







Thèse en cotutelle

Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre

Centre de Géochimie de la Surface (UMR 7517)

Et

Université Mohamed V- Agdal

Faculté des Sciences de Rabat

UFR 'Océanologie -Géodynamique et Valorisation des Bassins sédimentaires'

THESE de Doctorat Sciences de la Terre et de l'Univers

> Présentée à l'ULP-EOST par

### **BLOUNDI Mohamed Karim**

# Etude géochimique de la lagune de Nador (Maroc oriental): Impacts des facteurs anthropiques.

Soutenue publiquement le 16 décembre 2005 devant la commission d'examen :

José Honnorez	EOST, Strasbourg I	Rapporteur interne
Emilio Galán Huertos	Faculté de chimie de Séville-Espagne	Rapporteur externe
Ahmed Attou	Fac. des Sci et Tech de Settat, Maroc	Rapporteur externe
Joëlle Duplay	CNRS, UMR7517, Strasbourg I	Directeur de thèse
Naima Hamoumi	Fac. des sciences de Rabat-Maroc	Co-directeur

On se lasse de tout sauf de comprendre

A la mémoire de ma mère

### REMERCIEMENTS

Je tenais à remercier comme il se doit les personnes qui ont partagé avec moi l'aventure de ce travail.

Ma première pensée va tout naturellement à ma directrice de thèse Joëlle Duplay qui suit fidèlement mon parcours depuis le DEA. Je tiens à la remercier pour son encadrement et son soutien. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me confiant ce travail et pour m'avoir donné les moyens d'arriver au bout de ce projet. J'ai apprécié sa grande chaleur humaine et sa disponibilité quotidienne. Grâce à elle, les moments de découragement connus de tous les thésards furent rares et brefs. Ma gratitude va également à Naima Hamoumi qui a accepté de codiriger ce travail.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury de thèse ; et à son président le Pr. José Honnorez qui a consacré une part importante de son temps à la lecture et à l'évaluation de ce travail. Je suis très honoré que le Pr. Emilio Galàn Huertos ait accepté d'être rapporteur en faisant expressément le déplacement de Séville (Espagne). Je remercie également Ahmed Attou d'avoir examiné mon manuscrit de thèse et d'avoir fait le déplacement de Settat (Maroc) afin d'assister à ma soutenance.

La réalisation de ce travail doit aussi beaucoup à Gaetana Quaranta, merci pour toutes nos discussions, pour tes encouragements, et ton implication dans cette étude.

Je dois aussi remercier le directeur de la société MAROST grâce à qui j'ai eu l'appui logistique pour réaliser mes campagnes d'échantillonnage. Dans ce cadre, je dois remercier Mme Zoulikha Irzi (Université Mohamed Premier d'Oujda) qui m'a accompagné au cours de ma première campagne sur le terrain. Ma gratitude va aussi aux plongeurs avec qui j'ai travaillé et partagé des grands moments de bonheur, Mohamed, Ahmed et le grand Moussa pour qui la lagune n'a pas de secret.

Merci spécialement à Anne Laure et Mustapha, qui m'ont aidé à terminer cette thèse dans les meilleures conditions, soutenu pour surmonter les moments de doute que connaît tout doctorant et qui ne sauraient imaginer combien ce témoignage d'amitié compte à mes yeux. Je transmets ici également toute mon énergie à toi Anne Laure, bonne chance et surtout bon courage pour la dernière ligne droite.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à toute l'équipe de Géologie des argiles au sein de laquelle j'ai effectué mes travaux de recherche :

Norbert Clauer pour sa co-direction lors de mon DEA, Laurence Warr 'le boss de la minéralogie' pour les fructueuses discussions, Monique Schuler pour la relecture de ma thèse, Françoise Elsass pour ses encouragements. Un grand merci aux ingénieurs

et techniciens de l'équipe, avec qui j'ai travaillé toujours avec joie et bonne humeur. Un clin d'œil particulier pour toi Jean-Luc 'le roi des rayons X', Fabienne, Amélie, Gilles et Philippe pour la microscopie et Robert Wendling 'le Robess' pour l'extraction des argiles. Bonne route pour les trois futurs docteurs de l'équipe avec qui j'ai passé des supers moments 'pauses café 16h', Julia, Nico, Christian.

La majeure partie des résultats d'analyses est le fruit de la grande maîtrise des ingénieurs et des techniciens du CGS, je pense particulièrement à Jose Balouka (fusion alcaline et dosage Carbone - Soufre), Daniel Million et Sylvain Benarioumlil (analyses des eaux), Jean Samuel et René Boutin (ICP), Philippe Larqué (Dépouillement des diffractogrammes des rayons X), Jean Jacques Frey (terres rares et initiation à l'alsacien).

Pour la logistique, merci à Yves Armando 'le maître des ordres de missions', Danièle Zill pour les bons de commande, Joëlle Buckenmeier pour le courrier et Betty Kieffer 'la reine de la bibliothèque'.

Ce travail est aussi le résultat d'une collaboration avec des chercheurs du G2R (Nancy), je tiens à remercier chaleureusement Pierre Faure, Stéphanie Fleck-Matthieu Emilie Jarde et Louis Martinez de m'avoir initié à la géochimie organique.

J'ai une attention particulière pour tous mes amis qui ont largement contribué à ma stabilité affective. Se sentir bien entouré, permet de maintenir le cap dans les moments les plus durs. Je pense dans le désordre à Tarek (merci de m'avoir présenter à ta famille), Raja (les bons plats tunisiens), Zoubir (les matchs de foot), Soufiane (le roi de la salsa), Eva et Hamida (les coups de téléphone), Stéphane (Kitsi-Biti), , Nawraz, Sophie, Laurence, Anne-Désiré, Claude, Sébastien, Lajlah, Anne et Stéphane (les inséparables), Sandrine, Ahmed-Farid – Otman - Brahim- Illias (merci d'avoir fait le déplacement pour la soutenance), Pierre, Hélène, Moad, Kamel... Un clin d'oeil à vous tous et bonne route.

Un hommage à la jeunesse du laboratoire, à son enthousiasme et sa solidarité... Je nommerai Armelle, Delphine, Valérie, Caroline, Malika, Mathieu, Mohamed, Eric, Michel, Stéphane. R, Julien, Damien, Angéla.

Je suis extrêmement reconnaissant à ma famille (Bloundi, Yedri, Sair, Touzani, Akalay...) et mes amis en Belgique qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenu à chaque moment. Une mention particulière à toi Hicham 'Rouicha' pour ton amitié, merci d'être là.

Merci infiniment à ma famille (mon père, mes sœurs et mes frères), pour leurs soutiens et leurs encouragements et à ma seconde famille de Haguenau, la famille Khadir chez qui j'étais toujours le bienvenu.

Bonne chance et courage aux suivants....

Introduction	i
Chapitre I Lagunes littorales et présentation de la lag	<u>gune de Nador</u>
I. Les lagunes côtières	7
I.1 Généralités	7
I.2 Risques environnementaux	7
I.3 Exemples de lagunes côtières anthropisées	
II. Historique des recherches sur la lagune de Nador	11
III. Fonctionnement géodynamique de la lagune	12
III.1 Situation géographique et Contexte géologique	12
III.2       Contexte climatique, hydrologique, hydrogéologique et hydrodynamiq         III.2.1       Les apports continentaux         III.2.2       Les apports marins	<b>ue</b> 16 16 17
Chapitre II Matérie	<u>els et méthodes</u>
I. Echantillonnage	19

I.1	Types d'échantillons	20
I.1.	1 Echantillons intra-lagunaires	20
I.1.	2 Echantillons extra-lagunaires	20
II.	Méthodes analytiques	23
II.1	Les eaux de surface	23
II.1	.1 Le pH	24
II.1	.2 L'alcalinité	24
II.1	.3 La conductivité	24
II.1	.4 Le carbone organique dissous	24
II.1	.5 Acide orthosilicique ( $H_4SiO_4$ ) et ammonium ( $NH_4^+$ )	24
II.1	.6 Anions inorganiques	25
II.1	.7 Les cations majeurs : alcalins et alcalino-terreux	25
II.1	.8 Les éléments majeurs et traces	25
II.1	.9 Les éléments traces dans les eaux de lagune	26
<b>II.2</b>	Les eaux interstitielles (EI)	26
II.3	Matière en Suspension (MES)	27
II.3	.1 Eléments majeurs et éléments traces dans les MES	27
II.3	.2 Minéralogie de la MES	27
II.4	Technique d'analyse des échantillons solides	28
II.4	.1 Séparation des argiles	28
II.4	.2 Minéralogie	29
II.4	.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
II.4	.4 Microscope électronique à transmission (MET)	31
II.4	.5 Fusion alcaline (Mise en solution des échantillons solides)	31
II.4	.6 Carbone organique et soufre particulaires	32
II.4	.7 Extraction séquentielle	32
II.4	.8 Préparations de lames minces	33
II.4	.9 Etude des micropolluants organiques (biomarqueurs)	33
III.	Méthodes statistiques	36

I. Min	éralogie de la roche totale	37
<b>I.1</b> I.1.1 I.1.2	Minéralogie de l'arrière pays Côté nord ouest de la lagune Côtés sud ouest et sud est de la lagune	<b>37</b> 37 38
I.2	Minéralogie des sédiments des cours d'eau	39
<b>I.3</b> I.3.1 I.3.2	Minéralogie des sédiments intra-lagunaires	<b>41</b> 41 42
II. M	inéralogie des argiles	43
II.1	Etude de la fraction argileuse dans l'arrière pays	44
II.2	Répartition des minéraux argileux dans les sédiments des cours d'eau	46
II.3	II.3 Argiles intra-lagunaires 50	
III. G	éochimie des sédiments	51
<b>III.1</b> III.1.2 III.1.3	Les éléments majeurs         2       Bilan des éléments majeurs à l'échelle lagunaire         3       Evolution verticale des éléments majeurs	<b>51</b> 54 61
III.2	Etude géochimique de la fraction argileuse	61
	Les éléments majeurs	63 64
III.2.2	B Les terres rares	65

### <u>Chapitre III – Partie 2</u><u>Métaux lourds dans les sédiments</u>

Ι.	Prés	sentation et origines des métaux lourds	68
I	1	Présentation des métaux lourds	68
I	<b>2</b> I.2.1 I.2.2	Origines des éléments traces	7( 7( 7(
П.	E	léments traces métalliques dans les sédiments intra et extra lagunaires de Naa	lor 72
I	[.1	Inventaire des activités anthropiques	72
L	<b>I.2</b> II.2.1 II.2.2 II.2.3 II.2.4 II.2.5	Distribution des métaux lourds dans les sédiments de lagune de Nador         Répartition spatiale des métaux lourds au sein de la lagune de Nador         Répartition verticale des métaux lourds au sein de la lagune de Nador         Fond géochimique local de la lagune de Nador         Répartition en arsenic, cadmium et plomb dans les sédiments lagunaires         Comparaison entre lagunes méditerranéennes :	7 8 8 8 9
L	<b>I.3</b> II.3.1 II.3.2	Distribution des métaux lourds dans les sédiments des rivières et dans les sols	9 9 9
III.	C	orrélations entre les métaux lourds et les phases minérales	92
I	II.1	Sédiments de surface	92
I	II.2	Sédiments de fonds	94
IV.	M	létaux lourds et argiles	9

IV.1	Argiles et polluants métalliques	96
IV.2	Argiles et polluants métalliques dans la lagune de Nador	97
V M	2.1 Enrichissement des argines en metaux jourds	98 101
V. 1V10	dues de plegeages des melaux louras : extraction sequentiene	101
<b>V.1</b>	Les éléments majeurs	102
<i>V.2</i>	Les éléments traces	104
V.3	Relations éléments majeurs et traces	105

<u>Chapitre III – Partie 3</u>	Géochimie organique des sédiments

I. Carb	one et Soufre	
I.1	Distribution du carbone organique	
I.2	Distribution du soufre	
I.3	Processus de transformation ou de préservation de la matière organique	
II. Le	s biomarqueurs	
II.1	La Fraction Organique Soluble (FOS)	
II.2	Fractionnement de la FOS	
II.2.1	Répartition spatiale	
II.2.2	Répartition verticale	
II.3	Signatures moléculaires de la FOS	
II.3.1	Notion de biomarqueurs	
II.3.2	Les n-alcanes	
II.3.3	Les iso-alcanes	
II.3.4	Triterpanes pentacycliques : hopanes	
II.3.5	Les stérols	

## <u>Chapitre IV – Partie 1</u> Eaux intra-lagunaires

I. Eaux intra-lagunaires		1
I.1	Qualité des eaux	1
I.1.1	Température	1
I.1.2	Salinité	1
I.1.3	pH	1
I.1.4	Conductivité	1
I.1.5	Potentiel d'oxydo-réduction	1
I.1.6	Carbone Organique Dissous (COD)	1
I.1.7	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	1
I.1.8	L'alcalinité	1
I.1.9	Discussion	1
I.2	Faciès géochimique des eaux	1
I.2.1	Cycle saisonnier des éléments majeurs :	1
I.2.2	Observations microscopiques	1
I.3	Les éléments nutritifs :	1
I.3.1	Rapport N/P	1
I.3.2	Potentiel d'eutrophisation aquatique : AEP (N) – AEP (P)	1
I.4	Les métaux en traces dans les eaux	1
I.4.1	Teneurs en métaux lourds	1

II.1 Qualité des eaux des cours d'eau	150
II.1.1 Alcalinité	151
II.1.2 Matière en suspension	151
II.1.3 Carbone Organique Dissous (COD)	151
II.1.4 Oxygene dissous	152
II 2 Facily abimique des pour des pours d'aqu	132
II.2 Facies chimique des eaux des cours d'éau	155
II.3 Métaux lourds	156
11.3.1 Teneurs en metaux fourds dans les eaux des oueds	156
<u>Chapitre IV – Partie3</u> Eaux de la station	<u>1 d'épuration</u>
	150
III.    Les eaux de la station d'epuration de Nador	138
III.1 Description de la STEP de Nador	158
III.2 Matière en suspension	159
Ш.3 рН	159
III.4 Oxygène dissous	159
III.5 Eléments majeurs	160
III.6 Eléments traces	160
III.7 Les boues résiduelles	164
III.7.1 Les éléments majeurs	164
III.7.2 Les éléments traces	165
Chapitra IV Partia Faux	intoretitiallas
<u>Chapter V – Latte4</u>	<u>Interstitienes</u>
IV. Eaux interstitielles	167
IV.1 Encaissant	168
IV.1.1 Rappel de la composition minéralogique des sédiments lagunaires	168
IV.1.2 Rappel de la répartition des éléments majeurs dans les sédiments lagunaires	169
IV.2 Caractères chimiaues des eaux interstitielles	169
IV.2.1 Les éléments non nutritifs	169
IV.2.2 Les éléments nutritifs	171
Chapitre V Matières e	<u>en suspension</u>
I. Matière en suspension	177
I.1 Matière organique particulaire (MOP)	179
I.2 Composition chimique de la matière en suspension	181
I.2.1 Les éléments majeurs	181
1.2.2 Les éléments traces	182
<u>Chapitre VI</u> Impacts anthropiques	<u>sur la lagune</u>

Cuivre et manganèse \_\_\_\_\_ 145

Eaux extra-lagunaires : Eaux de rivières150

I.4.2

II.

I. Les ostracodes : généralités	_ 187
<i>II. Répartition des ostracodes dans la lagune de Nador en fonction des conditions physico-chimiques du milieu</i>	_ 188
III. Classification des stations à risques	190
CONCLUSIONS GENERALES	193
Bibliographie	199
Annexes	211
Glossaire	_215

Figure 1 : Organigramme des différentes analyses effectu	ées et les laboratoires d'accueils 4
Chapitre I Lagunes litto	rales et présentation de la lagune de Nador
Figure 2 : Niveaux d'intervention directe du géolog d'aménagement dans une lagune (Carruesco et Vigi	ue dans l'élaboration et la réalisation d'un projet neaux, 1982)10
Figure 3 : Situation géographique de la lagune de Nador.	
Figure 4 : Carte géologique de l'arrière pays de la lagune	de Nador
Figure 5 : Carte géologique du strato-volcan du Gourougo	bu Néogène- Quaternaire 15
Figure 6 : Carte simplifiée du réseau hydrographique (Irz	i, 2002) et hydrodynamisme intra-lagunaire 16
Figure 7: Plaine de Bou-Areg : profondeurs sous le sol de	e la nappe phréatique en mètres (Carlier, 1971) 17
Chapitre II	Matériels et méthodes
Figure 8 : a) Echantillonnage par quadrillage ; b) Echantil Figure 9 : Carte d'échantillonnage des campagnes de juill Figure 10 : Points de prélèvement des eaux de la STEP (a Figure 11 : Presse mécanique d'extraction et seringue de Figure 12 : Protocole d'attaque des filtres Figure 13 : Extraction de la fraction inférieure à $<2\mu$ m ; F Figure 15 : Descriptif des étapes d'analyse des biomarque Figure 16: Appareillage d'extraction de la fraction organi Figure 17: Fractionnement de la fraction organique par ch <b>Chapitre III – Partie 1</b>	lonnage par transects19et 2000, janvier 2002, juillet 2002 et février 2003 22oût – septembre 04)22filtration des eaux interstitielles.28?igure 14 : Protocole de la fusion alcaline30curs organiques33que soluble (AES 200 Dionex)34aromatographie liquide35Minéralogie et géochimie des sédiments
Figure 18 · DRX des andésites d'Attalyoun	38
Figure 19 : DRX des sols de Bou-Areg	

Figure 20 : Image en lumière polarisée d'une lame mince d'andésites de Gourougou (agrandissement 40 fois).	38
Figure 21 : Carte d'échantillonnage des sédiments de rivières (février2003), et échantillons du Gourougou       3	39
Figure 22 : Répartition minéralogique dans les sédiments des cours d'eau	41
Figure 23 : Répartition schématique des pourcentages des minéraux dominants (>10%) et accessoires (<10%) a	au
sein des sédiments de la lagune de Nador	43
Figure 24 : a) Minéraux argileux du massif volcanique d'Attalyoun (Gourougou). b) Minéraux argileux des so	ols
de la plaine de Bou–Areg	46
Figure 25 : Géologie de l'arrière pays de la lagune de Nador (Ruellan, 1971) et répartition des minéraux argiler	ux
(Paquet et al., 1969 ; Mahjoubi et al., 2003)	47
Figure 26 : Variations d'abondances des minéraux argileux dans les sédiments de rivières, dans la roche mè	ere
(Andésites d'Attalyoun) et dans les sols fersiallitiques (plaine de Bou-Areg)	48
Figure 27 : Répartition des minéraux argileux dans les sédiments de la lagune	51
Figure 28: a)Corrélations entre les teneurs en éléments majeurs dans les sédiments intra-lagunaires ;	b)
corrélation entre Ca et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dans les eaux lagunaires	53
Figure 29 : Répartition spatiale des moyennes des éléments majeurs dans les sédiments des cours d'eau	57

