Elle est mise en place dans une zone de faille, avec différentes orientations selon les localités: au niveau de Tourtit les filonnets de stibine ont une direction SW et à Ichoumellal ils ont une direction NE. Il en est de même pour les minéralisations en pyrite et mispickel (Morin 1952, Kosakevitch 1973).

Des sills et dykes de microgranites (l'Essaim d'Azarar) affleurent dans la partie centrale de cette région et sont affectés eux aussi par une tectonique complexe (Bouabdelli

1989, Ntarmouchant 2003). La minéralisation en stibine, filonienne hydrothermale, serait liée à ces deux facteurs tectoniques et magmatiques. En effet les gîtes étant localisés sur des grandes zones de fractures jalonnées souvent par des microgranites (Kosakevitch 1973, Balouki 1995). Les filons sont encaissés généralement dans la série carbonifère (ex. Jbel Mguedh, Tafgout, Ichoumellal, Tourtit, Massere Amane, Lalla Tajet, etc...Kosakevitch 1973, Gat 1972), mais certains filons sont associés aux microgranites (ex. Jbel Tighza, Jbel Bou Iskla, Balouki 1995, Aniel 1984) sans que leur relation génétique avec ceux-ci soit connue (Kosakevitch 1973). La minéralisation des gîtes encaissés dans des roches sédimentaires se présente en filons discontinus avec, des serrées donnant naissance à des chapelets de lentilles; dans les gîtes encaissés dans les microgranites, la minéralisation apparaît en filons irréguliers, d'où s'échappent des filonnets diffus (Kosakevitch 1973, Balouki 1995). La paragenèse minérale de stibine étant accompagnée par la pyrite et parfois par des sulfo-antimoniures de plomb ou/et un peu de mispickel (Morin 1952, Gat 1972).

#### Approche méthodologique

Les sédiments fluviatiles ont été collectés dans 39 stations (Fig. 2B), qui s'étalent sur une superficie de 10 km<sup>2</sup>. L'échantillonnage est effectué dans la tranche superficielle (0-5cm) des ravins à l'amont de l'oued Ighardayane (affluent de l'oued Beht) qui drainent essentiellement dans les terrains viséens (Fig. 1B). Le prélèvement des sédiments fluviatiles est effectué à l'aide d'une pelle en plastique nettoyée à l'alcool 10% après chaque échantillonnage pour éliminer tout risque de contamination. Les sédiments échantillonnés ont été numérotés et enfermés dans des plastiques sulfurisés puis placés dans une glacière à 4°C. Au laboratoire les sédiments ont été séchés dans une étuve entre 50 et 60°C, puis ils sont passés au tamisage afin d'éliminer la fraction > 2mm à l'aide d'un tamis en PP à maille (de 2mm) en Nylon, nettoyé à l'alcool mélangé avec l'Eau MilliQ après chaque tamisage, pour éliminer le risque de contamination. Puis à l'aide d'un broyeur les sédiments ont été broyés après quartage.

Au niveau des rejets miniers, un échantillonnage des rejets rocheux et meubles (rejets de traitements miniers) a été effectué dans le but d'évaluer leur potentiel minéralogique et géochimique. Les analyses géochimiques de l'ensemble des échantillons ont été effectuées par la méthode ICP-MS (spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif) à l'Office National des Hydrocarbures et des Mines (ONHYM), conformément à la norme NEN-EN-ISO 11466, 1995 de la qualité des sols, afin de mesurer les concentrations quantitatives des ETM et des éléments majeurs choisis (Sb, As, Cd, Pb, Zn, Cu, Ni et Cr). Le mercure (Hg) a été dosé par spectrométrie d'adsorption atomique (AMA: Advanced Mercury analyses 254). L'analyse à blanc des réactifs et les doubles d'échantillons ont été utilisés pour s'assurer de la précision des analyses.

Plusieurs méthodes analytiques, quantificatives et qualitatives, ont été utilisées dans cette étude pour, d'une part estimer la teneur des stocks métalliques existant dans les rejets miniers rocheux, haldes et terrils et d'autre part celle des sédiments de surfaces (0-5 cm) aux alentours des deux sites miniers Tourtit et Ichoumellal. L'estimation des tonnages en éléments métalliques (Si) dans les rejets meubles et sédiments sont réalisés par des calculs statistiques et mathématiques selon Tessier (2012). L'évaluation minéralogique et géochimique des rejets miniers a permis de cerner notamment : les corrélations entre les ETM dans les sédiments fluviatiles et les rejets miniers meubles et rocheux (ACP, Kähkönen et al. 1997); la source anthropique des ETM et leur géo-accumulation indicative du degré de pollution des sédiments fluviatiles (Igéo, Müller 1969).



Figure 3. Teneurs en éléments traces dans les rejets rocheux des sites miniers Tourtit et Ichoumellal en comparaison avec le seuil d'anomalie géochimique de ces éléments dans la roche.

Figure 3. Trace elements content in rock tailings from Tourtit and Ichoumellal mining sites in comparison with the geochemical anomaly threshold of these elements in rocks.



Planche II. Planche minéralogique des rejets miniers rocheux stériles. A : Sections polies des rejets rocheux stériles <u>1</u>: grés quartzitique ferrugineux à antimoine, <u>2</u>: Stockwerk en quartz à zinkénite et pyrite, <u>3</u>: gangue du quartz à stibine en géodes centimétrique, <u>4</u>: brèche gréseuse à ciment quartzitique et veinules d'antimoine. B: Observation sous la loupe binoculaire des sections polies, <u>1</u>: Fillon centimétrique à quartz et antimoine (grossissement du filon A.1), <u>2</u>, <u>3</u> et <u>4</u>: Géodes de quartz à remplissage en zinkénite, plagionite et mispickel respectivement (grossissement des géodes A.3). C : Observation des lames minces sous microscope optique à balayage et sous microscope métallographique ; <u>1</u>: Filon discontinu de quartz à remplissage d'antimoine entre les grains de quartz (filon A.1 à l'échelle microscopique sous lumière polarisée non analysée), <u>2</u>: Bourgeonnements du quartz automorphe à remplissage en antimoine entre les grains de quartz (Géodes A.3 à l'échelle microscopique sous lumière polarisée analysée), <u>3</u>: Antimoine filonien sous microscope métallographique, <u>4</u>: Pyrite dans le grés sous microscope métallographique (grés de la roche A.2).(Qz) : Quartz; (Sb) : Antimoine ; (Z) : Zinkénite ; (P): Plagionite ; (Py) : Pyrite; (Msp) : Mispickel ; (ZnS) : Sphalérite; (FeO): Oxydes de fer.

Planche II. Mineralogical board of the rocky tailings. A : Polished sections of tailing rocks; 1: iron quartzites with antimony, 2: Quartz stockwerk with zinkenite and pyrite, 3: Centimetric geode of quartz grange with stibine, 4: Sandstone breach with quartzitic cement and antimony venules. B: Binocular magnifying glass observation of polished sections, 1: Centimetric filon with quartz and antimony (magnification of the geodes A.1), 2, 3 and 4: Geodes of quartz with zinkenite, plagionite and mispickel respectively (magnification of A. 3 geodes). C: thin sections observation under scanning optical microscope and metallographic microscope; 1: Discontinuous quartz vein with antimony between quartz grains (A.1 under unanalyzed polarized light), 2: budding of automorphic quartz with antimony filling between quartz grains (Geodes A.3 under polarized light analyzed), 3: Antimony vein under metallographic microscope, 4: Pyrite in sandstone under metallographic microscope (rock sandstone A.2). (Qz): Quartz; (Sb): Antimony; (Z): Zinkenite; (P): Plagionite; (Py): Pyrite; (Msp): Mispickel; (ZnS): Sphalerite; (FeO): Iron oxides.

Tableau 1. Caractéristiques géochimiques des rejets miniers et des sédiments fluviatiles de la zone minière Tourtit et Ichoumellal. Igéo : indice de géoaccumulation ; Si : Stock métallique; Fg : Fond géochimique local ; S1 : Norme AFNOR des teneurs seuils des éléments traces métalliques dans les sédiments fluviatiles UCC : Composition géochimique de la croûte terrestre; (n.d.): Valeur non-déterminée; \* : Valeurs significatives et importantes.

