Document generated on 04/16/2024 11:24 a.m.

Revue des sciences de l'eau
Journal of Water Science

Oued Moulouya: vecteur de transport des métaux lourds (Maroc)
Heavy metal transport by the Moulouya River (Morocco)

A. Bouabdli, N. Saidi, S. M'Baret, J. Escarre and M. Leblanc

Volume 18, Number 2, 2005

URI: https://id.erudit.org/iderudit/705556ar
DOI: https://doi.org/10.7202/705556ar

See table of contents

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)
1718-8598 (digital)

Explore this journal

Cite this article

Bouabdli, A., Saidi, N., M'Baret, S., Escarre, J. & Leblanc, M. (2005). Oued Moulouya: vecteur de transport des métaux lourds (Maroc). *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *18*(2), 199–213. https://doi.org/10.7202/705556ar

Article abstract

Mining activity started in Morocco in the 9th century. Several metals were prospected for but lead was preferentially mined owing to its silver content. The mining history of Morocco can thus be summarized by the history of lead prospecting within the country. Strong mining activity resumed in the 1970s and has been maintained since that time, with lead still being the main metal produced. In 1980 its production reached about 170,000 tons of concentrated lead, which corresponds to 3.5% of the world's production (Wadjinni, 1998). In 1975, the Aouli and Mibladen mines were depleted and in 1986 the Zaida mine was closed. This resulted in large mining districts being abandoned with their mining and metallurgic equipment left on the surface together with all the accompanying waste materials, including tailings. This has created an important source of contamination, progressively releasing trace elements into the environment.

The goal of the present study was to characterize the spatial distribution of the heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) released from the Aouli mine into the Moulouya River. This river, which drains the Aouli, Mibladen and Zaida mines, is a good example of the pollution impact arising from abandoned mining sites. In order to understand the behaviour and the fate of these metals within the only permanent river in this region, contamination levels were measured in three components of this river, namely: water, suspended solids and sediments.

Due to the presence of mountainous areas (Rif, Middle and High Atlas), the Moulouya River basin is characterized by variable relief. The river basin also contains high plateaus (the Horsts chain) and low plains (the Missour-Outat El Haj and the Taourirte-Guercif basins). This large area can thus be subdivided into three zones designated by the upper, middle and lower Moulouya basins (Fig.1).

The Upper Moulouya basin corresponds to the southwest region of the Oranaise Meseta that is bounded by the High Atlas on the Southeast and by the Middle Atlas on the Northwest. They are composed of two separate Paleozoic massifs (the Bou-Mia and the Aouli). The Paleozoic substratum that outcrops into these massifs consist of pelletic and quartzitic rocks intruded by Hecynian granites and overlain non-uniformly by a Mesozoic cover consisting of Triassic evaporite/clastics and Jurassic and Cretaceous carbonates and shales.

The Middle Moulouya basin is separated from the Lower Moulouya basin to the North by the Yacoubat paleo-high that corresponds to an East-West oriented topographic bulge where the river narrows considerably. The outcropped rock consists mainly of Jurassic carbonates and marls, Cretaceous carbonates, marls and sandstones and Tertiary and Quaternary conglomerates, marls and gypsum.

The Lower Moulouya basin corresponds to a vast plain extending from the Yacoubat High in the South to the Jbel Mazgout and the Beni-Snassen in the North. This area is underlain by Paleozoic granites, Triassic marls and basalts, Jurassic and Cretaceous carbonates, marls and sandstones and Tertiary and Quaternary conglomerates, marls and carbonates. The Moulouya river basin is characterised by a variable climate, which changes from a Mediterranean type in its low portion to a sub-Saharian type in its median portion and to a continental type at higher elevations.

Sampling was carried out during low water level periods. In order to obtain good representative sampling, three samples were taken from each station and were used to measure metal contaminant concentrations in water, suspended solids and sediments. The sediment samples were taken from approximately 5 cm below the surface within the river plain, which is characterized by fine-grained low-energy organic matter-rich sediments.

We defined a certain number of pollution parameters within the Moulouya basin, based on the samples taken from eight representative sites. The areal distribution of metal concentrations in water and in suspended solids shows the existence of two main contamination sources: the abandoned Aouli mine and urban waters. Dissolved Zn concentrations varied from 3 to 30 $\mu g \cdot L^{-1}$ and the two highest concentrations occurred at station 3 near the Aouli mine and at station 8 located in oued Za near the town of Taourirt (Table 1). Cadmium, Cu and Pb concentrations showed similar trends with high concentrations occurring at stations S3 and S8 for Cd and Cu and at stations S3 and S5 for Pb (Fig. 2). These high levels were explained by the effect of Aouli mine for station S3, the Tindit mineralization area for station S5 and urban waters from Taourirt for station S8.

Metal concentrations in sediments reflect the downstream attenuation of the Aouli mine effect (station S3). In fact this station is characterized by high metal concentrations, especially Pb and Zn and to a lesser degree Cd and Cu. For Cu, its concentration in sediments was found to be similar to its concentration in the suspended solids. This is explained by the precipitation of Cu(II) as oxides and hydroxides. The areal distribution of Pb and Cd was similar to that of Zn, suggesting that the Aouli mine is also a source of these metals.

By comparing concentration ratios of different metals with respect to that of Zn, we found that all these ratios remain constant downstream from the Aouli mine, with the exception of the Pb/Zn ratio, which increased at station S3 (Fig. 3). This distribution indicates an effect of the Aouli mine (station S3) and to a lesser degree of the Tindit area (station S4). No notable effect of the Moulouya tributaries on the concentrations of metals was detected.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 2005

This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online.

https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/

This article is disseminated and preserved by Érudit.

Érudit is a non-profit inter-university consortium of the Université de Montréal, Université Laval, and the Université du Québec à Montréal. Its mission is to promote and disseminate research.

https://www.erudit.org/en/

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, Rev. Sci. Eau 18/2(2005) 199-213

Oued Moulouya : vecteur de transport des métaux lourds (Maroc)

Heavy metal transport by the Moulouya River (Morocco)

A. BOUABDLI[1]*, N. SAIDI[1], S. M'RABET[1], J. ESCARRE[2], M. LEBLANC[3]

Reçu le 26 mai 2004, accepté le 18 janvier 2005**.