Chapitre III – Partie 2	Métaux lourds dans les sédiments
Ce et Eu	
de la roche totale deGourougou (El Azzouzi, 1998) (n	normalisation par rapport aux PAAS); b) anomalies en
Figure 36 :a) Spectres des terres des argiles des oueds, des	argiles d'un échantillon intra-lagunaire, et moyenne
Figure 35 : Variations des teneurs V et Zr (ppm) dans la fra-	ction argileuse suivant les sites d'échantillonnages.65
$3(Fe_2O_3-MgO-Na_2O-K_2O_5)$ (c) et $Al_2O_3+SiO_2-10(C)$	aO)-5(K <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (d) de la fraction $\leq 2\mu m$
Figure 34 : Diagrammes ternaires $Al_2O_3$ -Fe $_2O_3$ -MgO (a), C	CaO-K <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Na <sub>2</sub> O (b), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(SiO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub> +MnO+CaO)-
Figure 33 : Carte des stations où la composition chimique d	e la fraction <2µm a été étudiée
Figure 32 : rapport des concentrations en éléments majeurs	(surface / profondeur)
Figure 31 : Répartition des teneurs en éléments majeurs dan	s les sédiments intra-lagunaires
lagune, des oueds et de la passe, et les sols	
Figure 30 : Variation des moyennes des teneurs en éléme	nts majeurs dans les roches mères, les sédiments de

### Figure 37 : a- Taille des rayons ioniques des éléments traces en fonction de la charge (Pédro et Delmas, 1970), b-Classification des éléments (Goldschmidt, 1954; Gill, 1992) ......71 Figure 38 : Inventaire des activités anthropiques dans le bassin versant de la lagune de Nador, et positions des Figure 41 : Répartition du facteur d'enrichissement en Zn, Ni, Co, Cr, Cu et V dans les sédiments superficiels de Figure 42 : Comparaison inter saisonnière (été - hiver) du facteur d'enrichissement en métaux lourds (Co-Cr-Ni) Figure 51 : Résultats de l'ACP : cercles de corrélation entre les ML et les éléments majeurs Fe-Al-C-S. a- nord Figure 54 : Localisation des stations choisies pour le traitement par extraction séquentielle ...... 101 Figure 55 : pourcentages en éléments majeurs dans les diverses fractions d'extraction ...... 103 Figure 56 : Concentrations en éléments traces lessivés dans les six échantillons ...... 105 Figure 57 : Analyse des composantes principales corrélant les éléments majeurs et traces issus des trois

### Chapitre III – Partie 3 Géochimie organique des sédiments

Figure 58 : I : Répartition des pourcentages en soufre et en carbone dans les sédiments de la lagune; II : Rapport
des pourcentages, en carbone et soufre, entre la surface et la partie basale des carottes 112
Figure 59 : Schéma synthétique de l'évolution de la matière organique (MO) dans les secteurs enrichis en COT
de la lagune de Nador
Figure 60 : Localisation des stations étudiées (analyses moléculaires) (février 03) 114
Figure 61 : Récapitulatif des analyses moléculaires de la matière organique 114
Figure 62 : Extrait de la fraction organique soluble (FOS) en µg/g 115
Figure 63 : Pourcentages en HC aromatiques, aliphatiques et en composés polaires dans les sédiments
superficiels, et les différents secteurs de la lagune répartis selon l'abondance de ces composés 116
Figure 64 : Evolution verticale des HC saturés, aromatiques et composés polaires dans deux carottes 117
Figure 65 : Ensemble des chromatogrammes des n-alcanes ( $m/z = 57$ ) des sédiments de la lagune de Nador 119
Figure 66 : Rapport des n-alcanes de bas poids moléculaires sur ceux de haut poids moléculaires 120
Figure 67 : Distribution des triterpanes pentacycliques (m/z=191) dans les sédiments de la lagune de Nador 121
Figure 68 : I – Arbre de classification des échantillons étudiés selon leurs teneurs en triterpanes pentacycliques ;
II – classification des triterpanes pentacycliques dans les différents sédiments étudiés
Figure 69 : moyennes des taux des stérols dans les deux secteur de la lagune (continental et marin) 123
Figure 70 : Distribution des pourcentages du coprostanol dans les sédiments de la lagune de Nador 124
Figure 71 : Corrélations entre n-alcanes (faibles et hauts poids moléculaires), stérols (stigmastérol, cholestérol,
cholestérol, coprostanol et stigmastanol) et les différents composés de la FOS 125
Chapitre IV – Partie 1 Eaux intra-lagunaires

Figure 72 : Variations inter-saisonnières des paramètres physico-chimiques dans les eaux lagunaires
Figure 73 : Variations de l'alcalinité (x5) (en meq/l) en fonction du pH dans les eaux de la lagune de Nador 135
Figure 74 : Zonations de la lagune selon les variations des paramètres physico-chimiques 136
Figure 75: Variations inter-saisonnières des teneurs en ions majeurs dans les eaux lagunaires
Figure 76 : Photos de minéraux néoformés prises au MEB (secteur de Beni-Enzar), a) photo d'ensemble de
l'échantillon ; b) halite néoformée; c) calcite et gypse néoformés ; d) calcite néoformée 2); e) gypse
néoformé; f) composition chimique obtenue par analyse ponctuelle d'une particule de gypse 139
Figure 77 : Nouvelle zonation en fonction du degré de confinement des eaux de la lagune de Nador 140
Figure 78 : a) Rapports N/P dans les eaux estivales de la lagune ; b) Potentiel d'eutrophisation aquatique lié à
l'azote AEP(N) et au phosphore AEP(P) dans les eaux juillet 2002
Figure 79 : Comparaison inter-saisonnières des rapports N/P (janvier 2002) 142
Figure 80 : Normalisation des concentrations en métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Cr) par rapport aux normes USEPA
(1992)
Figure 81 : Cercles de corrélations entre métaux traces et les divers paramètres physico-chimiques 145
Figure 82 : Variations des concentrations en éléments traces dans les eaux de la lagune de Nador 147
Figure 83 : Analyse factorielle en composantes principales : cercle de corrélation entre le cuivre dissous, les
éléments nutritifs, la MES, l'oxygène dissous et le pH148
Figure 84 : Carte d'échantillonnage des eaux intra et extra-lagunaires (Mai, 2004) 151

### <u>Chapitre IV – Partie 2</u>

### Eaux extra-lagunaires

Chapitre IV – Partie3 Eaux de la station d'épuration
normalisation des concentrations en Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb par rapport à Zr 157
Figure 90 : a) Normalisation des concentrations en Fe et Mn par rapport à Al dans les différents cours d'eau ; b)
normes USEPA (1992)
Figure 89 : Normalisation des concentrations en métaux lourds dans les cours d'eau (Cd, Cu, Pb) par rapport aux
Figure 88 : Cercles de corrélations entre les concentrations en éléments majeurs dans les cours d'eau 155
d'eutrophisation aquatique lié à l'azote AEP(N) et au phosphore AEP(P) dans les eaux des cours d'eau.155
Figure 87 : a) Rapports N/P dans les eaux des cours d'eau qui alimentent la lagune; b) Potentiels
les eaux lagunaires
Figure 86 : Comparaison de l'alcalinité et des teneurs en carbone organique dissous entre les eaux des oueds et
dissous et valeurs de l'alcalinité, dans les eaux des cours d'eau
Figure 85 : Concentrations en MES, oxygène dissous, ammonium, nitrates, phosphates et carbone organique

Figure 95 : Localisation des échantillons d'eaux interstitielles (février 2003)	167
Figure 96 : Estimations semi-quantitatives des minéraux primaires non argileux	168
Figure 97: Estimations semi-quantitatives des minéraux accessoires non argileux	168
Figure 98 : Estimations semi-quantitatives des pourcentages en minéraux argileux	169
Figure 99 : Pourcentages en Al, Ca et Fe dans les sédiments pressés Aguila (2004)	169
Figure 100 :Pourcentages en K, Mg, Na et S dans les sédiments pressés Aguila (2004)	169
Figure 101 : Composition en éléments majeurs (mmol/l) des eaux interstitielles dans quelques stations	3 de la
lagune de Nador	171
Figure 102 : Rapport des concentrations en éléments majeurs (mmol/l) entre les eaux interstitielles et les eaux de	
surface.	171
Figure 103 : Variations des concentrations en $SO_4^{2-}$ en fonction de celles de $NH_4^+$ dans les eaux interstitielle	es.172
Figure 104 : Variations des concentrations en $SO_4^{2-}$ en fonction de celles de $Ca^{2+}$ dans les eaux interstitielle	es. 172
Figure 105 : Variations du pH, des concentrations en $Ca^{2+}$ et $SO_4^{2-}$ en fonction de la profondeur dans le	s eaux
interstitielles (carotte W13)	173
Figure 106 : Variations des concentrations en $NO_3^-$ et $NH_4^+$ en fonction de la profondeur dans les	s eaux
interstitielles (carotte W13)	173

Figure 107 : Photo par microscopie électronique à balayage de pyrite framboïdale (W46) ...... 173 Figure 108 : Photo par microscopie électronique à balayage de gypse (W4) ...... 173 **Chapitre V** Matières en suspension

### Figure 109 : Carte de localisation des stations de prélèvement de la matière en suspension (janvier2002) ...... 178 Figure 110 : Répartition spatiale a) des teneurs en MES (en mg/l) et b) de la MOP (en mg) (janvier 2002). ... 180 Figure 111 : Observation de la MES (photos prises au MEB) a) photo d'ensemble de la MES de la station W<sub>2</sub>24 (sud de la lagune); b) photo d'ensemble de la MES de la station $W_2$ 14 (nord de la lagune); c) grain de calcite dans la station $W_224$ ; d) grain de quartz dans la station $W_224$ ; e) fragments de squelettes de diatomées centriques dans la station W28; f) fragments de squelettes de diatomées allongées dans la Figure 112 : Diffracogrammes des rayons X des matières en suspension : a) station $W_214$ ; b) station $W_224...183$ Figure 113 -a : Distribution spatiale des teneurs en éléments majeurs (en %) dans les MES prélevées en janvier Figure 114 - b : Distribution spatiale des teneurs en éléments traces (en ppm) dans les matières en suspension Impacts anthropiques sur la lagune **Chapitre VI**

Figure 115 : Distribution des ostracodes dans la lagune de Nador, février 2003 (Ruiz et al., 2004	; Ruiz et al.,,
2005)	190
Figure 116 : Stations à risques de pollution organique et inorganique dans la lagune de Nador	191

Tableau 1 : Nombre d'échantillons solides et liquides recueillis au cours de notre étude
Tableau 2 : Récapitulatif des techniques d'analyse, limites de détection, et % d'erreur (Aubert, 2001)
Tableau 3 : Pics caractéristiques des minéraux argileux et non argileux, et facteurs de correction (Aguila, 2004 ;
Goméz et Gonzalez, communication personnelle)
Tableau 4 : Réactifs utilisés pour les extractions séquentielles; phases minérales dissoutes et quantités de
sédiment et de solution utilisés
Tableau 5 : Estimations semi quantitatives (en %) de la composition minéralogique de la roche totale, des
sédiments de la lagune de Nador, d'après les DRX sur poudres désorientées
Tableau 6 : Minéraux argileux dans les unités géologiques du massif des Kebdana (Paquet et al., 1969).       44
Tableau 7 : Distribution de la fraction argileuse dans les roches mères et sols de l'arrière pays de la lagune de
Nador (Paquet et al., 1969 ; Mahjoubi et al., 2003) 47
Tableau 8 : Minéralogie des argiles dans les sédiments superficiels de la lagune
Tableau 9 : Moyenne des concentrations en éléments majeurs dans les différentes unités du système lagunaire de
Nador
Tableau 10 : Moyenne, écart type, minimum et maximum des teneurs en éléments majeurs dans les sédiments
intra-lagunaires
Tableau 11 : Composition chimique moyenne en éléments traces (ppm) dans diverses roches
Tableau 12 : Sources anthropiques des métaux lourds
Tableau 13: Cœfficient de corrélation entre ML et carbone organique dans l'étang de Thau (Picot, 1989)71
Tableau 14 : Moyenne, minimum, maximum et écart type des teneurs en métaux lourds dans les sédiments de la
lagune
Tableau 15 : Teneurs en métaux lourds et aluminium des roches volcaniques du Gourougou
Tableau 16 : Teneurs en métaux lourds et aluminium des sédiments de la passe et de la Méditerranée
Tableau 17: Minimum maximum -moyenne d'As- Cd et Pb dans les sédiments superficiels de la lagune (février
2003, Aguila, 2004)
Tableau 18 : Valeurs minimales et extrêmes des teneurs en métaux lourds dans divers écosystèmes lagunaires 91
Tableau 19 : Métaux lourds et phases minérales en surface    94
Tableau 20 : Métaux lourds et phases minérales en profondeur
Tableau 21: Capacité d'échange cationaique selon Grimm, 1963    97
Tableau 22 : Comparaison entre notre technique d'extraction séquentielle et celle de Tessier et al., 1979 107
Tableau 23 : Pourcentage du soufre et du carbone dans les sédiments, superficiels (S) et profondes (P) (janvier
2002)
Tableau 24 : Minima et Maxima des pourcentage en carbone organique (les sédiments superficiels) dans la
lagune de Nador et d'autres écosystèmes aquatiques
Tableau 25 : Fraction organique soluble (µg/g de sédiment), et ses différents composés (SAT, ARO et POL)
dans les sédiments de la lagune de Nador
Tableau 26 : Classification des échantillons et inventaire des molécules dominants dans chaque groupe 120
Tableau 27 : Identification des triterpanes pentacycliques.    122
Tableau 28 : Les différents types d'eau analysés dans ce travail

Tableau 29 : Comparaisons inter-saisonnières des variations de la salinité et de la température dans différents
écosystèmes lagunaires
Tableau 30 : Variations spatiales et saisonnières des concentrations en , éléments majeurs, pH, température,
oxydoréduction, salinité et conductivité dans les eaux lagunaire de Nador
Tableau 31 : Moyenne, minimum, maximum et écart type des paramètres physico-chimiques des eaux lagunaires
de Nador (janvier 2002 et juillet 2002)
Tableau 32 : Valeurs moyennes du pH, de la salinité (‰), des concentrations en H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (mmol/l), en COD
(ppm) et en alcalinité (meq/l) dans les trois secteurs de la lagune
Tableau 33 : Comparaison des concentrations maximales et minimales de certains éléments traces entre la lagune
de Nador et l'estuaire de la Seine
Tableau 34 : Teneurs en cuivre (µg/l) dans les eaux de la lagune de Nador et d'autres écosystèmes aquatiques.
Tableau 35 : Coefficients de corrélation entre le cuivre dissous et, la matière en suspension, l'oxygène dissous et
le pH
Tableau 36 : Coefficients de corrélation entre le manganèse dissous et, la matière en suspension, l'oxygène
dissous, les éléments nutritifs et le pH
Tableau 37: Concentrations, en éléments traces (µg/l), en MES (mg/l), en éléments nutritifs (µmol/l) et
paramètres physico-chimiques dans les eaux de lagune (mai 2004) 149
Tableau 38 : Concentrations en, éléments majeurs (mg/l, traces (µg/l), terres rares (ng/l), MES (mg/l), oxygène
dissous mg/l), carbone organique dissous (ppm), éléments nutritifs (mmol/l), et paramètres physico-
chimiques dans les eaux des oueds qui alimentent la lagune (mai 2004) 153
Tableau 39 : Bilan des analyses des eaux brutes traitées et des eaux déversées dans la lagune (été) Entrée : entrée
des eaux brutes ; Sortie : bassin de lagunage (traitement tertiaire)
Tableau 40 : Rendement (en %) de la station d'épuration de Nador dans le traitement des métaux lourds 164
Tableau 41 : Teneurs en éléments majeurs (en %) dans les boues résiduelles de la STEP de Nador (janvier 2002
et février 2003)
Tableau 42 : Pourcentages en éléments majeurs dans l'encaissant (Aguila, 2004)
Tableau 43 : Concentrations en matière en suspension (MES) (en mg/l) et teneurs en matière organique
particulaire (MOP) (en mg) dans différentes stations de la lagune (janvier 2002) 179
Tableau 44 - a : Pourcentages en éléments majeurs dans les matières en suspension (janvier 2002) 183
Tableau 45 - b : Teneurs en éléments traces (en ppm) dans les matières en suspension (janvier 2002) 183
Annexes
Annexe 1: Protocole analytique de l'extraction séquentielle
Annexe 1 : Diffractogrammes RX, de la roche total, des sédiments de rivières (amont/aval)
Annexe 3 : facteur d'enrichissement en Zn, Ni, Co, Cr, Cu et V des sédiments de surface de la Lagune

### Introduction

A l'heure actuelle et à l'échelle mondiale, on assiste à une intensification des activités industrielles et agricoles ainsi qu'à une augmentation rapide de la population. Ces activités ont introduit dans les hydrosystèmes (cours d'eau, nappes souterraines, lacs, estuaires, lagunes, océans...). Ces substances ont des répercussions néfastes sur l'environnement, mais aussi sur la santé humaine. Dans certains écosystèmes, ces produits chimiques peuvent être à l'origine de la disparition de certaines espèces animales et/ou végétales et par conséquent, entraînent le dysfonctionnement de la chaîne trophique (faible biodiversité...) (Gold, 2002). Parmi ces polluants, on peut citer les sels nutritifs (phosphates, azote....). A forte teneur, ces derniers accentuent le développement algal, l'eau étant alors privée d'oxygène et entraînent la mort des poissons et des autres formes de vie marine. Ce dysfonctionnement est appelé 'eutrophisation'. Outre les éléments nutritifs, les métaux lourds sont des polluants qui peuvent être très nocifs voire même mortels. A titre d'exemple, on peut citer le Japon où une pollution par le cadmium (dans les années 1950-1960) a déclenché de nombreux troubles rénaux et osseux, entraînant une importante mortalité dans les populations des régions contaminées (Boucheseiche *et al.*, 2002).