Table 1. Geochemical characteristics of mining wastes and stream sediments in the Tourtit and Ichoumellal mining area. Igeo: geo-accumulation index; Si: Metal stock; Fg: Local geochemical background; S1: AFNOR standard for threshold levels of metallic trace elements in fluvial sediments UCC: Geochemical composition of the earth's crust; (n.d.): Undetermined value; \*: Significant and important values.

	Variables		Nombre	Sb	Pb	Cd	Hg	As	Cr	Ni	Zn	Cu
		Min.		10	14,47	1	0,001	18,17	30,87	4,62	39,63	9,68
Concentra	Sédiments fluviatiles	Moy.	- 33	2167,89*	594,63*	6,05*	0,04	221,52*	201,44*	51,76*	109,53	32,49
	114 ( 146105	Max.	_	26620,19*	7600,43*	33,73 *	0,23	1796,01*	392,61*	137,11*	542,98*	83,78
	Rejets de traitements miniers	Min.		527,03	155,38	5,00	0,04	102,88	93,05	9,03	63,87	12,13
		Moy.	6	34220,92*	9527,61*	24,11 *	0,17	3783,24*	121,94	30,26	147,56	29,05
tion en éléments		Max.	_	85233,91*	27594,60 *	71,83 *	0,39	13110,55*	199,79*	66,28*	337,68*	41,45
(ppm)		Min.		379,95*	167,00*	<5	0,04	19,00	122,22*	8,68	44,82*	8,72
	Roches	Moy.	-	109371,22*	3241,59*	<5	0,05	314,85*	168,00*	13,92*	748,14*	52,72 *
		Max.	- 5	257656*	9682,99*	<5	0,07	1057,58*	242,57*	27,91*	3423,41*	119,6 6*
		Ecart- Type	_	112599,67*	3768,66*	n.d.	0,01	450,50	45,78	8,19	1495,69	53,68
	<u> </u>	Min.		1,52	1,98	-0,18	-1,26	1,69	2,97*	1,21	2,40*	1,64
Igeo		Moy.	39	2,74*	2,95*	0,57	0,02	2,37*	3,69*	2,09*	2,78*	2,13*
		Max.	_	5,45*	5,26*	1,68	1,34	4,54*	4,07*	2,69*	3,53*	2,58*
		Min.		0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,06	0,01
		Moy.	_	14,19*	3,92*	0,02	0,00	1,53*	0,29	0,09	0,21	0,05
Is (tonne)		Max.	39	170,46*	55,17*	0,14	0,00	26,21*	0,69	0,26	1,07	0,15
		% moy	_	69,93*	19,31*	0,08	0,00	7,54*	1,42	0,43	1,04	0,25
		Fg	_	0,04	0,02	0,002	0,0002	0,009	0,09	0,01	0,02	0,013
Fond géochi	mique (Fg)		5	9,81*	1	0,012	4,3*	45,25*	5.3*	9,43*	6.78	
Seuil d'anon	nalie dans la i	roche (ppr	n)	10	10	5	5	20	50	10	10	10
AFNOR	S1			n.d.	100	2	1	30	150	50	300	100
Ucc (Rudnic	k & Gao 2003	3)		0,2	17	0,1	0,056	n.d.	140	90	79	14

#### RESULTATS

# Potentiels et stocks métalliques des rejets miniers

# Potentiels métalliques des rejets rocheux

Les travaux d'exploration et d'exploitation de l'antimoine du site de Tourtit, opérés entre 1940 et 1980 (Kosakevitch 1973), ont permis de totaliser plus de 2.000 m de puits et de galeries, ce qui a offert une bonne

reconnaissance de la nature et de l'extension de la minéralisation en profondeur. Des quantités importantes de rejets miniers (Terrils et produits de traitement du minerai) se trouvent autour des carreaux des anciennes mines de Tourtit et d'Ichoumellal. Il s'agit de tas de fragments de roches de dimensions centimétriques composés de grès et grès-schisteux (flysch) souvent bréchifiés, silicifiés (Fig. 3, Planche II. A1, A2 et A4) et contenant des mouches de stibine en «grain d'acier» (Fig. 3, Planche II. A4) ou en

lamelles disposés en gerbe. Sur d'autres fragments de haldes on reconnait à l'œil nu et sur des sections polies des cristaux de pyrite, mispickel, sphalérite et sulfo-antimoniure (zinkénite:  $Pb_6Sb_{14}S_{27}$  et plagionite:  $Pb_5Sb_8S_{17}$ ; Fig. 3, Planches II. C4, B4, B2, B3 respectivement), souvent étroitement liés à la stibine.

L'essentiel de la minéralisation d'antimoine de Tourtit se situe dans une zone de broyage tectonique de 10 à 30 m de largeur, prise dans un couloir de faille orienté EW à pendage 40°N affectant des roches gréso-quartzitiques carbonifères. La minéralisation localisée dans cette zone de faille se présente soit en petits filonnets à remplissage de quartz au niveau des roches gréseuses encaissantes (Planche II. A1, B1), soit dispersée en fines fissures (Stockwerk) (Planche II. A2, A4); d'où la difficulté d'exploitation du minerai. A l'échelle microscopique, le jus silicaté représenté par le quartz constitue un ciment de la brèche et est repris par la fracturation, dont la forme et les dimensions diffèrent selon l'endroit (Planche II. C1, C2). La gangue de quartz minéralisé se localise au sein de la zone de bréchification et s'étale sous forme de filonets discontinus ou petites géodes (Planche II. A3). La minéralisation antimonisée filonienne est formée dans l'ensemble par des salbandes en contact avec des épontes de quartz xénomorphe, où la stibine se dépose suivant l'axe central des fractures et remplit les vides entre les grains de quartz (Planche II. A1, B1, C1, C3). A l'échelle microscopique, la zone de minéralisation située au niveau du couloir de la faille (E-W) est matérialisée par un dépôt de quartz avec des cristaux en gerbe de petite taille où la minéralisation en sulfure d'antimoine remplie les vides entre les cristaux de quartz formant des micro-géodes de différentes formes (Planche II. C2). Les différentes formes



Figure 4. Stocks métalliques moyens des éléments traces contenus dans les sédiments et rejets des sites miniers Tourtit et Ichoumellal. a : Stocks métalliques moyenne dans la totalité de la zone d'étude; b : Comparaison entre les stocks métalliques des rejets meubles des deux sites miniers Tourtit et Ichoumellal avec le Si du fond géochimiques local. Fg. (t) : Stock métallique du fond géochimique local en tonne.

Figure 4. Average metallic stocks of trace elements contained in sediments and tailings from Tourtit and Ichoumellal mining sites. a: Average metal stocks throughout the study area; b: Comparison between the metal stocks of the tailings at the two sites of Tourtit and Ichoumellal with the Si of the local geochemical background; Fg. (t): metallic stock of the local geochemical background in ton.

de minéralisation antimonifère se présente dans les géodes et filonets remplis en stibine sous forme d'éventail ou xénomorphe et de zinkénite ( $Pb_6Sb_{14}S_{27}$ ) sous forme d'aiguilles, ou plagionite ( $Pb_5Sb_8S_{17}$ ) au niveau des géodes (Planche II. B2, B3).La minéralisation antimonisée est accompagnée avec des minéralisations secondaires représentées par la pyrite, le mispickel, la sphalérite et les oxydes de fer (Planches II. C4, B4, A2, C3 respectivement).

L'identification de la stibine est basée sur son pouvoir réflecteur (sous microscope métallographique) qui est légèrement supérieur à celui de la galène, alors qu'il lui est inférieur dans la position la plus grise. En lumière réfléchie la stibine se distingue par une forte anisotropie et des teintes allant du blanc-gris bleuâtre à rosé (Planche II. C4).

L'évaluation géochimique élémentaire des rejets rocheux indique une richesse non négligeable en Sb, Pb, As, Cr, Cu et Zn respectivement. En comparaison avec le seuil d'anomalie géochimique, les concentrations en ETM enregistrées au niveau des cinq échantillons de roche montrent des concentrations chimiques en Sb, Pb, As, Cr, Cu et Zn intéressantes (Fig. 3). Les éléments chimiques à concentrations importantes dans la roche sont généralement corrélatifs avec les résultats minéralogiques observés. L'ensemble des échantillons montrent une teneur assez élevée en antimoine (Sb), plomb (Pb) et arsenic (As) respectivement (96,55%, 2,89% et 0,34%) de l'ensemble des éléments évalués qui se présentent selon l'ordre suivant : Sb>Pb>As>Cr>Zn>Cu>Ni>Cd>Hg (Tab. 1). Ces teneurs apparaissent normales et sont dues à la nature du gisement exploité aux niveaux des mines de Tourtit et Ichoumellal. L'antimoine (Sb) est accompagné par des éléments trace tels que l'As, Pb, Sn, Bi et Cu. A partir des résultats géochimiques de roche, on a distingué la forte présence de Pb et Zn avec des écart-type aussi importants (Tab. 1). En



Figure 5. Graphe d'analyse du composant principal (ACP) des regroupements d'anomalies géochimiques dans la zone minière abandonnée Tourtit et Ichoumellal.