SUMMARY

Mining activity started in Morocco in the 9th century. Several metals were prospected for but lead was preferentially mined owing to its silver content. The mining history of Morocco can thus be summarized by the history of lead prospecting within the country. Strong mining activity resumed in the 1970s and has been maintained since that time, with lead still being the main metal produced. In 1980 its production reached about 170,000 tons of concentrated lead, which corresponds to 3.5% of the world's production (Wadjinni, 1998). In 1975, the Aouli and Mibladen mines were depleted and in 1986 the Zaida mine was closed. This resulted in large mining districts being abandoned with their mining and metallurgic equipment left on the surface together with all the accompanying waste materials, including tailings. This has created an important source of contamination, progressively releasing trace elements into the environment.

The goal of the present study was to characterize the spatial distribution of the heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) released from the Aouli mine into the Moulouya River. This river, which drains the Aouli, Mibladen and Zaida mines, is a good example of the pollution impact arising from abandoned mining sites. In order to understand the behaviour and the fate of these metals within the only permanent river in this region, contamination levels were measured in three components of this river, namely: water, suspended solids and sediments.

Due to the presence of mountainous areas (Rif, Middle and High Atlas), the Moulouya River basin is characterized by variable relief. The river basin also contains high plateaus (the Horsts chain) and low plains (the Missour-Outat El Haj and the Taourirte-Guercif basins). This large area can thus be subdivided into three zones designated by the upper, middle and lower Moulouya basins (figure 1).

1. Laboratoire de Géologie Dynamique et Appliquée, Université Ibn Tofail, BP 133, Faculté des Sciences, Kenitra, Maroc.
2. CEFE-CNRS, 1919, route de Mende, 34293 Montpellier Cedex 5, France.
3. Géofluides-Bassins-Eau, CNRS, Université de Montpellier 2, 34095 Montpellier, France.

* Correspondance : abdelhakboua@yahoo.com - tél. : +212 37 37 22 82 ; Fax : +212 37 37 27 70.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2006.

The Upper Moulouya basin corresponds to the southwest region of the Oranaise Meseta that is bounded by the High Atlas on the Southeast and by the Middle Atlas on the Northwest. They are composed of two separate Paleozoic massifs (the Bou-Mia and the Aouli). The Paleozoic substratum that outcrops into these massifs consist of pelletic and quartzitic rocks intruded by Hecynian granites and overlain non-uniformly by a Mesozoic cover consisting of Triassic evaporite/clastics and Jurassic and Cretaceous carbonates and shales.

The Middle Moulouya basin is separated from the Lower Moulouya basin to the North by the Yacoubat paleo-high that corresponds to an East-West oriented topographic bulge where the river narrows considerably. The outcropped rock consists mainly of Jurassic carbonates and marls, Cretaceous carbonates, marls and sandstones and Tertiary and Quaternary conglomerates, marls and gypsum.

The Lower Moulouya basin corresponds to a vast plain extending from the Yacoubat High in the South to the Jbel Mazgout and the Beni-Snassen in the North. This area is underlain by Paleozoic granites, Triassic marls and basalts, Jurassic and Cretaceous carbonates, marls and sandstones and Tertiary and Quaternary conglomerates, marls and carbonates. The Moulouya river basin is characterised by a variable climate, which changes from a Mediterranean type in its low portion to a sub-Saharian type in its median portion and to a continental type at higher elevations.

Sampling was carried out during low water level periods. In order to obtain good representative sampling, three samples were taken from each station and were used to measure metal contaminant concentrations in water, suspended solids and sediments. The sediment samples were taken from approximately 5 cm below the surface within the river plain, which is characterized by fine-grained low-energy organic matter-rich sediments.

We defined a certain number of pollution parameters within the Moulouya basin, based on the samples taken from eight representative sites. The areal distribution of metal concentrations in water and in suspended solids shows the existence of two main contamination sources: the abandoned Aouli mine and urban waters. Dissolved Zn concentrations varied from 3 to 30 $\mu g \cdot L^{-1}$ and the two highest concentrations occurred at station 3 near the Aouli mine and at station 8 located in oued Za near the town of Taourirt (Table 1). Cadmium, Cu and Pb concentrations showed similar trends with high concentrations occurring at stations S3 and S8 for Cd and Cu and at stations S3 and S5 for Pb (figure 2). These high levels were explained by the effect of Aouli mine for station S3, the Tindit mineralization area for station S5 and urban waters from Taourirt for station S8.

Metal concentrations in sediments reflect the downstream attenuation of the Aouli mine effect (station S3). In fact this station is characterized by high metal concentrations, especially Pb and Zn and to a lesser degree Cd and Cu. For Cu, its concentration in sediments was found to be similar to its concentration in the suspended solids. This is explained by the precipitation of Cu(II) as oxides and hydroxides. The areal distribution of Pb and Cd was similar to that of Zn, suggesting that the Aouli mine is also a source of these metals.

By comparing concentration ratios of different metals with respect to that of Zn, we found that all these ratios remain constant downstream from the Aouli mine, with the exception of the Pb/Zn ratio, which increased at station S3 (figure 3). This distribution indicates an effect of the Aouli mine (station S3) and to a lesser degree of the Tindit area (station S4). No notable effect of the Moulouya tributaries on the concentrations of metals was detected.

Keywords: *Moulouya river, heavy metals, sediments, water and mine.*

RÉSUMÉ

Les mines qui sont abandonnées avec leurs installations minières et métallurgiques constituent un exemple représentatif du transfert des éléments métalliques dans l'écosystème. Au Maroc, le site minier d'Aouli est drainé par l'oued Moulouya (l'unique oued de la région) d'une longueur de 520 km avec un bassin versant d'une superficie d'environ 50,000 km^2.

À travers ce travail, nous avons déterminé un certain nombre de paramètres chimiques afin de voir la destinée de certains métaux (Pb, Zn, Cu et Cd) issue de ce district minier abandonné.

Les résultats ont montré que dans l'eau, dans les matières en suspension et dans les sédiments, il y a une contamination métallique due à la mine d'Aouli situé au niveau de la Haute Moulouya ; tandis qu'au niveau de la Basse Moulouya, l'affluent oued Za contribue à cette contamination par un apport anthropique qui résulte en une augmentation des teneurs en cadmium, plomb et zinc. L'effet de cette contamination externe est également mis en évidence par les caractères géochimiques d'une station témoin situé en amont de l'oued loin de toute influence minière.