Ces substances chimiques sont véhiculées du continent vers le milieu marin qui constitue le siège ultime de l'accumulation de ces produits. Avant leur arrivée dans l'océan, elles peuvent transiter ou s'accumuler dans des endroits appelés 'milieux frontaux' comme les lagunes et les estuaires.

La lagune de Nador (Maroc oriental) est l'unique écosystème lagunaire sur la côte méditerranéenne marocaine. Elle s'étend sur une superficie de 115 km<sup>2</sup> et une profondeur maximale de 8m. Elle est alimentée par (i) les eaux de la Méditerranée par le biais d'un grau dit 'la Bokhana', (ii) les cours d'eau douce, (iii) les rejets des activités humaines non traitées (agriculture et eaux urbaines, industrie : métallurgie, textile, abattoirs...) et (iv) les eaux de la station d'épuration. En outre, en raison du manque de moyens accordés à l'assainissement des agglomérations limitrophes de la lagune, les cours d'eaux les plus proches ont été utilisés pour récolter les rejets industriels et domestiques, tous évacués dans le milieu lagunaire.

Cet hydrosystème constitue l'unité de vie pour trois agglomérations : (i) Beni-Enzar, (ii) Arekman et, (iii) Nador. Les habitants des deux premières agglomérations rejettent leurs eaux usées non traitées dans la lagune et seule une partie des habitations de la ville de Nador est reliée à une station d'épuration. Il en résulte une pollution organique intense qui se manifeste par une accumulation de carbone organique total et une diminution des concentrations en oxygène dissous (Guelorget et Perthuisot, 1983, Guelorget *et al.*, 1993, Inani, 1995, El Alami *et al.*, 1998). Outre le confinement (accumulation de la matière organique) s'ajoute la pollution métallique, l'arrière pays de la lagune étant connu par l'abondance des gisements de fer. Ces derniers sont toujours accompagnés d'impuretés tels que le zinc, le plomb et d'autres métaux lourds. Ces terrils sont stockés sur la bordure continentale de la lagune et leur lessivage enrichit les sédiments de la lagune en métaux lourds. Ces influences anthropiques ont entraîné, dans certains secteurs de la lagune, des modifications au sein d'espèces telles qu'un 'nanisme chez les foraminifères' (Irzi, 2002) et une déformation dans les carapaces des ostracodes (Ruiz *et al.*, 2004).

L'objectif de ce travail est d'évaluer **l'état de pollution de la lagune de Nador et de dégager les stations présentant les plus grands risques de pollution**. Il a été initié dans le cadre d'une action intégrée franco-marocaine « *Impact et marqueurs des facteurs anthropiques pour une meilleure gestion de l'environnement lagunaire de Nador : dynamique sédimentaire, géochimie et écologie » et s'est poursuivi dans le cadre du* projet européen *COLASU « Sustainability of Mediterranean coastal lagoon ecosystems under semi-arid climate »* dont l'objectif principal était la protection des zones côtières méditerranéennes.

La stratégie analytique utilisée pour atteindre ces objectifs est présentée dans l'organigramme (Figure 1) où sont détaillés les compartiments et les paramètres physicochimiques étudiés, ainsi que les laboratoires d'accueil.

Ce travail de thèse est complémentaire des différents travaux antérieurs et se focalise sur l'étude de la géochimie des eaux et des sédiments de la lagune de Nador. Mais une des originalités de ce travail se situe dans l'étude des métaux lourds dans les eaux de la lagune, accompagnée de celle des matières en suspension ainsi que de celle des eaux de traitement de la station d'épuration.

Le premier chapitre de cette thèse donne un état des lieux des connaissances acquises sur les lagunes côtières méditerranéennes en général et sur la lagune de Nador, en particulier. La synthèse des différentes études bibliographiques nous a permis de comprendre le contexte géologique, hydrodynamique et hydrogéologique préalablement à l'étude des polluants dans la lagune.

Dans **le second chapitre** du manuscrit sont présentés le mode d'échantillonnage et les méthodes d'analyse utilisées pour le dosage des polluants dans les différents milieux physiques : les sédiments, les eaux, la matière en suspension, mais aussi dans une activité anthropique qui est en l'occurrence la station d'épuration de Nador.

Le troisième chapitre présente les études des sédiments intra- et extra-lagunaires; il est subdivisé en trois parties : (i) *minéralogie et géochimie* où nous avons déterminé la minéralogie des sédiments (roche totale) et des argiles. Nous avons aussi établi une répartition horizontale et verticale des éléments majeurs ; (ii) *métaux lourds dans les sédiments* afin d'élaborer une carte des sources potentielles des métaux lourds. Nous avons aussi identifié la répartition intra- et extra-lagunaires des métaux lourds et leurs modes de piégeages. (iii) *géochimie organique*, partie dans laquelle nous avons cartographié la répartition du carbone et du soufre et étudié les biomarqueurs.

Le quatrième chapitre présente une étude sur les eaux intra- et extra-lagunaires. Il est subdivisé en quatre parties : (i) *les eaux intra-lagunaires*, (ii) *les eaux extra-lagunaires* (les eaux des cours d'eau), parties dans lesquelles nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude des paramètres contrôlant la qualité des eaux (paramètres physico-chimiques, éléments nutritifs, métaux lourds). Nous avons ensuite défini leur faciès géochimique ; (iii) *eaux de la station d'épuration* pour lesquelles nous avons étudié les concentrations en métaux lourds au cours des différents processus de traitement de cette station afin d'évaluer son rendement ;

(iv) *les eaux interstitielles*, partie dans laquelle nous avons mis en lumière le caractère chimique de ces eaux et leur rôle dans la genèse de certains minéraux.

Le cinquième chapitre présente l'ensemble des résultats d'analyses de la matière en suspension, les teneurs en matière organique particulaire, le bilan de la charge en éléments majeurs et traces des matières en suspension.

Le sixième chapitre comprend deux volets : (i) synthèse bibliographique des résultats de l'étude de l'ostracofaune au sein de la lagune de Nador et (ii) cartographie des stations à risques. Au cours de ce chapitre nous avons essayé de mettre en relation l'influence humaine et les conséquences sur la biodiversité et la déformation de l'ostracofaune intralagunaire.

### Figure 1 : Organigramme des différentes analyses effectuées et les laboratoires d'accueils



Introduction



Introduction



- : analyses effectuées au sein des laboratoires du Centre de Géochimie de la Surface (Strasbourg, France)
- : analyses effectués au sein du laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (Nancy, France)
- : laboratoire municipal de Rouen (Rouen, France)
- : laboratoire de MAROST (Société d'aquaculture, Nador Maroc)

AES 200 : extracteur de type Dionex; GC-MS : chromatographie en phase gazeuse–spectrométrie de masse; ICP : Inductively Coupled Plasma; MS : mass spectrometry; AES : atomic emission spectrometry; \* : pH, alcalinité, conductivité, carbone organique dissous, salinité, température, oxydoréduction et oxygène dissous; MOP : matière organique particulaire; ACP : analyse des composantes principales; DRX : diffraction des rayons X; MEB : microscopie électronique à balayage; MET : microscopie électronique à transmission

## I. Les lagunes côtières

### I.1 Généralités

Les lagunes côtières sont définies comme des écosystèmes peu profonds qui sont reliés à la mer par une ou plusieurs admissions restreintes (Pinot, 1998). Elles occupent 13% des étendues côtières mondiales. Ces hydrosystèmes sont des étendues d'eau saumâtre ou douces, séparées du milieu marin par un cordon littoral. Ces plans d'eau peuvent être rassemblés sous le nom *d'aires intermédiaires semi confinées*, le terme d'aires intermédiaires signifiant que deux masses d'eau (continentale et marine) se mélangent dans la même aire (Pinot, 1998). Les lagunes sont classées en quatre catégories (Nicholas *et al*len, 1981) :

1)- *Les lagunes estuariennes* : aires où les intensités de courants de marées sont à peu près égales à celles des courants fluviaux ;

2)- *Les lagunes ouvertes* : ces types de lagunes sont caractérisées par un marnage très important qui permet un auto dragage des passes et ainsi une alimentation permanente par les eaux marines ;

*3)- Les lagunes semi fermées* : ce type de lagunes est le cas inverse du précédent. Le marnage n'est pas assez intense pour balayer le matériel apporté par la dérive littorale au niveau du grau. Ce dernier se colmate alors, ce qui nécessite l'intervention de l'homme ; c'est le cas de la lagune de Nador ;

*4)- Les lagunes fermées* : ce sont des étangs coupés de la mer par l'interposition d'un cordon littoral et caractérisés par l'absence de courants de marée.

Le mélange des eaux marines et continentales fait de ces plans d'eau des systèmes uniques avec un grand intérêt à la fois biologique et socio-économique. Ce sont des zones qui offrent des secteurs d'habitat particuliers pour la faune et la flore. Leurs diversités biologiques sont élevées et leurs chaînes alimentaires sont riches et complexes (Green-Ruiz et Páez-Osuna, 2001). Ces caractéristiques les rendent idéales pour les projets d'aquaculture. Elles sont également économiquement et écologiquement importantes du fait de leurs participations dans le domaine de la pêche et du tourisme.

### I.2 Risques environnementaux

Ces milieux côtiers sont le siège d'entrées anthropiques responsables de l'augmentation des niveaux de contamination, à cause de l'expansion industrielle et de la croissance accélérée de la population. Dans de tels écosystèmes, les processus biogéochimiques propres aux lagunes peuvent changer les caractéristiques des contaminants en les rendant plus toxiques aux différents organismes aquatiques (Kjerfve, 1994 ; Kjerfve et Magill, 1989). Ces modifications ont comme conséquence un changement de leur stabilité écologique (Soto-Jiménez et Páez-Osuna, 2001) qui se traduit par des blooms de

phytoplancton (Pagès *et al.*, 2001) et des crises anoxiques (Chapelle *et al.*, 2001). Outre la pollution organique, les apports non contrôlés enrichissent les sédiments des systèmes lagunaires en pesticides, hydrocarbures et métaux lourds.

La matière organique en excès dans les systèmes lagunaires constitue une source de pollution qui engendre des dysfonctionnements dans la chaîne trophique.

Dans un système naturel, la diversité biologique est élevée, et les sédiments sont naturellement enrichis en carbone et en azote organique issus lors de la sédimentation de la biomasse macroalgale (Gomez *et al.*, 1998 ; Green-Ruiz et Páez-Osuna, 2001). Cependant, certaines lagunes reçoivent les eaux usées urbaines traitées ou non traitées mais aussi les déchets de l'aquaculture et de l'agriculture. Ces apports anthropiques modifient le cycle saisonnier de l'évolution des algues qui prolifèrent toute l'année (Lenzi *et al.*, 2003). Dans les systèmes faiblement brassés, le matériel organique est conservé et s'accumule en enrichissant les eaux en éléments nutritifs et donc en phosphore, azote et carbone (Gomez *et al.*, 1998). Les excès en éléments nutritifs dans les eaux s'observent d'ailleurs à l'échelle mondiale (Nixon, 1995). A titre d'exemple, les teneurs en azote ont doublé entre 1960 et 1990. Ceci engendre une modification du rapport N/P dans les eaux, qui contrôle la succession des espèces et donc la diversité en favorisant ou limitant la croissance de tel ou tel groupe d'organismes (Nuccio *et al.*, 2003).

Ces systèmes fortement productifs sont exposés à l'eutrophisation (Kjerfve, 1994 ; Hearn *et al*, 1994 ; Gomez *et al.*, 1998; Clavier *et al*, 2005), phénomène d'autant plus accentué que l'évaporation et la stagnation des eaux sont importantes. Dans ces conditions, la dégradation de la matière organique conduit à une diminution des teneurs en oxygène dissous et à la formation de méthane et d'acide sulfurique qui induisent la mortalité des poissons et le développement de micro-organismes pathogènes (Scheren *et al.*, 2004). De plus, les eaux changent de couleur, et des odeurs nauséabondes se développent, dues à la présence de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) ; ceci pose un problème pour le tourisme (Lenzi *et al.*, 2003) mais aussi pour la santé lorsque les concentrations sont élevées.

Lorsque le milieu est oxydé, le soufre peut se minéraliser avec le Fe pour former des oxydes et capturer certains éléments traces comme le Zn, le Cu, le Pb et le Cd (Bertolin *et al.*, 1994). En revanche, la désoxygénation du milieu a pour effet de réduire et de rendre plus solubles les substances toxiques, de provoquer leur relargage, et d'en enrichir l'eau surnageante.

Les métaux lourds sont issus des activités industrielles et urbaines, et sont acheminés dans les écosystèmes par voie atmosphérique et par le biais des cours d'eau (Maanan *et al.*, 2004, Glasby *et al.*, 2004). Ces éléments peuvent incorporer les sédiments, les eaux, les matières en suspension (Niencheski et Baumgarten, 2000) et aussi les organismes tels que les moules. Ces dernières concentrent ces micropolluants et sont utilisées comme des bioindicateurs pour surveiller les niveaux de pollution métallique dans les écosystèmes côtiers (Labonne *et al.*, 2001). Ce sont les sédiments qui constituent le piège essentiel de ces polluants ; leur concentration en surface est le résultat des impacts humains des dernières décennies (Pempkowiaka *et al.*, 2000). Leur répartition dans les sédiments est influencée par

la proximité des sources de pollution, les pourcentages en carbone organique, la taille des grains, les conditions d'oxydo-réduction, l'hydrodynamisme, mais aussi par la nature minéralogique des sédiments (Cochran *et al.*, 1998, Soto-Jiménez et Páez-Osuna, 2001, Bellucci *et al.*, 2002,).

Du fait de leur toxicité, ces éléments peuvent changer la productivité primaire des environnements côtiers. Certains de ces métaux (Cu, Zn, Fe et Mn) participent au cycle biologique et sont essentiels pour certaines réactions enzymatiques et donc indispensables pour la croissance de beaucoup d'organismes ; mais à forte concentration ils peuvent devenir nocifs. Au contraire, le plomb et le cadmium ne sont pas exigés pour le cycle biologique et sont fortement toxiques à l'état de trace ; leur présence dans les écosystèmes côtiers témoigne d'une influence anthropique (Sunda, 1989, Vazquez *et al*, 1999).

### I.3 Exemples de lagunes côtières anthropisées

Parmi les lagunes anthropisées, on peut citer la **lagune de Thau (France)** qui reçoit d'importantes quantités de phosphore issues d'effluents domestiques. Mais elle est aussi polluée par d'autres éléments métalliques tels que le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc qui proviennent de l'agriculture, de l'industrie et de l'activité portuaire. L'accumulation de ces polluants métalliques fait de certaines zones de la lagune des secteurs considérablement contaminés (Péna, 1989).

L'étude des métaux lourds dans les sédiments superficiels de la **lagune de Venise** (**Italie**) a montré que les teneurs maximales en métaux lourds sont enregistrées dans le secteur limitrophe des anciennes industries de métallurgie (As=132, Cd=70, Hg=48, Pb=929, Zn=8295  $\mu$ g/g). Ces teneurs sont largement supérieures à celles du centre de la lagune qui sont respectivement de : 2,5 ; 5 ; 2,3 ; 114 et 1115  $\mu$ g/g. Dans cet écosystème, la distribution des métaux lourds n'est pas contrôlée par les caractéristiques des sédiments (taille des grains, teneurs en carbone organique...) mais plutôt par la proximité des sources de pollution (industries de traitement de minerais) (Bellucci *et al.*, 2002).

La **lagune d'Orbetello (Italie)** reçoit les eaux traitées et non traitées des villes limitrophes. Ces entrées sont responsables d'une croissance rapide des algues. Les résultats d'analyses de l'azote et du phosphore dans les eaux montrent que les plus fortes valeurs sont enregistrées à l'embouchure des effluents qui alimentent la lagune. Ces apports anthropiques assurent un développement intense des algues et perturbent le cycle saisonnier de l'évolution algale (Lenzi *et al.*, 2003).

La lagune d'Ebrié (Cote d'Ivoire) est le plus grand écosystème côtier en Afrique occidentale. Elle reçoit les rejets domestiques et industriels d'Abidjan, mais aussi les rejets agricoles de son bassin versant. Trois principaux cours d'eau (Comoé, Mé et Agnéby) acheminent différents types de polluants et en majeure partie, les éléments nutritifs. L'estimation de la charge en azote durant les derniers 2000 ans est de l'ordre de 33Kt dont 45 % des sources urbaines, 42 % de lessivage des sols et 13 % des dépôts atmosphériques. En ce qui concerne le phosphore, les estimations sont de 2,5 Kt avec respectivement 39 %, 48 % et 13 %. Ces scénarios montrent qu'en l'absence d'une stratégie d'aménagement de territoire,

les concentrations en éléments nutritifs augmenteraient dans les années qui suivent avec un facteur de 3,5. Ceci induirait une eutrophisation du système complet avec en conséquence, la mortalité des poissons et le développement de micro-organismes pathogènes néfaste pour l'environnement (Scheren *et al.*, 2004).

L'étang de Berre (France) est connu pour son taux élevé en matière organique. L'accumulation de matière organique apportée par les effluents ou produite *in situ*, peut provoquer une eutrophisation des eaux, voire l'apparition de crises dystrophiques (Marty *et al.* 1990).

Les **lagunes d'Oualidia et de Moulay Bousseleham (côte atlantique, Maroc)**, ne sont pas non plus épargnées par ces activités anthropiques. Elles sont sous l'influence de rejets domestiques et agricoles (Mannan *et al.*, 2004 ; Labbardi *et al.*, 2004).

