ESTIMATION DES TENEURS EN MÉTAUX LOURDS DANS LES REJETS MINIERS DE JALTA ET BOUGRINE (TUNISIE) PAR APPROCHE SPECTROSCOPIQUE DANS LE VISIBLE ET PROCHE-INFRAROUGE ET ÉTUDE STATISTIQUE

Sonia GANNOUNI[1], Noamen REBAI[2], Abderrazek BELGHITH[3], Saadi ABDELJAOUED[4]

[1] Laboratoire des Ressources Minérales et Environnement.
Faculté des Sciences de Tunis El Manar 2092 Tunis. Courriel : gannouni_sonia@yahoo.fr
[2] Université Tunis El Manar/Faculté des Sciences de Tunis, Département de Géologie; l02 /UR./10-02
Dynamique des bassins sédimentaires, paléoenvironnements et structures géologiques
[3] Centre National de Télédétection de Tunis El Aouina
[4] Laboratoire des Ressources Minérales et Environnement. Faculté des Sciences de Tunis El Manar 2092 Tunis.

Soumis le 18 juin 2010, accepté le 19 mars 2011, mis en ligne le 30 mai 2011 © *Revue Télédétection*, 2011, vol. 10, n° 1, p. 43-60

Résumé

Historiquement les analyses physico-chimiques de la surface de la Terre réalisées en laboratoire constituent la source d'informations principale nécessaire à la compréhension de la surface terrestre et à l'estimation de sa qualité et fonction. Face aux besoins de connaissances de surface terrestre nécessaires en modélisation de processus environnementaux et en agriculture de précision, des techniques à moindres coûts et plus efficaces en terme de temps de travail d'analyse des sols ont été développées.

La Spectrométrie Visible et Proche Infrarouge (PIR) représente en cela une opportunité d'augmenter notre capacité d'observation directe de la surface terrestre. Plus particulièrement la spectroscopie Visible et PIR tend à devenir un outil incontournable pour accéder aux propriétés du surface minérale.

Cette étude expose un exemple d'analyse des données de spectroscopie Visible et PIR pour la quantification de propriétés des rejets miniers des mines de Jalta et de Bougrine au nord de Tunisie. Les activités d'extraction du Plomb et Zinc, ont mené à la pollution environnementale étendue.

Les résultats obtenus émergent des perspectives intéressantes pour la cartographie de propriétés des rejets miniers sur de larges territoires et à grande échelle. L'estimation des teneurs des métaux lourds a été réalisée à partir des données géochimiques et spectrales (350nm – 2500 nm) acquises par spectrophotomètre de laboratoire.

Les éléments choisis sont plomb (Pb), zinc (Zn), manganèse (Mn), fer (Fe), cadmium (Cd), cuivre (Cu), chrome (Cr), nickel (Ni). L'acidité (pH) et la conductivité électrique (EC) sont utilisées dans cette étude comme indicateurs environnementaux.

Les résultats trouvés prouvent l'existence des relations entre les variables spectrales et les teneurs des métaux lourds mesurés. Les minéraux secondaires du fer (jarosite, goethite, hématite/goethite, et hématite) et les minerais d'argile spectralement interprétés sont liés aux polluants et ils peuvent être employés en tant qu'indicateurs spectraux indirects pour la pollution. En plus l'application de la méthode PLSR (partiel moindre régression du carré) confirme ces relations et indiquent également que les paramètres spectraux qui ont été dérivés des spectres originaux, et les spectres originaux dans la gamme de 350 nm -2500 nm peuvent être adapté pour prévoir directement la concentration de polluants.

L'application de PLSR entre les variables géochimiques et les spectres originaux et les paramètres spectraux montre des meilleures corrélations pour Mn, Pb et Zn, des corrélations moins importantes pour Ni et le Cr et sans corrélation pour le Fe, le Cu, la EC, le pH et le Cd. Un rapport quantitatif direct entre les polluants et les paramètres spectraux montre que Pb-Zn-Mn sont mieux corrélés avec le rapport 610/500 nm tandis que Ni-Cr ont une meilleure corrélation autour de 980nm (Mv980D1).

Mots-clés: drainage minier acide, métaux lourds, propriétés géochimiques, propriétés spectrales, paramètres spectraux, PLSR (régression partielle de moindre carré).

Abstract

Near infrared spectroscopy (NIRS) has become an extremely important analytical technique in recent years and been applied in various geoscience areas such as mineral exploration and environmental studies. It is used for studying the physico-chemical properties of earth materials by enabling interpretation of mineral mixture and examination of variability based on diagnostic spectral features. In this research, the application of laboratory reflectance spectroscopy in assessing heavy metals' pollution is investigated. The potential use of reflectance spectroscopy in determining Fe-related and clay minerals as well as quantitative characterization of pollutant geochemical elements is examined for the waste from mine of Jalta and Bougrine north from Tunisia. Mining activities, in the lead/silver, have led to extensive environmental pollution. Geochemical analytical results outlined the level and spatial pattern of pollutants concentration,

Results of the study show that a relationship exists between reflectance spectra and geochemically measured pollutants. Spectrally interpreted Fe-related minerals and clay minerals are related to the pollutants and they can be used as indirect spectral indicators for the pollution. These spectrally interpreted minerals are Fe-minerals: jarosite, goethite, hematite/goethite, and hematite; clay minerals and feature-less (aspectral) materials. Out puts from PLSR (partial least square regression) confirm these relationships and also indicates that spectral parameters that were derived from spectral features, and reflectance values- in the 350-2500 nm range can directly predict pollutants concentration.

A direct quantitative relationship between pollutants and spectral parameters shows Pb-Zn-Mn to be best correlated with ratio of 610/500nm ramp spectral features while Ni-Cr have relatively correlation with slope around 980nm . Out puts from PLSR (partial least square regression) confirm these relationships and also indicates that spectral parameters that were derived from spectral features- and reflectance values- in the 400- 2500nm range can directly predict Mn, Pb, Zn contamination better and worse for Ni and Cr but non for Fe,Cu, Ec, pH and Cd.

Keywords: acid mine drainage, metals leaching, geochemical properties, spectral properties, spectral parameters, PLSR (partial least square regression).

1. INTRODUCTION

La pollution par les métaux est aussi ancienne que l'activité minière. Ce type de pollution a longtemps été occulté pour ne pas entraver le développement industriel : la prise de conscience est assez récente. En fait, il a fallu des accidents majeurs pour que cette problématique touche l'opinion mondiale. La recherche sur les DMA (Drainage Minier Acide**)**, débutée dans les années 1970, s'est organisée à la fin des années 1980 avec l'avènement de grands programmes de recherche internationaux, comme le MEND (Mine Environment Neutral Drainage) au Canada ou le MiMi (Mitigation of the Environmental Impact from Mining Waste) en Suède. Les métaux lourds comme le zinc, le cadmium, le plomb, le chrome, sont toxique peuvent rendre l'environnement pollué. A l'inverse de la plupart des contaminants organiques ces éléments métalliques sont non biodégradables. En Tunisie, l'exploitation minière a été développée au 20éme siècle, surtout dans le bassin versant de la Madjerda. L'activité d'extraction dans ce bassin concernant l'exploitation des sulfures de plomb et de Zinc, de la barytine, de la fluorine et du fer (on peut citer le gisement de Jalta, Jerissa, Bougrine, Fedj Lahdoum. Actuellement, des milliers de tonnes de stériles essentiellement sous forme de boues sont stockés à l'air libre sur de grandes superficies (digue) à proximités des sites d'exploitation et des usines de traitement. Ces stériles contenants des teneurs plus ou moins importantes en Pb, Zn et Fe, sont stockés sous forme de haldes occupant des grandes espaces sans précaution particulière. Ces digues sont le siège d'un transport éolien et hydrique à l'occasion des crues.

Dans le cadre de l'évaluation de l'impact de ces métaux sur l'environnement se situe cette étude qui vise à estimer la teneur du plomb dans les rejets des mines du plomb et du zinc du nord de la Tunisie En profitant du développement actuel de la technique spectroscopie.

Le développement de la spectroscopie a permis d'étudier des surfaces de la terre au niveau minéralogique et moléculaire. L'hypothèse de base de la spectroscopie est la suivante: à chaque classe d'objets de la surface du sol correspond une classe de réponse spectrale. Les réponses ou signatures spectrales étant constituées par les valeurs quantifiées de luminance, il est donc envisageable d'aboutir, par un traitement informatique, à une cartographie thématique, à condition de bien définir les classes de réponse spectrales et leur relation avec les classes thématique

La spectroscopie Proche-infrarouge a été développée comme technique courante dans la détermination quantitative et qualitative de divers paramètres dans la nourriture, l'agriculture, le textile, le produit pétrochimique, et les industries pharmaceutiques. La spectroscopie Proche-infrarouge fournit l'information sur la structure de la matière organique puisqu'elle est basée sur des bandes d'absorption pour des liens entre C ou O et H, et N trouvé en protéines, cellulose, acides aminés, etc. (Malley, 1998). Utilisation plus ou moins quantitative de NIRS pour la détermination des propriétés physiques, chimiques, et biologiques de sol telles que l'humidité; C organique totale , de N, et de P; qualité de matière organique; et des paramètres biologiques du sol tels que le respiration et la biomasse microbienne (Fritze *et al.*, 1994;

Chodak *et al.*, 2002; Confalonieri *et al.*, 2001; Slaughter *et al.*, 2001; Smith *et al.*, 2001; McCarty *et al.*, 2002). La spectroscopie Proche-infrarouge a été également employée pour prévoir le contenu d'oligo-métal dans les sédiments ou les sols (Malley et Williams, 1997; Kemper et Sommer, 2002, Ben-Dor et al, 1995,2002 et2003).). Malley et Williams (1997) ont obtenu des prévisions précises des métaux tels Mn que le Fe, le Zn, le Cu, le Pb, et le Ni. L'objectif de cette étude est de déterminer des liens entre des variables spectraux et les propriétés physico-chimiques des rejets miniers (plomb (Pb), zinc (Zn), le manganèse (manganèse), le fer (Fe), cadmium (Cd), cuivre (Cu), chrome (Cr), nickel (Ni) L'acidité (pH) et la conductivité (la EC)) des mines de Jalta et Bougrine. Ces liens aident à l'établissement de banques de signatures spectrales qui sont utiles pour proposer des modèles de réflectance qui peuvent alors servir pour la cartographie à distance des rejets.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODE

2.1. Présentation de la zone d'étude

Le village minier de Jalta est situé à 85 kilomètres de Tunis. Il est situé au nord de la Tunisie. L'exploitation des gisements de plomb et de Zinc de Jalta a été commencée en 1898 et arrêté en 1986. Le tonnage total exploité était environ 270,000 tonnes. Le concentré a été obtenu par une usine qui a traité 400t/ jour de tout venant et qui a assuré un résultat de 70 à 80% pour le Pb (Sainfeld, 1952; Roussev et autres, 1976 et Boussen, 2004). La digue est située à environ 500 m à l'ouest de la mine; sa longueur est environ de 700m et sa largeur est envion de 500m (la surface est approximativement de 350000 m ^{2}) (Figure.1).