L'examen des rapports des différents éléments (Cd, Pb et Cu) par rapport au Zn dans les sédiments montre qu'ils sont préservés dans les sédiments en aval (Basse Moulouya). Par contre, au niveau de la Haute et la Moyenne Moulouya, on assiste à une diminution des rapports Cu/Zn et Cd/Zn et une augmentation du rapport Pb/Zn au niveau de la station S3 ; ce qui reflète l'effet de la mine d'Aouli.

L'augmentation des rapports au niveau des stations S1 et S4 sont en relation avec la présence d'algues et qui jouent un rôle important dans la modification des teneurs en Zn dans les sédiments.

L'étude de ces rapports a permis de confirmer que dans notre cas aucun effet notable dû aux apports des affluents n'est mis en évidence sur le contrôle des concentrations des éléments dans les sédiments de l'oued Moulouya. Cette particularité permet de suggérer que dans la cas de l'oued Moulouya la dilution physique est plus importante que la mobilisation chimique et permet d'expliquer le déclin en aval des concentrations des éléments métalliques.

Mots-clés : *Oued Moulouya, contamination, métaux lourds, sédiments.*

1 - INTRODUCTION

Le développement de l'activité minière au Maroc s'est amorcé au XIX^e siècle. À cette époque, plusieurs métaux étaient recherchés, et le plomb figurait parmi les métaux les plus exploités en raison de son étroite association avec l'argent.

Dans les années 70, une forte reprise de l'activité minière a eu lieu et s'est poursuivie sans relâche. Le plomb y représente une large part, sa production avait atteint des tonnages dépassant les 170000 tonnes de concentrés représentant environ 3,5 % de la production minière mondiale de plomb (WADJINNI, 1998). En 1975, les centres miniers d'Aouli et Mibladen ont été épuisés et abandonnés suivis par la fermeture de la mine de Zaïda en 1986. Dans ces zones, de vastes districts sont restés abandonnés avec leurs installations

minières et métallurgiques, laissant en surface des matériaux de déchets miniers, de rejets de laverie et de résidus métallurgiques. Les travaux de FUGE et al., 1989; DAVIES et BALLINGER, 1990; MERRINGTON et ALLOWAY, 1994, JUNG et THORNTON, 1996 et de JUNG, 2001 ont montré que ces types de districts sont une source importante de contamination à cause de la libération et de la dispersion des métaux contenus dans les résidus miniers.

C'est dans ce contexte qu'a été entreprise l'étude de l'impact des résidus des districts miniers de la Haute Moulouya sur la qualité de l'écosystème aquatique de l'unique oued de la région. En effet cet oued d'une longueur d'environ 520 km présente le plus grand fleuve du bord sud de la Méditerranée avec un bassin versant d'une superficie d'environ 50 000 km^2. Il draine dans sa partie amont des districts miniers abandonnés de Aouli, de Zeida et de Mibladen avant de se jeter dans la Méditerranée.

Le bassin versant de la Moulouya passe d'un type méditerranéen, dans la basse vallée de la Moulouya, à un climat continental relativement frais dans la Haute Moulouya et sub-aride à tendance saharienne dans les hauts plateaux de la Moyenne Moulouya. Les précipitations ne dépassent guère 300 à 400 mm/an et les écarts thermiques sont importants. (BENDAHHOU, 1995).

Le but de ce travail est de caractériser la distribution de la contamination par le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc issus de la boutonnière d'Aouli, et ce dans la phase dissoute, la matière en suspension et les sédiments du bassin versant de la Moulouya, dans le but d'évaluer la contamination potentielle et de comprendre le transfert vers l'aval des métaux dans l'unique oued de la région (Oued Moulouya).

2 - MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Présentation du site d'étude

Le bassin versant de la Moulouya est subdivisé en trois sous-bassins: La Haute, la Moyenne et la Basse Moulouya (figure 1).

De point de vue géographique, la cuvette de la Haute Moulouya constitue l'extrémité occidentale de la Meseta Oranaise, elle est constituée de deux massifs primaires dont la mise en place a provoqué la formation d'une minéralisation poly-métallique d'une importance majeure.

Cette région constitue le plus gros district minier du Royaume du Maroc. Parmi les minéraux qui composent essentiellement ce district, on rencontre la galène, la blende, la barytine, la cérusite, la chalcosite, la chalcopyrite, la pyrite, la limonite, la goethite... (EMBERGER, 1965). De point de vue stratigraphique, la couverture de la Haute Moulouya est composée de terrains d'âge paléozoïques, recoupés par des intrusions granitiques hercyniennes, sur lesquels vient se déposer en discordance une couverture mésozoïque (EMBERGER, 1965, COMBE M. et SIMONOT M. 1971a).

Quant à la Moyenne Moulouya, elle est caractérisée par des formations Jurassique (calcaires, calcaires dolomitiques, marno-calcaires), du Crétacé (marnes, grés et calcaires) et des formations Tertiaire et Quaternaire (marnes, conglomérats et gypses) (COMBE et SIMONOT, 1971b).