Un schéma d'intervention a été établi par Carruesco et Vigneaux (1982) pour comprendre les anomalies dans les écosystèmes lagunaires (**Figure 2**). Les auteurs proposent quatre étapes : 1) la connaissance de la lagune : l'établissement d'une base de données qui rassemble les différents études de l'écosystème. 2) les études complémentaires afin d'alimenter la base de données 3) l'étude d'impact et la modélisation : l'établissement d'une échelle du degré d'anthropisation de l'hydrosystème et des propositions de scénarios futurs de l'évolution de ce dernier et, 4) la réalisation du projet : dans les lagunes anthropisées il vise à minimiser les apports des polluants par le biais de constructions de nouvelles stations d'épuration.

Après la réalisation de du projet, un suivi scientifique doit être maintenu pour étudier l'efficacité de ces projets.



Figure 2 : Niveaux d'intervention directe du géologue dans l'élaboration et la réalisation d'un projet d'aménagement dans une lagune (Carruesco et Vigneaux, 1982)

De façon générale peu d'études d'impact sont réalisées dans les écosystèmes. Les schémas d'intervention se limitent le plus souvent à l'élaboration de bases de données.

En ce qui concerne la lagune de Nador, cette étude d'impact a été réalisée de façon restreinte sur quelques activités anthropiques et des recommandations ont été faites dans le cadre du projet européen Colasu (INCO-Med) pour minimiser ces impacts.

### II. Historique des recherches sur la lagune de Nador

La lagune de Nador a fait l'objet de diverses études, à la fois biologiques, sédimentologiques, géochimiques et économiques. Au cours des deux dernières décennies, les études ont ciblé surtout l'aspect environnemental de la lagune.

En 1981, Tesson et Gensous ont établi la première carte de répartition de la fraction argileuse à l'échelle lagunaire. Par la suite, et par le biais d'outils statistiques, ils ont étudié le mode de piégeage des oligo-éléments dans les différentes fractions minéralogiques.

En 1987, Irzi a étudié l'aspect sédimentologique et microfaunistique de la lagune. Elle a mis en évidence le problème ouverture - fermeture de la passe et la répartition des ostracodes et des foraminifères dépendant des courants intra-lagunaires et des facteurs anthropiques. Au cours de la même année, des fermes aquacoles ont été installées dans la lagune. Pour étudier leurs impacts sur l'environnement lagunaire, l'Institut Scientifique des Pêches Maritimes (ISPM), associé au Laboratoire d'Hydrobiologie Marine de Montpellier II, a lancé une mission en juin 1993. Les objectifs de cette mission étaient de vérifier l'organisation bio-géochimique de l'écosystème et de définir l'impact de l'aquaculture sur ce dernier.

En 1990, dans le cadre du schéma directeur d'assainissement du grand Nador, la RADEEN (1990) (voir p 40) a fait l'inventaire de toutes les unités industrielles implantées dans le bassin versant de la lagune. Ces unités sont réparties comme suit :

- neuf unités d'industrie mécanique et métallurgiques ;

- cinq unités liées à l'alimentation (conserverie de poisson, alimentation de bétail, etc..) ;

- sept unités de briqueterie ;

- trois unités de textile ;

- quatre unités de raines (exploitation de minerais de fer), d'énergie (mise en bouteille de butane), et d'exploitation de carrières ;

- quatre unités d'abattoirs dont celle de Kariat d'Arekman qui rejettent directement les déchets dans la lagune.

En 1995, Inani a établi un diagnostic sur l'état de pollution dans les sédiments ainsi que dans les eaux de la lagune. Il a mis en lumière quatre problématiques : anoxie, sursalure, accumulation de la matière organique et, enfin, concentrations élevées en micropolluant métalliques. L'ISPM associé au Laboratoire de Sédimentologie de la Faculté des Sciences Ain-Chok (Maroc) a lancé une mission en Septembre de la même année. Ils ont constaté une augmentation des biomasses chlorophylliennes qui traduit une évolution vers l'eutrophisation (Berraho *et al.*, 1995).

En 1996, Lefebvre *et al.* ont publié une étude qui a porté sur l'évolution biogéologique de la lagune de Nador au cours de la période 1982-1993. Ils ont conclu que la principale modification de l'écosystème est l'eutrophisation et l'augmentation considérable des apports de matière organique par l'urbanisation et les activités aquacoles. Ces conditions ont contribué à un envasement ponctuel de l'écosystème qui a eu comme conséquence une réduction de l'étendue du gisement de la palourde (Zine *et al.*, 1997). En 1998, El Alami *et al.* ont enregistré de fortes teneurs en carbone organique total (COT) dans la zone centrale de la lagune. Au niveau de la bordure continentale, le stock organique est enrichi en noyaux aromatiques témoignant la contribution de la biomasse continentale. Dans la même année, une étude entre Saïdïa et le cap des Trois Fourches a montré la fragilité de cet écosystème (Hamoumi et Irzi, 1998).

En 2002, Irzi a approfondi ses études sur l'aspect écologique de la lagune ; elle a montré que la répartition des foraminifères est faible au niveau de la bordure continentale (apport des rejets urbains) et à proximité des fermes aquacoles (zones très riches en matière organique). Certaines de ces espèces sont de petite taille (nanisme) ; ceci peut être le résultat des influences anthropiques (pollution causée par les rejets urbains) et de la fermeture de la passe (faible renouvellement des eaux de la lagune). La même année sont présentés les études sur la contamination en métaux lourds dans les sédiments intra-lagunaires et surtout au voisinage de la ville de Nador (Bloundi, 2002). Les teneurs en polluants inorganiques suivent l'ordre décroissant suivant : Zn > Co > C > V > Cu. Leurs sites de piégeage préférentiel sont les carbonates et les oxydes. Dans le cadre des études de la pollution de la lagune, on peut également citer les travaux de Bellucci *et al.*, (2003) qui ont analysé la répartition verticale des métaux lourds dans des carottes au voisinage de la ville d'Arekman. Leurs résultats montrent que les concentrations en métaux lourds sont faibles dans ce secteur.

En 2003, Mahjoubi *et al.* ont étudié la fraction argileuse au niveau de la lagune et de son bassin versant. Ce dernier présente une phase argileuse très diversifiée formée de : illite, kaolinite, smectite, chlorite, interstratifiés illite/vermiculite, palygorskite et vermiculite. Au sein des sédiments de la lagune, c'est l'illite qui domine, excepté dans la partie nord-ouest où la smectite est très abondante.

## III. Fonctionnement géodynamique de la lagune

### III.1 Situation géographique et Contexte géologique

La lagune de Nador est un système paralique situé sur le littoral nord-est marocain (Figure 3) (Guelorget *et al.*, 1983). Elle s'étend sur une superficie de 115km<sup>2</sup>. Quatre domaines structuraux caractérisent son bassin versant. Ainsi la lagune est limitée de son côté NW par le massif volcanique du *Gourougou*, de son côté W-SW par le massif de *Beni-Bou-Iffrour* et la *plaine de Bou-Areg* et au SE par le massif de *Kebdana* (Figure 4). Ces formations constituent l'arrière pays de la lagune qui l'a alimenté en matériel sédimentaire c'est pourquoi il a été fondamental d'étudier leurs compositions ainsi que leurs histoires géologiques.

*a- Le massif volcanique du Gourougou* (Figure 4 et 5) : il s'agit d'une puissante masse montagneuse qui surplombe les villes de Nador et de Mellia. C'est le massif le plus important de la région Nador-Mellia, il culmine sur une hauteur de 887 m et présente un diamètre d'environ 15 km selon l'axe N-S. La zone a connu trois types d'émissions volcaniques : 1) calco-alcalines (tendance potassique) ; 2) intermédiaires (shoshonites : trachytes et latites) et enfin 3) alcalines (basaltes à tendance sodique) (Hernandez et Bellon, 1985). Ces événements

volcaniques s'étalent entre le Messinien et le Plio-Quaternaire (Morel, 1985). Ce massif se prolonge vers le Nord par celui des Trois Fourches formé d'un socle métamorphique d'âge paléozoïque, couvert par une série tertiaire à faciès marneux et comportant à son extrémité nord quelques pointements de roches rhyolitiques.

*b- Le massif de Beni-Bou-Iffrour* : est connu pour ses exploitations de minerai de fer. Il culmine sur une hauteur de 699 m et constitue le socle du volcanisme du Gourougou. Son histoire s'étend du Jurassique (calcaires, grès calcaires et marnes) au Crétacé (série schisto-gréseuse et volcano-sédimentaire). Le tout est couvert par le Miocène (molasse). Une partie du massif est traversée par plusieurs veines micro-granodioritiques, associées à une minéralisation hydrothermale (El Bakkali, 1995) ce qui explique la richesse de la région en minerai de fer.

*c- La plaine de Bou-Areg* (Figure 5) (Yahyaoui *et al.*, 1997): elle fait partie du bassin subsident « *Gareb-Bou-Areg* ». Son histoire commence au Néogène mais la plus grande partie de la plaine est recouverte par des terrains récents (Plio-Quaternaire). Elle constitue la frontière entre les plaques d'Afrique et d'Alboran ; le bassin de *Gareb-Bou-Areg* semble être le résultat de la flexure lithosphérique sous la charge due à l'épaississement crustal dans la zone de collision entre les deux plaques.

*d- Le massif de Kebdana* (Figure 5) (Paquet, 1970) : il culmine sur une hauteur de 937 m et est constitué par une série allant du Jurassique au Mio-Pliocène. Les formations jurassiques sont composées de marnes et marno-calcaires à la base puis de grès et grès calcaires, de calcaires et calcaires dolomitiques au sommet. Le tout est recouvert localement par des formations miocènes comportant essentiellement des calcaires et des marnes.

*f- Histoire géologique de la lagune de Nador* (Guilemin et Wernli. 1987, Hernandez, 1999).

L'histoire du bassin littoral méditerranéen nord oriental du Maroc est caractérisée par l'influence conjointe de la tectonique et du volcanisme (Azdimousa et Bourgois, 1993). Cette région est marquée par plusieurs événements géologiques :

1) formation des massifs de Kebdana (Jurassique) et Beni-Bou-Iffrour (Jurassique et Crétacé),

- 2) subsidence de la plaine de Bou-Areg,
- 3) succession d'épisodes transgressifs et régressifs,
- 4) éruptions volcaniques et enfin

5) genèse de la lagune de Nador. L'histoire commence au *Jurassique* par la formation des deux massifs de Kebdana et Beni-Bou-Iffrour. Au *Miocène moyen* le chevauchement latéral de la plaque africaine sur la plaque d'Alboran a produit un épaississement crustal au niveau de la plaine de Bou-Areg, puis une subsidence. La plaine a été ensuite envahie lors de la transgression tortonienne qui a déposé des marnes vertes. La collision des deux plaques a eu pour effet une activité volcanique au *Messinien inférieur* à laquelle on attribue la formation du massif du Gourougou (NW) ; c'est le fait majeur de l'histoire miocène dans le Rif. Elle a pour effet le soulèvement de l'orogène rifain ; ce soulèvement a provoqué la régression définitive de la mer miocène (Morel, 1985). La mise en place de ce massif a été accompagnée par un

épanchement de laves sur la plaine de Bou-Areg. Cette charge a provoqué une subsidence suivie de la transgression *fin-messinienne* marquée par un dépôt de marnes grises. Le *Pliocène* se caractérise par des dépôts régressifs ; c'est durant cette période que la barre sableuse a probablement était déposée. Le Quaternaire à influence continentale est marqué par des dépôts conglomératiques. Ceux-ci ont induit une charge intense sur le bassin aboutissant à une nouvelle subsidence suivie d'un cycle transgression–régression qui a donné naissance à la lagune. La genèse de la lagune de Nador serait liée à des phénomènes tectoniques attestés par le volcanisme de Gourougou et la subsidence de la plaine de Bou-Areg (Guillemin et Houzay, 1982).



- 1 : Détroit de Gibraltar
- 2 : Méditerranée
- 3 : Atlantique
- 4 : Lagune de Nador
- 5 : Cap des Trois Fourches
- 6 : Cap de l'eau
- 7: Ville de Nador
- 8: Ville de Mellia
- 9: Massif de Kebdana
- 10 : Plaine de Bou-Areg
- 11 : Massif de Beni-Bou-Iffrour12 : Massif de Gourougou
- Figure 3 : Situation géographique de la lagune de Nador



Figure 4 : Carte géologique de l'arrière pays de la lagune de Nador (Simplification à partir de la carte géologique du Rif Nador 1/500 000, 2002)



Figure 5 : Carte géologique du strato-volcan du Gourougou Néogène- Quaternaire (Simplification à partir de la carte géologique du Rif Nador 1/500 000, 2002)

# **III.2** Contexte climatique, hydrologique, hydrogéologique et hydrodynamique

Le climat général du littoral du nord-est marocain est de type méditerranéen à saisons contrastées et à climats locaux très spécifiques influencés par la latitude, l'altitude et les influences sahariennes. La période sèche et chaude s'étale de mai à octobre avec une température moyenne de 22°C. La période froide et humide s'étale de décembre à avril avec une température moyenne de 10°C. Le contraste saisonnier est marqué par de fortes précipitations notées au cours des mois de février et avril (270 mm, moyenne enregistrée pour la période allant de 1976 à 1986) et avec des valeurs minimales enregistrées au cours des mois de juillet et août. En ce qui concerne la direction des vents, on distingue des vents ouest qui dominent durant les mois de décembre à mars et des vents est-nord-est fréquents au cours de la période de mai à novembre (Mahjoubi, 2001).

Le bilan hydrique de la lagune est contrôlé par deux facteurs : les conditions climatiques et la taille de la passe. Selon la littérature (Irzi, 2002), le déficit hydrique s'est accentué pendant la dernière décennie suite aux successions des périodes de sécheresse et de colmatage de la passe. Les eaux de la lagune ont deux origines, l'une continentale et l'autre marine.

### III.2.1 Les apports continentaux

Ils sont constitués des eaux de ruissellement, des eaux usées, des eaux de traitement de la STEP et des eaux de la nappe phréatique (Figure 6).



Figure 6 : Carte simplifiée du réseau hydrographique (Irzi, 2002) et hydrodynamisme intra-lagunaire (Guelorget *et al.*, 1983)

**Eaux de ruissellement** : du Nord-Ouest au Sud-Est de la lagune, on distingue trois cours d'eau de régimes permanents (Figure 6) :
*Oued Bouaroug* : son embouchure est située au Sud de la ville de Nador. L'oued alimente la lagune en eaux usées non traitées de la commune de Zeghanghane et aussi en matériel issu de l'altération du strato-volcan du Gourougou ;

*Oued Selwane* : c'est le cours d'eau qui a le débit le plus important dans la région de Nador, il achemine du matériel à la fois naturel et anthropique. La charge naturelle est composée par le matériel issu de l'érosion des formations calcaires et marno-calcaires de Selwane et les limons de la plaine de Bou-Areg. Le matériel anthropique est à la fois industriel (cité Sonasid : traitement de minerais), et agricole (pesticides et nutriments);

*Oued Afelioun* : situé à l'extrémité sud-est de la lagune, ce dernier achemine les eaux usées de la ville d'Arekman et les débris calcaires du chaînon de Kebdana.

Eaux usées : on en trouve surtout au niveau des deux extrémités de la lagune, SE (Kariat Arekman) et NW (Beni-Enzar) ;

**Eaux de la STEP** : ce sont les eaux issues de traitements tertiaires (lagunage) de la station d'épuration de Nador ;

**Eaux de la nappe phréatique (**Carlier, 1971) (**Figure 7**) : c'est un pôle très important dans le bilan hydrique de la lagune. Son substratum imperméable est formé par le Quaternaire continental très épais. La carte des courbes iso-piézométriques montre que l'écoulement des eaux converge vers la lagune. La superficie de la nappe est de 160 Km<sup>2</sup>, son épaisseur varie de 5 m au pied des Kebdana à 60 m en bordure de la lagune. Les valeurs de transmissivité et de perméabilité sont plus importantes au niveau de la bordure de la lagune que dans son arrière pays. Les fluctuations de l'aquifère se trouvent contrôlées en majeure partie par le facteur climatique.



Figure 7: Plaine de Bou-Areg : profondeurs sous le sol de la nappe phréatique en mètres (Carlier, 1971)

#### **III.2.2** Les apports marins

Au niveau du littoral méditerranéen oriental, le régime hydrodynamique est de type microtidal, dominé par les courants météorologiques.

Les apports marins sont moins importants que les apports continentaux du fait de la faiblesse d'amplitude de la marée (30 cm), et de l'étroitesse de la passe (Tesson *et al.*, 1981). Outre les apports par le grau, les échanges entre la lagune et la mer peuvent s'effectuer en sous écoulement à travers le lido (Guelorget *et al.*, 1987). Les eaux marines pénétrant par le

grau prennent la direction Sud-Est et décrivent un cercle qui ramène les masses d'eau vers le Nord-Ouest en laissant une zone centrale plus stable (Figure 6).

L'historique de la communication de la lagune avec la Méditerranée a été bien expliqué par Lefebvre *et al.* (1996) mettant en évidence trois grandes étapes : (i) 1907 à 1910 : l'écosystème lagunaire est isolé et la tendance à l'évaporation est dominante ; (ii) 1910 : premiers travaux de dragage et (iii) 1977 : fermeture à nouveau de la passe. La passe actuelle est le résultat d'une tempête en 1981. Il faut signaler que les houles et les tempêtes d'Est sont très importantes dans cette région. En hiver ; les houles du secteur NW peuvent atteindre une amplitude de 5 m et des périodes de 7 à 11 s. En été ; les houles sont du secteur NE (Irzi, 2002). Cette passe a subi des ensablements successifs liés à la dérive littorale NW-SE (Figure 6). Suite à ce comblement, MAROST, Société d'aquaculture implantée dans la lagune, avait installé des digues pour atténuer les apports de la dérive. Actuellement elle effectue des opérations de dragage afin de maintenir la communication Méditerranée - lagune.

#### Conclusions

Le premier chapitre présente l'historique des recherches sur la lagune de Nador et un descriptif de son cadre géographique, géologique et ses caractéristiques hydrologiques.

L'histoire du bassin versant de la lagune va *Jurassique* au *Plio -Quaternaire*. Elle commence au *Jurassique* par la formation des massifs de Kebdana (SE de la lagune) et de Beni-Bou-Iffrour (SW de la lagune) qui sont de nature calcaire, marneuse et gréseuse. Au *Miocène*, et grâce au chevauchement des deux plaques Afrique-Alboran, s'est formé le massif de Gourougou (NW). Il est composé en général d'andésites, de basaltes et de latites. L'épaississement crustal et les épanchements de laves ont créé un bassin subsident dit « plaine de Bou-Areg » (SW) formé essentiellement par des formations récentes du *Plio-Quaternaire*. La mise en place de la plaine a été suivie par une succession de périodes 'transgression-régression' qui ont abouti à la genèse de la lagune.