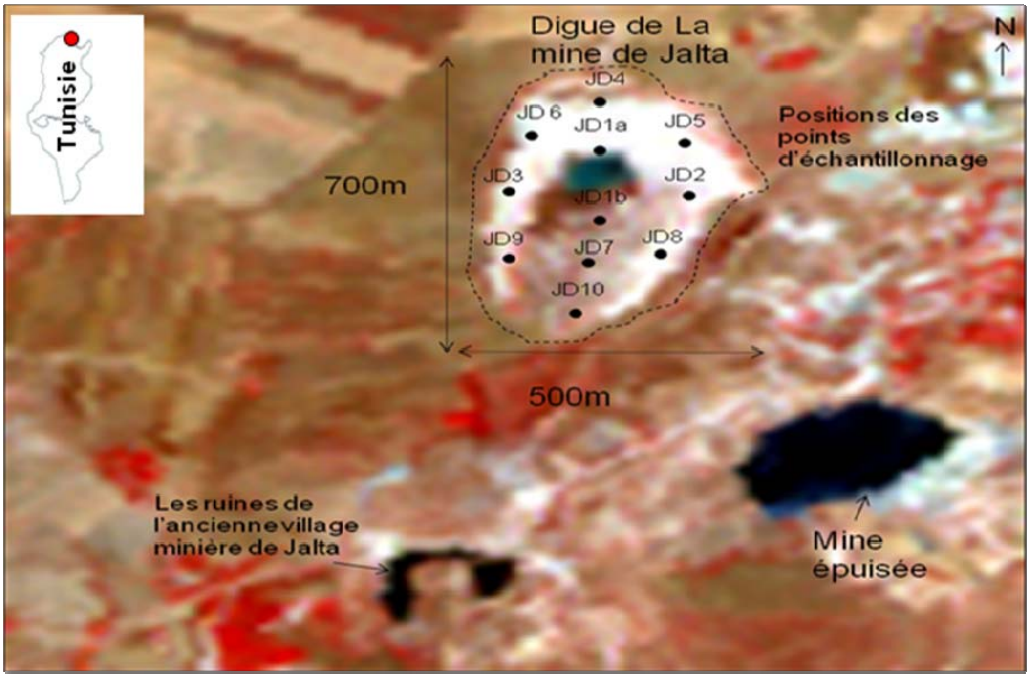


Figure.1 : Emplacement des échantillons prélevés de la digue de Jalta
(Image Aster de la région de la mine Jalta prise le 24 juin 2007).

Le village minier de Bougrine est situé à 175 kilomètres de Tunis. Il est situé au nord de la Tunisie. L'exploitation des gisements de plomb et de Zinc de Bougrine a été commencé en 1901 et arrêté dans 2005 (Massin, 1972; Guedria, 1981 et Sebai, 2007). La digue est situé à environ 500m à l'ouest de la mine; la longueur est d'environ 500m et la largeur est d'environ 270m larges (la surface est approximativement de 67500m^2) (Figure.2).

2.2. Principe de l'échantillonnage des solides

Les prélèvements solides ont été effectués en surface et dans les dix premiers centimètres des rejets des mines des deux secteurs d'étude. 11 échantillons, représentatifs des différents états de surface prélevés dans la digue de Jalta et 11 autres échantillons dans la digue de Bougrine (Figures 1 et 2), ont été analysés au laboratoire afin d'étudier leurs caractères géochimiques. Les caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble des échantillons seront mises ensuite en relation avec la réflectance diffuse des mêmes échantillons.

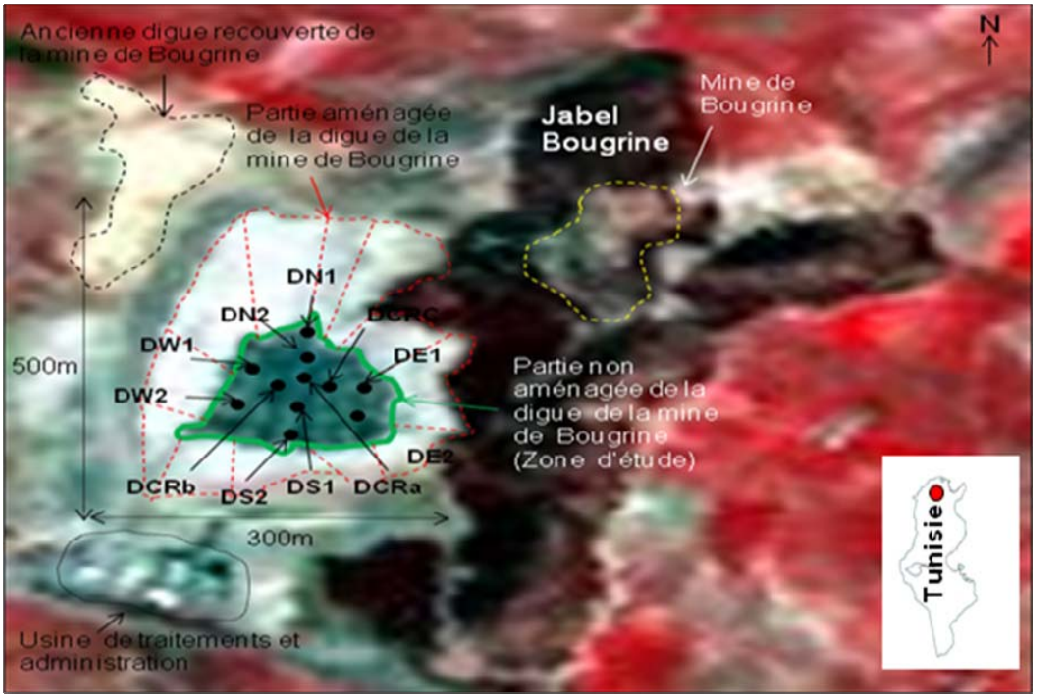


Figure.2 : Emplacement des échantillons prélevés de la digue de Bougrine
(Image Aster de la région de la mine Bougrine prise le 4 Mars 2007).

2.3. Analyses géochimiques

Les 22 échantillons prélevés ont été analysés à partir de trois extractions d'eau, partielle et totale. Huit métaux lourds sont choisis. La sélection des métaux est basé sur leur : Toxicité / impact environnemental, rapport avec la géologie locale et les activités d'extraction, propriété spectrale d'absorption (éléments de transition) et perfection et variabilité de données. Les éléments choisis sont plomb (Pb), zinc (Zn), le manganèse (manganèse), le fer (Fe), cadmium (Cd), cuivre (Cu), chrome (Cr), nickel (Ni). L'acidité (pH) et la conductivité (la EC) sont considérées aussi comme des paramètres dans cette étude se sont des indicateurs environnementaux. Les instruments analytiques utilisés sont ICP -OES. Les extractions d'eau, partielle et totale ont été effectuées en utilisant les trois solutions respectives (réactifs): l'eau, l'hydroxylamine et l'aqua regia (Thompson, 1983 et Siegl, 2002).

2.4. Les analyses spectrales

Les mesures spectrophotométriques de laboratoire ont été réalisées au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. L'instrument de mesure est le spectrophotomètre CARY 500. Cet appareil, muni d'une sphère intégratrice, permet de mesurer le spectre de la réflectance diffuse dans le domaine spectral compris entre 400 et 2400nm. Les mesures se réalisent sur des petits échantillons, de l'ordre de 1 cm^3, avec un pas de mesure de 1nm.

Les mesures ont été effectuées sur l'ensemble des 22 échantillons représentatifs des différents états de surface des digues de Jalta et Bougrine. Les échantillons ont été broyés pour passer à travers un tamis de 1mm. Les mesures au spectrophotomètre ont été réalisées sur une prise des échantillons homogénéisée puis placée dans une boîte couverte d'une lame de verre spécial, transparent aux longueurs d'onde utilisées. Les anomalies créées par ce verre introduisent une erreur maximale inférieure ou égale à 1%. La mesure de la réflectance diffuse de chaque échantillon est normalisée par rapport à la réponse spectrale d'un étalon standard de réflectance. Cet étalon est le téflon dont la réflectance totale est proche de 100% dans le domaine spectral utilisé.

Il n'est pas toujours possible de mesurer toutes les propriétés de surface minérale sur un seul et même prélèvement, ou sur un seul et même point de mesure. Or, si certaines propriétés du sol varient à courte distance, la différence de support de mesure engendre une variabilité supplémentaire, parasite, qui masque une partie des liens existant entre les propriétés mesurées. La solution la plus évidente consiste à réduire le nombre de sites caractérisés, afin d'augmenter le nombre de répétitions de chaque mesure pour un même site, on a effectué trois mesures pour chaque échantillon, afin de compenser la variabilité locale. La baisse du nombre de sites caractérisés engendre à son tour une réduction de la puissance des méthodes statistiques employées, notamment si le nombre de sites caractérisés est faible. Mais si on ne peut réduire le nombre de sites caractérisés, et qu'il faut augmenter le nombre de répétitions, il est encore possible d'utiliser des modèles de processus plus simples, qui demandent moins de mesures pour être calibrés.

2.5. Analyse statistique multivariée

La prétention fondamentale, en appliquant PLSR dans cette recherche, est basée sur la loi de beer de Lambert qui décrit ***le rapport linéaire entre l'absorbance de l'énergie et la concentration d'une espèce absorbante***. L'effet des polluants (métaux lourds) sur la propriété spectrale des sédiments et des rejets miniers est censé changer avec la quantité avec laquelle les polluants existent dans le sédiment. Le modèle PLSR est utilisé donc pour la prédiction d'une variable quantitative en fonction des variables spectrales mesurés. On cherche à prédire la concentration des métaux lourds dans un échantillon donné dont le spectre a été mesuré. On choisit la droite telle que la somme des carrés des résidus est minimale. C'est la droite des moindres carrés. La PLSR utilise une décomposition des propriétés en différentes composantes indépendantes pour élaborer la régression multiple (à partir de ces composantes) (Ben-Dor *et al.* 1995 et 2002 et 2003, Mallay et al 1997 et 2000 ; Thomas et Stefan.2002 ; Kooistra et al 2001 ; Kooistra, 2004 ; Gomez *et al.* 2005, Estifanos. 2006 et Mila.2007). Ce calcul en deux étapes permet de s'affranchir des colinéarités entre propriétés explicatives. La méthode est détaillée dans Wold *et al.* (2001). La PLSR se présente comme une régression en plusieurs strates additives, chacune d'elles expliquant une partie de la variabilité totale de la propriété prédite, à l'image des composantes de l'analyse de la variance. Cependant, le choix des propriétés *(les variable X significatifs = les variables prédictives)* utilisées pour la régression, ainsi que le nombre de composantes retenues est délicat. Sélectionner trop peu de propriétés peut aboutir à une prédiction incertaine, et en sélectionner trop à un ajustement de l'erreur (*en anglais*: *'over-fit'*). Il en va de même pour le nombre de composantes. Il faut donc limiter le nombre de propriétés utilisées dans la PLSR et de déterminer lesquelles ont un lien 'réel' avec la propriété d'intérêt *(variable à prévu)*. La qualité du modèle de prédictions dépend du prétraitement des données et aussi de plusieurs indicateurs évalués au cours du traitement.

3. RÉSULTATS

3.1. Analyses géochimiques :

Les résultats des analyses géochimiques sont récapitulés dans les tableaux I et II. Le choix s'est porté sur huit métaux lourds potentiellement toxiques dans les deux secteurs d'étude.

La valeur du minimum pH est 3 et le maximum est de 8.58. L'EC S'étend de 90 à 963ms. Le Pb, le Zn, le Mn, le Fe et le Cu sont détectés dans les trois phases d'extraction. Les valeurs maximum dans les extractions totales sont respectivement environ à 8000 ppm, 3000 ppm, 5300 ppm, 5, 7% et 285 ppm. Le Ni, le Cr, et le Cd sont détectés dans l'extraction total et/ou de partiel. Les valeurs maximum dans les extractions totales sont respectivement à environ 45ppm, 20 ppm, et 18 ppm.

