

SPÉCIATION CHIMIQUE DU ZINC ET DU CUIVRE DANS LES SÉDIMENTS DU LAC FOUARAT AU MAROC

H. BENBOUIH *, H. NASSALI *, A. EI ABDELLAOUI **, A. SRHIRI *

* *Laboratoire d'Electrochimie et des Etudes d'Environnement, Dép de Chimie,
Faculté des Sciences, BP 133, Kénitra, Maroc (fax: 07 37-27-70)*

** *Laboratoire National, Ministère de l'Environnement, Rabat-Chellah, Maroc*

(Soumis en décembre 1999, accepté en décembre 2000)

RESUME: Les sédiments du lac Fouarat (Nord-Est de la ville de Kénitra) ont fait l'objet d'une étude par fractionnement chimique du zinc et du cuivre. Cette étude avait pour principal objectif la détermination des associations métal-substrat sédimentaire, et d'estimer par conséquent, le degré de remobilisation de chacun des métaux à partir de leur réserve (sédiments). Les résultats obtenus par le dosage du métal total montrent que le maximum des teneurs en zinc et en cuivre est enregistré au niveau de la station S4. L'étude par fractionnement chimique montre que le zinc s'associe préférentiellement aux oxydes de Fe-Mn et à la phase carbonatée-échangeable. Cependant, le cuivre montre une forte association avec la phase organique. La remobilisation de ces métaux est très probable vu que les phases discutées ci-dessus (oxydes de Fe-Mn, matière organique et carbonatée échangeable) sont des composés facilement dissociables au moindre changement des conditions physico-chimiques (pH, Matière organique,...)

Mots clés: Lac Fouarat, métaux lourds, sédiments, spéciation chimique, association métal-substrats lithochimiques.

ABSTRACT: Geochemical analyse of sediments of lake Fouarat level in Morocco reveal the existence of mineralogic associations, particularly Zn and Cu within lithochemicals substrates. The results obtained by the dosage of total metal show that the maximum contents of Zn and Cu is recorded at the station number 4. Analyse of chemical fraction shows that the Zinc was associated preferentially with iron and manganese oxides and carbonates-exchangeables cations phase. However the copper show a strong association with the organic phase. The phases discussed above are easily dissociables with the slightest changes in physicochemical conditions (pH, organic matters content,...)

Keys words: Lake Fouarat, heavy metals, sediment, chemical speciation, metal-lithochemicals substrates.

INTRODUCTION

Le lac Fouarat au Nord-Est de la ville de Kénitra est sise dans la zone de protection éloignée du champ captant Ahmed Taleb, élaborée par le projet de protection des ressources en eaux potables établi par l'Office Nationale de l'Eau Potable (ONEP), [1]. Cette dépression, qui communique avec

la nappe phréatique sus-jacente, est devenue actuellement un exutoire dans lequel sont déversés sans traitement préalable les effluents domestiques et industriels.

Le contact direct de ce site avec la commune de Saknia qui représente le tiers de la population de Kénitra, le risque de contamination de la nappe phréatique qui alimente la région en eau potable ainsi que le danger du transfert des polluants vers l'estuaire de Sebou nécessitent une étude détaillée du système.

Deux types de pollution sont détectés dans le lac Fouarat: une chimique (phosphates, chlorures, sulfates,...) [2,3]. et une métallique [3,4]. Cette dernière est plus dangereuse car les métaux lourds se distinguent des autres polluants chimiques par leur faible biodégradabilité et leurs important pouvoir de bioaccumulation le long de la chaîne trophique, ce qui peut causer d'important dégâts écologiques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement géochimique du zinc et du cuivre dans les sédiments du lac Fouarat, et ceci dans le but d'une évaluation du degré d'atteinte pour chaque métal vis à vis de son environnement.

L'étude du comportement géochimique de ces métaux a permis de mettre en évidence les formes chimiques sous lesquelles ils se trouvent au sein du sédiment. Puisque ce dernier constitue un support important de la pollution qui menace l'environnement aquatique, même si on arrive à inhiber les sources de la pollution, le danger persistera toujours et dépendra des associations du métal avec le substrat sédimentaire et des conditions physico-chimiques du milieu tels que la température, l'oxygénation, le potentiel d'oxydoréduction, la concentration de la matière organique et le pH.

MATERIELS ET METHODES

Les échantillons de sédiments ont été prélevés au niveau de six stations (voir figure 1) à bord d'une barque en période d'étiage. Le prélèvement a été effectué à l'aide d'une benne à main. Ils ont ensuite été conservés dans des sacs en plastique alimentaire, puis brassés pour assurer leur homogénéisation.