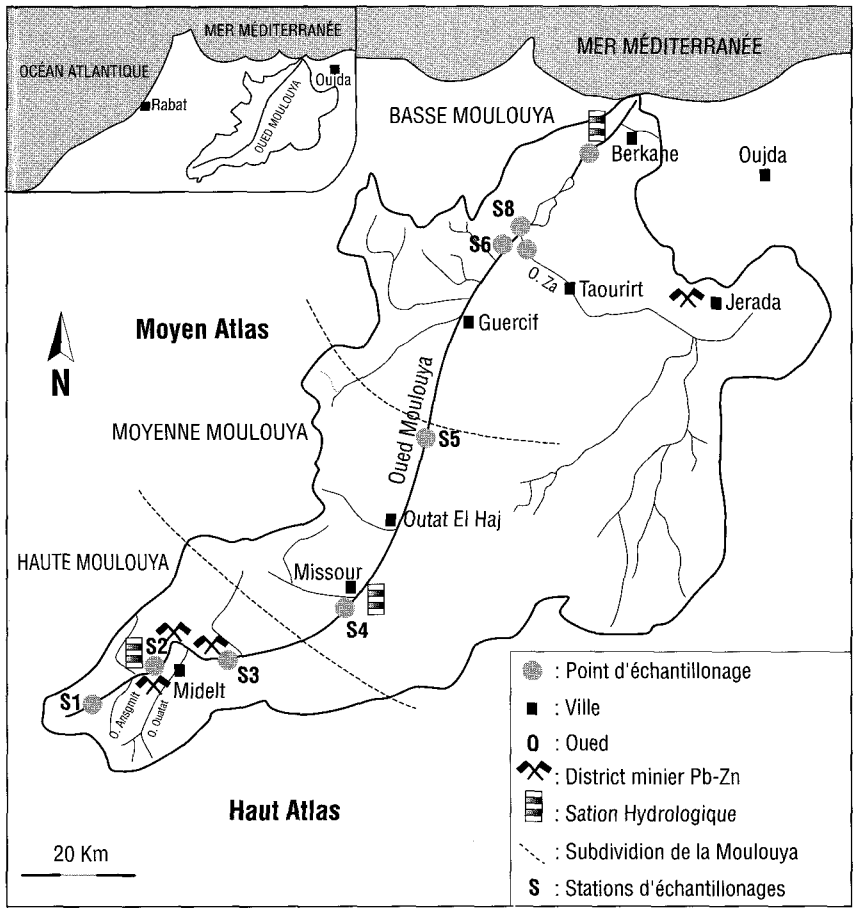

Figure 1 Carte de situation géographique du bassin versant de la Moulouya.
Geographic location of the Moulouya River basin.

En ce qui concerne la Basse Moulouya, elle est sous forme de cuvette dont la stratigraphie est diversifiée. Elle s'étale depuis le Primaire jusqu'aux dépôts actuels. Ces formations sont composées de granites, basaltes, marnes, marno-calcaires, calcaires dolomitiques, calcaires, grès, gypses et des conglomérats (BENDAHHOU, 1995).

2.2 Sites d'échantillonnage

L'échantillonnage sur le terrain a été effectué pendant une période d'étiage (mois de Mai), durant cette période les tributaires sont presque tous à sec (débit nul) à l'exception de l'affluent oued Za dans la Basse Moulouya.

Dans chaque station, trois prélèvements ont été faits dans le but de déterminer les concentrations en métaux dans la phase dissoute, dans les matières en suspension et dans les sédiments de fond de rivière.

Neuf stations d'études réparties dans le bassin ont été retenues de telle sorte qu'elles soient accessibles et reflètent les caractéristiques chimiques principales des eaux et des sédiments le long de l'oued Moulouya (figure 1).

• **Station S1:** se trouve à l'amont de l'oued Moulouya loin de toute perturbation minière et urbaine, elle se situe à 40 km de la mine d'Aouli et à 420 km de l'embouchure. Dans cette station le débit de l'eau est faible avec présence de plantes aquatiques importantes (algues). Elle est choisie comme une station témoin.

• **Station S2:** se situe en aval de S1 près du village « Lahcen », à une dizaine de kilomètres de la mine de Zaïda approximativement à 400 km de l'embouchure de la Moulouya; à cette station le niveau de l'eau dans l'oued est très bas et l'eau est trouble et son débit est pratiquement nul.

• **Station S3:** se situe au niveau de la mine abandonnée d'Aouli et à 385 km de l'embouchure. Dans cette station l'eau est limpide, le débit de l'Oued est moyen et la rivière est très encaissée. Au voisinage de la mine, des traces montrent que le niveau d'eau peut monter de plusieurs mètres et venir en contact avec les résidus miniers.

• **Station S4:** se trouve à l'aval de la ville de « Missour » à 300 km de l'embouchure dans un contexte alluvionnaire. Dans cette station, le débit de l'eau est moyen et on note la présence d'algues.

• **Station S5:** se situe près de la ville de « Tindit » à 255 km de l'embouchure. A cette station, le débit de l'eau est moyen et l'eau est trouble.

• **Station S6:** se situe en amont du confluent de l'oued Za et l'oued Moulouya. Dans cette station, l'eau est claire et montre la présence d'algues et le débit est important. Cette station se trouve à 155 km de l'embouchure.

• **Station S7:** se situe à 150 km de l'embouchure sur l'affluent l'oued Za en aval de la ville de Taourirt. Dans cette station, le débit est important avec présence d'algues filamenteuses. Elle est choisie afin d'estimer les rejets urbains.

• **Station S8:** se situe au voisinage immédiat de la confluence de l'oued Za avec l'oued Moulouya à 145 km de l'embouchure. Elle est choisie afin d'estimer l'impact des apports de l'oued Za sur l'Oued Moulouya. Dans cette station, le débit de l'oued devient plus important que dans les autres stations se trouvant en amont.

• **Station S9:** cette station se situe au niveau de « Machraa Saf-Saf ». Dans cette zone le débit de l'eau est fort avec présence d'une importante végétation sur les deux rives de l'oued. Elle se trouve à une vingtaine de kilomètres de l'embouchure.

2.3 Analyses

Les échantillons d'eau sont filtrés à travers des filtres en nitrocellulose de 0,45 µm de porosité, puis acidifiés sur le terrain avec de l'acide nitrique (HNO_3) ultra-pur.

Les filtrats obtenus avec la charge particulaire sont acidifiés à leur tour avec de l'acide nitrique (HNO_3) ultra-pur afin de détruire la matière organique par oxydation en milieu acide fort, ce qui assure la solubilisation des éléments.

Quant aux sédiments, ils sont prélevés par une benne à 5 cm de la surface, sur les berges de la Moulouya, au niveau des zones à sédimentation calmes et riches en matériaux fins et ils sont conservés dans des sacs en plastique.

Une fois au laboratoire, les échantillons de sédiments sont séchés à l'étuve pendant 24 heures, puis tamisés à 0,2 mm sur une série de tamis AFNOR. Ensuite on a pris 1 g de ce sédiment qu'on a mélangé avec 10 ml de HNO_3 (ultra-pur) et 5 ml de $HClO_4$ (ultra-pur) à une température de 150 °C pendant 16 heures afin d'avoir une bonne digestion (COOK, 1998); puis on a dilué le digeste obtenu à 100 ml pour être analysé.

Les concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn ont été analysées dans les trois fractions en utilisant l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) au Laboratoire de Géofluides-Bassin-Eau (Maison de l'eau) de l'Université de Montpellier II-France.

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 L'eau

D'après les résultats d'analyse obtenus dans notre étude, on remarque que les concentrations en Zn dissous sont relativement élevées en particulier au niveau des stations S2, S3 et les stations S7 et S8, et ceci par rapport aux autres métaux: le Cd, le Cu et le Pb qui présentent des concentrations relativement faibles (tableau 1).