Figure 5. Main component analysis (ACP) plot of geochemical anomalies in the abandoned mining area of Tourtit and Ichoumellal.

considération des critères minéralogiques et géochimiques de la roche, une anomalie polymétallique apparait, dont les éléments traces peuvent être répartis en deux classes représentées par ordre d'importance géochimique:

- Une première classe avec une combinaison des éléments chimiques qui définit le gisement antimonifère de la zone minière Tourtit-Ichoumellal: Sb-Pb-As.

- Une deuxième classe avec une combinaison géochimique de Cr-Ni-Zn-Cu.

La reconnaissance minéralogique et géochimique de la roche a permis de définir les minéralisations et leurs teneurs géochimiques naturellement présentes dans la zone minière abandonnée de Tourtit et Ichoumellal. Cela a mis à l'évidence le classement minéralogique par leur importance géochimique dont la principale paragenèse est marquée par la minéralisation d'antimoine à plomb et arsenic (Sb-As-Pb) représentée par la stibine, zinkénite et l'arsénopyrite. Et une deuxième paragenèse minéralogique moins importante (Cr-Zn-Cu) représentée par la minéralisation zincifère (sphalérite) avec des indices de cuivre et chrome.

# Stocks métalliques des rejets meubles

L'évaluation des stocks métalliques dans les rejets miniers meubles en comparaison avec les stocks superficiels des sédiments fluviatiles, est une estimation simplifiée des volumes des sédiments des Oueds échantillonnés et leurs stocks métalliques en tonnes. Les variations de densité des sédiments et des rejets miniers ne sont pas prises en compte dans cette approche, seul une valeur moyenne d'épaisseur et de densité est considérée à partir des observations sur le terrain. Néanmoins, pour une évaluation plus approfondie, les mesures de variation des paramètres in situ (dont nous ne disposons pas complètement) est nécessaire. La formule suivante est alors plus adaptée à l'information disponible pour cette évaluation (Tessier 2012):

$$Si = \int_{x,y\min}^{x,y\max} (\Delta x \times \Delta y) \times \Delta z \times d \times (C^{i}_{x,y} - C^{i}_{b})$$

Si : le Stock Métallique (en tonnes);  $\Delta z$  : l'épaisseur moyen (=0.05m) ;  $\Delta x$  et  $\Delta y$  : longueur et largeur de la maille étudiée (en mètres) ; d : Densité moyenne (= 0.2 t/mes3) ; C<sup>i</sup><sub>xy</sub> : Concentration moyenne de l'ETMi sur la surface étudiée ; C<sup>i</sup><sub>b</sub> : Concentration du fond géochimique de l'élément (i) (Tab. 1).

La répartition spatiale des stocks métalliques (Si), montre des valeurs très élevées au niveau des deux sites miniers abandonnés, correspondant aux échantillons des rejets de traitements miniers et les sédiments fluviatiles accotés, ces stocks confirment que les stocks métalliques sont originaires des rejets miniers meubles (Fig. 4.a). La valeur moyenne du Stock global d'ETM (Sb, Pb, As, Cr, Zn, Ni, Cu, Cd, Hg), est égale à une concentration de l'ordre de 20,28 tonnes sur la totalité de la zone échantillonnée (rejets et sédiments fluviatiles), dont 70% de ce poids est occupé par l'antimoine (Sb) ;19% par le plomb (Pb); 7% par l'arsenic (As) et 3% du reste des ETM (Cr, Zn, Ni, Cu, Cd et Hg). Les tonnages moyens obtenus pour l'ensemble des échantillons prélevés sont compris entre 14.19t (Sb) et 0.0004t (Hg). Par contre ceux du fond géochimique local (Ahmedat et al. 2018), sont compris entre 0.04t (Sb) et 0.00024 kg (Hg) (Tab. 1). Après une comparaison entre ces deux stocks moyens, on constate que les stocks métalliques sont plus que 300 fois supérieurs aux teneurs naturelles apportées par le fond géochimique en (Sb); 195 fois supérieur en (Pb); 170 fois supérieures en (As); 10 fois supérieures en (Zn); et 20 fois supérieures aux concentrations naturelles en (Ni, Cd, Cu, Hg et Cr).

En considérant que les rejets miniers de Tourtit et Ichoumellal s'étalent sur une superficie respectivement égale à 1000 m<sup>2</sup> et 3000 m<sup>2</sup>. En termes de hauteur, ces rejets miniers se sont accumulés sur 5 m au niveau de Tourtit et 20 m près d'Ichoumellal. A la lumière des tonnages métalliques globaux obtenus sur la totalité de la zone d'étude, et suivant la même méthode de calcul élaborée par Tessier 2012, les résultats obtenus montrent des stocks importants au niveau des rejets miniers seuls, dont les stocks en antimoine (Sb) plomb (Pb) et l'arsenic (As), atteignent des valeurs moyennes respectives : 1208,5t ; 373t et 177,5t. L'importance des teneurs en éléments dans les rejets miniers d'Ichoumellal par rapport à ceux de Tourtout (Fig. 4b), est probablement due à la présence des rejets plus grossiers qui résistent à l'érosion et à l'altération hydrochimique provoquées par les agents atmosphériques au niveau d'Ichoumellal, avec une faible libération des éléments traces métalliques contrairement à ceux plus fins de Tourtit.

# Identification des sources en ETM

Afin de visualiser les relations existantes entre les principales variables intervenant dans le processus de contamination des sédiments par les ETM, nous avons fait appel à l'analyse de la composante principale (ACP). La matrice de corrélation de la composition en ETM est présentée dans le tableau 2. Les résultats obtenus par cette méthode montrent une présence de diverses sources anthropiques fixes ou diffusives des ETM. Les sources fixes identifiées dans la zone d'étude sont les rejets miniers des deux mines abandonnées (Tourtit et Ichoumellal) qui sont à l'origine d'une pollution polymétallique causée principalement par les enrichissements en Sb, Pb, As Cd et Hg. La source mobile probable correspondrait aux sédiments fluviatiles à forte contamination transportés notamment par les eaux de surface. Aussi, les sédiments sont considérés comme une deuxième source de pollution, après le facteur anthropique. Les résultats de l'ACP, (Tab. 2 et Fig. 5) révèlent que les deux axes principaux (F1 et F2) représentent une valeur statistiquement significative (57.91%) du comportement des ETM entre les points d'échantillonnage. Les axes F1 et F2 montrent des nuages de trois groupes de points dont l'antimoine représente une évolution vers les variables (Cd, As, Sb et Pb) à droite de l'axe F1 (Fig. 6). Ce groupe d'éléments représente une anomalie confirmée par les valeurs naturelles de coefficients de corrélation Sb/Pb, Pb/As, Sb/As, Cd/As, Cd/Pb, et Sb/Cd dans la roche et les teneurs élémentaires dans les rejets de traitement et sédiments fluviatiles (Tab. 2). On note par ailleurs l'individualisation de trois regroupements élémentaires indiquant la présence de diverses sources d'anomalies géochimiques fixes et diffuses. Les sources fixes identifiées dans la zone d'étude sont les rejets de traitements (libération facile des ETM) et la roche naturelle riches en Sb, Pb, As, Cr, Ni, Zn, Cu et Hg. La source diffuse est probablement liée aux sédiments fluviatiles à fort degré de géoaccumulation des éléments nocifs (Sb, Pb, As, etc...) qui sont considérés comme une source secondaire de pollution (Ahmedat et al. 2018). La corrélation entre les teneurs en ETM dans les différents types d'échantillons après identification des sources d'anomalies géochimiques, montre une ségrégation évidente entre les concentrations en ETM dans les rejets de traitement fins et rocheux. La corrélation négative entre Sb, Cu et Ni pourrait s'expliquer par les différentes origines naturelles de ces éléments. Par ailleurs, la bonne corrélation entre les éléments métalliques (Pb/Sb, Pb/Cd, Pb/As, Pb/Hg, As/Cd, As/Hg, Hg/Cd, Cu/Zn, Cu/Cr et Zn/Cr) atteste que ces éléments ont la même origine naturelle avec des concentrations variables (Tab. 2).