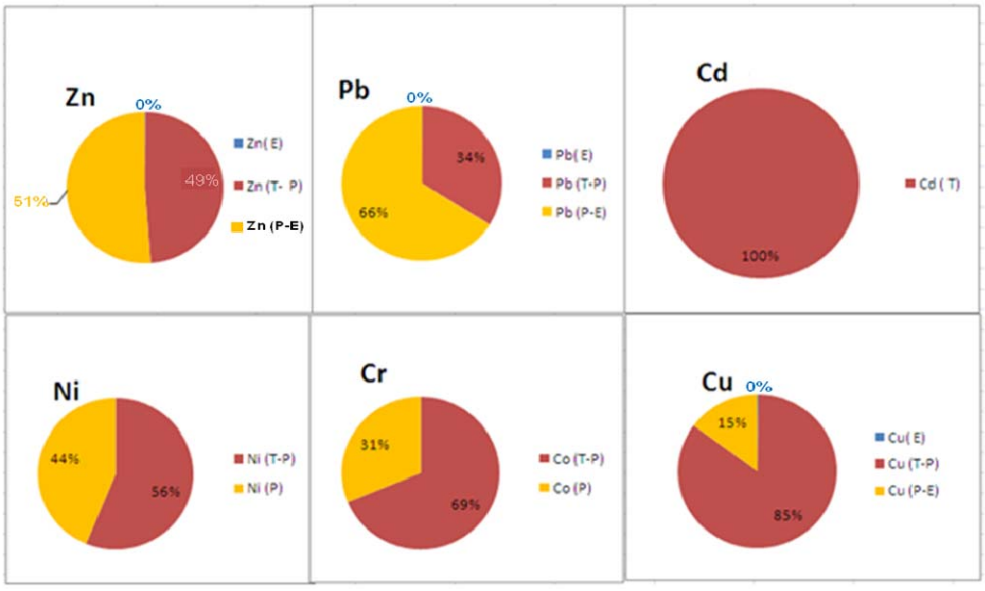


Figure 3 : Diagrammes montrant des proportions relatives de concentration des métaux lourds (Pb, Zn, Ni, Cr et Cu) dans les différentes phases minéralogiques dans la mine de Bougrine. (P- E) la différence entre extraction partielle et extraction à l'eau. (T-P) la différence entre extraction total et extraction partielle

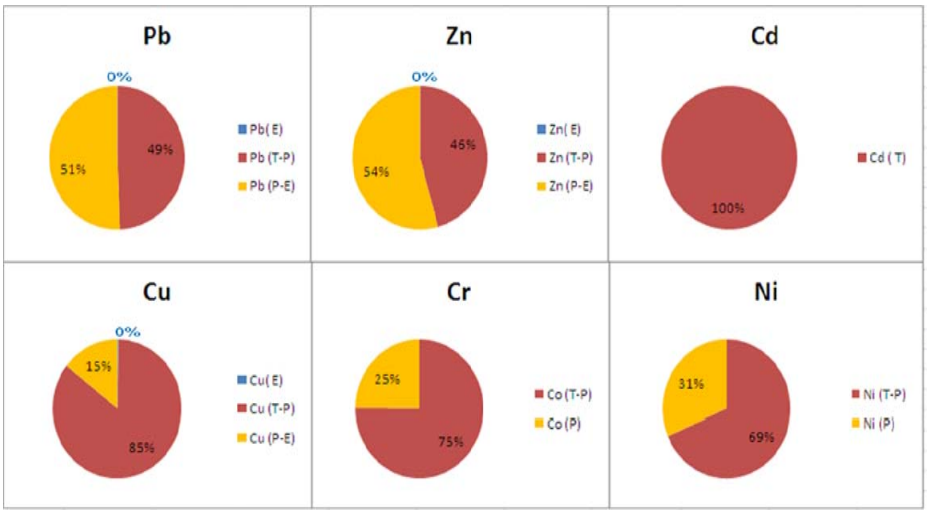


Figure :4 : Diagrammes montrant des proportions relatives de concentration des métaux lourds (Pb, Zn, Ni, Cr et Cu) dans les différentes phases minéralogiques dans la mine de Jalta. (P- E) la différence entre extraction partielle et extraction à l'eau. (T-P) la différence entre extraction total et extraction partielle.

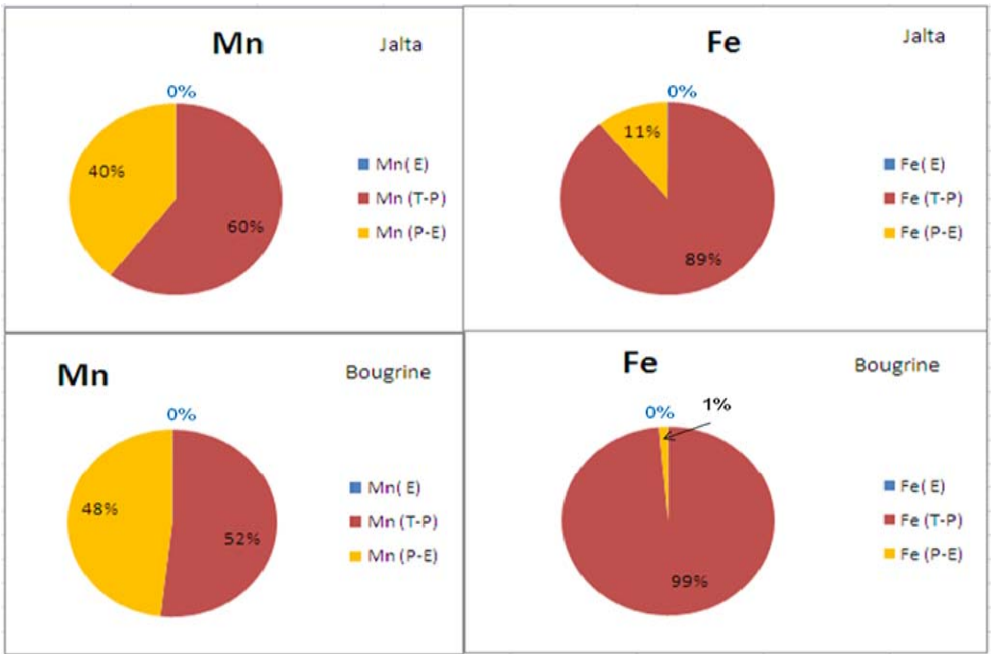


Figure 5 : Diagrammes montrant des proportions relatives de concentration des métaux lourds (Fe et Mn) dans les différentes phases minéralogiques dans les mines de Jalta et Bougrine. (P- E) la différence entre extraction partielle et extraction à l'eau. (T-P) la différence entre extraction total et extraction partielle.

Les métaux lourds ne se trouvent pas sous la même forme dans la surface terrestre. Leur devenir dans l'environnement différera. Il est ainsi essentiel d'avoir accès à la répartition des métaux entre les diverses phases solides constitutives du sol avant même de raisonner sur leur impact sur l'environnement. L'extraction partielle a été adaptée pour extraire les métaux lourds qui pourraient être attachés aux phases des oxydes amorphes. L'extraction à l'eau a pour but d'extraire les métaux lourds qui pourraient être attachés aux phases minérales hydrosolubles L'extraction totale a été adaptée pour extraire les métaux lourds qui pourraient être attachés aux phases cristallisées. Les figures.3, 4 et 5 illustrent les proportions approximatives et relatives des polluants dans les trois phases. Les diagrammes des figures 3 et 4 montrent que Pb, Zn, Ni, Cr et Cu sont attachés aux phases amorphes et cristallines plutôt qu'à la phase minérale hydrosoluble. Pb et Zn sont d'avantage attachés aux phases amorphes que les Ni, Cr et Cu ; le Pb présente les proportions les plus élevées dans la phase amorphe dans la mine de Jalta avec plus de 60%. Le Cd a été détecté seulement dans l'extraction totale. La proportion la plus élevée de manganèse dans la phase moyenne (T-P) indique la présence des minerais de manganèse en tant que minerais amorphes (figure5). Le manganèse et le Fe sont traités comme des paramètres géochimiques environ-

nementaux par le comportement spectrale des minéraux dans lesquelles ils se produisent (Swayze et al, 1995, 1998 et 2000). Le manganèse est connu comme étant un extracteur important des oligo-métaux car il existe dans plusieurs états d'oxydation. Les oxydes de fer sont pratiquement omniprésents dans l'environnement du sol et ils sont les plus abondants des oxydes métalliques actuels. Dans les deux cas le manganèse et le fer jouent un rôle majeur dans la rétention des métaux lourds et les rend des « sorbants » (sorbes =adsorption) compétents.

3.2. Analyse spectrale

L'analyse des spectres mesurés par le spectrophotomètre a été effectuée pour l'interprétation qualitative et quantitative des minéraux.

Des spectres de terrain et de laboratoire ont été employés pour relier des bandes d'absorption à la composition chimique des échantillons prélevées de terrain.

L'analyse qualitative des signatures spectrales des surfaces minérales consiste à l'étude de la forme de la courbe, par simple comparaison avec les courbes des minéraux purs.

Les positions spécifiques des bandes d'absorption sont utilisées comme base pour l'interprétation des spectres mesurées : autour 1000 nm pour des absorptions de fer; autour 1400 et 1550 nm pour l'OH; autour 1400 et 1900 nm pour l'eau; autour 2160 – 2220 nm pour Al-OH; autour 2230 – 2295nm pour Fe-OH; autour 2300 – 2360nm pour Mg-OH; autour 2300 – 2350nm, 1870nm, 1990nm, et 2155 nm pour CO3 et autour 2700nm pour des absorptions fortes de l'eau et de carbonate (Ben-dor et al,1995,2002 et 2003). Les changements de la couleur évidente (400 à 700 nm), du rougeâtre de l'hématite au jaunâtre de la goethite sont liés aux différences dans l'absorption du rayonnement électromagnétique par des processus électroniques impliquant des cations de Fe3+ octaèdre collés sur des ligands de l'oxygène (hématite) ou l'oxygène et hydroxyle (goethite).

Cette absorption aussi bien que d'autres bandes d'absorption (longueur d'onde jusqu'à 1000nm), impliquent le transfert des électrons à partir des états inférieur d'énergie vers des états d'énergie plus élevée dans des orbites d'électron (champ cristallin) ou à partir du ligand aux ions métallique (transfert de charge).

En spectroscopie, les bandes d'absorption dans l'intervalle de longueurs d'onde, 400 à 2500nm, sont très importants pour l'identification des minerais qui ont la structure physico-chimique absorbante de photon. On distingue deux régions spectrales dans cette intervalle: la région électronique (VNIR) (0.4 - 1.35 microns) où les absorptions sont causées par les métaux de la transition par exemple, Fe, Pb, Mn, Ti, Cu, Co, et Cr et la région du vibrationnel (SWIR) (1.35 - 2.5 microns) où les absorptions sont causées par (OH -, H2O, NH4+, SO_4^{2-} et CO_3^{2-}) Swayze *et al.* (2000).