Ces quatre formations structurales contrôlent le remplissage sédimentaire de la lagune. Leurs matériels d'altération sont véhiculés par trois principaux cours d'eau, il s'agit de :

- Oued Bouaroug : il véhicule les sédiments du massif du Gourougou ;
- *Oued Selwane* : il véhicule le matériel d'altération du massif de Beni-Bou-Iffrour et aussi de la plaine de Bou-Areg ;
- Oued Affelioun : il véhicule vers la lagune les matériaux arrachés du massif de Kebdana.

Il faut signaler que ces cours d'eau acheminent aussi des eaux usées. Outre ces cours d'eau, la lagune reçoit les eaux du traitement tertiaire de la station d'épuration de Nador. Le bilan hydrique de cet hydrosystème est contrôlé par la nappe de 160 Km<sup>2</sup> qui s'étale sur l'arrière pays et dont l'écoulement converge vers la lagune.

En plus des eaux continentales, la lagune reçoit les eaux marines par le biais d'une passe. Ces apports sont contrôlés par la taille de cette voie de communication mais aussi par l'amplitude de la marée. De nos jours, la passe connaît plusieurs problèmes d'ensablement, ce qui limite la pénétration des eaux marines dans la lagune.

# I. Echantillonnage

Les échantillons traités au cours de notre étude sont le résultat de six campagnes d'échantillonnages qui ont permis d'établir un suivi annuel (juillet 00 - janvier 02 - février 03), et saisonnier (juillet 00 - janvier 02-juillet 02-février 03). J'ai participé à la réalisation de cinq campagnes (janvier et juillet 2002 ; février 2003 ; mai et septembre 2004) ; seuls les échantillons de la mission de juillet 2000 nous ont été fournis par le Professeur Irzi (Faculté des Sciences d'Oujda). Le nombre et la nature des échantillons traités dans ce travail sont donnés dans le **Tableau 1**. Un organigramme (**Figure 1**) récapitule les différentes étapes d'analyses.

Lors d'études antérieures menées dans les domaines lagunaires, deux méthodes classiques d'échantillonnage ont été adoptées (Inani, 1995; Mahjoubi *et al.*, 2003): 1) la méthode par quadrillage, 2) la méthode par transects.

• *Méthode par quadrillage* (Figure 8, a) : la lagune est subdivisée en de multiples mailles et l'échantillonnage s'effectue au centre de chaque cellule. Les points d'échantillonnage sont équidistants ;

• *Méthode par transects* (Figure 8, b) : deux transects sont tracés, le premier longitudinalement à la lagune et le second perpendiculaire au premier. Les points d'échantillonnage sont placés à équidistance tout au long des deux transects. L'intersection des deux transects correspond au centre de la lagune.



Figure 8 : a) Echantillonnage par quadrillage



b) Echantillonnage par transects

Dans notre étude, nous avons adopté une troisième stratégie d'échantillonnage. En premier lieu (janvier 2002), nous avons ciblé les zones à risque (influence anthropique). Par la suite et vu de la variété sédimentologique de la lagune, nous avons étendu notre échantillonnage de manière à couvrir la totalité de l'écosystème (juillet 2002, février 2003) (Figure 9). Le positionnement des différents sites d'échantillonnage a été effectué à l'aide d'un GPS (type 'e - Map GARMIN'). Les carottes de sédiments ont été récoltées par un plongeur équipé d'un tube (30 cm de long et 4,5 cm de diamètre). Les sédiments de surface ont été conservés dans des sachets en polyéthylène. Les eaux de surface récoltées dans des bouteilles

en polyéthylène (250 ml) et en polypropylène (500 ml) ont été conservées dans une glacière à bord du bateau avant filtration au sein des laboratoires de la société MAROST.

## I.1 Types d'échantillons

Divers prélèvements d'échantillons solides et liquides, intra et extra-lagunaires ont été effectués.

### I.1.1 Echantillons intra-lagunaires

**a- Carottes :** 101 carottes (longueur : 30 cm ; diamètre : 4,5 cm) ont été récoltées et les parties sommitales (5 premiers cm) et basales (5 derniers cm) ont été prélevées pour les études minéralogiques et chimiques. En outre, les parties centrales de certaines carottes ont été prélevées pour l'étude des métaux lourds.

**b- Sédiments superficiels :** les sédiments de surface ont été conservés à 4°C avant l'extraction des eaux interstitielles.

**c- Les eaux :** 58 échantillons de 250 ml répartis sur la totalité de la lagune ont été prélevés pour l'analyse des paramètres physico-chimiques. Divers paramètres ont été mesurés *in situ* (pH, salinité, température, oxygène dissous, conductivité, oxydoréduction). Cinq échantillons d'eau (500 ml), limitrophes des rejets anthropiques, ont été récoltés pour l'analyse des éléments traces.

**d- La matière en suspension :** les filtres ont été séchés, numérotés et conservés dans des sachets en polyéthylène pour analyse au Centre de Géochimie de Surface (CGS) de Strasbourg.

#### I.1.2 Echantillons extra-lagunaires

**a- Les sols :** les échantillons de sols (carottes de 50 cm de long et 4,5 cm de diamètre) ont été prélevés au cours de la campagne de février 2003. Quatre sites ont été choisis, le premier est situé au piedmont du massif volcanique de Gourougou et les trois derniers sont situés au niveau de la plaine de Bou-Areg (**Figure 9**). Les carottes sont séchées à l'air libre et les niveaux de 0-25 cm et de 25-50 cm ont été séparés pour les études minéralogiques et les analyses des éléments majeurs et traces. Les études minéralogiques ont été effectuées dans le but de déterminer l'origine et le degré d'altération de ces sols. L'analyse des éléments traces avait pour but d'étudier la contamination de ces sols par les métaux lourds surtout au niveau de la plaine de Bou-Areg, zone agricole où l'utilisation des engrais ne cesse d'augmenter.

**b- Les roches mères :** deux roches mères ont été prélevées au niveau du massif d'Attalyoun (Figure 9) au cours de la campagne de février 2003. Ce massif alimente la partie nord ouest de la lagune et l'analyse de ces roches nous a servi à comprendre certaines anomalies au niveau des sédiments de la partie nord-ouest de la lagune. Les échantillons recueillis ont été observés en lames minces afin de définir la structure des minéraux qui composent le basalte calco-alcalin d'Attalyoun. L'analyse des éléments majeurs et traces dans

ces roches nous a permis de définir un fond géochimique pour la partie nord-ouest de la lagune.

**c- Les sédiments de rivières :** seize carottes ont été prélevées au cours de la mission février 2003 (**Figure 9**). Les carottes sont réparties sur la totalité des cours d'eau qui alimentent la lagune. Chaque carotte a été subdivisée en deux parties : 1) une partie sommitale (0-5 cm) et 2) une partie basale (25-30 cm). Les parties centrales des carottes n'ont pas été étudiées. Au niveau de chaque cours d'eau, deux points d'échantillonnage ont été choisis, à savoir un point amont (200 à 300 m de l'aval) et un point aval (embouchure des cours d'eau) (**Figure 9**). 32 échantillons de sédiments de rivières ont été analysés. L'étude des sédiments de rivières nous a permis de préciser les apports continentaux qui alimentent la lagune. La comparaison minéralogique entre la surface et la base des sédiments de rivières nous a renseigné sur l'évolution temporelle des apports continentaux.

**d- Les boues résiduelles :** trois échantillons ont été analysés, le premier a été recueilli en janvier 2002 et les deux autres en septembre 2004. L'analyse des éléments traces nous a révélé la teneur des métaux lourds dans ces boues. L'analyse de ces boues nous a permis de déterminer la qualité du traitement de la STEP (Station d'Epuration). Ces indications sont indispensables pour un éventuel recyclage des boues.

e- Les eaux de rivières : Six échantillons de 250 ml ont été prélevés au cours de la mission de mai 2004 ; ils proviennent des cours d'eau permanents. Certains paramètres ont été mesurés sur le terrain (pH, MES, O<sub>2</sub> dissous). Les analyses d'éléments majeurs et traces dans ces eaux nous ont permis de cerner la qualité de ces eaux continentales.

**f- Les eaux de la STEP :** Les eaux des différentes étapes du traitement de la STEP ont été échantillonnées par un ingénieur de la RADEEN (voir p.215). Un échantillonnage hebdomadaire a été effectué durant six semaines (27 et 31 août 2004 ; 3, 7, 9 et 14 septembre 2004) (**Figure 10**) et des échantillons d'eau ont été prélevés aux quatre stades du traitement : 1) eaux brutes (entrée), 2) eaux épurées, sortie du clarificateur (traitement secondaire), 3) sortie du bassin de lagunage n° 2 (traitement tertiaire) et 4) contact lagunage-lagune. Au total, 24 échantillons ont été analysés. Certains paramètres physico-chimiques ont été mesurés *in situ* (T°C, pH, MES, O<sub>2</sub> dissous) et les eaux ont été filtrées, acidifiées et conservées à 4°C. Les analyses du phosphore et des métaux lourds nous ont permis de vérifier l'efficacité du traitement de la STEP et de préciser l'influence des rejets de cette dernière sur la qualité des eaux lagunaires. (Quaranta *et al.*, 2004).



Figure 9 : Carte d'échantillonnage des campagnes de juillet 2000, janvier 2002, juillet 2002 et février 2003



Figure 10 : Points de prélèvement des eaux de la STEP (août – septembre 04)

Nature des échantillons -Les missions	07/2000	01/2002	07/2002	03/2003	05/2004	08/09/2004	Σ
Carottes 30 cm (lagune)	6	28	25	42			101
Sédiments (lagune)					5		5
Carottes 30 cm (rivières)				16			16
Eaux 250 ml (lagune)		28	25		5		58
Eaux 500 ml (lagune)					5		5
Eaux 250 ml (rivières)					6		6
Boues résiduelles de la STEP		1				2	3
Eaux 250 ml (STEP)						24	24
Profils des sols 50cm (arrière pays)				4			4
Roches mères				2			2

# II. Méthodes analytiques

L'ensemble des étapes d'analyses de notre travail est illustré dans la Figure 1. Les solutions analysées englobent à la fois les eaux de surface et les eaux interstitielles.

#### II.1 Les eaux de surface

**Traitements sur le terrain (MAROST, Maroc)** : avant traitement au laboratoire, nous avons effectué des mesures de certains paramètres physico-chimiques (salinité, pH, température, conductivité, oxydoréduction, oxygène dissous) à l'aide d'un conductimètre 'WTW Type 315.i' et d'un pH mètre de poche Type ' PH 330.i'. Nous avons filtré ces eaux quelques heures après leur échantillonnage au sein du laboratoire de la société MAROST (voir p.215).

**Filtration :** la filtration des échantillons d'eau est nécessaire avant toute analyse. Elle est indispensable pour supprimer toute matière en suspension susceptible (i) d'absorber de la lumière lors de la colorimétrie ; (ii) d'occasionner des mesures par excès lors de l'analyse par absorption atomique des éléments en solution et (iii) de modifier la composition chimique de la solution (Krempp, 1988).

Les échantillons d'eau sont filtrés sur des membranes 'Millipore' 0,45  $\mu$ m. Ensuite ils sont conservés à 4°C. Les 500 ml d'eau destinés à l'analyse des traces ont été acidifiés par HCl 1N pour éviter toutes précipitations minérales.

**Traitements au laboratoire (CGS et LMR, France) :** les analyses chimiques (pH, conductivité, anions, cations, alcalinité, carbone organique dissous, silice) ont été effectuées au Laboratoire de Géochimie des Eaux du CGS. Vu la salinité des eaux de la lagune (38-40‰), l'analyse des traces nous a posé un problème. Deux approches sont possibles pour ces types d'eau : soit l'analyse après dilution, soit l'analyse après traitements chimiques (concentration des traces par co-précipitation ou par résines ou par cristallisation). Le dosage des traces après dilution ne donne pas de résultats satisfaisants. C'est pourquoi nous avons eu recours à un laboratoire extérieur, en l'occurrence le Laboratoire Municipal de Rouen (LMR), laboratoire agréé. Les éléments dosés sont : Ba, Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, As, Mn et Fe.

#### II.1.1 Le pH

Le pH est mesuré avec un mémotitrateur Mettler DL 40 GP étalonné avec deux solutions tampon NBS (National Bureau of Standards) dont les pH certifiés sont : 4,01 et 7,01 à 25°C. Chaque mesure est faite deux fois et la valeur gardée est la moyenne de deux mesures (l'erreur standard de déviation est inférieure à 1%)

#### II.1.2 L'alcalinité

Ce paramètre dépend des concentrations de carbonates, bicarbonates et hydroxydes (Fillion-Guigues, 1998). Le dosage s'effectue par titration potentiométrique de GRAN à l'aide d'un acide fort. Ces titrations sont réalisées par mémotitrateur Mettler DL 40 RC équipé d'une électrode de pH combiné d'un vase de titration classique (capacité 10 à 50 ml), d'une imprimante et d'un enregistreur. Le titrant est l'acide sulfurique (le protocole est décrit en détail dans Fillon-Guigues, 1998).

#### II.1.3 La conductivité

La conductivité est proportionnelle à la concentration d'ions présents dans la solution. Elle est mesurée à l'aide d'un conductimètre Meter Lab CDM 210 calibré avec deux solutions standard (84 et 1413  $\mu$ S/cm).

#### II.1.4 Le carbone organique dissous

Le carbone organique dissous est mesuré par un analyseur Shimadzu TOC 5000. L'échantillon est acidifié pendant 12 mn (HCl 2N) pour détruire le carbone minéral. Puis la solution est prélevée et injectée dans une ampoule en quartz contenant un catalyseur en platine favorisant les réactions de transformation de la matière organique en  $CO_2$  à une température de 680°C. Les produits libérés sont refroidis puis passés dans l'acide phosphorique permettant l'élimination de la majeure partie des impuretés et surtout du chlore. Le  $CO_2$  est déshumidifié et finalement mesuré par un détecteur infra rouge non dispersif. Pour chaque échantillon, la valeur mesurée est une moyenne de 3 à 5 mesures. La limite de détection est de 0,1 ppm et la reproductibilité de l'analyse est d'environ 2 %.

### II.1.5 Acide orthosilicique (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) et ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Les concentrations en  $H_4SiO_4$  et  $NH_4^+$  sont déterminées par colorimétrie (Technicon auto analyseur II). Deux réactifs sont utilisés, à savoir le molybdate d'ammonium pour la détermination des concentrations en silice et le salicylate de chlore pour la détermination des concentrations en ammonium. L'acide orthosilicique se complexe avec le molybdate d'ammonium et donne une coloration jaune, qui devient bleu après contact avec des ions Fe<sup>2+</sup>. L'ammonium réagit avec le salicylate de chlore pour donner une coloration bleue. Ensuite une lumière monochromatique est absorbée par la solution. Cette absorption est traduite en concentration en utilisant la loi de Beer Lambert. La limite de détection est de 0,001 mmol/l et la reproductibilité est inférieure à 0,002 mmol/l.

#### **II.1.6 Anions inorganiques**

Les ions chlorures (Cl<sup>-</sup>), nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et phosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) sont séparés et dosés par chromatographie ionique (Dionex 4000i). Les anions sont retenus selon leur affinité sur une colonne de résine anionique AS11 et élués ensuite avec un gradient de NaOH de 0,5 à 38 mmol/l. Les temps de rétention sont caractéristiques de chaque ion et la surface des pics est proportionnelle à la concentration. La limite de détection est de 0,001mmol/l et la reproductibilité est inférieure à 0,003 mmol/l (Aubert, 2001).

#### II.1.7 Les cations majeurs : alcalins et alcalino-terreux

Les teneurs en ions (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>) sont déterminées par absorption atomique à flamme (Hitachi Z-800) à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 430. La solution est nébulisée dans une chambre de nébulisation de manière à éliminer les grosses gouttelettes. Le brouillard nébulisé est atomisé dans une flamme air/acétylène (2500°C). Les éléments atomisés absorbent le rayonnement émis par une lampe à cathode creuse. L'absorbance mesurée, à une longueur d'onde spécifique et caractéristique du rayonnement lumineux émis par la lampe, est proportionnelle à la concentration en élément (loi de Beer Lambert). L'ajout de lanthane permet d'éviter les interférences chimiques existant pour le Ca et Mg. La limite de détection est < 0,001mmol/l et la reproductibilité est < 0,002 mmol/l (Aubert, 2001).

#### II.1.8 Les éléments majeurs et traces

Seules les eaux des oueds, dont la charge est moins importante que les eaux de lagune, ont été analysées par ICP AES (Al, Fe, Mn, Sr, Ba) et ICP MS (Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Y, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Pb, Th, U et TR).

#### ICP AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry)

Le dosage des éléments majeurs et traces est effectué par le spectromètre Jobin Yvon au sein du Laboratoire de Spectrochimie au CGS. L'échantillon est transformé en aérosols par nébulisation. Il est ensuite transporté jusqu'à la torche à plasma. Suite à leurs excitations, les éléments émettent un spectre polychromatique. Les spectres sont captés par un photomultiplicateur qui transforme le signal lumineux en une différence de potentiel caractéristique de l'élément. Cette technique est citée parmi les plus fiables pour le dosage des éléments majeurs. La limite de détection (10 ppb) (Aubert, 2001).

#### ICP - MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)

La torche à plasma utilisée permet d'atteindre des températures de l'ordre de 5000 à 10000°K, augmentant ainsi le nombre d'atomes à l'état excité et induisant une grande sensibilité de la technique. Les ions sont détectés par un spectromètre (Fisons VG-Plasma Quad). Le faisceau arrive dans un quadripôle électrique dont le voltage dépend du rapport masse/charge (m/q). En faisant varier le voltage, on sélectionne les différents éléments à analyser. Les ions sont ensuite envoyés dans un multiplicateur d'électrons qui transforme chaque impact d'ion en signal électrique. La limite de détection est de 0,01  $\mu$ g/l et l'erreur est inférieure à 5%. La technique est décrite en détail dans la notice technique de Samuel *et al.*, (1985).