L'évolution spatiale du Zn dissous montre des teneurs qui varient entre 3 et 30 $\mu g.L^{-1}$ avec deux pics: un au niveau de la station S3 (Aouli) qui est de l'ordre de 30 $\mu g.L^{-1}$ et l'autre au niveau de la station S8 (aval confluence Za-Moulouya) qui est de l'ordre de 27,5 $\mu g.L^{-1}$ (figure 2). En ce qui concerne la station S3, l'augmentation pourrait provenir du district minier d'Aouli où le principal minéral exploité du gisement est la sphalérite (Sulfure de zinc). Quant à la station S8, l'augmentation observée pourrait résulter de l'arrivée de contaminants en provenance de l'affluent oued Za; en effet sur ce dernier une analyse a été effectuée (station S7) et a montré des teneurs élevées en Zn de l'ordre de 24,6 $\mu g.L^{-1}$ (tableau 1); cette station témoigne de l'impact des rejets urbains de la ville de Taourirt sur l'oued Moulouya (ECH-CHOKRI, 2000; EL FOUNTI 2000).

Par ailleurs, l'échantillonnage a été effectué durant une période d'étiage où le phénomène de dilution serait absent; de ce fait, la diminution des teneurs du Zn dissous observée dans les autres stations peut être attribuée à la complexassions du Zn sur la matière en suspension. Étant donné que notre milieu d'étude se caractérise par une richesse en formations carbonatées, d'où l'effet tampon que procurent ces dernières, on aboutit à des conditions de pH qui varient entre 7 et 8 (tableau 1), ceux-ci facilitent le phénomène de complexassions du zinc sur les matières solides. En effet, sous des conditions de pH > 7,7, la forme divalente du zinc est plus abondante, ce qui favorise sa complexassion à la charge colloïdale en suspension. En effet la complexassions du zinc avec la matière organique est connue dans les eaux naturelles, surtout avec la présence d'atomes donneurs de sulfure et d'azote. MANTOURA *et al.* (1978) ont montré que le zinc peut former des complexes organiques avec les

Tableau 1 Teneur de certains éléments traces dans la fraction dissoute, dans les matières en suspension et les sédiments des échantillons de l'oued Mou louya (M.S. : matière en suspension, Séd. : Sédiments, nd : non déterminé

Table 1 *Concentrations of certain trace elements in water, suspended solids and sediments of the Moulouya River (Solid suspension (M.S.), sediments (Séd) and not determined (nd).*

		pH	M.S	Cd			Cu			Pb			Zn		
STATIONS	**(distance en km / à l'embouchure)**	**Diss.**	**mg**	**Diss. (µg/l)**	**M. S (mg/kg)**	**Séd. (mg/kg)**	**Diss. (µg/l)**	**M. S (mg/kg)**	**Séd. (mg/kg)**	**Diss. (µg/l)**	**M. S (mg/kg)**	**Séd. (mg/kg)**	**Diss. (µg/l)**	**M. S (mg/kg)**	**Séd. (mg/kg)**
Témoin	**S1** (420km)	7	nd	0,03	nd	0,19	2,4	nd	20,3	0,36	nd	19,2	5,4	nd	81
Zaïda	**S2** (400km)	7,1	34,4	0,17	0,038	nd	6	2,35	nd	0,59	4,97	nd	13,1	5,71	nd
Aouli	**S3** (385km)	7,6	5,5	0,15	0,016	0,8	8,2	1,77	27,88	25,97	7,94	710	30	1,77	949
Missour	**S4** (300km)	7,4	7,6	0,11	0,019	0,3	5,8	2,37	21,8	0,75	2,99	137	5,6	2,48	136
Tindit	**S5** (255km)	7,8	7,6	0,05	0,007	0,25	3	1,05	19,14	10,84	1,11	70	3	0,79	236
Amont confluent Za	**S6** (155km)	7,9	16,5	0,14	0,012	nd	7,3	1,67	nd	0,6	1,97	nd	7	10,72	nd
Affluent Oued Za	**S7** (150km)	7,7	21,5	0,31	0,013	0,23	14,2	1,61	13,45	15,5	1,2	33	24,6	1,42	86
Aval confluent Za	**S8** (145km)	7,8	14,6	0,32	0,01	0,18	20,3	1,47	15,65	0,63	1,67	28	27,5	1,47	193
Machra-Safsaf	**S9** (25km)	nd	12,5	0,07	0,011	0,184	2,8	1,36	12,6	0,54	0,6	22	2,6	1,34	143

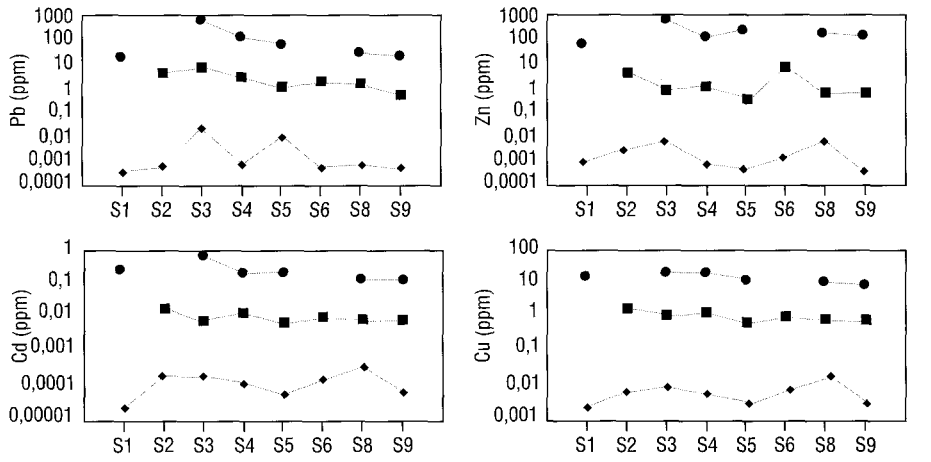

Figure 2 Répartition des éléments dans les différentes stations (Rond : dans les sédiments, Carré : dans la matière en suspension et Triangle : dans la fraction dissoute).

Areal distribution of différent elements in sediment (circle), solid suspension (squares) and in water (triangles).

substances humiques variées et ces complexes sont dotés d'une constante de stabilité élevée; ce qui pourrait expliquer en partie dans notre cas l'augmentation des teneurs dans la matière en suspension qui sont de l'ordre de 11 ppm dans la station S6 où le pH est égal à 7,9.