D'un autre côté, l'ACP fait ressortir deux groupes d'éléments distincts : (i) Le groupe : Sb, Pb, Cd, As et Hg. (ii) Le groupe Cu, Zn et Cr. Les éléments de chaque groupe montrent des corrélations positives entre eux.

Cependant, la corrélation est négative entre les éléments des deux groupes. Cela indiquerait l'existence de deux sources d'anomalies géochimiques. Une première source qui serait naturelle et représentée par la roche minéralisée et encaissante considérée non polluante, puis une deuxième source qui serait d'origine anthropique et directement en relation avec les rejets de traitement minier où les ETM seraient plus libres et facilement transportables et oxydables par les eaux superficiels, considérée comme source de pollution.

Tableau 2. Tableau	corrélatif par la	a méthode ACP	de Pearson	des teneurs	éléments	traces	métalliques	dans	les rejets	rocheux,	rejets	de
traitement et sédime	nts fluviatiles de	e la zone d'étude	Tourtit-Icho	umellal. En	gras : val	eur sig	nificatifs et i	mporta	antes.			

Table 2. Correlative table by Pearson's PCA method for metallic trace element levels in rock tailing, mining wastes and fluvial sediments from the Tourtit-Ichoumellal study area. In bold: Significant and important values.

Variables	Sb	Cd	Pb	As	Hg	Zn	Cu	Ni	Cr
Sb	1	-0,068	0,328	-0,039	-0,002	-0,186	-0,266	-0,457	-0,145
Cd		1	0,916	0,985	0,960	-0,196	-0,179	-0,053	-0,445
Pb			1	0,931	0,889	0,135	0,102	-0,288	-0,292
As				1	0,958	-0,152	-0,146	-0,177	-0,416
Hg					1	-0,215	-0,241	-0,185	-0,459
Zn						1	0,722	-0,142	0,674
Cu							1	0,015	0,648
Ni								1	0,192
Cr									1

#### Répartition des ETM dans le système fluviatile

Les teneurs en éléments traces dans les rejets et sédiment miniers abandonnés fluviatiles des sites Tourtit-Ichoumellal, ont été comparées avec le fond géochimique local de la zone d'étude (Ahmedat et al. 2018), avec la composition géochimique de la croûte terrestre (UCC, Rudnick & Gao 2003) et avec les normes de la qualité des sédiments fixés par l'Arrêté du 9 Août 2006 ;NOR: DEVO0650505A3 (Version consolidée au 16 janvier 2018). Les normes législatives suivies pour cette étude représentent la qualité des sédiments extraits de cours d'eau ou canaux, appréciée au regard des seuils de la rubrique 3.2.1.0 de la nomenclature dont le niveau de référence S1 (niveaux relatifs aux éléments traces métalliques «ETM») (Tab. 1). Ces références servent au choix de la procédure administrative d'évaluation des sédiments mais ne préjugent éventuellement pas la toxicité des sédiments ou leurs principaux polluants (NOR: DEVO0650505A3). Les points d'échantillonnages au niveau de la zone d'étude sont représentés par trente-neuf échantillons (Fig. 2B). Les résultats obtenus sur la distribution spatiale des concentrations des éléments traces qui dépassent le niveau S1 (Sb, Cd, Pb, As, Cu, Zn, Ni et Cr), sont représentés sous forme de cartes (Planche III). Des anomalies géochimiques se localisent autour des deux mines Tourtit et Ichoumellal avec des concentrations importantes en Antimoine (Sb), Cadmium (Cd), Plomb (Pb) et Arsenic(As) qui dépassent largement les seuils de la qualité des sédiments fluviatiles, dont les plus grandes concentrations sont enregistrées au niveau des rejets des deux mines abandonnées (Planche III). Le chrome (Cr) et le nickel (Ni) représentent un attachement presque lié à la mine Ichoumellal avec une grande répartition sur la quasi-totalité de la zone d'étude. Ces deux éléments dépassent (par endroit) légèrement à fortement les seuils et ne représentent aucune liaison avec les rejets d'Ichoumellal ou Tourtit ce qui peut indiquer une origine probablement naturelle (Planche III. g, h). Le Zinc (Zn) et le Cuivre (Cu) ne montrent aucune anomalie géochimique sur l'intégralité de la zone d'étude (Planche III. e, f) dont les valeurs restent inférieures au niveau S1, sauf pour deux points d'échantillonnages concernant le Zn, situés au niveau de la mine Tourtout représentés par deux points d'échantillonnages (1: Rejets de fonderie-Tourtout ; Zn = 337.68 ppm et 7: Sédiments fluviatiles; Zn = 54.98 ppm) qui montrent un fort enrichissement en Zinc. La présence de ces éléments traces dans les rejets et les sédiments fluviatiles est naturellement existante dans la roche minéralisée, mais leur distribution est souvent originaire des rejets miniers, ce qui explique leur grande distribution due probablement à l'oxydation, le faible diamètre du matériel des rejets miniers et leurs expositions aux agents atmosphériques. La remobilisation des éléments traces métalliques à partir des rejets miniers sous le contrôle climatique conduit à leur distribution sur des grandes surfaces et accumulation dans les sédiments fluviatiles.

# Géo-accumulation et effet polluant de la libération des ETM dans le milieu fluviatile

A une certaine limite d'accumulation, les éléments traces deviennent polluants et dégradent la qualité des sédiments, voire le système aquatique. Aussi, le degré de la pollution des sédiments par les ETM répartis dans les sédiments peut être évalué à l'aide de l'indice de géo-accumulation (Igeo) élaboré par Müller (1969). Cet indice de nature empirique compare une concentration en élément donnée avec son valeur considérée comme fond géochimique local. En effet, le coefficient 1,5 (facteur de correction) rend compte des variations dans les niveaux de "background" ou Fond géochimique, pouvant être causées par des effets de lithologie.

L'indice Igeo est calculé selon la formule suivante :



Planche III. Distributions spatiales des concentrations en éléments traces dans les sédiments fluviatiles dans la zone minière Tourtit et Ichoumellal en comparaison avec les normes AFNOR-S1, le fond géochimique local (Fg) et composition géochimique de la croûte terrestre. (UCC).

Planche III. Spatial distributions of trace element concentrations in fluvial sediments at Tourtit and Ichoumellal mining area in comparison with AFNOR-S1 standards, local geochemical background (Fg) and geochemical composition of the upper earth's crust (UCC).



Figure 6. Degré de pollution des sédiments basé sur l'indice de géoaccumulation (Igéo) des rejets meubles et sédiments fluviatiles des sites miniers Tourtit et Ichoumellal.

Figure 6. Sediment pollution degree based on the geo-accumulation index (Igeo) of mining wastes and stream sediments from Tourtit and Ichoumellal sites.

# Igeo = Log2 [Me / 1, 5 Fg]

Où 1,5 = Coefficient de correction pour éviter l'erreur qui peut être causée par les variations lithologiques; Me = Concentration en élément et Fg = Fond géochimique local.

L'indice Igeo est divisé selon Müller (1969) en cinq classes principales :

Valeur d'Igeo	Degré de pollution						
Igeo < 0	Fond géochimique						
$1 \leq Igeo < 2$	Non pollué à légèrement pollué						
$2 \leq Igeo < 3$	Légèrement à à moyennement pollué						
$3 \leq Igeo < 4$	Moyennement Pollué						
$4 \leq Igeo < 5$	Fortement Pollué						
$5 \leq Igeo$	Extrêmement pollué						

Le calcul de l'indice Igéo (Tab. 1) révèle une pollution par le chrome (Cr) qui est l'un des contaminants facilement oxydables dans la nature et dans notre cas d'étude marque la pollution des sédiments superficiels, avec une moyenne de 3.54 indiquant une pollution moyenne. L'indice Igeo atteint une valeur maximum égale à 4.13 indiquant une forte pollution dans la zone minière d'Ichoumellal et dans la partie NW de la zone d'étude. La valeur minimale d'indice Igeo des sédiments est égale à 2.54 qui fait partie de la classe des sédiments légèrement à moyennement pollués (Fig. 6).