Les échantillons recueillis ont été conservés, dès leur prélèvement jusqu'au moment de la minéralisation dans une enceinte réfrigérée à 4°C. Dès l'arrivée au laboratoire, l'élimination des cailloux et des débris de végétation est réalisée à l'aide d'un tamis de 2 mm de diamètre de maille. Le sédiment humide est tamisé sur un tamis de 63µm de diamètre de maille. C'est sur la fraction fine (< à 63µm) que s'est effectué le dosage des métaux lourds [5] et de la matière organique [6].

Le fractionnement chimique a été réalisé par des attaques successives et de plus en plus

agressives en utilisant des réactifs spécifiques de façon que lorsqu'une phase est extraite, les autres restent intactes [7,8].

Les différentes phases extraites sont:

- Phase I: les carbonates et les cations échangeables.
- Phase II: les hydroxydes de fer et de manganèse.
- Phase III: les oxydes de fer et de manganèse.
- Phase VI: la matière organique et les sulfures.
- Phase V: les silicates

Les solutions obtenues à partir de ces différentes attaques sont analysées par un spectrophotomètre d'absorption atomique de type Perkin Elmer 1100 à flamme air-acétylène.

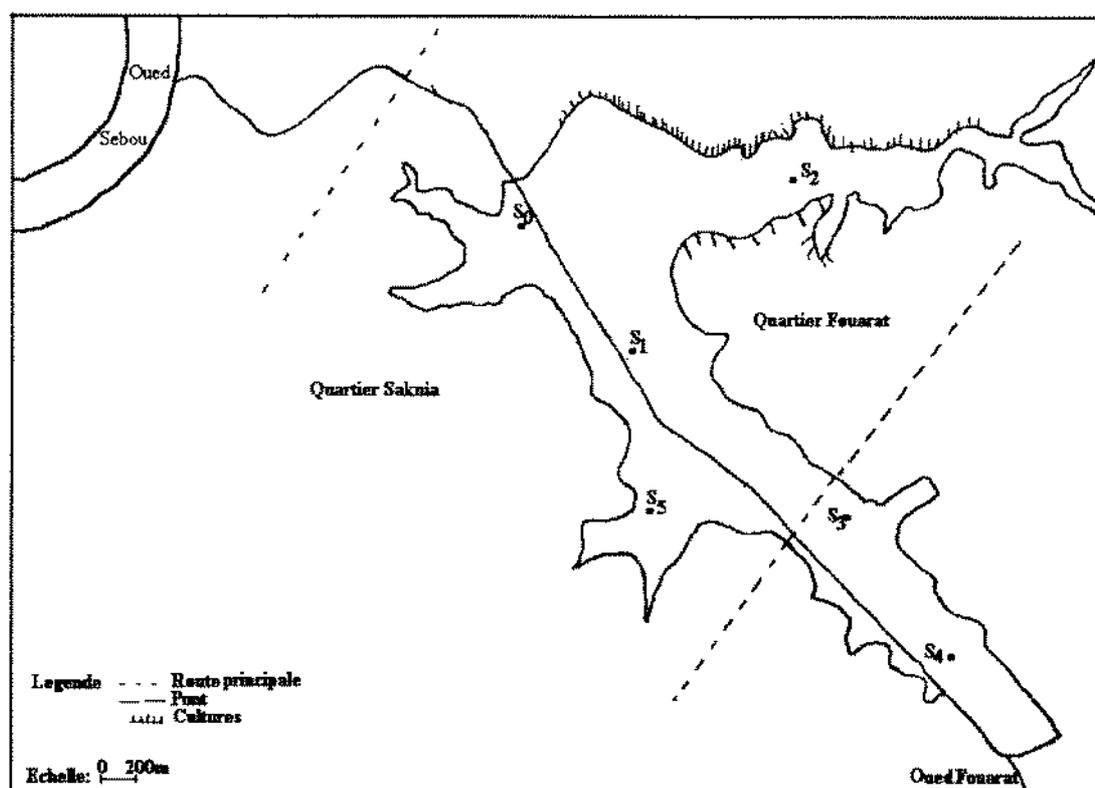


Figure 1: Localisation des sites de prélèvement des sédiments étudiés

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La matière organique dans les sédiments joue un rôle important dans la fixation et la complexation des micropolluants (métaux en particulier). Elle provient de la décomposition de produits d'origine animale (mollusque, poissons, ...) ou végétale (algues,...) et du lessivage des sols environnant les cours d'eaux.