Eléments	Limite de détection	Erreur	Technique
Na, Mg, K, Ca	0.001mmol/l	5%	Absorption atomique
NO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> , Cl, SO <sub>4</sub>	0.001mmol/l	5%	Chromato-ionique
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub>	0.001mmol/l	5%	Colorimétrie
Fe	10µg/l	10%	ICP-AES
Mn	1μg/l	10%	ICP-AES
Al	2.5µg/l	10%	ICP-AES
Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Y, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb	0.01µg/l	5%	ICP-MS
Cd	0.01µg/l	5%	Absorption atomique
Co, Cu	0.05µg/l	5%	Absorption atomique
As, Cr, Ni, Pb	0.1µg/l	5%	Absorption atomique
Mn, Zn	0.5µg/l	5%	Absorption atomique
Ba	lμg/l	5%	Absorption atomique
Fe	2µg/l	5%	Absorption atomique

#### Récapitulatif

 Tableau 2 : Récapitulatif des techniques d'analyse, limites de détection, et pourcentages d'erreur (Aubert, 2001)

#### II.1.9 Les éléments traces dans les eaux de lagune

La charge des eaux intra-lagunaires étant élevée, il était impossible de mesurer les concentrations des éléments traces par ICP-MS. Les analyses ont donc été effectuées au Laboratoire de Rouen en utilisant la technique de concentration par résine. Cette méthode permet l'élimination de la matrice (Na, K, Mg et Ca) et ainsi le dosage des éléments traces. Cette technique comprend deux étapes :

- i. Préparation de la colonne :
  - Lavage de la colonne par l'acide acétique et l'acide chlorhydrique ;
  - Introduction de la résine Chlex 100 dans la colonne ;
  - Lavage de la résine par l'acide nitrique.
- ii. Dosage des éléments traces :
  - Passage de l'échantillon à travers la colonne ;
  - Ajout de l'acétate d'ammonium dans la colonne ;
  - Récupération des ions de la matrice : Na, K, Ca et Mg ;
  - Ajout de l'acide nitrique ;
  - Récupération des éléments traces ;
  - Dosage de ces éléments par absorption atomique.

## **II.2** Les eaux interstitielles (EI)

Pour l'extraction des eaux interstitielles (EI), deux techniques peuvent être utilisées, à savoir : 1) la technique d'extraction mécanique ou 2) la technique d'extraction par centrifugation à haute vitesse. Les essais que nous avons réalisés montrent que la deuxième méthode, qui reste la plus simple, donne un faible rendement, raison pour laquelle nous avons sélectionné la technique d'extraction mécanique. Les extractions des EI ont été faites au sein du laboratoire de préparation des roches (équipe géologie des argiles du CGS). Ces extractions ont été effectuées à l'aide d'une presse pneumatique actionnée à l'azote. Cette dernière est composée de (Figure 11) :

- Piston : il est actionné par une pression d'azote qui compresse l'échantillon ;
- Cylindre I : partie où l'on met la carotte (sédiments) à compresser ;
- Papier filtre : ce papier permet un pré-filtrage des grosses particules suite à la compression de l'échantillon ;
- Cylindre II : compartiment situé à la base de la presse où les EI transitent. Ces dernières sont récupérées dans un bécher.

Les EI récupérées sont ensuite injectées dans des seringues filtres préalablement rincés. La filtration est effectuée sur des membranes de 0,45µm en acétate de cellulose. Ces eaux sont saturées et, pour éviter toute précipitation des phases minérales, elles sont acidifiées et diluées le plus rapidement possible. Les analyses chimiques (pH, conductivité, anions, cations, alcalinité, carbone organique dissous, silice) ont été effectuées. Dans certains échantillons, le dosage du COD et de l'alcalinité était impossible, vu le peu d'extrait. Les techniques des dosages sont les mêmes que celles décrites pour les eaux.

## **II.3 Matière en Suspension (MES)**

Les filtres ont été séchés, pesés au laboratoire de MAROST et la charge en MES a été calculée. Les filtres ont été stockés dans des sachets en polyéthylène jusqu'à traitement. Dans certaines stations de la lagune, nous avons également fait un prélèvement supplémentaire de MES pour l'étude de la matière organique particulaire (MOP). Pour cela, les filtres ont été calcinés à 1100°C. Le résidu, composé essentiellement de matière minérale, a été pesé et la différence entre le poids avant et après calcination nous a donné la charge de nos eaux en MOP. Cette dernière est constituée de matière vivante animale et végétale.

#### II.3.1 Eléments majeurs et éléments traces dans les MES

Pour le dosage des éléments majeurs et traces dans les MES, une attaque des filtres est indispensable. Cette attaque a été faite au sein du Laboratoire de Chimie au CGS. Après avoir pesé la quantité des MES, les filtres sont placés dans des béchers en platine pour calcination à 650°C pendant 3 h (**Figure 12**). Le résidu est mélangé à 1 ml d'HNO<sub>3</sub> et 4 ml d'HF, puis l'ensemble est chauffé à 70°C pendant 24 h. Après cette attaque, le résidu est évaporé à 70°C et mélangé à 1 ml d'HNO<sub>3</sub> bidistillé et 1 ml d'HClO<sub>4</sub> à 140°C pendant une durée de 24 h. Le mélange est ensuite évaporé à nouveau à une température de l'ordre de 140°C. Le résidu final est mélangé à 15 ml de HNO<sub>3</sub> et analysé par ICP - AES et MS.

#### II.3.2 Minéralogie de la MES

Les identifications minéralogiques de la matière en suspension sont effectuées par DRX au sein du laboratoire de diffraction des rayons X du CGS. Une partie des filtres est collée sur des lames en verre et placée dans un chargeur automatique pour passage au diffractomètre. Une autre partie des filtres est utilisée pour l'observation des formes des minéraux par microscopie électronique à balayage (JEOL JSM 840, CGS).



seringue de filtration des eaux interstitielles.

Figure 12 : Protocole d'attaque des filtres

## II.4 Technique d'analyse des échantillons solides

L'étude de la fraction totale (sédiments de la lagune, sols et roches de l'arrière pays), met en évidence une richesse anormale des sédiments en matière organique et en argile. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à l'analyse de ces deux composants.

#### II.4.1 Séparation des argiles (Figure 13)

Cette séparation a été effectuée au sein du laboratoire de préparation des roches du CGS. Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate et placés dans des bouteilles en verre. L'échantillon placé sur un agitateur magnétique est mélangé avec de l'eau distillée, ce qui permet la mise en solution des sels, fraction qui empêche la floculation des argiles; le résidu est ensuite décarbonaté avec de l'HCl. L'opération continue jusqu'à l'arrêt de l'effervescence (pH acide). La suspension est ensuite versée dans des tubes de centrifugeuse pour subir les opérations de lavage jusqu'à obtention d'une suspension stable (les argiles floculent). En général, les attaques classiques s'arrêtent à ce stade. Mais dans notre cas et vu

l'abondance de matière organique, il a fallu compléter les séquences d'attaques par de l'eau oxygénée, réactif qui oxyde la matière organique. L'échantillon est chauffé à 70°C pour accélérer l'oxydation. On rajoute de l'eau oxygénée jusqu'à arrêt de l'effervescence. Suite à ce traitement, une série de lavages est indispensable pour l'élimination de l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et jusqu'à obtention d'une suspension stable. Cette dernière est échangée avec une solution de CaCl<sub>2</sub> qui permet de maintenir les argiles en suspension. L'extraction de la fraction argileuse inférieure à 2  $\mu$ m à partir de cette solution est basée sur la loi de Stokes. Par exemple, après 2h 30mn de repos de la solution, nous avons siphonné 3 cm de suspension. Une partie de cette suspension est conservée pour les observations en microscope électronique à transmission (MET). Une deuxième partie est centrifugée à grande vitesse et la fraction < 2  $\mu$ m est récupérée pour l'identification des minéraux argileux par DRX à partir de pâtes orientées. Le protocole est détaillé dans (Weber et Larqué, 1978 ; Holtzapffel, 1985). Une dernière partie est séchée et broyée en vue de l'analyse chimique (majeurs, tracese et terres rares).

#### II.4.2 Minéralogie

Les déterminations minéralogiques sur les roches totales, les argiles et les MES sont effectuées grâce à la technique de DRX. L'appareillage utilisé est composé d'un générateur Philips (PW 1120° à haute tension ; 40 kV, 20 mA), d'un diffractomètre et d'un logiciel de dépouillement 'Diffrac<sup>plus</sup> EVA'.

**Minéralogie de la roche totale :** la minéralogie de la roche totale s'effectue sur des poudres non orientées. Tout d'abord les échantillons séchés sont finement broyés et déposés sur des plaquettes en aluminium qui sont placées sur un chargeur automatique. Un faisceau monochromatique (anticathode Cu K $\alpha$ ;  $\lambda = 1.541838$  Å; filtre Ni) est envoyé sur les plaques avec un balayage de 3 à 65°, par pas de 0,02° d'une durée de 2s. Les raies diffractées correspondent aux distances inter-réticulaires caractéristiques des différents minéraux présents.

**Minéralogie de la fraction argileuse :** la minéralogie des argiles a été déterminée par DRX à partir de pâtes orientées. Quatre traitements appliqués aux lames permettent la détermination des minéraux argileux :

*l- Pas de traitement* (état dit normal ou naturel = N) : la lame est séchée à l'air, c'est le diagramme de référence auquel on compare les spectres obtenus après traitements;

2- Traitement à l'éthylène glycol (composé organique = EG) : les lames sont placées pendant une nuit dans un dessiccateur à atmosphère d'éthylène glycol. Ce traitement permet l'identification des minéraux argileux gonflants comme les smectites (déplacement des pics jusqu'à 18 Å) ;

*3- Traitement à l'hydrazine* (composé organique = H) : les lames sont placées pendant une nuit dans un dessiccateur à atmosphère d'hydrazine. Ce traitement a pour effet de différencier les chlorites des kaolinites qui présentent un pic à 7Å sur le spectre sans traitement. Après passage à l'hydrazine, les pics de la kaolinite passent de 7 à 10,4 Å.

*4- Chauffage à 490°C* (CH) : le chauffage (4h) détruit les kaolinites et nous permet donc d'identifier les chlorites qui conservent un pic à 7 Å.

La lecture de ces quatre enregistrements permet une détermination qualitative des minéraux argileux (Wéber et Larqué, 1973 et Caillere *et al.*, 1982).

Une approche semi quantitative des minéraux argileux peut être faite en comparant la hauteur des pics. Les calculs sont basés sur l'enregistrement du spectre EG. Les intensités des pics sont multipliées par des facteurs de correction (Aguila, 2004).

Échantillon brut H<sub>2</sub>O : Lavage \* K Élimination des sels Résidu 1 HCI1N ¥ Élimination des carbonates Résidu 2 H2O2 35% Chauffage à 70°C Centrifugation Oxydation de la matière Résidu 4 organique Lavage avec de l'eau distillée Échange en CaCl2 Suspension stable Siphonage Centrifugation

Extraction de la fraction <2µm

Échantillons (Argiles, RT) Broyage Séchage à 110°C Calcination à 1000°C Calcination à 1000°C Broyage Mélange avec tétraborate de lithium Fusion à 1000°C Perle Solubilisation par glycérine – HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O Agitation à 80°C Filtration Analyses ICP-AES & MS

Figure 13 : Extraction de la fraction inférieure à <2µm

Figure 14 : Protocole de la fusion alcaline

#### Dépouillement de diagrammes de diffraction X

Le logiciel Eva fait partie de DIFFRAC plus, programme graphique de dépouillement des DRX. Ce logiciel a été mis en service au CGS en 2003. Après le balayage angulaire des RX, les mesures sont transmises au logiciel et mises sous la forme de fichiers 'raw' qui ensuite la représentation graphique des diffractogrammes. permettent Chaque diffractogramme est composé par une série de pics. L'identification des phases minérales est limitée par les interférences entre les raies caractéristiques. Pour éviter ce problème, le logiciel Eva propose une boîte de recherche de minéraux qui permet la discrimination des minéraux. Après identification finale des minéraux, on peut estimer leurs proportions à partir d'une analyse semi-quantitative. Les surfaces des intensités maximales de chaque minéral identifié sont multipliées par des facteurs de correction (Aguila, 2004) (Tableau 3). Ces facteurs ont été établis par comparaison entre différents laboratoires à l'aide de minéraux standards (Goméz et Gonzalez, communication personnelle). Les proportions de chaque

Pics (Å)	Minéraux	Facteurs de correction	Pics (Å)	Minéraux	Facteurs de correction
7.61	Gypse	1	2.99	Augite	0.98
4.48	Argiles	0.1	2.88	Dolomite	1.03
4.19	Gœthite	2.34	2.82	Halite	1.49
3.39	Aragonite	1	2.75	Ilménite	2.34
3.34	Quartz	1.38	2.7	Hématite	2.34
3.26	Sanidine	0.98	17	Smectite	1.83
3.21	Anorthoclase	0.98	5	Illite	5.06
3.19	Plagioclases	0.98	4.82	Chlorite	3.29
3.03	Calcite	1	3.58	Kaolinite	2.02

minéral sont déduites de la somme des intensités corrigées. Ces estimations semi-quantitatives doivent être en concordance avec les analyses chimiques.

Tableau 3 : Pics caractéristiques des minéraux argileux et non argileux, et facteurs de correction (Aguila,2004 ; Goméz et Gonzalez, communication personnelle)

#### II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB a été utilisé dans cette étude pour l'observation des sédiments et des filtres. Cet outil permet l'observation de la forme des minéraux et l'analyse chimique ponctuelle.

#### II.4.4 Microscope électronique à transmission (MET)

Le microscope est de type Philips CM12 et a été utilisé pour compléter les données des DRX. L'image est formée à partir des électrons transmis ce qui permet d'observer les échantillons minces comme les argiles, et de visualiser les formes et les contours. Par ailleurs, les images des électrons diffractés donnent des indications sur la cristallinité des argiles et l'empilement de leurs feuillets. En outre, le MET est équipé d'un système d'analyse X par dispersion d'énergie (Edax, EDS) qui permet d'obtenir des données chimiques ponctuelles.

La suspension d'argile est déposée sur une grille de cuivre recouverte par une pellicule organique. Dans le cas de nos échantillons, la suspension a dû être soumise à des opérations de lavages successifs pour éliminer les sels qui masquent les particules argileuses et rendent l'exploitation des données chimiques très difficile.

#### II.4.5 Fusion alcaline (Mise en solution des échantillons solides)

Parmi les méthodes les plus utilisées pour la mise en solution des roches, on peut citer l'attaque triacide et la fusion alcaline (Figure 14). Cette dernière reste la plus employée par le Laboratoire de Spectrochimie du CGS (Samuel *et al.*, 1985). Après broyage (homogénéisation) des échantillons dans un mortier en agate, 4 g d'échantillon sont séchés à 110°C, puis calcinés à 1000°C pendant 3 h (élimination de l'eau, du  $CO_2$  et de la matière organique). Le résidu est broyé, et seuls 100 mg de ce dernier sont mélangés à 750 mg de fondant (tétraborate de lithium). La fusion s'effectue à 1000°C durant 20 mn. Après refroidissement, on obtient une perle facilement soluble dans 20 ml d'un mélange d'acide nitrique - glycérine - eau distillée. Cette solubilisation s'effectue à 80°C sur un agitateur magnétique. La solution obtenue est filtrée et analysée par ICP-AES et - MS.

#### II.4.6 Carbone organique et soufre particulaires

Le dosage de carbone et de soufre est effectué par un analyseur type LECO CS 125 (CGS ; Strasbourg). 200 mg d'échantillon sont indispensables pour cette analyse. La cellule de mesure comprend trois parties :

1- L'émetteur : il constitue une source d'infra rouge portée à 850°C ;

2- La cuve de mesure : elle renferme les ions  $SO_2$  et  $CO_2$  déjà oxydés, et qui sont bombardés par le rayonnement infra rouge ;

3- Le récepteur : il reçoit les informations sous forme de longueur d'onde et les traduit en pourcentage de carbone et de soufre.

L'erreur de la mesure est de plus ou moins 5 %.

#### **II.4.7 Extraction séquentielle**

La technique d'extraction séquentielle a été faite au sein du laboratoire de préparation des roches du CGS. Cette technique permet de quantifier les éléments libérés en fonction des solvants utilisés, et de déterminer la nature des phases hôtes (argiles, oxydes, carbonates, sulfures et matière organique). Nous avons appliqué cette technique au niveau des sédiments de surface de la lagune. Le choix des stations traitées a été effectué d'après leurs enrichissements en métaux lourds et sur leurs diversités minéralogiques.

#### **Technique de préparation**

Il existe plusieurs techniques d'extractions séquentielles, parmi lesquelles on peut citer celles de Tessier *et al.* (1979), de Leleyter (1998), et de Gomez *et al.* (2000). Dans notre cas, nous avons utilisé un protocole simplifié inspiré de celui de Tessier.

Les échantillons sont préalablement broyés dans un mortier en agate. La séquence d'extraction utilisée comprend quatre réactifs susceptibles de mettre en solution des phases minérales de plus en plus résistantes (**Tableau 4**). Le réactif, renouvelé après chaque étape d'extraction, est ajouté au résidu solide de l'étape précédente. Le lessivât séparé par centrifugation a été analysé par ICP-AES et MS. Pour l'attaque des silicates, on ajoute au résidu 0.5 ml d'HNO<sub>3</sub> (1N) et 4 ml d'HF concentré. Après 24 h à 100°C, l'échantillon est évaporé à sec sur une plaque chauffante. Puis il est repris dans 15 ml d'HNO<sub>3</sub> (1N). La solution est centrifugée, le surnageant est repris dans HNO3 (1N) pour analyse à ICP-AES et -MS (**Annexe 2**). Si on compare cette technique à celle proposée par Leleyter (1998), on peut noter les différences suivantes : la centrifugation remplace la filtration, ce qui permet une séparation des phases aqueuse et particulaire. La centrifugation été choisie pour sa rapidité par rapport à la filtration qui exige un rinçage du résidu avec de l'eau distillée (Leleyter, 1998) et donc un séchage préalable du filtre.