Les valeurs moyennes d'Igeo des contaminants Cr, Zn, Pb, Sb, As, Ni, Cd et Hg (respectivement = 3.54, 2.74, 2.61, 2.17, 2.07, 2.06, 0.63 et 0.19) (Tab. 1) indiquent généralement des sédiments moyennement pollués par le Cr, légèrement à moyennement pollués ( $2 \le Igeo < 3$  à  $3 \le Igeo < 4$ ) par le Zn, Pb, Sb, As et Ni et non pollués à légèrement pollué ( $1 \le Igeo < 2$ ) par le Cd et Hg. Dans la plupart des cas étudiés, cette pollution diminue progressivement en

s'éloignant de la zone polluante (mines abandonnées), sauf pour le cuivre (Cu) qui montre une pollution légère à moyenne avec des concentrations en stocks qui sont relativement stables sur l'ensemble des sédiments échantillonnés (Fig. 6). Sur la base de ces distributions, une contamination polymétallique, d'origine anthropique dont la source principale serait les rejets miniers de traitements, est fortement présente. Ces rejets, exposés à l'air libre et sous l'effet des agents atmosphériques (eaux et air), font augmenter les risques de contamination et de toxicité des régions avoisinantes. Une étude antérieure (Ahmedat et al. 2018) a montré que les zones autour des anciennes mines abandonnées de Tourtit et Ichoumellal ont un indice de pollution élevé à fort risque de toxicité sur la biota. En effet, le Cd et Pb représentent respectivement 86.9% et 12.29% du potentiel contaminant et que le potentiel de toxicité élémentaire de la zone étudiée est potentiellement très toxique par le Pb et Cd à hauteur de 28% (Ahmedat et al. 2018). Ceci confirme que l'enrichissement en ETM provient des rejets de traitements miniers qui alimentent les ravins voisins et qui à leur tour transportent ces éléments sous forme particulaire et probablement dissouts dans l'eau de l'amont où s'installent les deux sites miniers vers l'aval qui rejoint l'Oued Beht. La propagation des ETM dans les sédiments à fortes concentrations peut construire un risque sur la qualité des eaux superficielles et provoquer à une certaine limite un déséquilibre de l'écosystème aquatique (Conseil canadien des ministres de l'environnement 1999). Cela peut provoquer également une dégradation de la biosphère et peut avoir des effets chroniques sur la biodiversité des zones touchées.

# DISCUSSION

L'évaluation minéralogique et géochimique des composantes métalliques des rejets rocheux et meubles considérés stériles durant l'exploitation des deux sites miniers de Tourtit et Ichoumellal entre 1940 et 1980, révèle des concentrations métalliques encore existantes dans la roche avec des quantités importantes, sous différentes formes cristallines. Cet enrichissement traduit une richesse variable des sulfures d'antimoines et fer, matérialisée par la stibine (Sb), zinkénite (Pb<sub>6</sub>Sb<sub>14</sub>S<sub>27</sub>) et l'arsénopyrite (FeAsS). Les rejets de traitement renferment aussi des teneurs importantes en ETM associables aux minéralisations des rejets rocheux. Ces rejets représentent des tonnages moyens importants en Sb (1208,5t); en Pb (373t) et en As (177,5t). Les estimations métalliques montrent des stocks métalliques plus importants au niveau des rejets miniers de Tourtit et Ichoumellal avec des concentrés de 60% Sb ; 15% Pb et 7% As. Ces réserves dépassent largement les évaluations anciennes à la fin de l'exploitation des deux sites miniers menés par l'Institut de Belgrade (géologie des gites minéraux Marocains Tome I. 1980) sur ces mêmes rejets miniers montrant qu'ils sont traitables par flottation et pourront fournir des concentrés à : 40 % Sb ; 8 à 10% Pb ; 2,5% As et 1% Zn.

La demande ainsi que les cours internationaux de l'antimoine ont considérablement évolués avec le temps. Bien que l'antimoine, un voisin de l'arsenic, qui a disparu depuis longtemps de la pharmacopée, il est plus largement utilisé aujourd'hui dans les matériaux traités contre le feu ; tissus décoratifs et dans l'industrie du High-Tech, etc. Autant dire que le métal blanc bleuté est présent partout, et de façon croissante, la demande est passée en dix ans de 140.000 à 200.000 tonnes/an (Pichon 2010. www.rfi.fr/emission/20100920-envolee-prix-antimoine). Quant aux prix, ils sont passés, entre 1980 et aujourd'hui de 289 \$/T (2.700 Dh/T) à 8.450,00 \$/T (79.000 Dh/T). Ces prix forts pourront inciter à relancer l'exploitation des mines d'antimoine du Maroc Central, inclus ceux qui sont abandonnés comme le gisement des sites Tourtit-Ichoumellal. Selon les estimations de réserves certains des rejets seuls de ces sites, présentés plus haut (6.000 T de Sb métal) et le prix actuel de l'antimoine sur les marchés internationaux des métaux (8.450 \$/T. www.investir.lesechos.fr), les réserves du étudié site présenteront une valeur marchande potentielle de l'ordre de 58,30 millions de dollars, soit quelques 545 millions de dirhams. A rappeler, bien évidemment, que ces chiffres restent très approximatifs et doivent être manipulés avec beaucoup de précaution, tant du point de vue réserves dont l'estimation demande une approche plus rigoureuse, basée sur la réalisation de plusieurs forages de reconnaissance, que du point de vue prix qui s'avèrent très volatiles selon la conjoncture économique et la loi de l'offre et de la demande.

Par ailleurs, à noter que les concentrations élevées stockées dans les rejets miniers, peuvent être réparties sous deux formes principales : (i) Une forme minéralogique relativement stable représentée par les rejets rocheux et (ii) une forme chimique à éléments libres non stables stockés par les rejets de traitement. Cette deuxième forme est considérée toxique dans l'environnement (Ahmedat *et al.* 2018), à cause de sa forte capacité d'oxydation, transport et incorporation dans les différents systèmes environnementaux. Avec ces grands tonnages évalués, les rejets de traitements sont exposés depuis la fermeture de la

mine, aux agents climatiques à forte pluviométrie durant les périodes humides, ce qui a facilité la libération est le transport des grandes quantités des stocks en ETM et leurs vastes distributions dans le système fluviatile de la zone d'étude. Les sédiments de ce milieu fluviatile considéré comme récepteur ont accumulé les ETM avec des concentrations qui dépassent les normes environnementales des cours d'eaux (AFNOR-S1) et montrent un potentiel de géo-accumulation à effet très polluant pour la vie aquatique de la zone d'étude. Les concentrations des éléments traces métalliques évaluées dans cette étude, ont été comparées avec quelques études nationales et internationales (Tab. 3), qui s'intéressent à l'évaluation des éléments traces métalliques dans les zones minières abandonnées en particulier, et leurs concentrations dans les différentes composantes (systèmes fluviatiles, sols et populations locales)(Benvenuti et al. 1997, Carrillo Gonzalez & Gonzalez Chavez 2006, Jian-Min et al. 2007, Mlayah et al. 2009, Ikenaka et al. 2010, Esshaimi et al. 2013, El Amari et al. 2014, El Hachimi et al. 2014, Bran & Tarnawski 2014).

Les données assemblées dans le tableau III sont classées selon la somme des concentrations totales des éléments traces étudiés sur le nombre total de substances évaluées (ETM=8) au niveau des rejets miniers et sédiments fluviatiles pour chaque cas. Les concentrations en ETM de notre zone d'étude dépassent aussi les valeurs standards UCC (Rudnick & Gao 2003) et le fond géochimique locale (Ahmedat et al. 2018).Entre dix zones d'études nationales et mondiales, la zone minière de Tourtit et Ichoumellal est classée la première à concentrations importantes en ETM (Sb, Pb, Cd, As, Cu, Zn, Cr et Ni) évaluées, dans les rejets miniers et aussi dans les sédiments fluviatiles de l'affluent Oued Ighardayane. En comparaison avec la région industrielle active près du réservoir Rybnik en Pologne par une activité (Bran & Tarnawski 2014), connue industrielle intense et différente (Mine de charbon, centrale électrique, etc..), les accumulations au niveau des sédiments du fond sont relativement très faibles par rapport à celles trouvées dans les sédiments fluviatiles de Tourtit et Ichoumellal et aussi faible en comparaison avec les autres régions du monde contaminées par les rejets des mines métalliques abandonnées (Tab. 3). En deuxième classe vient la Tunisie avec la mine abandonnée de Pb-Zn-Ba de Boujabeur (Malayah et al. 2009). Cette mine représente des concentrations élevées en Zn au niveau des rejets miniers qui dépassent même celles de la mine Tourtit et Ichoumellal, mais en terme de pollution polymétallique notre zone d'étude dépasse l'ensemble des études évaluées (Tab. 3).