Les teneurs en matière organique des sédiments du lac Fouarat oscillent entre 17 et 34%

(soit 170 et 340 mg/g de sédiment) (figure 2). La forte teneur est enregistrée au niveau de la station 4. Ces valeurs traduisent l'influence des rejets industriels et domestiques chargés en matière organique de l'agglomération urbaine de Kénitra.

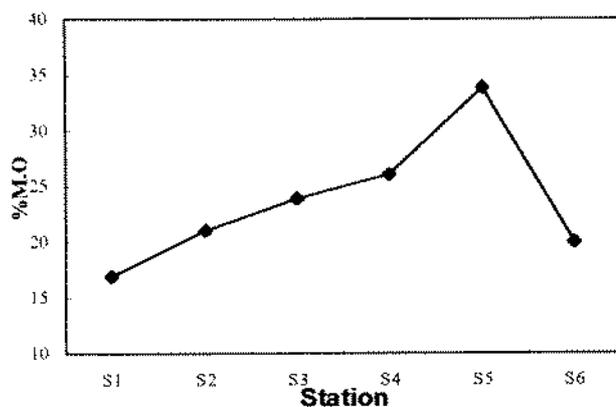


Figure 2 : Variation spatiale de la matière organique.

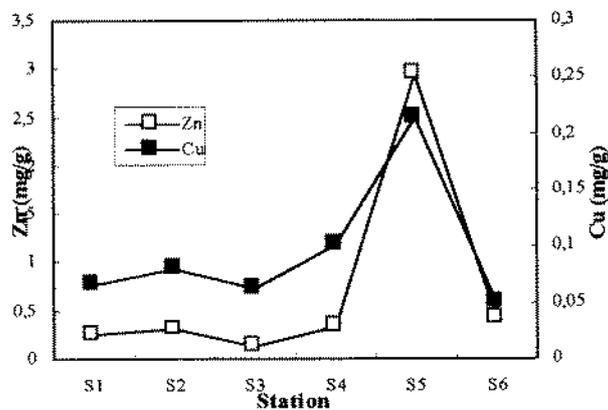


Figure 3 : Variation spatiale du zinc et du Cuivre.

Zinc:

Les teneurs en zinc dans les sédiments du lac Fouarat varient entre 118 et 2951 $\mu\text{g/g}$ (figure 3), avec un maximum au niveau de la station 4. En période d'étiage, la teneur dans les stations est plus importante et la température est élevée. En effet, la fixation du zinc est d'autant plus rapide que la température est élevée. [9].

On remarque que les teneurs des sédiments du lac Fouarat sont supérieures à 88 $\mu\text{g/g}$ (valeur correspondant à une teneur naturelle), [10].

La spéciation chimique du zinc montre que le tiers du zinc est lié aux hydroxydes de fer et de manganèse dans toutes les stations (figure 4). La fraction chimique la plus abondante ensuite correspond à celle échangeable puis à celle liée à la matière organique dans la majorité des stations et aux oxydes de fer et de manganèse. Quant au zinc piégé dans les mailles cristallines de silicates, il ne constitue que 3 à 14% de sa teneur totale.

L'association du zinc avec les hydroxydes de fer et de manganèse a été signalée dans plusieurs travaux [11-16].

Par ailleurs, Azzaoui et al [17] et Förstner [18] ont montré que le zinc s'associe préférentiellement à la phase carbonatée-échangeable. Cependant, la liaison du zinc aux oxydes de fer et de manganèse a été étudié par Saadallah [19].

Ainsi il apparaît que parmi les fractions mobilisables des métaux c'est bien la phase hydroxydes de fer et manganèse qui est prépondérante dans notre cas.

Cuivre:

Les sédiments du lac Fouarat renferment des teneurs en cuivre variant de 50 à 213 µg/g (figure II) La forte concentration se trouve au niveau de la station 4.

En comparaison avec les teneurs naturelles [10] les sédiments de toutes les stations possèdent des teneurs en cuivre plus élevées. Il est à noter que les teneurs en cuivre varient dans le même sens que le zinc dans toutes les stations. Cette remarque a été aussi mise en évidence par Saadallah [19].

Dans le cas du cuivre, c'est la phase organique qui est la plus riche en métal (environ 50% du métal total) (Figure 5). Cette association habituelle a été mise en évidence par plusieurs auteurs [3,8,13,17,20].