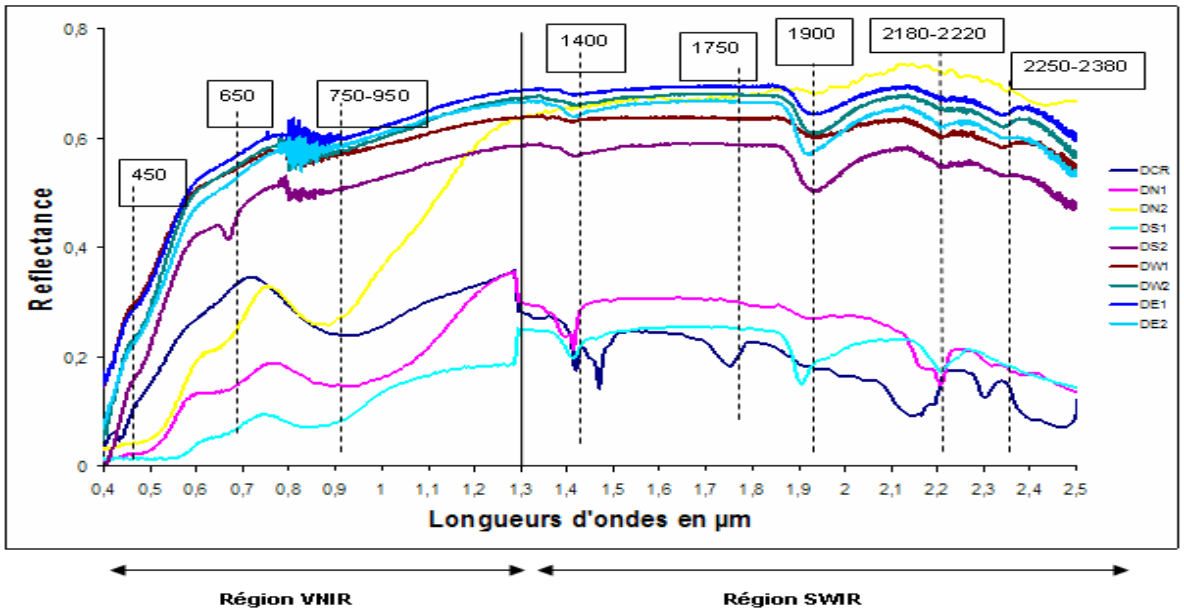


Figure. 6 : Les différentes longueurs d'ondes détectées au niveau des spectres des échantillons de la digue de Bougrine.

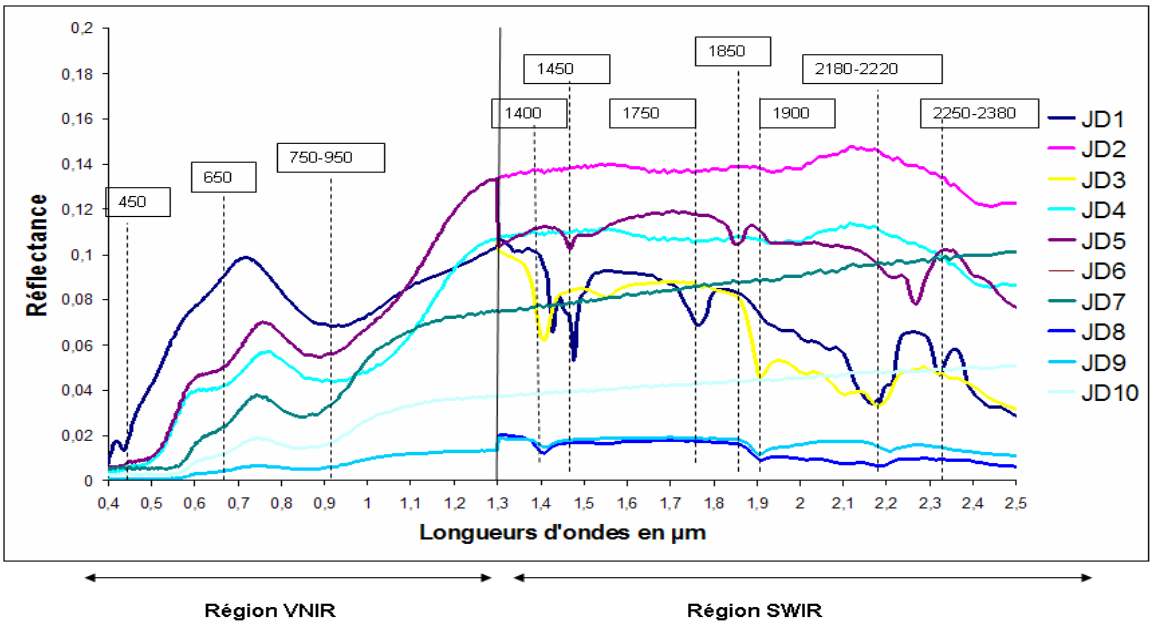


Figure. 7 : Les différentes longueurs d'ondes détectées au niveau des spectres des échantillons de la digue de Jalta.

Une première comparaison des spectres des échantillons prélevés dans les deux secteurs d'étude, les figures 6 et 7 prouvent l'existence de plusieurs minéraux tel que les minerais de fer, est marquée par des bandes d'absorption respectivement dans le visible- proche infrarouge (400nm-1300nm) la présence du quartz, carbonates (calcite et dolomite), des argiles , eau, des matières organiques est marquée par des bandes d'absorption respectivement dans proche infrarouge (1300-2500). Pendant le spéciation de fer l'oxydation des rejets des mines provoque la formation des minerais secondaires et la libération des métaux lourds qui peuvent être précipités ou absorbés. Ainsi, l'application de la spectroscopie pour évaluer la nature et l'ampleur des polluants est étudiée indirectement par les minerais qui ont des signatures spectrales caractéristiques dans le domaine des longueurs d'ondes qui s'étend de 400nm à 2500nm. Dans cette analyse spectrale, les minéraux de Fer sont interprétés, principalement, dans la partie (VNIR). L'interprétation des spectres des minerais de fer dans cette étude est basée sur la combinaison des bandes d'absorptions de transfert de charge et de champ de cristallin qui incluent la bande étroite à **438** nm, position du minimum d'absorption autour de **900nm** et la pente de l'épaule entre **600 et 750** nm (Tableau.III).

Trois endmembers ont été définis pour représenter les types relativement dominants des minerais de fer et sont appelés " le probable jarosite ", " le probable goethite ", probable hématite "(figure 8 et 9).

Un spectre contient l'énorme information qui peut être extraite pour déterminer la composition minéralogique et pour examiner la variabilité physico-chimique du minéral.

La quantification est basée sur la profondeur des bandes d'absorption, la largeur et l'asymétrie d'une bande d'absorption, la position de la réflectance minimum et la pente d'épaulement de la réflectance.

Différents algorithmes ont été développés pour transformer le spectre de réflectance à d'autres formes qui intensifier les informations de spectre.

Les paramètres principalement considérés dans cette recherche sont la courbe de réflectance originale, les dérivées premières et « hull quotient ».

Les spectres originaux de réflectance sont appropriés pour calculer la différence d'épaulement et des inflexions des pentes et la position de longueur d'onde du minimum d'absorption.

La profondeur et la largeur de la bande d'absorption peuvent être mieux estimées à partir de formes de « hull quotient » de spectre. La dérivée première contient l'information de la pente le long la gamme entière du spectre (figure.10).

En conséquence, environ 32 paramètres spectraux ont été choisi par le spectre de réflectance le Hull quotient et la dérivée première des spectres dans lesquels on a observé la variabilité de bandes d'absorption d'un échantillon à un autre en utilisant le logiciel TSG (www.thespectralgeologist.com), pour la visualisation et également la quantification. Ces paramètres sont généralement valeur minimum et maximum de réflectance de cuvette d'absorption ou crête de réflectance à certaine gamme de longueurs d'onde, profondeur et largeur de bande d'absorption, position de longueur d'onde, pente et longueur d'un segment du spectre. De tels paramètres spectraux ont été appliqués en modelant les propriétés physico-chimiques des matériaux terrestres en utilisant des techniques statistiques multivariables de régression.

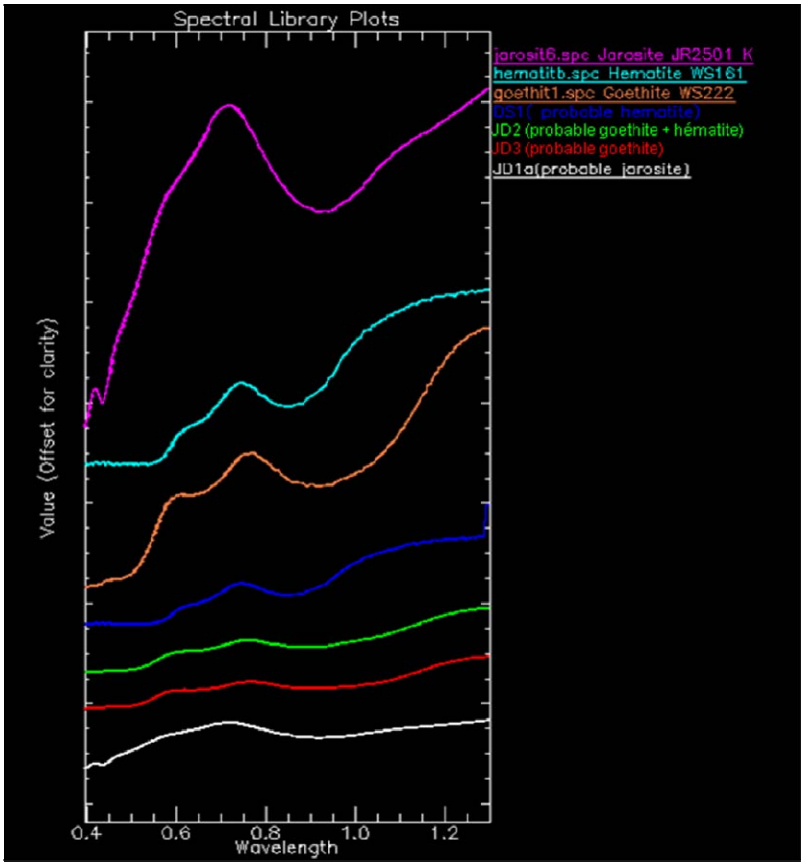


Figure 8 : Comparaison des endmembers probables de la zone minière de Jalta avec les minéraux purs correspondant dans l'intervalle de spectre qui s'étend de 0,4 à 1,3 µm.

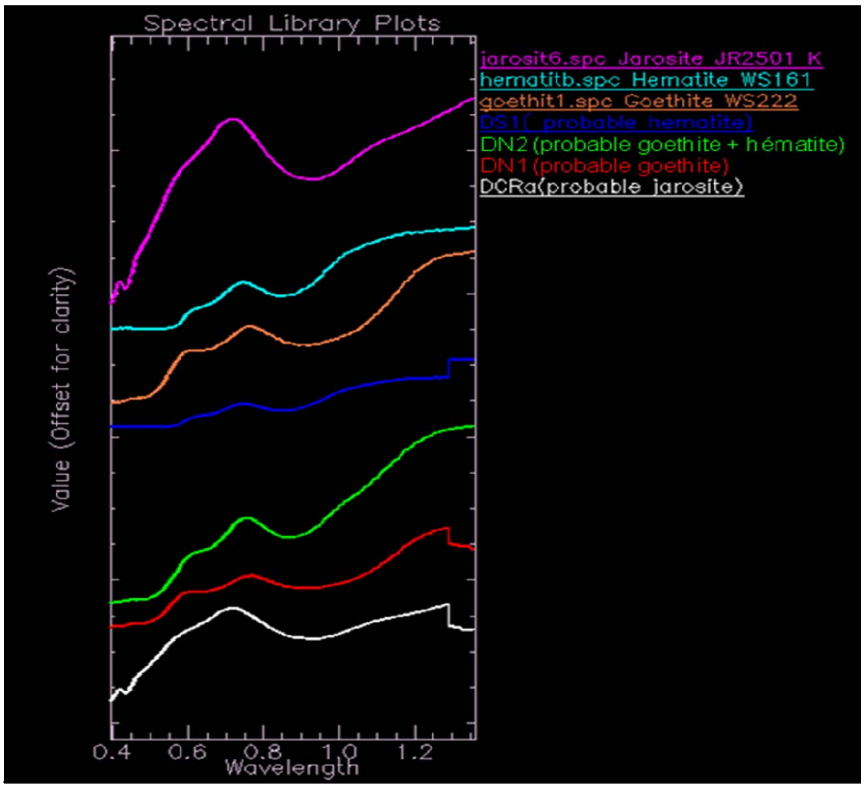


Figure 9 : Comparaison des endmembers probables de la zone minière de Bougrine avec les minéraux purs correspondant dans l'intervalle de spectre qui s'étend de 0,4 à 1,3 µm.