Le Maroc occupe aussi le troisième classe par la zone minière abandonnée de Zaïda-Mibladen-Ahouli avec de très grandes concentrations en Zn dans les rejets miniers (El Hachimi *et al.* 2014), malgré ces fortes concentrations et potentiel polluant en zinc, ces trois mines ne présentent pas une forte pollution polymétallique comme celle de Tourtit et Ichoumellal. Cette comparaison avec des études importantes sur des zones très connues par leur mines abandonnées polluantes comme celle du Pb-Zn de Kabwe en Zambie (Ikenaka *et al.* 2010), souligne l'importance des concentrations en ETM des rejets miniers de Tourtit et Ichoumellal ce qui indique leur importants stocks métallique qui peuvent être ré-exploités et/ou doit être stabiliser afin de minimiser leur impact sur l'environnement.

Cette comparaison montre les grands stockages en ETM accumulés par les rejets des activités minières anciennes et leurs capacités de dégradation des systèmes aquatiques à Tableau 3. Tableau comparatif des concentrations moyennes des éléments traces métalliques dans les rejets miniers et sédiments fluviatiles de la zone d'étude avec les concentrations en ETM de la croute terrestre (UCC : Rudnick R.L. et Gao S. 2003), le fond géochimique locale et avec neuf autres district des mines abandonnées dans le monde. n.d.: Valeur non-déterminée.

Table 3. Comparative table of mean concentrations of metallic trace elements in mining wastes and stream sediment in the study area with terrestrial upper crustal ETM concentrations (UCC: Rudnick RL and Gao S. 2003), Local geochemical background, with nine other abandoned mines in the world. n.d.: Undetermined value.

	Concentrations moyennes des ETM (mg/kg)								Type	Site industriel	Zone d'étude	Substances	Références
	Sb	Pb	Cd	As	Cu	Zn	Cr	Ni	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,			exploitées	
Maroc	34220,92	9527,61	24,11	3783,24	29,05	147,56	121,94	30,26	Rejets miniers	Mine Tourtit et	Rivière	Sb	Ce travail
	2167,89	594,63	6,05	221,52	32,49	109,53	201,44	51,76	Sediments Fluviatiles	Ichoumeliai	Ighardayane		
Tunisie	n.d.	10599	43	34	90	21353	117	n.d.	Rejets miniers	Mine Boujabeur	Oued Mellègue	Pb-Zn-Ba	Mlayah et al. (2009)
Maroc	n.d.	6056	21,63	n.d.	227	4316,33	n.d.	n.d.	Rejets miniers	Zone minière Zaïda, Mibladen et Ahouli	Oued Moulouya	Pb-Zn-Cu	El Hachimi et al. (2014)
Maroc	n.d.	3188,78	137,58	n.d.	924,54	3050,82	n.d.	n.d.	Rejets miniers	Mine Sidi Bou Othmane	Zone rurale Sidi Bou Othmane	Zn-Pb	Esshaimi et al. (2013)
Zambie	n.d.	11	0,09	77	5254	35	23	46	Sediments Fluviatiles	Zones minières Kabwe et Copperbelt	Rivière de Kafue	Pb-Zn et Co	Ikenaka et al. (2010)
Italie	n.d.	2541,5	8,75	319,25	465,75	1792,75	n.d.	n.d.	Rejets miniers	District minier de Boccheggiano	Boccheggiano	Cu	Benvenuti et al. (1997)
Mexique	e n.d.	734	96,5	n.d.	1152,5	2503	n.d.	30	Rejets miniers	Mine San Martin	Zacatecas	Ag	Gonzalez & Gonzalez Chavez (2006)
Chine	n.d.	429	6,42	n.d.	1486	2516	n.d.	n.d.	Rejets miniers	Mine Dabaoshan	Province Guangdong	Polymétal -lique sulfures	Jian-Min et al. (2007)
	0,7	52,1	0,4	101	2980	171	31,2	14,2	Rejets miniers		Divière de		El Amari et al
Maroc	n.d.	40,34	0,18	42,75	356,58	134,26	72,26	53,76	Sédiments fluviatiles	Mine Kettara	Kettaca	Fe-S	(2014)
Pologne	n.d.	92,1	9.26	n.d.	310,33	1004	153	36,1	Sédiments de fond	Région industrielle à centre électrique mines de Chabon	Reservoir de Rybnik dam	n.d.	Bran. & Tarnawski (2015)
Fond Géochimi que local	5	9,81	1	4,3	6,78	9,43	45,25	5,3	1	n.d	1	1	Ce travail
UCC	0,2	17	0,1	n.d.	14	79	140	90		n.d			Rudnick & Gao (2003)

travers le monde, où notre zone d'étude pourrait être classée parmi les zones à grands stocks métalliques et parmi les mines abandonnées les plus polluantes du monde. Dans cette étude, nous fournissons un grand nombre de mesures de surveillance des éléments traces à l'état inorganique dans les sédiments des cours d'eau et rejets miniers afin de quantifier leurs geo-accumulation et leur effet probable sur l'environnement. Parmi neuf éléments analysés (Hg inclus), nous avons trouvé trois substances (Sb, Pb et As) les plus concentrées dans les rejets et les sédiments fluviatiles, et ce sont les mêmes éléments à effet polluant très élevé. Nous avons également constaté que l'ancienne zone minière de Tourtit et d'Ichoumellal présente une contamination polymétallique relativement élevée par rapport à d'autres régions du monde, ce qui indique la contribution importante des déchets miniers à la dégradation de l'environnement (Ahmedat *et al.* 2018). Selon cette évaluation, d'autres études devraient être menées sur l'intérêt économique et effet contaminât de ces ETM afin de proposer d'autres méthodes de remédiation efficaces pour le site minier de Tourtit et d'Ichoumellal.

#### CONCLUSION

La reprise de l'exploitation des gisements du site de Tourtit-Ichoumellal et ses rejets miniers présentera, en outre, un grand intérêt écologique, car cela permettra de récupérer le stock métal (Sb, Pb, Zn, etc.), notamment des rejets miniers qui représentent un risque éminent de pollution pour l'ensemble de l'environnement du site minier.

Les mines abandonnées sont donc une richesse secondaire en matière première recyclable, qui sont à l'origine de deux enjeux, (i) une source de pollution ; (ii) une source économique. Pour cela la réhabilitation de ces mines est un gain environnemental, économique et une gestion durable qui fait ressortir des constats positifs dans le domaine industriel.

Le site minier polymétallique de Tourtit et Ichoumellal est un cas parmi plusieurs d'autres sites miniers abandonnés dans le Maroc Central qui ont fait l'objet d'une exploitation des sulfures mais aujourd'hui abandonnés pour diverses raisons avec des rejets exposés à l'air libre. La similarité de ces gisements et les mêmes conditions climatiques avec celles de Tourtit et Ichoumellal, peut faire de ces deux derniers un exemple type pour l'étude d'impact environnemental des mines abandonnées et son effet environnemental ainsi qu'un objectif de travail pour la "remédiation" environnementale et la réhabilitation des mines abandonnées, avec des solutions généralisées et applicables sur les autres mines abandonnées à impact similaire dans le Maroc Central en particulier, le Maroc en général.

#### REMERCIEMENTS

Nos remerciements s'adressent à l'ONHYM (Office National des Hydrocarbures et des Mines) pour le soutien analytique ainsi qu'au Laboratoire de Géo-Biodiversité et Patrimoine Naturel (GEOBIO), Institut Scientifique; et le Geophysics, Natural Patrimony and Green Chemistry Research Center "GEOPAC", de l'Institut Scientifique qui nous ont fait bénéficier de leur infrastructure de recherche. Les auteurs remercient également les évaluateurs anonymes pour leurs remarques et suggestions.