Réactifs	Phase dissoute	Echantillon /Solution
Eau distillée	Evaporites et colloïdes	216 mg / 15ml
HCl (1N)	Carbonates et oxydes	208 mg / 15ml
HNO <sub>3</sub> (1N)	Matière organique et sulfures	180 mg / 15ml
$HF + HNO_3 (1N)$	Argiles et minéraux résistants	116 mg / 4ml HF +0.5 ml HNO <sub>3</sub>

 Tableau 4 : Réactifs utilisés pour les extractions séquentielles; phases minérales dissoutes et quantités de sédiment et de solution utilisés.

#### Limites de la technique

La technique d'extraction choisie dans ce travail est rapide et donne des résultats satisfaisants en comparaison de ceux obtenus sur les mêmes sédiments avec la technique de Gomez *et al.*, (2000). La technique pourrait cependant être améliorée en ajoutant deux réactifs, le premier pour la mise en solution de la fraction échangeable et le second pour la réduction des oxydes. Par ailleurs, il faudrait plutôt utiliser un mélange d'eau oxygénée et d'acide nitrique pour un rendement meilleur de l'attaque de la matière organique et des sulfures.

Il faut également signaler que, quelle que soit la méthode d'extraction utilisée, les résultats peuvent être entachés d'erreurs. Sheppard et Stephenson (1995) font une revue critique des différentes méthodes utilisées et indiquent que des phénomènes de ré-adsorption et re-distribution peuvent se produire suivant le pH d'extraction, notamment pour Zn et Cu. Par ailleurs, le phénomène d'occlusion par la matière organique peut empêcher l'extraction des espèces métalliques.

#### II.4.8 Préparations de lames minces

La réalisation des lames minces a été faite au CGS selon une procédure standard.

#### **II.4.9 Etude des micropolluants organiques (biomarqueurs)**

L'objectif était de quantifier la fraction organique soluble et l'identification des différents composés organiques. On analyse en particulier des molécules spécifiques appelées 'marqueurs biologiques' qui peuvent fournir des informations sur l'origine de la matière organique (anthropique ou naturelle) et sur les conditions de dépôt sédimentaire (degré d'anoxicité du milieu). Nous avons effectué ces analyses au sein du laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R, Université Henri Poincaré, Nancy). Les étapes des extractions et des analyses sont décrites en détail par Jarde (2002). La fraction organique insoluble (FOS) est séparée du reste du sédiment (matière minérale et fraction organique insoluble) par un solvant organique dans un extracteur de type Dionex (AES 200). Elle est ensuite fractionnée en trois familles génériques (hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques et composés polaires). Ces trois familles ont été analysées par couplage de chromatographie en phase gazeuse–spectrométrie de masse (GC-MS)(Figure 15).





### **Extraction par AES 200 Dionex**

C'est une technique d'extraction qui accélère les processus traditionnels en utilisant des solvants à des températures élevées et à haute pression. Cet appareillage, du fait de son automatisation, permet un gain de temps important (15 à 20 mn par échantillon). Les conditions de température et de pression de la cellule d'extraction sont contrôlées électroniquement, les extraits obtenus sont évaporés et pesés (Figure 16)

L'appareillage comporte une cellule d'extraction en acier, reliée à un système de chauffage et de pompe contrôlés électroniquement afin de maintenir des conditions de température et de pression prédéfinies (80°C et 100 bars). Les étapes d'extraction sont les suivantes (Figure 16):

> Dépôt de l'échantillon préalablement pesé, dans la cellule d'extraction (les cellules sont préalablement remplies au 1/3 par des billes de silice qui permettent une bonne dispersion de l'échantillon et ainsi un rendement d'extraction optimum) ;

> Chargement des cellules dans le système ;

Remplissage des cellules avec le solvant (dichlorométhane (DCM) / méthanol 65/35) et pressurisation (100 bar);

- > Chauffage des cellules à 80°C ;
- > Extraction en mode statique (pas de flux de solvants à travers la cellule) ;

> Transfert de l'extrait vers le flacon de récupération puis lavage de la cellule et des tubulures à l'aide d'un petit volume de solvants frais ;

- > Purge du système à l'aide d'un flux de gaz pressurisé ;
- > Retour de la cellule dans le carrousel.

Une fois l'extraction effectuée, les tubes de récupération sont mis dans l'évaporateur qui permet la séparation solvant / extrait. Seule une couche de la FOS reste collée en bas des tubes de récupération. Cette couche est diluée par le dichlorométhane et pipetée dans des tubes préalablement pesés. L'extrait organique, séché à température ambiante sous un faible flux d'argon pour éviter l'oxydation des composés organiques, est pesé.



Figure 16: Appareillage d'extraction de la fraction organique soluble (AES 200 Dionex)

#### Fractionnement de la fraction organique soluble (FOS)

La FOS est fractionnée en composés aliphatiques, aromatiques et polaires par chromatographie liquide sur micro-colonnes de silice et d'alumine activées par des solvants de polarité croissante. Le fractionnement permet d'optimiser l'étude de la matière organique et de cerner les informations contenues dans chaque fraction.

Les étapes de fractionnement sont les suivantes (Figure 17) :

- FOS est diluée dans du DCM et injectée dans la colonne d'alumine, ce qui permet la séparation des hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) des autres produits polaires qui restent piégés en haut de la colonne ;

- Les hydrocarbures sont récupérés dans des flacons préalablement pesés ;

- Les hydrocarbures sont mélangés avec du n-pentane et fractionnés sur une microcolonne de silice. La fraction aliphatique est reprise dans un flacon contenant du n-pentane, puis les composés aromatiques sont récupérés dans un mélange de n-pentane et DCM (65/35);

- Les composés polaires sont récupérés dans un mélange de méthanol et de DCM (50-50) ;

- Les solvants contenus dans chaque flacon sont évaporés à température ambiante sous un faible flux d'argon, puis les flacons sont pesés. Toutes les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance 'Mettler AT 201' avec une précision de 0.01 mg. Ceci nous a permis de quantifier les composés organiques contenus dans nos sédiments.



Figure 17: Fractionnement de la fraction organique par chromatographie liquide

#### Analyse Moléculaire (GC-MS)

Les fractions préparées précédemment sont séparées à l'échelle moléculaire par chromatographie à phase gazeuse et détectées par spectrométrie de masse. Le chromatographe en phase gazeuse est un '6890 Agilent Technologies' couplé à un spectromètre de masse '5972 Agilent Technologies'. L'injecteur utilisé est de type Split-Splitless. Le programme de

séparation est maintenu entre 70°C et 130°C à 15°C/mn, puis entre 130°C et 315°C à 3°C/mn puis à un palier de 315°C pendant 15mn. La ligne de transfert est maintenue à 320°C et le débit d'hélium dans la colonne est constant à 1.4 ml/mn. Au cours de ce travail, le spectromètre a été réglé en mode SIM (Single Ion Monitoring) ce qui permet d'augmenter la sensibilité du détecteur et ainsi d'analyser avec plus de précision les distributions de certaines familles de composés.

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont injectés directement après dissolution dans de l'hexane. Au contraire, les composés lourds (polaires) nécessitent une méthylation avant leurs injections dans le chromatographe. La méthylation avec le TMAH 0.2 M dans du méthanol permet de remplacer l'hydrogène actif des fonctions acides par un groupement méthyle, ce qui diminue la polarité des molécules et permet donc leur détection optimale.

# III. Méthodes statistiques

#### L'analyse des composantes principales

L'ACP a deux objectifs majeurs : le premier est de déterminer des représentations graphiques planes, appelées cartes, qui permettent d'analyser au mieux les proximités et les écarts entre les différentes variables. En particulier, elles doivent permettre d'isoler les individus « atypiques » et de regrouper les individus « semblables ».

Le deuxième objectif de l'ACP est de fournir des « résumés linéaires » des variables, c'est-à-dire de remplacer les variables initiales par des combinaisons linéaires de celles-ci. Ces nouvelles variables, appelées composantes principales ou facteurs, ont des propriétés qu'il est important de présenter pour faciliter l'interprétation de l'analyse.

Dans l'ACP, les variables doivent être quantitatives et hétérogènes, et ne doivent pas être globalement indépendantes. En effet, l'ACP procède par réduction de la dimension de l'espace des variables en tirant parti des corrélations entre les variables initiales.

#### Principe de la classification d'arbre hiérarchique (CAH)

C'est une méthode de classification qui permet de mettre en évidence un regroupement d'individus de mêmes caractéristiques (appelées variables). Initialement, chaque individu correspond à une classe et pour n individus, on considère initialement une partition triviale de la base en n classes. Ensuite les deux individus "les plus proches" sont regroupés en une seule classe, pour obtenir une partition de la base en n - 1 classes. Au final, cette classification propose une série de partitions représentées sous forme d'arbres appelés dendrogrammes ou arbres de classification.

Les méthodes d'analyses multidimensionnelles des données (analyse des composantes principales et analyse hiérarchique) sont utiles pour l'interprétation objective des résultats analytiques (Ouddane *et al.*, 1992).

# I. Minéralogie de la roche totale

## I.1 Minéralogie de l'arrière pays

Afin de cerner l'origine du matériel de remplissage sédimentaire de la lagune, il est indispensable d'étudier l'arrière pays, ainsi que les sédiments des cours d'eau qui drainent les massifs et la plaine autour de la lagune. Pour rappel, la minéralogie de la lagune de Nador est contrôlée par trois unités : 1) le massif volcanique de Gourougou au Nord-Ouest de la lagune, 2) le massif de Beni-Bou-Iffrour et la plaine de Bou-Areg au Sud-Ouest et 3) le massif des Kebdana au Sud-Est (Figure 3).

#### I.1.1 Côté nord ouest de la lagune

C'est le massif de Gourougou, essentiellement formé par des laves andésitiques (Hernandez et Orcel, 1975), qui contrôle la minéralogie de la partie NW de la lagune. El Bakkalli (1995) a étudié l'ensemble de ce massif du point de vue minéralogique et géochimique. Sur la base de ces travaux, nous avons choisi de prélever deux échantillons représentatifs du massif andésitique d'Attalyoun (à l'est du strato-volcan du Gourougou) afin d'en préciser la composition chimique en éléments majeurs et traces. Une étude minéralogique a également été entreprise.

• Minéralogie du massif d'Attalyoun : les échantillons prélevés ont été analysés par DRX et observés en lames minces. Nos résultats d'analyse (Figure 18 et Figure 20) ainsi que ceux d'El Bakkali (1995) indiquent la présence d'un cortège minéralogique composé de minéraux dominants (feldspaths, olivine, pyroxènes, cristobalite et amphiboles) et de minéraux accessoires (ilménite, magnétite, calcite, quartz et apatite).

- i. Feldspaths : ce sont les minéraux les plus abondants; composés de feldspaths potassiques et de plagioclases ;
  - Feldspaths potassiques : ces minéraux apparaissent sous la forme d'anorthoclase [Na,K(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>8</sub>] et de sanidine [Na,K(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>8</sub>] ;
  - Plagioclases : ils sont représentés par l'albite  $[Na(Si_3Al)O_8]$  et l'anorthite  $[(Ca,Na)(Al,\,Si)_2Si_2O_8]$  ;
- **ii.** Silice : elle est en majeure partie représentée par de la cristobalite [SiO<sub>2</sub>] et du quartz en faibles pourcentages ;
- iii. Olivine : la fayalite, qui est le pôle ferrique [Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>], est plus représenté que la forstérite, pôle magnésien [Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>];
- iv. Pyroxènes : il s'agit de l'augite [Ca(Mg,Fe)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>];
- v. Amphiboles : elles sont représentées par l'edénite [NaCa<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>AlSi<sub>7</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>] ;
- vi. Oxydes : il s'agit de la magnétite [FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], de l'hématite [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] et de l'ilménite (FeTiO<sub>3</sub>);
- vii. Apatite : ce minéral accessoire est présent sous la forme de fluoroapatite  $[Ca_5(PO_4)_3F]$ ;
- viii. Carbonates : en faibles pourcentages, ils sont représentés par de la calcite [CaCO<sub>3</sub>].

**ix.** Phyllosilicates : en faibles pourcentages aussi. Leur étude détaillée est présentée dans le chapitre III, partie 1.



#### Figure 18 : DRX des andésites d'Attalyoun.

#### Figure 19 : DRX des sols de Bou-Areg

Les andésites, observées en lames minces au microscope optique en lumière polarisée analysée, sont formées d'une pâte microlitique où baignent des phénocristaux de feldspath, d'olivine et de pyroxène. On observe aussi beaucoup de minéraux opaques (oxydes) dont certains sont issus de l'altération de ces andésites (Figure 20).





#### I.1.2 Côtés sud ouest et sud est de la lagune

Deux unités ont fourni le matériel de remplissage sédimentaire de cette partie de la lagune, il s'agit du massif de Beni-Bou-Iffrour et du massif de Kebdana. Ces deux formations ont la même composition minéralogique.

Le massif de Beni-Bou-Iffrour alimente la plaine de Bou-Areg, d'où le choix d'étudier les sols de ce secteur.

**Plaine de Bou-Areg :** trois échantillons de sols de la plaine de Bou-Areg ont été prélevés. Ces sols sont le résultat d'altérations des formations marno-calcaires et des grès calcaires de l'arrière pays SE et SW de la lagune. Les résultats en DRX obtenus sur ces trois échantillons indiquent une composition minéralogique complètement différente de celle du massif de Gourougou. Les sols de la plaine sont riches en quartz, calcite, argiles et pauvres en feldspath (**Figure 19**).

## I.2 Minéralogie des sédiments des cours d'eau

Avant de mieux comprendre l'origine du remplissage sédimentaire dans la lagune et de mieux cerner les apports et les pertes par rapport à l'arrière pays, nous nous sommes intéressés aux sédiments de rivières (Figure 21) qui drainent les massifs et les sols autour de la lagune.

L'objectif de cette partie est l'identification des apports terrigènes. Pour cela treize échantillons (amont et aval) (Figure 21) ont été prélevés au niveau des sédiments des cours d'eau puis analysés. La DRX sur poudres désorientées nous a permis d'identifier le cortège minéralogique suivant (Annexe 3) :

✓ Des silicates : argiles, quartz, feldspaths potassiques (sanidine et anorthoclase), plagioclases (albite et anorthite) et pyroxènes (augite);

- ✓ Carbonates : calcite et dolomite ;
- ✓ Oxydes : essentiellement des oxydes de fer (hématite et goethite) ;
- Sels : gypse et halite.



**Figure 21 : Carte d'échantillonnage des sédiments de rivières (février2003), et échantillons du Gourougou (El Azzouzi, 1999).** • 73-5M (basanite),◊ : 76-117 (andésites), • :71-125 (latites), ▲:G15 (andésites)

Remarque : pour faciliter la représentation des échantillons sur la carte, nous avons utilisé des abréviations (exemple  $W_31DI$  correspond à MW1(0-20)3DI : Annexe 2).

Les résultats des estimations semi quantitatives (voir p. 31) des minéraux dominants sont illustrés sur la **Figure22**. Chaque cercle représente la moyenne des minéraux des sédiments en amont et en aval des rivières.

La répartition des minéraux dominants dans les sédiments des cours d'eau permet de distinguer deux zones

Zone I (Figure22): ce secteur est caractérisé par une abondance de la fraction argileuse et des feldspaths potassiques. Le quartz, les plagioclases et la calcite sont peu abondants.

**Zone II :** contrairement au premier secteur, c'est le quartz qui domine suivi par la calcite, les argiles et les feldspaths. Ces derniers ne sont qu'à l'état de traces. Ces minéraux sont le résultats d'altération des formations gréseuses, calcaires et marno-calcaires qui limitent le côté SE et SW de la lagune.

Dans la suite de cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude comparative de la minéralogie de la zone I et du massif du Gourougou (El Bakkali, 1995), afin de mettre en évidence les produits d'altération.

On note dans les sédiments des cours d'eau, par rapport aux roches mères :

- la disparition des olivines et des pyroxènes ;

- l'augmentation des pourcentages des oxydes (goethite et hématite);

- l'augmentation des pourcentages des argiles, du quartz et de la calcite;

La disparition des phénocristaux d'olivine dans les sédiments des cours d'eau, accompagnée par l'augmentation des pourcentages en hématite et en goethite, semble être le résultat de l'oxydation des olivines en oxydes de fer. En effet, en conditions oxydantes, la fayalite peut s'altérer en hématite selon la réaction :  $2 \text{ Fe}_2 \text{SiO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}_2 \text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$  (Loughnan, 1969).

Par ailleurs, dans les sédiments des cours d'eau, seule une partie des feldspaths résiste à l'altération, l'autre partie s'hydrolyse et produit des argiles comme minéraux secondaires, ce qui explique l'augmentation de cette fraction dans les cours d'eau.

En résumé, les pyroxènes et olivines sont des minéraux facilement altérables ce qui explique leur absence dans les oueds. La présence des feldspaths dans les cours d'eau montre au contraire que leur altération est plus difficile.



Figure 22 : Répartition minéralogique dans les sédiments des cours d'eau

## I.3 Minéralogie des sédiments intra-lagunaires

Les sédiments superficiels de la lagune de Nador sont composés de minéraux dominants aux pourcentages supérieurs à 10% (argiles, feldspaths, quartz et calcite) et de minéraux accessoires (gypse, halite, dolomite, aragonite, goethite, hématite et pyrite) avec des pourcentages inférieurs à 10% (Tableau 5).

#### I.3.1 Minéraux dominants

On distingue deux groupes selon les pourcentages des minéraux dominants (Figure

23):

- Groupe 1 : il regroupe les zones A et B caractérisées par une dominance des feldspaths et argiles provenant de l'altération du massif volcanique du Gourougou.
- Groupe 2 : il regroupe les zones C et D où le quartz et la calcite sont en majorité. Ils sont le résultat de l'hydrolyse des terrains calcaires et sableux calcaires des formations de Kebdana et Beni-Bou-Iffrour. Il ne faut pas ignorer qu'une partie de la calcite provient des organismes calcaires intra-lagunaires (ostracodes et foraminifères etc....).

Dans les deux zones A et B, le pourcentage en argiles et calcite augmente de la bordure continentale vers le centre de la lagune. Cette augmentation est accompagnée par une diminution des pourcentages des feldspaths. Ceci signifierait que les processus d'altération et de néoformation de minéraux secondaires s'intensifient dans les eaux plus salées de la lagune,

ou encore que les feldspaths restent sur la bordure continentale et ne sont pas transportés vers le centre de la lagune.