Bien que les concentrations dissoutes de cadmium, cuivre et plomb ne sont pas aussi élevées que celles du zinc les profils de répartition entre les différentes stations montrent une certaine similarité qui se caractérise par des augmentations dans la phase dissoute au niveau des stations S3 et S8 à l'exception du Pb où la teneur augmente seulement au niveau des stations S3 et S5 avec des teneurs respectivement de 26 $\mu g.L^{-1}$ et 11 $\mu g.L^{-1}$ (figure 2).

Cette augmentation en plomb est probablement due au fait que les eaux de la Moulouya drainent les stériles miniers d'Aouli (station S3). De plus le point d'échantillonnage de cette station se trouve en aval du déblai minier du district d'Aouli qui correspond à une zone minéralisée où l'on rencontre des grains de galène, de barytine, de cérusite, de chalcosite, de chalcopyrite, de pyrite, de limonite, de goethite... (EMBERGER, 1965). Pour l'anomalie enregistrée au niveau de la station S5, elle peut s'expliquer par l'existence dans cette région (Tindit), d'indices de minéralisations de plomb (ECH-CHOKRI, 2000); dans ce cas le drainage des eaux à partir de cette région entraîne un lessivage de cet élément dans les eaux de l'oued Moulouya. Par ailleurs, la présence du plomb dissous est conditionnée par les valeurs de pH qui oscillent entre 6 et 8 de telles valeurs suggèrent l'existence de deux espèces de Pb solubles Pb^{2+} et $Pb(OH)^{+}$ avec dominance de ce dernier à pH 8 (HEM et DURUM, 1973), ce qui est le cas de notre milieu.

Pour l'augmentation enregistrée en cadmium et en cuivre au niveau de la station S8 dans la phase dissoute (figure 2) ceci peut être expliqué par un apport anthropique lié à l'industrie galvanoplastique et à l'agriculture qui utilise le sulfate de cuivre drainé à partir de l'oued Za (EL FOUNTI, 2000). En effet l'analyse de ces élément dans la station S7 confirme cet apport.

La répartition des éléments (Cd, Cu, Pb et Zn) en phase dissoute montre d'une part d'une manière très claire l'influence de la mine d'Aouli qui est bien marquée au niveau de la station S3 et d'autre part l'effet anthropique dû aux apports de l'Oued Za au niveau de la station S8.

3.2 Les matières en suspension

L'évolution spatiale des teneurs en métaux dans la phase particulaire montre que les métaux étudiés (Pb, Cu, Zn et Cd) présentent presque le même profil de l'amont vers l'aval avec des concentrations plus élevées que celles de la phase dissoute.

D'autre part, si on compare la distribution des métaux entre les différentes stations dans la phase particulaire, on voit que ces métaux présentent des teneurs plus élevées au niveau des stations S2 et S6 par rapport aux autres stations et que ces stations montrent des quantités importantes en matières en suspension (MES) qui sont respectivement 34 et 16,5 mgL^{-1}. Ceci nous laisse penser que l'abondance des matières en suspension influence sensiblement le partage des éléments métalliques. Ce résultat est en accord avec les travaux de BRADLEY S.B. et LEWIN J., 1982 et ceux de AXTMANN et LUOMA (1991), qui indiquent que dans les rivières à pH proche de la neutralité, l'apport du métal est largement dominé par la phase particulaire et que ce matériel est largement responsable du stockage et du transport des métaux lourds dans les systèmes fluviaux.

La distribution des différents métaux dans la phase particulaire montre un profil similaire à celui des sédiments (figure 2), ce qui nous laisse suggérer que l'adsorption des métaux sur la matière en suspension est favorisée par les conditions du milieu.

3.3 Sédiments

Des études ont montré que la distribution des métaux liés aux sédiments dans une rivière peut être affectée par la source et la forme des apports primaires (BRADLEY et COX, 1986), les caractéristiques physico-chimiques de la rivière (GEESEY *et al.*, 1984), la nature et la granulométrie du sédiment (JENNE E.A., KENNEDY V.C., BURCHARD J. M. et BALL J.W., 1980, TESSIER *et al*, 1980, 1982), les apports des sédiments à partir des affluents (WOLFENDEN et LEWIN, 1977; BRADLEY et COX, 1986; PARKS et al., 1986; LEENAERS *et al.*, 1988), la teneur en matière organique des sédiments (ELLIOT *et al.*, 1986) et la composition minéralogique du sédiment (KINNIBURGH *et al.*, 1976; CAVALLARO et MC BRIDE, 1984; KUO, 1986; ZIPER *et al.*, 1988; SONG *et al.*, 1999).

Parmi les caractéristiques des métaux dans la phase dissoute et dans les sédiments, il y a certains paramètres qui semblent pouvoir caractériser les effets des apports dans les sédiments. Ces caractéristiques sont illustrées dans notre cas par les concentrations du Zn. En effet cet élément fait partie des minéralisations caractéristiques de la Haute Moulouya et montre des concentrations relativement élevées dans les sédiments par rapport aux autres éléments (Cd, Cu et Pb).

En se basant sur ces caractéristiques, les profils des métaux dans les sédiments de l'oued Moulouya (figure 2) montrent une certaine particularité qui correspond à un profil d'atténuation en aval du site minier d'Aouli (S3). Cette station se caractérise par des teneurs élevées en métaux spécialement en plomb et zinc et à un certain degré pour le cadmium et le cuivre

À ce niveau, cette augmentation pourrait être due soit à l'adsorption du zinc sur les colloïdes du fer, soit à la co-précipitation, soit à la précipitation du zinc. En effet la précipitation du zinc peut se produire selon la réaction suivante:

$$Zn^{2+} 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_{2(amorphe)} + 2H^+$$

En effet, ceci peut être corroboré par les concentrations élevées du zinc dans les sédiments du lit. De tels résultats sont similaires à ceux de KIMBALL *et al* (1995) dans la rivière Arkansas en Colorado (États-Unis).

Les concentrations en plomb et en cadmium suivent le même profil que celui de zinc (figure 2) ceci laisse penser aux influences des activités minières. Si on regarde la distribution de ces éléments entre les matières en suspension et les sédiments, on voit leur concentration diminuer vers l'aval. Les teneurs plus ou moins élevées de plomb et de cadmium dans les matières en suspension et dans les sédiments sont en accord avec l'adsorption ou la précipitation du plomb et du cadmium sur les colloïdes se trouvant dans la matière en suspension et dans les sédiments.