#### REFERENCES

- Ahmedat C., Dabi S., Zahraoui M. *et al.* 2018. Spatial distribution of stream sediment pollution by toxic trace elements at Tourtit and Ichoumellal abandoned mining areas (central Morocco). *Arabian Journal of Geosciences*, 11, 3, 55.
- Agard J., Morin P., Termier H. et al. 1955. Esquisse d'une histoire géologique de la région de Mrirt (Maroc Central). Notes et Mémoires du Service géologique du Maroc, 125, 15-28.
- Agard J., Balcon J.M. & Morin P. 1958. Etude géologique et métallogénique de la région minéralisée du jbelAouam. Notes et Mémoires du Service géologique du Maroc, 132, 127p.
- Agnieszka B, Marek T & Tomasz K. 2016. Spatial distribution of trace elements and ecotoxicity of bottom sediments in Rybnik reservoir, Silesian-Poland. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 17, 17255-17268.

- Aniel M.B., Hetland D.L. & Glassom P.J. 1983. International Uranium Resources Evaluation Project (IUREP) orientation phase mission report: Morocco. Draft (No. INIS-XA-09S0009). International Atomic Energy Agency.
- Argane R., Benzaazoua M., Bouamrane A., et al. 2015. Cement hydration and durability of low sulfide tailings-based renders: A case study in Moroccan constructions. *Minerals Engineering*, 76, 97-108.
- Armiento G., Nardi E., Lucci F. *et al.* 2017. Antimony and arsenic distribution in a catchment affected by past mining activities: influence of extreme weather events. *RendicontiLincei*, 28, 2, 303-315.
- Bamoumen H., Aarab E.L.H. & Soulaimani A. 2008. Evolution tectono-sédimentaire et magmatique des bassins viséen supérieur d'Azrou-Khénifra et des Jebilet orientales (Meseta marocaine). *Estudios Geológicos*, vol. 64, no 2, 1-16.
- Balouki S. 1995. Etude des minéralisations hydrothermales aurifères et des fluides associés dans la zone de cisaillement de Tighza (Jbel Aouam, Maroc Central). Thèse de doctorat, Université de Cadi Ayyad, Marrakech, 193p.
- Baran A. & Tarnawski M. 2015. Assessment of heavy metals mobility and toxicity in contaminated sediments by sequential extraction and battery of bioassays. *Ecotoxicology*, 2 6, 1279-1293.
- Ben Abbou M., Soula J. C., Brusset S. *et al.* 2001. Contrôle tectonique de la sédimentation dans le système de bassins d'avant-pays de la Meseta marocaine. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, série IIa, 332, 703-709.
- Benvenuti M., Mascaro I., Corsini F. *et al.* 1997. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy). *Environmental Geology*, 30, 3-4, 238-243.
- Benzaazoua M. 1996. Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation. Thèse de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 322p.
- Berkhli M. & Vachard D. 2002. Le Carbonifère du Maroc central : les formations de Migoumess, de Tirhela et d'Idmarrach. Lithologie, biostratigraphie et conséquences géodynamiques. *Comptes Rendus des Géosciences*, 334, 67-72.
- Bouabdli A., Saidi N., El Founti L. *et al.* 2004. Impact de la mine d'Aouli sur les eaux et les sédiments de l'Oued Moulouya (Maroc). *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Toulouse*, 140, 27-33.
- Bouabdelli M. 1994. Tectonique de l'Est du Massif hercynien central (zone d'Azrou-Khénifra). Géologie du Maroc central et de la Meseta orientale. *Bulletin de l'Institut scientifique*, Rabat, 18, 145-168.
- Bouabdelli M. 1989. Tectonique et sédimentation dans un bassin orogénique: le sillon viséen d'Azrou-Khénifra (Est du massif hercynien central du Maroc). Doctorat d'Etat, Université de Strasbourg, 503p.
- Brion D. 1980. Etude par spectroscopie de photoélectrons de la dégradation superficielle de FeS2, CuFeS2, ZnS et PbSa l'air et dans l'eau. *Applications of Surface Science*, 5, 2, 133-152.
- Bussière B., Aubertin M., Zagury G.J. et al. 2005. Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. Symposium 2005 sur l'environnement et les mines. http://web2.uqat.ca/crc-bussiere/
- Bussière B., Potvin R., Dagenais A. M. et al. 2009. Restauration du site minier Lorraine, Latulipe, Québec: Résultats de 10 ans de suivi. Déchets. Sciences & Technologie, 54, 49-64.
- Cattanéo G., Tahiri A. & Zahraoui M. 1993. La sédimentation récifale du Givétien dans la Meseta marocaine nordoccidentale. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris.* t. 317, série II, 73-80.
- Collon P. 2003. Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation

*en laboratoire à la modélisation in situ.* Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, 248p.

- Conseil canadien des ministres de l'environnement. 1999. Recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments : protection de la vie aquatique - chrome, dans Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, 1999, Winnipeg, le Conseil.
- El Hachimi M.L., Fekhaoui M., El Abidi A. *et al.* 2014. Contamination des sols par les métaux lourds à partir de mines abandonnées: le cas des mines Aouli-Mibladen-Zeïda au Maroc. *Cahiers Agricultures*, 23, 3, 213-219.
- El Hadi H., Tahiri A., El Maidani A. *et al.* 2014. Geodynamic setting context of the Permian and Triassic volcanism in the northwestern Moroccan Meseta from petrographical and geochemical data. *Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, Section Sciences de la Terre,* 36, 55-67.
- El Hassani A. 1990. La bordure nord de la chaine hercynienne du Maroc. Chaîne "calédonienne" des Sehoul et plate-forme nordmésétienne. Thèse ès-Sciences, Université de Strasbourg, France, 208p.
- Esshaimi M., Ouazzani N., El Gharmali A. et al. 2013. Speciation of heavy metals in the soil and the tailings, in the zinc-lead Sidi Bou Othmane Abandoned Mine. Journal of Environmental and Earth Science, 3, 8, 138-146.
- Fadli D. 1990. Evolution sédimentaire et structurale des massifs des Mdakra et Khatouat : deux segments hercyniens de la Meseta marocaine nord-occidentale. Thèse ès-Sciences, Rabat, 272p.
- Faik F. 1988. Le paléozoïque de la région de Mrirt (Est du Maroc Central): Evolution stratigraphique et structurale. Thèse de 3ème cycle. Faculté des Sciences, Université Paul Sabatier, Toulouse, 233p.
- Farki K., Zahour G., Baroudi Z. *et al.* 2016. Mines et carrières triasico-liasiques de la région de Mohammedia: Inventaire, valorisation et étude d'impact environnemental. *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 20, 2, 306-326.
- Fluck P. 1998. La métallurgie de l'argent à l'époque de la Renaissance. Recherches nouvelles. Actes des congrès de la Société d'archéologie médiévale, 6, 1, 134-138.
- Fu J., Xin H, Xiancong T. *et al.* 2013. Risk and toxicity assessment of heavy metals in sediments and fishes from the Yangtze River and Taihu Lake, Chaina. *Chemosphere* 93, 1887-1895.
- Galán E, Gómez-Ariza JL, González I. *et al.* 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18, 3, 409-421.
- Gat J.M. 1972. Contribution à l'étude minéralogique et gitologique de l'antimoine dans la région du haut Oued Beth (Maroc central): permis de recherche de Tourtit et Masser Amane. Inédit.
- Géologie des gîtes minéraux marocains. 1980. Tome 1 (2ème édition). Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc N° 276, 527p.
- González R.C. & González-Chávez M.C.A. 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*, 144, 1, 84-92.
- Guo W., Liu X, Liu Z. *et al.* 2010. Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. *Procedia Environmental Sciences*, 2, 729-736.
- Habibi M. 1988. Le Paléozoïque de la région de Ain Leuh-Souq El Had (Ne du Maroc central). Recherches stratigraphique et structurale. Thèse de 3ème cycle, Université de Toulouse, 186p.
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14, 8, 975-1001.