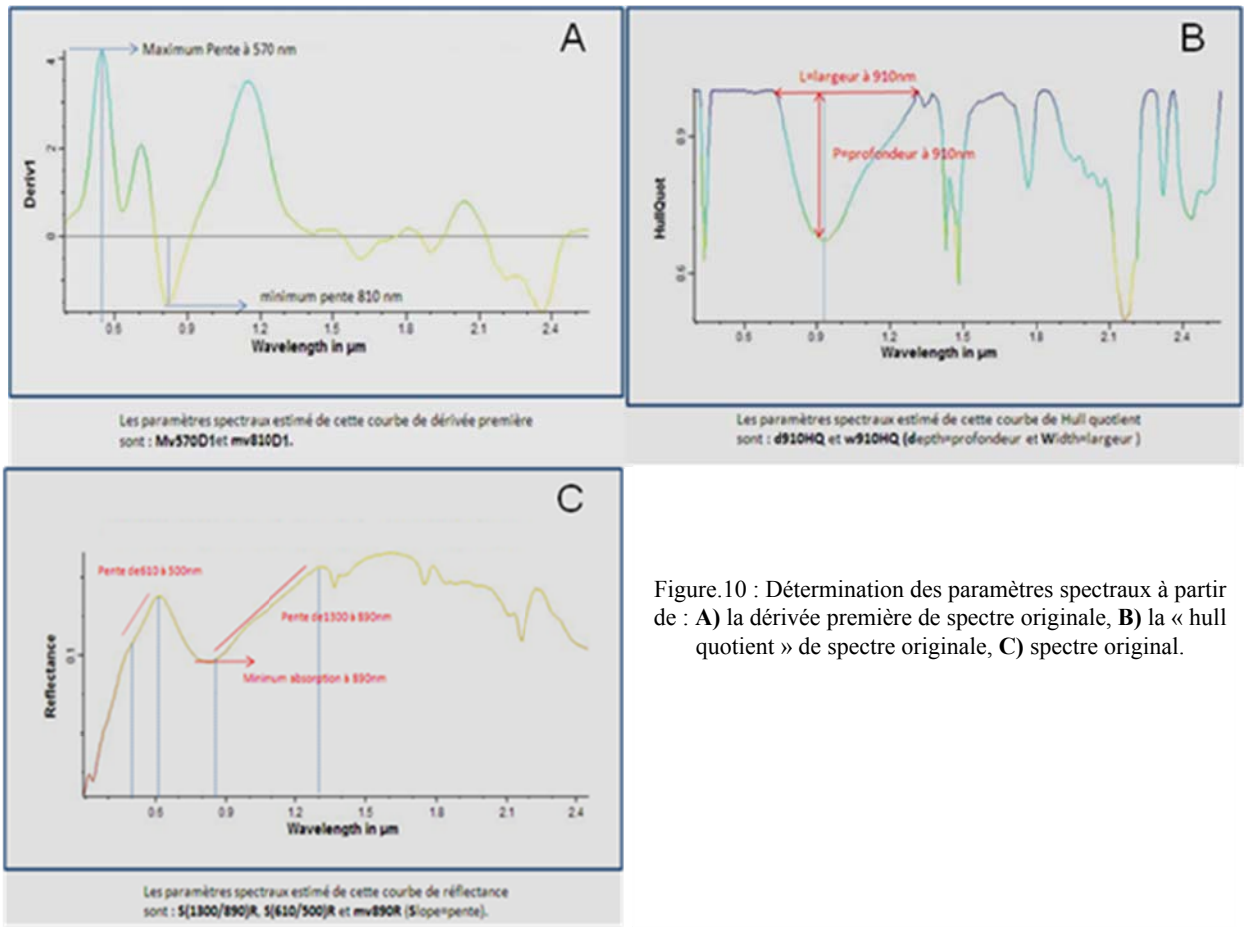


Figure.10 : Détermination des paramètres spectraux à partir de : **A)** la dérivée première de spectre originale, **B)** la « hull quotient » de spectre originale, **C)** spectre original.

3.3. Analyse statistique multivariée (Partial Least Squares Régression : PLSR)

Les variables spectraux ont été employés pour prévoir des variables géochimiques en utilisant le logiciel Tanagra (chirouble.univ-lyon2.fr/~ricco/tanagra). Le choix des variables prédictives a été surveillé par la méthode d'analyse des composantes principales de telle sorte de vérifier avec le nombre maximum des composants principaux (PCs) jusqu'à arriver seulement à des résultats des variables X significatifs. La figure11 illustre les différentes étapes adaptées dans l'exemple du Pb pour effectuer le processus de régression PLSR. Dans chaque paire des composants CP on a choisi les échantillons qui sont groupé ensemble, les échantillons qui sont loin ne sont pas inclut dans la régression précédente. On a aussi remplacer les noms des échantillons par les noms des minéraux secondaires de fer déjà déterminer pour visualiser comment les échantillons sont distribuées .

On a représenté par des barres les coefficient de régression des variables X originaux dont la taille montre l'importance des Y prévus sur le modèle.

On a aussi représenté le résiduel qui est une mesure de la variation qui n'est pas prise en considération par le modèle et par conséquent le désaccord résiduel mesure l'erreur faite quand des valeurs observées sont rapprochées par leurs valeurs projetées sur le modèle. Le désaccord résiduel devrait diminuer avec l'augmentation du nombre de composants jusqu' à où la diminution du désaccord résiduel s'arrête.

Chaque fois que la régression fonctionne avec les valeurs X originaux choisis et après n'importe quel élimination des échantillons qui sont placer loin du faisceau, les nouvelles valeurs à prévoir semblent être significatifs et aide ainsi à l'augmentation de qualité de modèle.

Plus les coefficients de corrélation sont près de 1 et plus les valeurs pour le calibrage et la prévision entre eux sont étroites, plus le modèle est meilleur. Les erreurs devraient être aussi basses pour que le modèle soit d'une meilleure qualité (Davies, 2001, Dematté et al, 2004, Wu et al, 2005a, 2005b et 2007, Wang et al, 2007 et yongling et al, 2008).

La qualité de la prédiction adaptée est évaluée par la validation croisée « cross validation » de type *Leave one- out*' en utilisant les 22 échantillons comme données de calibration.

$$\mathbf{RMSE_{CV}=\sqrt{(\sum_{i=1}^{nc}(y_{mi}-y_{pi})/n_c)}}$$

Ymi est la valeur mesurée par les analyses géochimique pour chaque échantillon i, **Ypi** est la valeur prévue après la stabilisation de la modèle pour chaque échantillon ***i***, et ***nc*** est le nombre des échantillons utilisés pour la calibration du modèle.

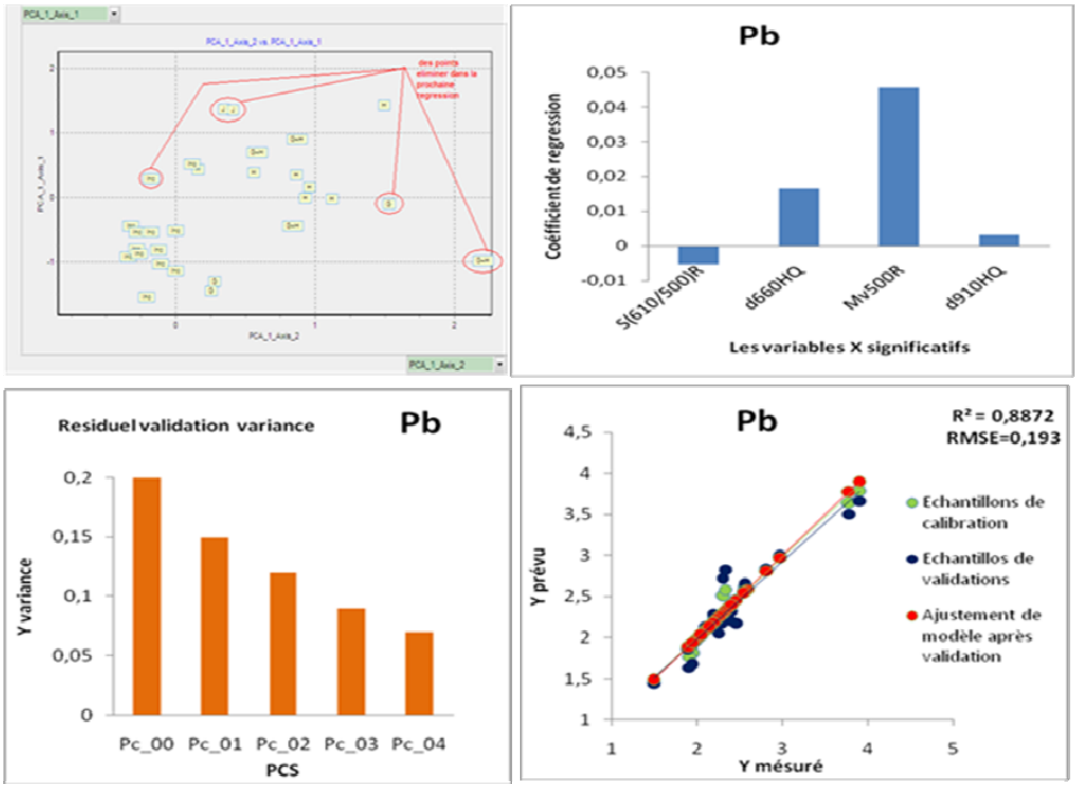


Figure.11 **:** Un exemple pour le **(Pb)** qui présente les différentes étapes et paramètres pris en compte pour effectuer le processus de PLSR à partir des paramètres spectraux.

On a utilisé aussi la **VIP (I**nfluence/ **I**mportance de la **V**ariable (propriété) pour la **P**rédiction). Elle repose à la fois sur le pourcentage de variance expliquée par chaque composante, le poids des variables explicatives dans les variables latentes (composantes) et les coefficients de ces variables dans la régression. La VIP a été calculée avec un script en langage R écrit par Bjørn-Helge MEVIK (Mevik, 2006, v1.1), co-auteur du package pls. Les valeurs et la hiérarchie de la VIP des propriétés se sont avérées assez dépendantes du jeu de données initial utilisé. C'est donc l'erreur croisée '*Leave-One- Out*' qui a été retenue, avec une sélection pas à pas, pour effectuer une sélection des propriétés de manière semi-indépendante, la VIP n'étant utilisée que dans un second temps pour évaluer l'importance des propriétés finalement retenues.

Application de PLSR entre les variables géochimiques *(les* teneurs *des métaux lourds obtenus à partir de l'extraction totale)* **et les paramètres spectraux** (Tableau IV).

L'utilisation de PLSR pour la prédiction des variables géochimiques Ni, Cr, Pb, Zn, Cu, cd, Mn, Fe, EC, et pH à partir des paramètres spectraux aboutit aux résultats suivants :

▪ La procédure de sélection des variables X significative (à prédire) aboutit à sélectionner 4 variables pour le Pb qui sont S(610/500)R, d660HQ, d910HQ et Mv500R dont la plus importante est S(610/500)R avec une valeur de VIP=1,39. La RMSEcv, évaluée par la validation croisée, aboutit à une valeur de 0,193. Le coefficient de corrélation est R^2=0,887 (figure11).