Pour le cuivre, sa distribution dans les sédiments montre un profil caractéristique d'atténuation avec des concentrations de l'ordre de 28 $mg.kg^{-1}$ au niveau de la mine (station S3) qui diminue vers l'aval dont la concentration est de l'ordre de 13 $mg.kg^{-1}$ au niveau de la station S9. Cette répartition est très similaire à celle trouvée dans la matière en suspension; le partage de cet élément entre les deux phases pourrait être expliqué par la précipitation de Cu^{2+} sous forme d'oxydes ou hydroxydes dans les sédiments.

D'autre part, MOORE (1993) indique que le rapport des métaux provenant du drainage des mines reste relativement constant en aval de la source de contamination.

À cet effet, on a procédé au calcul des rapports de métaux dans notre bassin par rapport au Zn. Notre choix s'est porté sur le zinc du fait que c'est un métal index approprié pour la comparaison avec les autres métaux, puisqu'il montre des concentrations importantes aussi bien dans les sédiments que dans la matière en suspension, de plus c'est un métal caractéristique des minéralisations de la mine. De ce fait, les rapports des métaux par rapport au Zn dans les sédiments seraient une caractéristique susceptible de distinguer la signature des sources des métaux issues de la mine sur les sédiments du lit en aval de la rivière.

Si le rapport du métal sur le Zn dans les sédiments du lit est préservé dans les sédiments en aval, alors les arrivées des sédiments par les affluents non contaminés n'ont aucun effet sur ce rapport et la signature chimique de la mine reste évidente; si le rapport du métal sur le Zn dans les sédiments du fleuve change envers le rapport des sédiments des affluents, donc le mélange avec les sédiments des affluents masque les effets des activités minières sur la chimie des sédiments du lit de la rivière.

Si on examine les rapports des différents éléments par rapport au Zn, on voit qu'ils sont préservés dans les sédiments en aval (Basse Moulouya). Par contre, au niveau de la Haute et de la Moyenne Moulouya, on assiste à une diminution des rapports Cu/Zn et Cd/Zn et à une augmentation du rapport Pb/Zn au niveau de la station S3; ce qui reflète l'effet de la mine d'Aouli. Par ailleurs, au niveau des stations S1 et S4, on assiste à une augmentation de tous les rapports. Ce changement est dû au fait que dans ces stations, il y a présence d'algues et de plantes aquatiques qui jouent un rôle important dans la modification des teneurs en Zn dans les sédiments.

Dans notre cas aucun effet notable dû aux apports des affluents n'est mis en évidence sur le contrôle des concentrations des éléments dans les sédiments de l'oued Moulouya.

Cette particularité permet de suggérer que dans le cas de l'oued Moulouya la dilution physique est plus importante que la mobilisation chimique et permet d'expliquer le déclin en aval des concentrations des éléments.

En effet, l'importance des processus physiques n'est pas surprenante dans une rivière à pH près de la neutralité, et où l'apport du métal domine essentiellement sous sa forme particulaire (AXTMANN et LUOMA, 1991).

4 - CONCLUSION

L'oued Moulouya qui draine les sites miniers d'Aouli, Mibladen et Zaïda est un exemple représentatif du transfert des métaux à partir des sites miniers abandonnés. En effet, ce transfert des polluants métalliques à partir de ces sites fournit une indication sur la destinée et le partage des métaux dans l'environnement.

Dans l'eau et dans les matières en suspension, les métaux montrent certains paramètres qui apparaissent caractériser les effets des activités minières. Ces paramètres sont bien mis en évidence par le comportement du Zn.

La répartition du Cd, du Cu, et du Zn dans la fraction dissoute montre d'une manière très claire l'influence des affluents, en particulier l'oued Za. D'un autre côté, l'effet de la mine d'Aouli est bien mis en évidence à partir de la distribution du Cd, du Pb et du Zn. L'effet de cette contamination externe (les mines et l'affluent oued Za) est également mis en évidence par les caractères géochimiques de la fraction dissoute de la station S1 (témoin) qui montre des teneurs faibles par rapport aux autres stations.

Les concentrations du Cd, du Pb et du Zn dans les sédiments de l'oued Moulouya ont des teneurs qui sont élevées dans les stations en amont par rapport aux sédiments des affluents ainsi que ceux des stations se trouvant en aval, ce qui reflète clairement l'effet de la mine.

Les rapports des métaux Cd, Pb et Cu par rapport au Zn dans les sédiments sont une caractéristique qui permet de distinguer la signature des sources des métaux sur les sédiments du lit en aval, et en particulier l'effet de la mine.

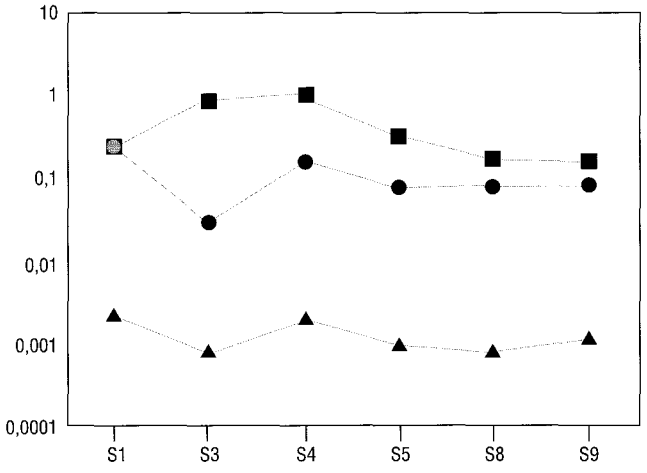

Figure 3 Évolution des rapports entre les différents métaux et les teneurs en zinc dans les différentes stations (Carré : Pb/Zn, Rond : Cu/Zn et Triangle : dCd/Zn).

Ratio of different elements with respect to Zn (Pb/Zn (squares), Cu/Zn (circles) and Cd/Zn (triangles)).

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme thématique d'appui à la recherche scientifique (PROTARS II: P23/39) ainsi que dans le cadre de l'action intégrée inter-universitaire Maroco-française (N: MA/02/42).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AXTMANN E.V. et LUOMA S.N., 1991. Large-scale distribution of metal contamination in the fine-grained sediments of the Clark Fork river, Montana, U.S.A. *Appl. Geochem,* 6: 75-88.