En effet, Rashid [21] a montré que les acides humiques, isolés à partir de sédiments marins, absorbent préférentiellement le cuivre, ainsi plus de 50% de cet ion métallique se trouve complexé avec la matière organique. De même, le cuivre des sédiments du bassin du Sebou, montre une forte tendance vers la matière organique [20].

Par ailleurs Azzaoui [11] a montré que le cuivre est associé préférentiellement avec les carbonates à un pourcentage moyen de 50% alors que cette phase représente une part négligeable de la teneur totale (inférieur à 2%) dans cette étude.

Dans une autre étude, Forstner et al [18] ont montré une forte association du cuivre avec les hydroxydes de fer et de manganèse. Dans ce travail, ce sont les oxydes de fer et de manganèse qui contiennent du cuivre avec un taux moyen égal à 20%. Azzaoui [11] a abouti au même résultat dans les sédiments de la lagune de Ghar El Melh (Tunisie).

La phase silicatée reste toujours secondaire dans la répartition du cuivre et du zinc.

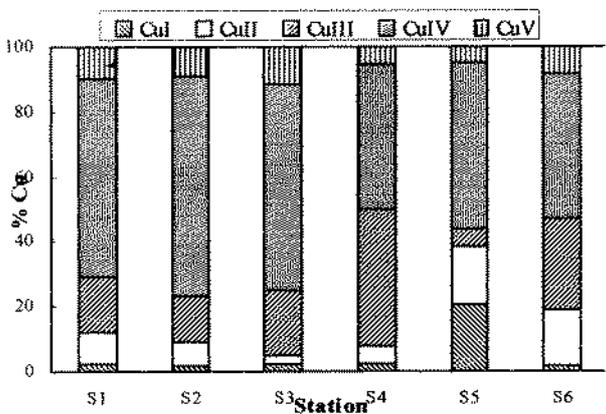


Figure 5 : Variation spatiale des pourcentages de cuivre dans les 5 fractions

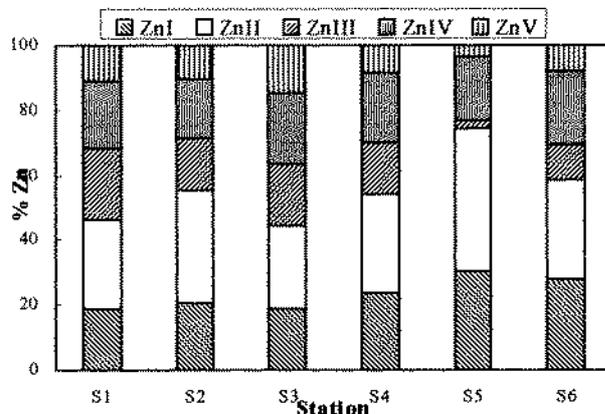


Figure 4 : Variation spatiale des pourcentages de Zinc dans les 5 fractions

CORRELATION ENTRE LES METAUX ET LES FRACTIONS LITHOCHIMIQUES

Dans le but de connaître les mécanismes d'enrichissement du support privilégié des sédiments (matière organique, carbonates, hydroxydes de Fe-Mn et oxydes de Fe-Mn). Nous avons procédé à une étude de corrélation.

La matrice des corrélations entre les métaux et les différentes fractions lithochimiques est représentée dans le tableau I. Elle montre qu'il y a une bonne corrélation entre le cuivre et les oxydes de manganèse ($R=0.870$). Les hydroxydes de Fe-Mn et les oxydes de fer se corrélaient moyennement avec le cuivre. Par contre la matière organique est faiblement corrélée avec le cuivre.

Pour le zinc, la matrice de corrélation met en relief une meilleure corrélation avec les hydroxydes de manganèse en premier lieu ($R=0.698$), et avec la matière organique en second ($R=0.598$). Contrairement aux hydroxydes de fer, la corrélation est pratiquement nulle. Les concentrations en zinc et en oxydes de fer et de manganèse sont faiblement corrélées.

Pour valider le degré de signification de corrélation "r" nous avons appliqué le test "t" [22] dont la formule est:

$$t = \frac{\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

avec n: nombre d'échantillons et r: coefficient de corrélation

Ce test a montré que la corrélation du cuivre avec les oxydes de Mn est significative avec un taux de sécurité de 95%, mais elle l'est moyennement avec les hydroxydes de Fe-Mn et les oxydes de Fe avec un taux de sécurité de 50%.