- Hamoumi N. 1988. La plate forme ordovicienne du Maroc : dynamique des ensembles sédimentaires. Thèse es-sciences, Strasbourg, 239p.
- Hilton J., Davison W. & Ochsenbein U. 1985. A mathematical model for analysis of sediment core data: implications for enrichment factor calculations and trace metal transport mechanisms. *Chemical Geology*, 48, 281-291.
- Hoepffner C. 1987. La tectonique hercynienne dans l'Est du Maroc. Thèse d'Etat, Université Louis Pasteur, 295p.
- Hoepffner C., Soulaimani A. & Piqué A. 2005. The Moroccan Hercynides. Phanerozoic evolution of Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 43, 144-165.
- Ikenaka Y., Nakayama S. M., Muzandu K. et al. 2010. Heavy metal contamination of soil and sediment in Zambia. African Journal of Environmental Science and Technology, 4, 11, 729-739.
- Izart A., Chèvremont P., Tahiri A. *et al.* 2001. Carte géologique du Maroc au 1/50 000, Feuille de Bouqachmir. Mémoire explicatif. *Notes et Mémoires du service géologique du Maroc*, n° 411 bis, 60p.
- Jian-Min Z.H.O.U., Zhi D. Mei-Fang C.A.I. et al. 2007. Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan mine, Guangdong province, China. Pedosphere, 17, 5, 588-594.
- Kähkönen M.A., Pantsar-Kallio M. & Manninen P. K. 1997. Analysing heavy metal concentrations in the different parts of Elodea canadensis and surface sediment with PCA in two boreal lakes in southern Finland. *Chemosphere*, 35, 11, 2645-2656.
- Kosakevitch A. 1973. Étude minéralogique des minerais d'antimoine du Maroc. Rapport SEGM-Rabat, 349p.
- Krupadam RJ., Smita P. & Wate SR. 2006. Geochemical fraction of heavy metals in sediments of Tapi estuary. *Geochemistry* 40, 5, 513-522.
- Lakhloufi A. 1988. Etude structurale de la région de Brachwa, parties centrales et nord-orientale du bassin dévono-dinantien de Sidi Bettache (Maroc nord-occidental). Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure, Rabat, 281p.
- Laperche V., Dictor M.C., Clozel-Leloup B. et al. 2004. Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. Orléans, France: BRGM.
- Lazraq N. 1983. Contribution à l'étude micropaléontologique (principalement conodontes) du Dévonien de la région d'Oulmès (Maroc central). Thèse 3ème cycle, Paris VI, 95p.
- Lebailly F. 2013. Application d'une méthode d'analyse du cycle de vie dynamique pour l'évaluation de l'impact toxique des métaux. Doctorat, École Polytechnique de Montréal, 136p.
- Lghoul M., Kchikach A., Hakkou R. *et al.* 2012. Etude géophysique et hydrogéologique du site minier abandonné de Kettara (région de Marrakech, Maroc): contribution au projet de réhabilitation. *Hydrological Sciences Journal*, 57, 2, 370-381.
- Luoma SN. & Rainbow PS. 2008. Metal contamination in aquatique environments: science de lateral management. Chapter 7. In: Trace metal bioaccumulation. Uptakeprocess. Cambridge University Press, Cambridge, 129-141.
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G. & Berger T.A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 20-31.
- Mlayah A., Da Silva E.F., Rocha F. *et al.* 2009. The OuedMellègue: Mining activity, stream sediments and dispersion of base metals in natural environments, Northwestern Tunisia. *Journal of Geochemical Exploration*, 102, 1, 27-36.
- Michard A., Hoepffner C., Soulaimani A. et al. 2008. The Variscan Belt. In: Michard, A., Saddiqi, O., Chalouan, A., Frizon de Lamotte, D. (Eds.), Continental Evolution: The Geology of Morocco. Springer Verl, 65-131.

- Michard A., Soulaimani A., Hoepffner C. *et al.* 2010. The southwestern branch of the Variscan Belt: evidence from Morocco. *Tectonophysics*, 492, 1-4, 1-24.
- Morin P.H. 1952. Antimoine. Géologie des gîtes minéraux marocains. Notes et Mémoires du service géologique du Maroc, (87), 133-156.
- Müller G. 1969. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine river. *Journal of Geology*, 2, 3, 108-118.
- Nfissi S., Zerhouni Y., Benzaazoua M. et al. 2008. Caractérisation des résidus miniers des mines abandonnées de Kettara et de Roc Blanc (Jebilet Centrales, Maroc). Société Géologique du Nord, Tome 18, 2ème série, 43-53.
- Ntarmouchant A. 2003. Le magmatisme associé a l'orogenèse du Maroc varisque: exemple du magmatisme du bassin méridional d'Azrou-Khénifra (Est du Maroc hercynien central). Thèse d'Etat, Université de Fes, 309p.
- Ouabid M., Ouali H., Garrido C. J. et al. 2017. Neoproterozoic granitoids in the basement of the Moroccan Central Meseta: correlation with the Anti-Atlas at the NW paleo-margin of Gondwana. Precambrian Research, 299, 34-57.
- Petit D. 2004. La gestion de l'après-mine. Exemples étrangers. In Annales des Mines. Responsabilité et Environnement, 15-31.
- Piqué A. & Michard A. 1981. Les zones structurales du Maroc hercynien. Bulletin de la Société Géologique de France, Strasbourg, 34, 135-146.
- Piqué A. & Michard A. 1989. Moroccan Hercynides: A synopsis. The Paleozoic sedimentary and tectonic evolution at the northern margin of West Africa. *American Journal of Science*, 289, 286-330.
- Piqué A. 1994. Géologie du Maroc. Les domaines régionaux et leur évolution structurale. Edition Pumag, Marrakech, 284p.
- Poulard F., Gombert P., Didier C. *et al.* 2017. Fermeture, reconversion et gestion de l'après-mine. *Collection « La mine en France ».* Tome 7, 67p.
- Rached Mosbah O., Gardou C. & Pauwels J.M. 1992. Accumulation d'antimoine par les végétaux sur sol contaminé, en zone steppique. *Bulletin de la Société Botanique de France*. Actualités Botaniques, 139, 1, 133-139.
- Regimbald M. 2003. Les ruines de Burtynsky. Spirale: Arts Lettres Sciences humaines, 193, 41-42.
- Roddaz M., Brusset S., Soul J.C. *et al.* 2002. Foreland basin magmatism in the Western Moroccan Meseta and geodynamic inferences. *Tectonics*, 21, 5, 1043.
- Rubio B, Nombela M.A., Vilas F. 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 11, 968-980.
- Rudnick R.L. & Gao S. 2003. Composition of the Continental Crust. *Treatise On Geochemistry*, Volume 3, 1-64.
- Saidi N. 2004. Le bassin versant de la Moulouya: pollution par les métaux lourds et essais de phytoremédiation. Thèse d'Etat, Université Mohammed V, Rabat, 161p.
- Singh KP., Mohan D., Singh VK, et al. 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river

sediments-a tributary of the Ganges, India. *Journal* of Hydrology, 312, 1, 14-27.

- Taha Y. 2017. Valorisation des rejets miniers dans la fabrication de briques cuites: Évaluations technique et environnementale Doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Environnement, 295p.
- Tahiri A. & Hoepffner C. 1987. La faille d'Oulmès: cisaillement ductile et tectonique tangentielle, Maroc central hercynien. Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, 11, 59-68.
- Tahiri A. 1991. Le Maroc central septentrional : stratigraphie, sédimentologie et tectonique du Paléozoïque ; un exemple de passage des zones internes aux zones externes de la chaîne hercynienne du Maroc. Thèse ès-Sciences, Université de Bretagne occidentale, Brest, 300p.
- Tahiri A., Montero P., El Hadi H. *et al.* 2010. Geochronological data on the Rabat–Tifletgranitoids: Their bearing on the tectonics of the Moroccan Variscides. *Journal of AfricanEarth Sciences*, 57, 1-13.
- Tarrieu L. 2014. Nouvelles données minéralogiques, géochimiques et géochronologiques sur le gisement polymétallique de Tighza (Maroc-Central).: Contribution à la métallogénie des gisements de métaux de base filoniens en contexte postcollisionnel. Doctorat Université de Grenoble, 241p.
- Termier H. 1936. Etude géologique sur le Maroc central et le Moyen Atlas septentrional. *Notes et Mémoires du Service de Géologique du Maroc*, 33, 1566p.
- Tessier E. 2012. Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Doctorat Université de Toulon, 292p.
- Trelease S.F. & Trelease H.M. 1939. Physiological differentiation in Astragalus with reference to selenium. *American Journal of Botany*, 26, 7, 530-535.
- Zahraoui M. 1994. Le Dévonien inferieur et moyen de la meseta nord occidentale. Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, 18, 43-56.

Rapports techniques :

- Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée à l'article R. 214-1 du code de l'environnement. NOR: DEVO0650505A3, (Version consolidée au 16 janvier 2018).
- Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques. 2016. Le secteur minier au Québec– Enjeux environnementaux et cadre normatif pour les rejets liquides, 20p.

Manuscrit reçu le 28/07/2018 Version révisée acceptée le 03/12/2018 Version finale reçue le 04/12/2018 Mise en ligne le 05/12/2018