BENDAHHOU Z., 1995. La zone littorale de la Moulouya (Maroc nord-oriental): Transits sédimentaire, évolution morphologique, géochimie et état de la pollution, Thèse de 3e cycle, Université Med V, Rabat, Maroc.

BRADLEY S.B. et COX J.J., 1986. Heavy metals in the Hamps and Manifold Valleys, North Staffordshire, U.K.: distribution in flood-plain soils. *Sci. Total Environ,* 50: 103-128.

BRADLEY S.B. et LEWIN J., 1982. Transport of heavy metals on suspended sediments under high flow conditions in a mineralized region of Wales. *Environ. Pollut,* 4: 257-267.

CAVALLARO N. et MCBRIDE M.B., 1984. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am. J,* 48: 1050-1054.

COMBE M. et SIMONOT M.. 1971a. La Haute Moulouya, le sillon d'Itzer-Enjil et le massif de Bou-Mia – Aouli. *Notes & Mémoires.* Service Géologique du Maroc, 231 : 193-201.

COMBE M. et SIMONOT M.. 1971b. La Moyenne Moulouya. *Notes & Mémoires.* Service Géologique du Maroc, 231.

COOK R., 1998 Bioavailability of Trace Metal in Urban Contaminated Soil. PhD thesis.Departement of Natural Resource Sciences. McGill University. Québec. Canada.

DAVIES B.D. et BALLINGER R.C. 1990. Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips. Environ. *Geochem. Health,* 12: 291-300.

ECH-CHOKRI R, 2000. Contrôle géochimique des éléments majeurs et en traces dans le bassin versant de la Moulouya. D.E.S.A. Faculté des Sciences, Kenitra, 120 pp.

EL FOUNTI L, 2000. Évaluation de la qualité physico-chimique et métallique dans le bassin versant de la Moulouya. D.E.S.A. Faculté des Sciences, Kenitra, 59 pp.

ELLIOTT H.A., LIBERATI M.R. et HUANG C. P., 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. J. Environ. Qual, 15: 214-219.

EMBERGER A., 1965. Colloque sur les gîtes stratiformes (*Notes & M. Serv. Géol.* Maroc, n° 181). Introduction à l'étude des minéralisations plombifères de la Haute Moulouya, 167-174.

FUGE R., PAVELEY C.F. et HOLDHAM M.T. 1989. Heavy metal contamination in the Tanat Valley, North Wales. *Environ. Geochem. Health,* 11: 127-135.

GEESEY G.G., BORSTAD L. et CHAPMAN P.M., 1984. Influence of flow-related events on concentration and phase distribution of metals in the lower Fraser River and a small tributary stream in British Columbia, Canada. *Water Res,* 18: 233-238.

GIBBS R.J. (1973) Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science,* 180: 71-73.

HEM D. et DURUM W.H., 1973. Solubility and occurrence of Lead in surface water.J.A.W. *W.A.*5, 8: 562-568.

JENNE E.A., KENNEDY V.C., BURCHARD J. M. et BALL J.W., 1980. Sediment collection and processing for selective extraction and for total trace element analyses. In *Contaminants and Sediments* (ed. R.A.Baker), Vol. 2, pp. 169-190. Ann Arbor Science Publishers.

JENNETT K.C. et FOIL J.A., 1979. Trace metal transport from mining, milling and smelting watersheds, *Water Poll. Control Fed,* 51 : 378-405.

JUNG M.C. et THORNTON I., 1996. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine Korea. *Appl. Geochem,* 11: 53-59.

JUNG M.C., 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Appl. Geochem,* 16: 1369-1375.

KIMBALL B.A., CALLENDER E. et AXTMANN E.V., 1995. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A. *Applied Geochem,* 10: 285-306.

KINNIBURGH D.G., JACKSON M.L. et SYERS J.K., 1976. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J,* 40: 796-799.

KUO S., 1986 Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium, or calcium by a hydrous ferric oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J,* 50: 1412-1419.

LEENAERS H., SCHOUTEN C.J. et RANG M.C., 1988. Variability of the metal content of flood deposits. *Environ. Geol. Water Sci,* 11 : 95-106.

MANTOURA R.F.C., DICKSON A. et RILEY J.P., 1978. The complexassions of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science,* 6: 387-408.

MARRON D.C., 1987. Flood-plain storage of metal-contaminated sediments downstream of a gold mine at Lead, South Dakota. In *The Chemical Quality of Water and the Hydrologic Cycle* (eds R.C. Averett and D.M. McKnight), pp. 193-209. Lewis Publishers.

MERRINGTON G. et ALLOWAY B.J. 1994. The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the U.K. *Applied Geochem,* 9: 677-687.

MOORE J.N., 1993. Fingerprinting sources of metal contamination using elemental ratios. *E O S,* 47 : 266.

PARKS J.W., SUTTON J.A. et LUTZ A., 1986. Effects of point and diffuse source loadings on mercury concentrations in the Wabigoon River: Evidence of a seasonally varying sediment-water partition. *Can. J. Fish. Aq. Sci,* 43 : 1426-1444.

REECE D.E., FELKEY J.R. et WAI C.M., 1978. Heavy metal pollution in sediments of the Coeur d'Alene River, *Idaho. Environ. Geol,* 2 : 289-293.

SALOMONS W. et FORSTNER U., 1984. Metals in the Hydro-cycle. Springer.

SONG Y., WILSON M.J., MOON H.S., BACON J.R. et BAIN D.C., 1999. Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochem,* 14 : 621-633.

TESSIER A.0., CAMPBELL P.G.C. et BISSON M., 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois Rivers (Quebec). *Can. J. Earth Sci,* 17 : 90-105.

TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. et BISSON M., 1982. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: Implications for geochemical exploration. *J. Geochem. Explor,* 16 : 77-104.

WADJINNI A., 1998. Le plomb au Maroc: Cas des districts de Touissit et de Jbel Aouam. *Chronique de la recherche minière,* 531/532 : 9-28.

WOLFENDEN P.J. et LEWIN J., 1977. Distribution of metal polluants in flood-plain sediments. *Catena,* 4 : 309-317.

ZIPER C., KOMARNENI S. et BAKER D.E., 1988. Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52 : 49-53.