Les valeurs obtenues pour le zinc avec les hydroxydes de manganèse et la matière organique sont largement supérieures à la valeur "t" de référence [21] avec un coefficient de sécurité de 50%.

	Zn	Cu	FeII	FeIII	MnII	MnIII	M.O
Zn	1						
Cu	0.180	1					
FeII	0.004	0.667	1				
FeII	0.213	0.525	0.838	1			
MnII	0.698	0.476	0.121	0.308	1		
MnIII	0.291	0.870	0.548	0.838	0.460	1	
M.O	0.598	0.275	0.268	0.396	0.196	0.416	1

Tableau I: Matrice de corrélation entre les métaux et les différentes fractions lithochimique.

Conclusion:

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que les sédiments du lac Fouarat sont assez chargés en matière organique. Le dosage du zinc et du cuivre dans ces sédiments a mis en relief un maximum au niveau de la station S₄.

Le fractionnement chimique des métaux dans les sédiments superficiels a permis de quantifier les associations entre métal et substrat sédimentaire. Ainsi le zinc s'associe préférentiellement avec les hydroxydes de fer et de manganèse (33%) d'une part et avec la phase carbonatée-échangeable d'autre part (22%). Par ailleurs le cuivre montre une forte liaison avec la matière organique (56%) et les oxydes de fer et de manganèse (22%).

On conclut donc que les hydroxydes de fer et de manganèse, les carbonates et la phase organique sont les principaux supports de la pollution métallique dans le lac Fouarat. Leur menace est permanente pour l'environnement suite à leur remobilisation facile à partir des sédiments. Les processus de remobilisation de ces métaux sont directement liés aux conditions physico-chimiques tels que la température, l'oxygénation, le potentiel d'oxydoréduction, la concentration de la matière organique et le pH.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] ONEP. Dossier technique relatif à la délimitation des zones de protection rapprochées et éloignées du champ captant Ahmed Taleb. 1995. p61.
- [2] Ben Bouih, H., Azzaoui, S., Nassali, H., El Hanbali, M. et SRHIRI, A. Colloque International: GRIDD. El Jadida-Maroc. 1997a.
- [3] Ben Bouih, H. Thèse de Doctorat, Université Ibn Tofaïl, Kénitra. 2000. p144.
- [4] Ben Bouih, H., Azzaoui, S., Nassali, H., El Hanbali, M. et SRHIRI, A. Congrès international: Second Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry, Rabat- Maroc. 1997b.
- [5] UNEP/IAEA. Reference Methods for Marine Pollution Studies. 1994. n°26, Monaco-France, p21.
- [6] Rofes, G. Centre Technique du Génie Rural des eaux et des Forêts. 1980. p50.
- [7] Tessier, A., Cambell, P. G. C. et Bisson, M. Analytical Chemistry. 1979. 51, n°7, p844-851.
- [8] Luoma, S.N. et Bryan, G. W. United States Geological Survey 1 et 2. 1979.
- [9] Saadallah, M. CEA, Université Moulay Ismail, Méknès. 1988. p42.
- [10] BRGM/SGAL. Inventaire du degré de pollution des sédiments des cours d'eau. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Service Géologique Régional Alsace, France. 1982.
- [11] Azzaoui, S. DEA. Tunisie. 1993. p102.
- [12] Fernex, F., Février, G., Bemain, J. et Arnoux, A. Chemical Geology. 1992. 98. p293-306.
- [13] El Ghobary, H. et Latouche, G.; 1985. Chemical geology. 1985. 54. p295-309.
- [14] Added, A. Thèse de 3ème cycle, Paris. 1981. p320.
- [15] Bertrand, P. J. Rech. Océanogr. 1979. 4, n°4.
- [16] Brannon, J. M., Engler, R. M., Rose, J. R., Hand, P.C. et Smith, I. U. S. Waterways Experim. Station Mix. Paper D. 1976. p78-79.
- [17] Azzaoui, S., El Hanbali, M., Ben Mohammadi, A. Africa Geoscience Reviw. 1998. 5. n°1. p125-130.

- [18] Forstner, U. et Wittman, G. T. W. Springer-Verlag, berlin. 1979. p486.
- [19] Saadallah, M. Thèse de 3ème cycle, Université Moulay Ismail, Méknès. 1991. p182.
- [20] Azzaoui, S. Thèse de Doctorat, Université Ibn Tofail, Kénitra. 1999. p130.
- [21] Rashid, M. A. Chem. Geo. 1974. 13. P115-123.]
- [22] Giller, S. Abrégés statistiques. Edition Masson. 1983. p229.