▪ Pour Le Mn on a sélectionné 7 variables la plus importante est S (610/500) R avec une valeur de VIP = 1,53. La RMSEcv évaluée par la validation croisée aboutit à une valeur 0,224. Le coefficient de corrélation est R^2= 0,744 (Figures 12 et 13).

▪ Pour Le Zn on a sélectionné 3 variables la plus importante est S (610/500) R avec une valeur de VIP=1,12. La RMSEcv évaluée par la validation croisée aboutit à une valeur 0,145. Le coefficient de corrélation est R^2= 0,89 (Figures 12 et 13).

Le S (610/500) R, est une variable significative commune pour Le Zn, le Mn et le Pb.

▪ Pour Le Ni on a sélectionné 7 variables; la plus importante est (Mv980D1) avec une valeur de VIP= 1,8 et la RMSEcv évaluée par la validation croisée aboutit à une valeur 0,247. Le coefficient de corrélation est R^2= 0,715 (Figures 12 et 13).

▪ Pour Le Cr on a sélectionné 6 variables la plus importante est (Mv980D1) avec une valeur de VIP= 1,27 La RMSEcv évaluée par la validation croisé aboutit à une valeur de 0,298. Le coefficient de corrélation R^2= 0,702 (Figures 12 et 13).

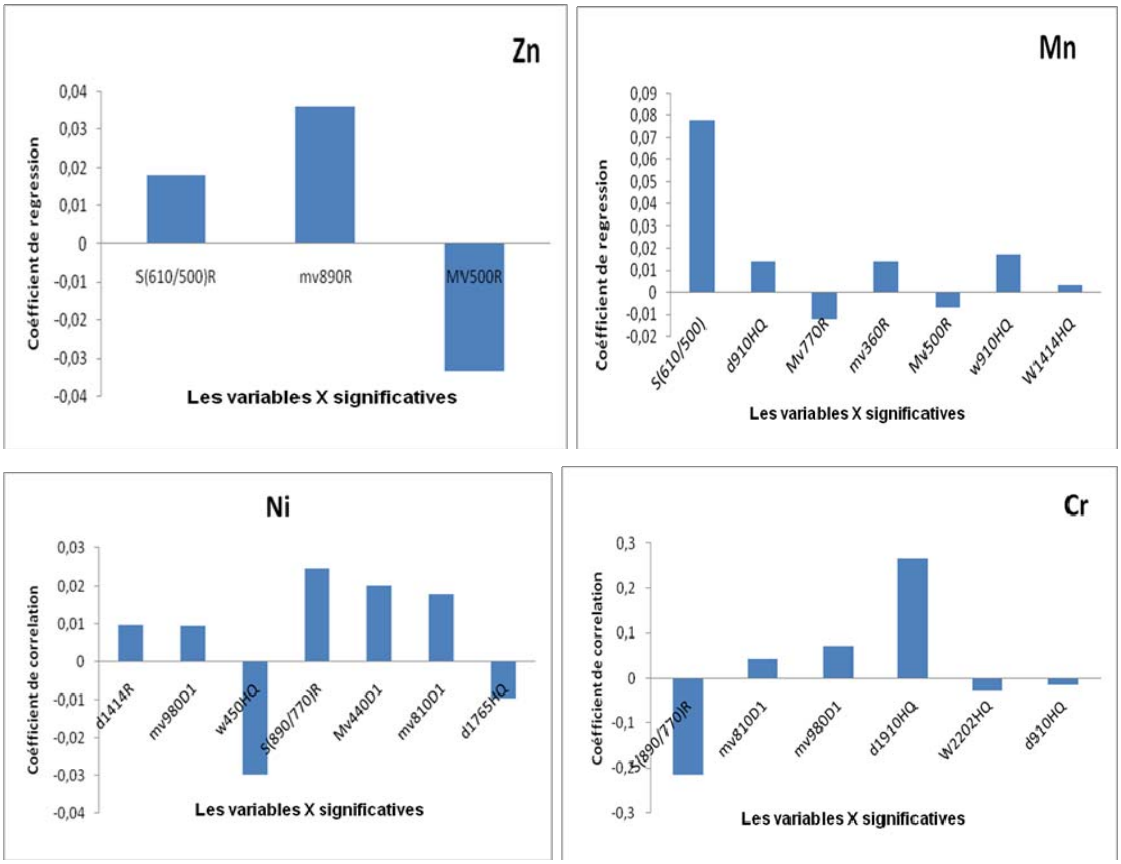


Figure. 12 **:** Choix des variables prédictives à partir des paramètres spectraux.

En conséquence, La pente autour de la longueur d'onde 980nm (Mv980D1) est généralement liée au Ni et Cr avec d'autres bandes qui sont ainsi toutes sous l'effet du champ cristallin.

▪ Pour Le Ec, pH, Fe, Cu et Cd si on a pu sélectionner des variables à prédire dont le Vip >1. La RMSEcv évaluée par la validation croisée aboutit à des valeurs très élevé. L'utilisation de la PLSR n'apporte rien à la prédiction de ces paramètres chimiques.

En conséquence, l'ordre des variables géochimiques en tenant compte du bon modèle de la prévision avec les paramètres spectraux est: Zn > Pb > Mn >Ni>Cr (Figures 11 et 13).

Application de PLSR entre les variables géochimiques *(les teneurs des métaux lourds obtenus à partir de l'extraction totale)* **et les spectres originaux**.

L'utilisation de PLSR pour la prédiction des variables chimiques Ni, Cr, Pb, Zn, Cu, cd, Mn, Fe, EC, et pH à partir de valeurs des spectres mesurés par les spectrophotomètres aboutit aux résultats suivants :

▪ Pour le Pb on a pu sélectionner trois régions spectrales (de 440 à 584 nm), (de 1190 à 1200 nm) et (de 1220 à1256 nm). Les régions les plus prédictives de Pb sont (de 440 à 584 nm) et (de 1190 à 1200 nm) avec une valeur moyenne de VIP égale à 1,8 pour la première région. La RMSEcv évaluée par la validation croisée aboutit à une valeur de 0,23. Le coefficient de corrélation est R^2= 0,776 (Figures 14 et 15).

▪ Pour le Zn on a pu sélectionner 4 régions spectrales (de 430 à570 nm), (de 590 à 770 nm), (de 860 à 1100 nm) et (de 2030, à 2120 nm). Les régions les plus prédictives de Zn sont (de 430 à 570 nm), (de 590 à 770 nm),

avec une valeur moyenne de VIP égale à 1,5 pour la première région. La RMSEcv évaluée par la validation croisée aboutit à une valeur 0, 245. Le coefficient de corrélation est R^2= 0,75 (Figures 14 et 15).

▪ Pour le Mn on a pu sélectionner cinq régions spectrales (de 390 à 550 nm), (de 580 à 710 nm), (de 990 à 1184 nm), (de 1600 à 1700 nm) et (de 2050, à 2180 nm). Les régions les plus prédictives de Mn sont (de 390 à 550 nm), (de 580 à 710 nm), (de 990 à 1184 nm), avec une valeur moyenne de VIP pour la première région de l'ordre de 1,9. La RMSEcv évaluée par la validation croisée aboutit à une valeur de 0,202. Le coefficient de corrélation est R^2= 0,79 (Figures 14 et 15).

▪ Pour le Ni on a pu sélectionner trois régions spectrales (de 870 à 990 nm), (de 1390 à 1510 nm) et (de 2125, à 2180 nm). La région la plus prédictive de Ni est (de 870 à 990 nm) avec une valeur moyenne de VIP 1,27. La RMSEcv évaluée par la validation croisée aboutit à une valeur 0,42. Le coefficient de corrélation est R^2= 0,654 (Figures 14 et 15).

▪ Pour le Cr on a pu sélectionner trois régions spectrales (de 860 à 1001 nm), (de 1300 à 1400 nm) et (de 1800, à 1920 nm). La région la plus prédictive de Cr est (de 860 à 1001 nm) avec une valeur moyenne de VIP égale à 1,39. La RMSEcv évaluée par la validation croisée aboutit à une valeur 0,305. Le coefficient de corrélation est R2= 0, 69 (Figures 14 et 15).

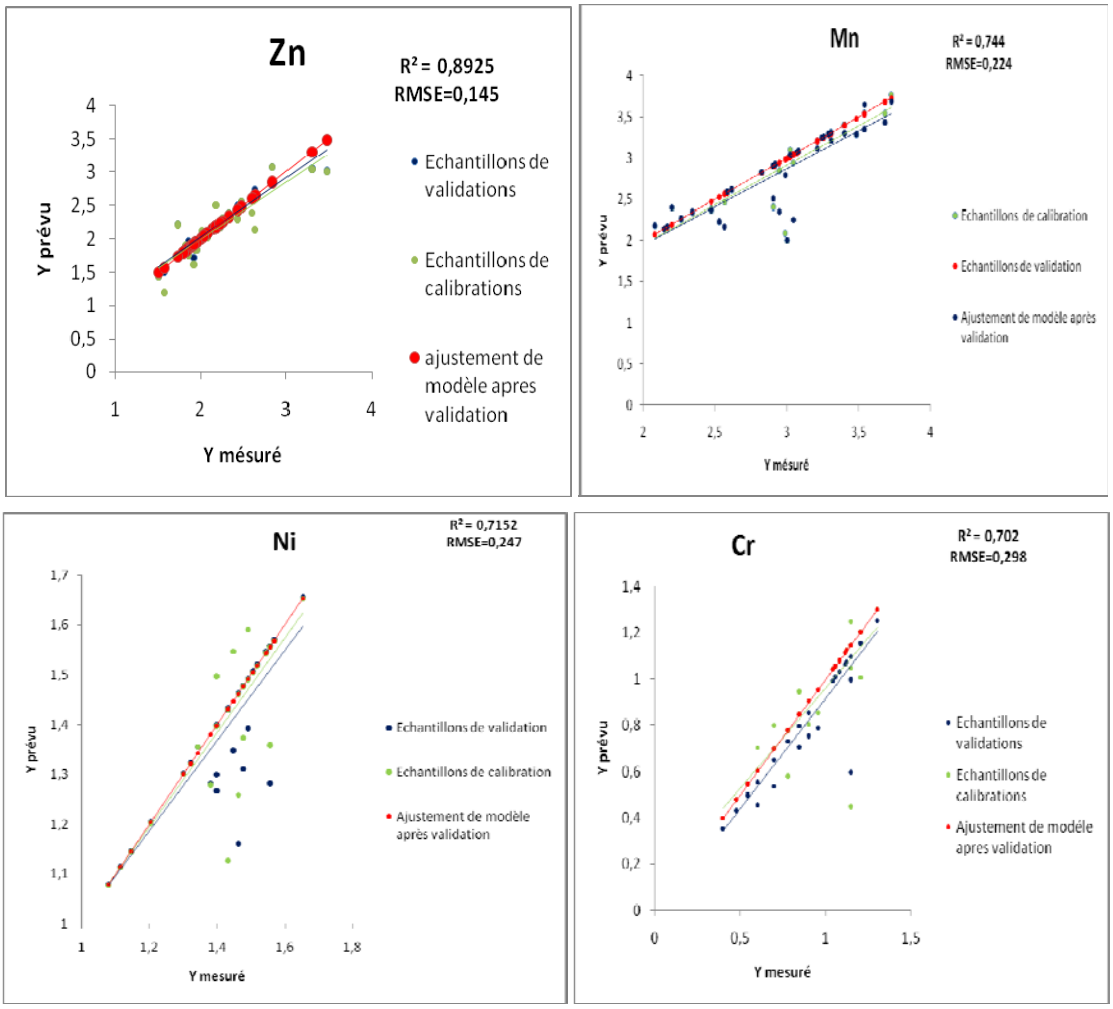


Figure.13 **:** Les qualités des modèles PLSR pour les différentes paramètres géochimiques (Zn, Mn, Ni etCr). (RMSE est calculé par les échantillons de validation.)

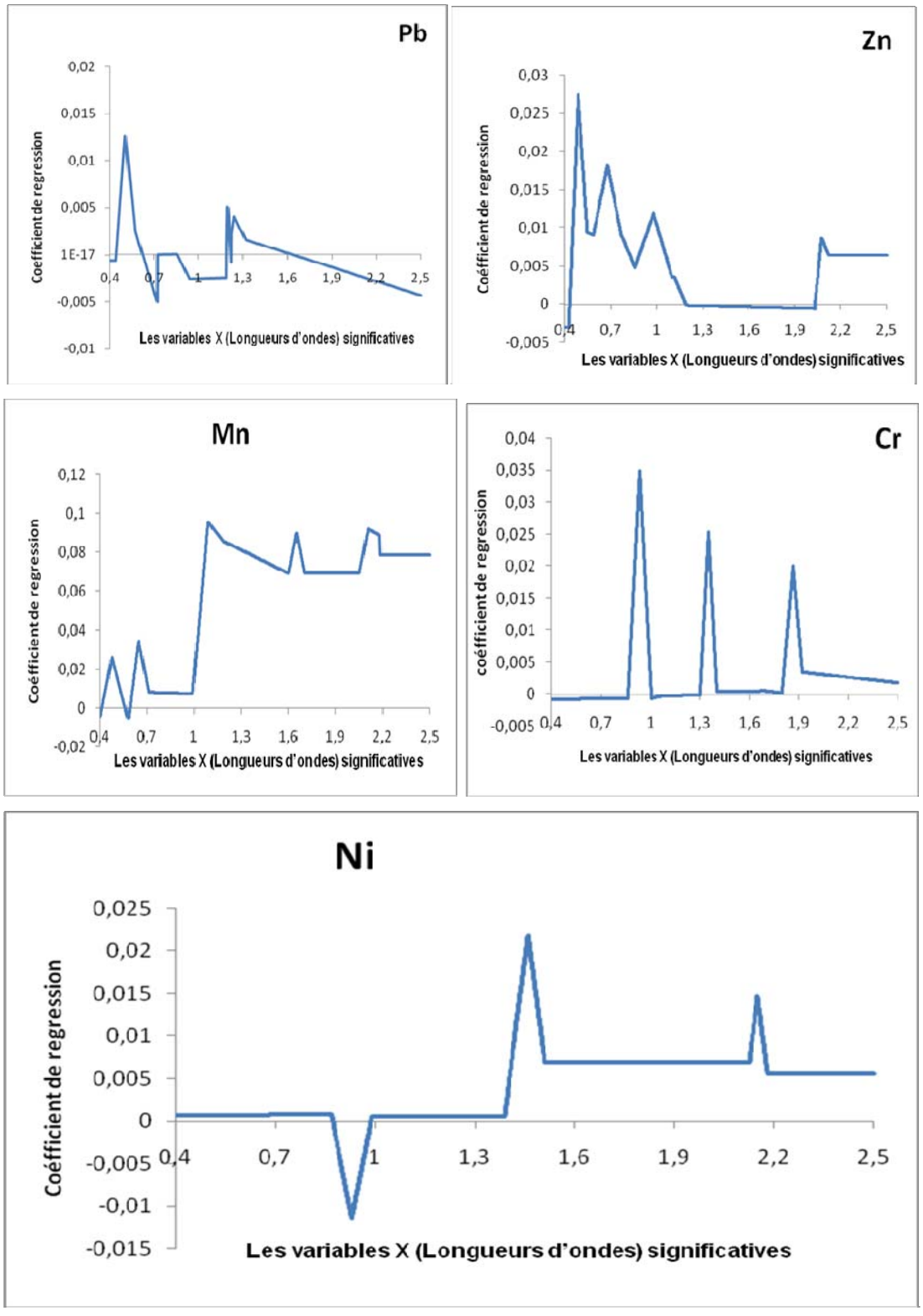


Figure 14 **:** Choix des variables prédictives à partir des spectres originaux

Les spectres originaux des échantillons mesurés par le spectrophotomètre ont été employés pour prévoir les variables géochimiques. Toutes ces variables géochimiques exceptés le Cu, le Cd, le pH et le Fe ont des longueurs d'ondes de manière significative de prévision avec l'ordre décroissant suivant la qualité modèle: Mn>Pb>Zn> Cr >Ni (Figure15).

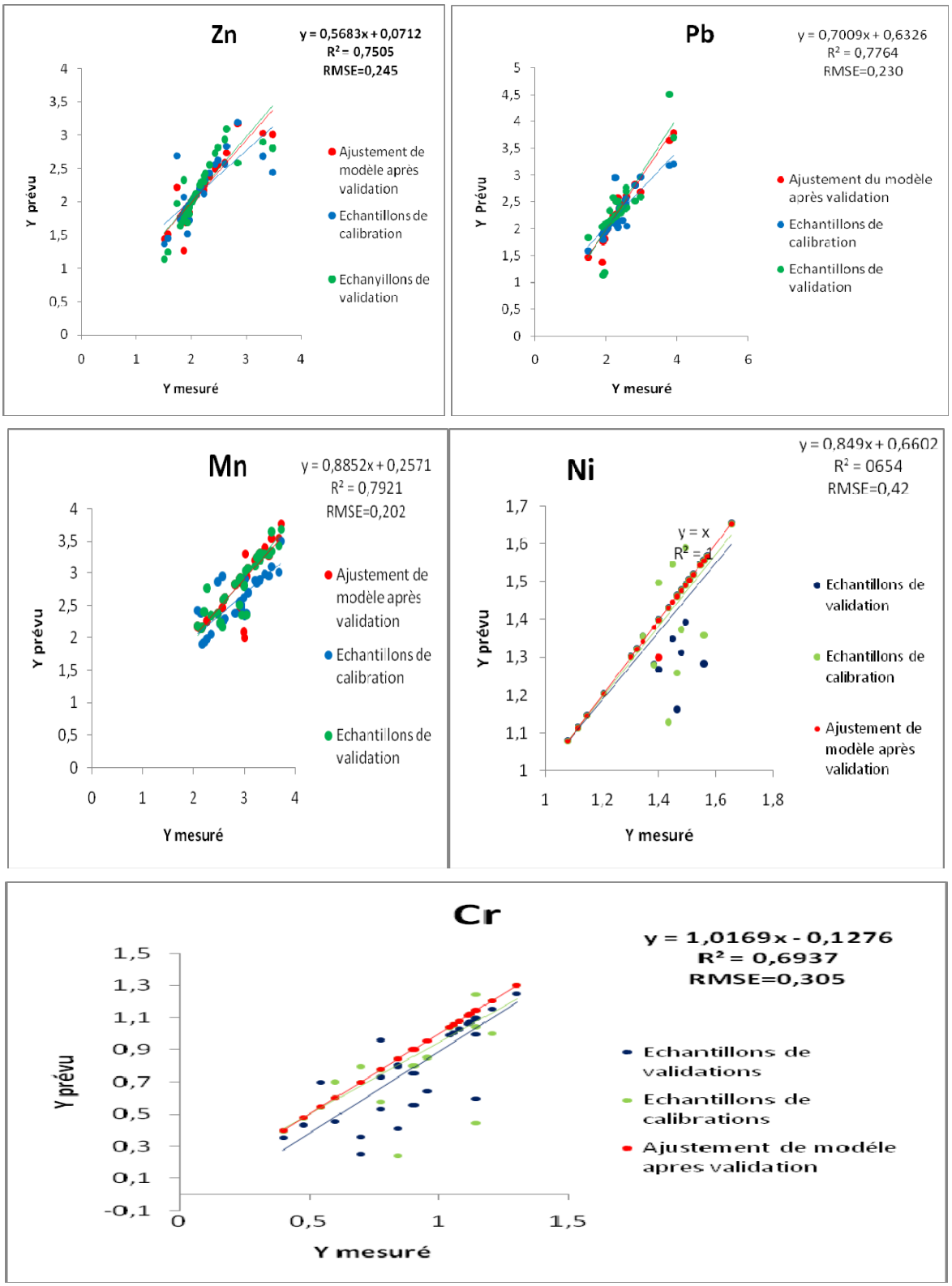


Figure 15 : Les qualités des modèles PLSR pour les différents paramètres géochimiques (Zn, Mn, Ni et Cr) à partir des spectres originaux. (RMSE est calculé par les échantillons de validation.)

4. ANALYSE ET DISCUSSION

Le mécanisme qui permet l'évaluation des métaux lourds à partir de la spectroscopie V-PIR est interprété à partir de l'analyse statistique des figures 12 et 14. Ces deux figures présentent les coefficients de corrélation entre les données spectrales et les métaux lourds à travers la gamme spectrale 400 nm-250 0nm. Les résultats trouvés entre les paramètres spectraux et les métaux lourds indiquent que les oxydes du fer jouent un rôle important dans la prédiction des métaux lourds dans le domaine V-PIR. L'application de PLSR entre les variables géochimiques et les paramètres spectraux,

prouve que le rapport S (610/500) R, est une variable significative commune pour le Zn, le Mn et le Pb et que la pente autour de la longueur d'onde 980nm (Mv980D1) est significative au Ni et au Cr avec d'autres bandes toutes sont ainsi sous l'effet du champ cristallin, de la même manière pour l'application du PLSR entre les variables géochimiques et les spectres originaux. Les longueurs d'ondes les plus prédictives pour Pb sont (de 440 à 584 nm), de Zn sont (de 430 à 570 nm) et (de 590 à 770 nm) et de Mn sont (de 390 à 550 nm) et (de 580 à 710 nm). Mais pour le Ni les longueurs d'ondes les plus prédictives sont (de 870 à 990 nm) et pour le Cr sont (de 860 à 1001nm). Le fer affecte la forme du spectre de sol dans visible et proche infrarouge en raison de la transition électronique des cations de fer ($^{3+,\ 2+)}$ (Ben-Dor, 2002). Les couleurs supplémentaires (rouge, jaune, ou brun) produites par des oxydes de Fe3+ sont causés par l'absorption sélective de couleur dans le visible, provoquée par des transitions dans la coquille d'électron. Hunt (1971c) a prouvé que l'ion Fe^{2+} (ferrique) et Fe^{3+} (ferreux) sont spectralement en activité dans la région de Vis-NIR; les longueurs d'ondes spécifiques pour l'ion ferreux sont à 430, à 450, à 510, à 550 et à 1000 nm et pour l'ion ferrique sont à 400, à 700 et à 870 nm (Ben Dor, 2002). La présence des oxydes de fer peut également être vue par la présence d'une forme concave entre 450 et 850 nm. En outre, les surfaces minérales les plus riches en goethite ont montré une forme plus étroite de concavité et moins d'absorption dans la bande autour de 450 nm comparées aux surfaces riches en hématite ce qui a eu une concavité plus large et une plus grande absorption dans cette bande (Demattê *et al, 2004*). L'hématite (α-Fe_2O_3) a des ions de Fe^{3+} dans la coordination octaédrique avec l'oxygène. Tandis que, le geothite (α-FeOOH) a également les ions de Fe^{3+}dans la coordination octaédrique, mais les emplacements sont différentes à cause des déformations avec le ligand de l'oxygène (OH) ce qui entraine des bandes d'absorption à environ 900 nm (Ben-Dor 2002).

Cette méthodologie offre des possibilités importantes non seulement pour la caractérisation mais surtout pour la quantification des drainages miniers acides que nous essayons de valoriser au mieux en s'appuyant sur plusieurs données expérimentales. Ces dernières sont indispensables dans un premier temps pour tester les modèles théoriques de prédictions. Dans un second temps, ces données permettent l'inversion des observations spectrales pour en déduire des informations quantifiées concernant les propriétés géochimiques du drainage minier. Le but est de renforcer significativement la compréhension:

-des relations entre les propriétés physico-chimiques et les propriétés spectrales des surfaces terrestres (les rejets et les sédiments)

-des propriétés optiques des cibles, lorsqu' on passe, de manière contrôlée, de l'échelle du cristal ou de la poudre monominérale à l'échelle spatiale macroscopique intégrant l'hétérogénéité physique au niveau d'un pixel.

5. CONCLUSIONS

La spectroscopie est une méthode analytique simple et non destructive qui peut être employée pour prévoir non seulement les constituants spectralement actifs (sol, eau, végétaux.) mais également les oligoéléments, qui sont spectralement sans particularité. Cette étude prouve que seulement les éléments de transition et qui sont présents à des concentrations très élevée, peuvent avoir des variables spectrales significatifs (longueurs d'ondes paramètres spectraux).

Les minéraux spectralement interprétés de VNIR et de SWIR peuvent servir de bons indicateurs spectraux à différents métaux de polluant. La technique statistique de régression multi variable PLSR (régression partiel moindre carré) peut modeler des paramètres géochimiques avec des paramètres spectraux. Il était possible de prévoir cinq sur dix éléments avec l'exactitude élevée. Les meilleurs R 2 entre les concentrations prévues et les concentrations chimiquement analysées étaient le Mn, 0,79; Pb, 0,77; Zn, 0,75; Cr, 0,69; et Ni, 0,65. Les résultats pour le Cd, le Cu, le Fe, le pH et la EC n'étaient pas significatifs.

L'analyse de corrélation a indiqué que la plupart des longueurs d'onde importantes pour la prévision pourraient être attribuées aux bandes d'absorptions du fer et des oxydes de fer. Ces résultats indiquent qu'elle est faisable pour prévoir les métaux lourds dans les rejets miniers en utilisant la méthode spectroscopie rapide et rentable.

Dans le cadre d'une analyse spatiale et la cartographie des problèmes environnementaux, une sonde hyperspectrale aéroportée peut être utile pour le criblage de grands secteurs et la reproduction du modèle spatial de distribution des métaux lourds et des variables associées.

Bibliographie

Ben-Dor, E., Patkin, K., Banin, A., Karnieli, A. (2002) Mapping of Several Soil Properties Using DAIS-7915 Hyperspectral Scanner Dated A Puts Study Over Clayey Soils in Israel, International Journal of Remote Sensing, 26(6): 1043-1062

Ben-Dor, E., Goldlshleger, N. R., Benyamini, Y., Agassi, M., Blumberg, D. (2003) The Spectral Reflectance Properties of Soil Structural Crust in the 1.2-2.5 µm Spectral Area, Soil Sciences Society of America J., 67:289 - 294.

Ben-Dor, E. & Banin, A. (1995) Near infrared analysis (NIRA) as a simultaneously method to evaluate spectral featureless constituents in soils., *Soil Science,* 159:259-269.

Boussen, S. (2004) Impacts des rejets de la mine de Jalta sur la distribution du plomb et de zinc dans l'environnement pédologique de la région de Ghezala (Mateur). Master en géologie, Faculté des Sciences de Tunis El Manar. 87p.

Chodak, M. , Niklińska, M., Beese, F. (2002) Near-infrared spectroscopy for analysis of chemical and microbiological properties of forest soil organic horizons in a heavy-metal-polluted area Biology and Fertility of Soils. p171-180. DOI: 10.1007/s00374-007-0192-z

Confalonieri, M., Fornasier, F., Ursino, A., Boccardi,, F., Pintus, B., Odoardi, M. (2001) The potential of near-infrared reflectance spectroscopy as a tool for the chemical characterisation of agricultural soils. J. Near Infrared Spectrosc. 9:123–131.

Davies, A. (2001) Uncertainty testing in PLS regression, Spectroscopy Europe, Norwich Near Infrared Consultancy

Demattê, J.A.M., Campos, R. C., Alves, M. C., Fiorio PR, Nanni, M. R. (2004**)** Visible-NIR reflectance: a new approach of soil evaluation. Geoderma*,* 121, 95-112.

Fritze, H., Järvinen, P., Hiukka, R. (1994) Near-infrared characteristics of forest humus are correlated with soil respiration and micro bial biomass in burnt soil. Biol. Fertil. Soils. 18:80–82.

Guedria A. (1981) Comportement des métaux (Pb-Zn) dans des sols encroutés par le calcaire (région de Bougrine, Tunisie) : application à la prospection géochimique de ces métaux. Thèse en géologie. Université d'Orléans.135p.

Gomez, C., Delacourt, C., German, P., Ledru, P. & Wackerle, R. (2005) Using ASTER Remote Sensing Dated Set for Geological Mapping in Namibia, Physics and Chemistry of the Earth*,* 30: 97- 108

Hunt, G. R., Salisbury, J. W, Lenhoff, C. J. (1971) Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: Halides, phosphates, arsenates, vanadates and borates. Modern Geology**, 3**, 121-132.

Kooistra, L. (2004) Incorporating Spatial Variability in Ecological Risk Assessment of Contaminated River Flood Plains. PhD Thesis, Radbound University Nijmengen, 171 pp.

Kooistra, L., Wehrens, R., Leuven, S. E. W. , Buydens, L.M.C. (2001) Possibilities of visible near infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river fl oodplains. Anal. Chim. Acta 446:97–105

Kemper, T., & Sommer S. (2002) Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 36:2742–2747.[Medline]

Massin J. (1972) Mine of Bougrine- Rapport new, ONM, Tunis.

Malley, D.F., Martin, P. D., McClintock, L. M., Yesmin, L., Eilers R. G., Haluschak, P. (2000) Feasibility of analyzing Canadian prairie agricultural soils by near infrared reflectance spectroscopy. p. 579–585. *In* A.M.C. and R. Giangiacomo (ed.) Near infrared spectroscopy: Proc. Int. Conf., 9th, Verona, Italy. June 1999. NIR Publ., Chichester, UK.

Malley, D. F. (1998) Near-infrared spectroscopy as a potential method for routine sediment analysis to improve rapidity and efficiency. Water Sci. Technol. 37:181–188.

Malley, D.F., & Williams P.C. (1997) Use of near-infrared reflectance spectroscopy in prediction of heavy metals in freshwater sediment by their association with organic matter. Environ. Sci. Technol. 31:3461–3467.

McCarty, G.W., Reeves III, J.B., Reeves V. B., Follet R. F., Kimble J.M. (2002) Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement. Soil Sci. Soc. Am. J. 66:640–646.

Mevik B.H. (2006) VIP.R: Implementation of VIP (variable importance in projection) for the 'pls' package. Script en language R, version 1.1, <http://mevik.net/ work/ software/ VIP.R>

Mila I. L.. (2007) Identification off Soil Property Variation Using Spectral and Statistical Analyses one Field and ASTER Dated. With Box Study of Tunisia. Thesis, International Institute for Geo-Information Science and Earth Observation, Enschede, The Netherlands. 101p

Roussev G., Radivoev B., Papov A. (1976) **:** Gisement de plomb de Jalta. Rapport géologique, compagne de recherche 1974 – 1975. Société tunisienne d'expansion minière. Convention de renouvellement des réserves des mines en activité du 11 .06 .1974 - Technoexportstroy – Bulgarproremi – Bulgarie. 101 p.

Sainfeld P. (1952) Les gîtes plombo –zincifères de la Tunisie. Annales des mines et de la géologie N°9. 252p.

Sebai A. (2007) Impacts des rejets miniers sur l'environnement Cas des bassins versants des oueds Méllègue et Tessa (Tunisie Septentrionale). Thèse, Faculté des Science de Tunis. 259p.

Siegel, F. R., (2002) Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. Springer - Verlag, Berlin.

Swayze, G.A, Clark, R. N., Smith, K. S, Hageman, P. L., Sutley, S. J. , Pearson, R. M., Rust, G. S., Briggs, P. H., Meier, A. L., Singleton, M. J., Roth, S. (2000) Using Imaging Spectroscopy to Map Acidic Undermines Waste. Environmental Science and Technology, 34: 47 - 54.

Swayze, G.A, Clark, R. N., Smith, K. S, Hageman, P. L., Sutley, S. J. , Pearson, R. M., Rust, G. S., Briggs, P. H., Meier, A. L., Singleton, M. J., Roth, S. (1998) Jet Propulsion Laboratory Publication 97-21, 1, 385-389.

Swayze, G. A., & Clark, R. N. (1995) Spectral identification of minerals using imaging spectrometrydata: evaluating the effects off spectral signal to noise and resolution using the Tricorder Algorithm: inSummaries off the Fifth Annual JPL airborne Earth Science Workshop, Jet Propulsion Laboratory Publication 95-1, p. 157 -158.

Slaughter, D.C., Pelletier M. G., Upadhyaya. S. K. (2001). Sensing soil moisture using NIR spectroscopy. Appl. Eng. Agric. 17:241–247.

Smith, G.D. Jervis A., Lennartsson, M., Bourne W.F. (2001)**.** Laboratory methods of estimating potentially mineralizable nitrogen in organic potting mixes. II. Development of near infrared reflectance spectroscopy method. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 32:2769–2781.

Thomas, K. & Stefan, S. (2002) Estimate of Heavy Metal Contamination in Soils after has Mining Accident Using Reflectance Spectroscopy. Environmental Science and Technology, 36 (12): 2742-2747.

Thompson, M. (1983) Analytical Methods in Applied Environmental Geochemistry. Applied Environmental Geochemistry. Academic Close Inc, London, 501 pp.

TANAGRA**:** http://chirouble.univ-lyon2.fr/~ricco/tanagra/,(acc be 2008).

TSG: www.thespectralgeologist.com. (CSIRO): the Commonwealth Scientific and Industrial Reasearch Organization. Version 6-4-2007

Wang L, Flax QZ, Jia D, Shi HS, Huang XH (2007) Analysis of possibilities of multispectral data for quantitative retrieving soil nutrition element content. Department of Earth Sciences, Nanjing University. (Direct Access Science 2009)

Wold, S., Sjostrom, M, Eriksson, L. (2001) PLS-regression: BASIC tool of chemometrics, Chemometrics and Intelligent Systems Laboratory, 58: 109-130

Yongling Weng, Peng Gong and Zhiling Zhu (2008) Soil salt content estimate in the yellow to rivet satellite delta with hyperspectral dated. Can. J. Remote sensing, vol34, No.3, pp.259-270

Wu, Y., Chen J., Wu X., Tian Q., Ji J. (2005a) Feasibility of reflectance spectroscopy for the assessment of soil mercury contamination. Environ. Sci. Technol. 39:873–878.

Wu, Y., Chen J., Wu X., Tian Q., Ji J. (2005b) Possibilities of reflectance spectroscopy for the assessment of contaminant elements in suburban soils. Appl. Geochem. 20:1051–1059.

Wu Yunzhao, Jun Chen, Junfeng Ji, Peng Gong,. Qilin Liao, Qingjiu Tian, Hongrui Ma (2007) A Mechanism Study of Reflectance Spectroscopy for Investigating Heavy Metals in Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 71:918–926 doi:10.2136/sssaj2006.0285.