#### I.3.2 Minéraux accessoires

La répartition des minéraux accessoires n'est pas aussi homogène que celle des minéraux dominants ; nous pouvons distinguer quatre groupes : 1) les sels, 2) les carbonates, 3) les oxydes et 4) les sulfures.

**1-les sels** : le gypse et la halite sont présents dans les quatre zones de la lagune (**Figure 23**) Deux processus semblent être à l'origine de ces minéraux : 1) l'héritage à partir de l'arrière pays et surtout des formations messiniennes situées au Sud de la lagune, mais aussi des marais salants situés sur la bordure continentale (Bellucci *et al.*, 2003) et, 2) une précipitation directe à partir des eaux lagunaires, chargées en ions Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Le processus de précipitation est dominant principalement dans la zone A où la salinité peut atteindre 42% pendant la saison estivale. Il faut cependant remarquer qu'une partie de la halite pourrait avoir précipitée au cours du séchage des échantillons au laboratoire.

**2- Les carbonates** : il s'agit de la dolomite et de l'aragonite.

- *Dolomite* : la dolomite est présente surtout dans les deux zones A et C. Trois conditions favorisent la précipitation de ce minéral à savoir : un milieu riche en Mg, des pH et des températures élevées (Pertuisot, 1975). Ces trois conditions sont remplies dans les deux zones A et C. La précipitation directe de dolomite résulte de l'interaction des eaux marines riches en ions  $Mg^{2+}$  pénétrant par la passe avec les eaux lagunaires de température (28 à 30°C) et de pH (8-9) plus élevés

- *Aragonite* : ce minéral est bien présent essentiellement dans la zone A. Il peut avoir deux origines : 1) la précipitation directe et 2) l'origine biologique (Pertuisot, 1975). Au niveau de la zone A, la précipitation d'aragonite pourrait être liée à l'activité bactérienne. En effet, cette zone semi fermée est caractérisée par un fort degré de confinement. Dans ce milieu peu oxygéné, les bactéries réduisent le gypse et utilisent l'oxygène libéré nécessaire à leur cycle biologique. Les ions Ca<sup>2+</sup> libérés s'associent aux ions CO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour former l'aragonite.

**3- les oxydes :** l'hématite et la goethite sont identifiés dans les deux zones A et B (surtout le long de la bordure continentale). Au niveau de la lagune, l'hématite peut avoir deux origines : 1) anthropique, et 2) détritique. L'hématite d'origine anthropique est signalée au niveau de la station limitrophe de l'ancienne usine de traitement de minerais. L'hématite est détritique dans les sédiments de la partie nord de la lagune; elle résulte de l'altération des olivines du massif volcanique du Gourougou. La répartition de la goethite suit celle de l'hématite.

**4- les sulfures :** la pyrite a été identifiée, surtout au niveau de la partie centrale de la zone A où le tapis algal est abondant. Les zones riches en pyrite correspondent à celles où les processus de sulfato-réduction sont très importants. L'origine de la pyrite semble donc être liée à l'activité bactérienne (bactéries sulfato réductrices) : les ions S<sup>-</sup> libérés lors de ces processus s'associent aux ions Fe<sup>2+</sup> pour donner de la pyrite.

La comparaison des associations minérales dans les sédiments de rivières et dans les sédiments intra-lagunaires nous a permis de tirer les conclusions suivantes ; il y a :

- apparition de nouveaux minéraux néoformés au sein de la lagune (pyrite et aragonite);

- augmentation du pourcentage de certains minéraux au sein de la lagune (argiles, dolomite, halite, gypse, calcite, quartz) ;

- diminution de certains minéraux au sein de la lagune par rapport aux sédiments de rivières (feldspaths, goethite et hématite).

		Arailos	Quartz	Cal	Felds	Gyp	Hali	Dolo	Ara	Pyr	Goet	Hema
	Echant	Aiglies	Qualiz	cite	paths	se	te	mite	gonite	ite	hite	tite
	MW15(3)SC	18	37	17	10	0	5	5	4	2	2	0
Zone A	MW47(3)SC	42	14	9	8	7	7	4	6	2	1	0
	MW48(3)SC	46	15	15	7	2	4	3	4	3	1	0
Zono P	MW9(3)SC	19	30	17	26	3	1	1	1	0	1	1
Zone B	MW11(3)SC	33	25	15	19	5	2	0	0	0	0	1
	MW30(3)SC	13	33	36	3	4	2	6	2	1	0	0
Zone C	MW34(3)SC	9	45	28	4	4	2	5	2	1	0	0
	MW38(3)SC	2	50	27	5	7	1	5	2	1	0	0
Zono D	MW20(3)SC	14	37	32	5	7	5	0	0	0	0	0
Zone D	MW22(3)SC	1	58	22	4	6	2	3	4	0	0	0

 Tableau 5 : Estimations semi quantitatives (en %) de la composition minéralogique de la roche totale, des sédiments de la lagune de Nador, d'après les DRX sur poudres désorientées



Figure 23 : Répartition schématique des pourcentages des minéraux dominants (>10%) et accessoires (<10%) au sein des sédiments de la lagune de Nador

## II. Minéralogie des argiles

Comme pour la roche totale, nous nous sommes intéressés à l'étude de la fraction argileuse dans les : (i) sédiments de l'arrière pays, (ii) sédiments des cours d'eau et (iii) sédiments intra lagunaires.

## II.1 Etude de la fraction argileuse dans l'arrière pays

#### A- Fraction argileuse des roches mères et sols du massif des Kebdana

L'étude de Paquet *et al.* (1969) sur ce massif a montré la présence des minéraux argileux suivant : illite ; chlorite ; smectite ; kaolinite ; vermiculite ; interstratifiés illite-vermiculite ( $10-14_V$ ) et interstratifiés chlorite-vermiculite ( $14_c-14_v$ ). Leur répartition est variable suivant les différentes unités géologiques qui composent ce massif (**Tableau 6**; Paquet *et al.*, 1969).

	Flyschs primaire *	Jurassique inférieur : Lias**	Jurassique supérieur : Malm***
Illite			
Chlorite			
Smectite			
Kaolinite			
Vermiculite			
10-14V			
14c-14v			

 Tableau 6 : Minéraux argileux dans les unités géologiques du massif des Kebdana (Paquet *et al.*, 1969) ;

 Image: Présence du minéral Image: Absence du minéral Image: Schistes, \*\* Calcaires et dolomies, \*\*\* Grès

Le massif des Kebdana présente donc un cortège minéralogique argileux très varié. L'illite et la chlorite sont les minéraux les plus abondants. Les interstratifiés illite-vermiculite et la vermiculite, moins abondants sont le résultat de l'altération de l'illite et de la chlorite sous climat subhumide. La kaolinite et la smectite sont plus présentes dans les formations gréseuses là où le pourcentage en illite diminue (Paquet, 1970).

Ce massif alimente les plaines de Zebra et la partie SE de la plaine de Bou-Areg.

1) *Plaine de Zebra* (Figure 25) : elle est située au piémont SE des Kebdana ; les sols de cette plaine sont bruns iso-humiques et développés sur des alluvions et colluvions quaternaires qui proviennent de l'érosion des sols de montagnes. Les profils verticaux de ces sols montrent une augmentation des pourcentages de la fraction argileuse vers les horizons de fond. Les pourcentages maximaux des argiles coïncident avec la présence d'encroûtements calcaires (entre 40 et 80 cm de profondeur) (Paquet *et al.*, 1969).

Ruellan (1971) a également étudié les minéraux argileux dans les horizons superficiels des sols de la plaine de Zebra. Ses résultats montrent que :

- l'illite est le minéral le plus abondant;
- la chlorite est présente et bien cristallisée ;
- la vermiculite est absente et la smectite est rare ;
- la kaolinite est toujours présente.

La principale originalité des sols de la plaine, par rapport à ceux de la montagne, est la présence de la palygorskite qui est héritée des roches mères sur lesquelles se sont développés ces sols de plaine. En effet, ces roches mères, qui sont des marnes et marnocalcaires du Crétacé supérieur ou de l'Eocène, calcaires lacustres fini-tertiaires ou quaternaires, contiennent cette argile fibreuse stable dans des conditions arides.

2) Plaine de Bou-Areg : sa partie SE est située au piémont NW des Kebdana ; les sols de cette plaine sont fersiallitiques rouges (Mahjoubi *et al.*, 2003). Ils sont peu lessivés du fait de la faible altitude de la région et du climat semi aride. Ils contiennent de fortes proportions de calcaire (Figure 19) et d'argiles dans les horizons de surface. Les minéraux argileux identifiés par Mahjoubi *et al.*, (2003) sont l'illite qui est la plus abondante, la kaolinite ; la chlorite et la palygorskite. Nous avons signalé le même cortège dans les horizons de fond (50 cm) (Figure 24 -b) avec une absence de la palygorskite.

En résumé, on remarque que c'est le couple illite-chlorite qui est le plus présent dans les sols des deux plaines. Ces minéraux sont hérités des roches mères et caractérisent les sols dont l'évolution pédologique est faible (sols jeunes ou sols des régions arides et semi arides). Il s'ajoute à cela la présence de la palygorskite et l'absence de la vermiculite qui témoigne des conditions semi-arides.

#### B- Fraction argileuse des roches mères et sols du massif de Beni-Bou-Iffrour

Le massif de Beni-Bou-Iffrour, comme celui des Kebdana, est composé de structures géologiques allant du Jurassique jusqu'au Miocène. La seule différence est la présence des satellites volcaniques du Gourougou (andésites et diorites). La fraction argileuse a été étudiée par Mahjoubi *et al.*, (2003). La comparaison des compositions en minéraux argileux des massifs de Beni-Bou-Iffrour et des Kebdana soulève deux remarques :

• les smectites sont plus abondantes dans le massif de Beni-Bou-Iffrour que dans celui des Kebdana. Ceci est lié à la présence des plagioclases (latites) dont l'altération aboutit à la formation des smectites ;

• il y a présence d'interstratifiés illite-smectite et de palygorskite dans le massif Beni-Bou-Iffrour. Ces derniers sont absents dans le massif des Kebdana mais, en revanche, on note la présence d'interstratifiés illite-vermiculite et de la vermiculite.

Ces différences peuvent s'expliquer par l'influence du climat. Au niveau du massif de Beni-Bou-Iffrour (moyenne altitude), les conditions sont semi-arides et le lessivage est moins intense, ce qui ne permet pas la vermiculitisation de l'illite et de la chlorite. Ce massif offre des conditions confinées favorables à la néoformation de la palygorskite, de smectites et d'interstratifiés illite-smectite.

#### C- Fraction argileuse des roches mères et sols du massif de Gourougou

Les roches mères (MW40 et MW41) du massif de Gourougou présentent une fraction argileuse très riche en smectite (90%) accompagnée d'illite (10%) (Figure 24-a) comme le montre les DRX des andésites d'Attalyoun. Ces smectites sont le résultat de l'altération des feldspaths, minéraux dominants dans la roche mère (Figure 18). Les sols qui se développent sur ces roches contiennent de la kaolinite (Mahjoubi *et al.*, 2003).



Figure 24 : a) Minéraux argileux du massif volcanique d'Attalyoun (Gourougou). b) Minéraux argileux des sols de la plaine de Bou–Areg

# II.2 Répartition des minéraux argileux dans les sédiments des cours d'eau

Les sédiments des cours d'eau contiennent les minéraux argileux majeurs suivants : illite, smectite, kaolinite et chlorite, présents en quantités variables suivant les oueds. Les interstratifiés, la sépiolite, la vermiculite et la palygorskite sont peu représentés. Pour la suite de notre travail, nous nous sommes surtout intéressés à la répartition des minéraux argileux dominants.

Par ailleurs, la répartition des minéraux argileux en surface et à la base des carottes de sédiments de rivières (Figure 26) a été comparée à celle de l'arrière pays drainé par ces rivières (massif de Gourougou, sols de la plaine de Bou-Areg). Deux régions se distinguent, caractérisées par une répartition de minéraux argileux distincte :

	Kebdana	Plaine Bou-Areg	Gourougou	Beni-Bou-Iffrour
Illite				
Chlorite				
Kaolinite				
Smectite				
Vermiculite				
Palygorskite				
$10-14_{V}$				
10-14 <sub>s</sub>				
10-14 <sub>C</sub>				
$14_{\rm C}$ - $14_{\rm V}$				

Tableau 7 : Distribution de la fraction argileuse dans les roches mères et sols de l'arrière pays de la lagune de Nador (Paquet *et al.*, 1969 ; Mahjoubi *et al.*, 2003) 📖 : Présence du minérale 🗔 : Absence

1) La partie nord, drainée par quatre oueds principaux (1, 2, 4 et 6) qui charrient le matériel d'altération du Gourougou. Dans cette région, la smectite est le minéral argileux dominant.

2) la partie sud pour laquelle deux rivières ont été étudiées (15 : Selwane et 20 : Affelioun); le cours d'eau Selwane achemine les matériaux d'altération du massif de Beni-Bou-Iffrour et traverse la plaine de Bou-Areg. Cette région est caractérisée par une dominance d'illite dans la fraction argileuse.



**Figure 25 : Géologie de l'arrière pays de la lagune de Nador (Ruellan, 1971) et répartition des minéraux argileux (Paquet et al., 1969 ; Mahjoubi et al., 2003) ; I : Illite, S : Smectite, I-S : Illite – Smectite, P : Palygorskite, C : Chlorite, I-C : Illite-Chlorite, K : Kaolinite, V : Vermiculite, I-V : Illite-Vermiculite, C-V : Chlorite-Vermiculite** 

La répartition et l'origine de chaque minéral argileux sont étudiées dans la suite de ce chapitre.

Smectite : c'est à partir de la distribution de la smectite et de l'illite qu'on a identifié deux secteurs : 1) la partie septentrionale marquée par une dominance de smectite et 2) la partie méridionale où les smectites sont faiblement représentées voire absentes.

Les sédiments des cours d'eau de la partie nord sont composés de 30 à 50% d'argiles dont 80% sont des smectites.



Figure 26 : Variations d'abondances des minéraux argileux dans les sédiments de rivières, dans la roche mère (Andésites d'Attalyoun) et dans les sols fersiallitiques (plaine de Bou-Areg)

De façon générale, trois itinéraires peuvent conduire à la smectite : l'héritage, la néoformation et la transformation (Tardy et al., 1970; Wilson, 1999).

Les smectites héritées peuvent provenir de la roche mère basaltique dans laquelle les édifices micacés se transforment. L'altération des pyroxènes (Correns, 1961) et des feldspaths aboutit également à la formation d'argile. Pour les feldspaths par exemple, elle se fait selon l'équation suivante (Hamidi *et al.*, 1997 ; Wilson, 1999):

 $\begin{aligned} & \text{KAlSi}_{3}\text{O}_{8} + 0.08\text{H}^{+} + 0.56\text{Al}(\text{OH})_{4}^{-} + 0.2\text{Ca}^{2+} + 0.27\text{Mg}^{2+} + 0.18\text{Fe}^{3+} + 0.96 \text{ (H}_{4}\text{SiO}_{4}) \bigstar \text{K}^{+} \\ & + 2.08\text{H}_{2}\text{O} + \text{Ca}_{0.2}\text{Al}_{1.56}\text{Mg}_{0.27}\text{Fe}_{0.18}\text{Si}_{3.96}\text{O}_{10}(\text{OH})_{2} \end{aligned}$ 

La néoformation est aussi un processus possible dans les pays à saisons alternées dont le Maroc fait partie. En effet, en été les eaux se concentrent par suite d'une évaporation intense. Ces eaux sont caractérisées par des paramètres physico-chimiques favorables à la néoformation de la smectite : un pH élevé et de fortes concentrations en silice et en cations basiques (Tardy *et al.*, 1970 ; Pédro et Delmas., 1970 ; Borchardt, 1989 ; Ramirez *et al.*, 2005).

Les smectites, identifiées à l'aval des cours d'eau, peuvent être à la fois issues de l'altération des minéraux alumino-silicatés de l'arrière pays (Figure 24, a) donc héritées, mais aussi néoformées puisque les conditions physico-chimiques du milieu y sont favorables.

**Illite :** l'illite provient essentiellement de l'altération des roches plus au moins altérées et des sols peu évolués (Millot, 1964). La composition de la fraction argileuse dans la

partie nord est contrôlée par le massif volcanique du Gourougou (Miocène) qui alimente les cours d'eau en smectite et dans une moindre mesure en illite (**Figure 24**, a). Ce sont les formations du Primaire et du Quaternaire qui contrôlent l'alimentation des cours d'eau plus au sud. Ici, c'est l'illite qui est abondante et la smectite est moins représentée (**Figure 24**, b).

➤ **Kaolinite :** les pourcentages les plus importants en kaolinite sont enregistrés dans la partie sud de la lagune et diminuent dans la partie nord. Les DRX réalisés au niveau des roches mères de l'arrière pays du Nord montrent que la kaolinite n'est pas présente dans les andésites de Gourougou (Figure 26) alors qu'elle est présente dans les sédiments de rivières qui drainent ce massif. Ce minéral peut être issu de l'altération, soit des feldspaths potassiques (équation 1), soit des smectites et des illites (équation 2),

# $\begin{aligned} & \acute{e}quation \ 1: 2 KAlSi \ _{3}O_{8} + 3H_{2}O \longrightarrow Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 4SiO_{2} + 2KOH \\ & \acute{e}quation \ 2: 2 KAl_{2}(Al,Si_{3})O_{10}(OH)_{2} + 5H_{2}O \longrightarrow 3Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 2KOH \end{aligned}$

Les kaolinites de la partie sud sont héritées des roches sédimentaires qui affleurent l'arrière pays (grès calcaire) (Figure 26).

➤ Chlorite : comme l'illite, ce minéral provient essentiellement de l'altération des roches altérées et des sols peu évolués (Millot, 1964). Elle provient aussi de l'altération des micas; ces minéraux sont souvent trouvés dans les schistes où la chlorite est le constituant majeur (Tableau 6). Dans nos échantillons, la chlorite est absente au Nord de la lagune est présente au Sud avec un pourcentage maximal à l'extrémité sud (Figure 26). Au Nord, malgré la présence des minéraux ferromagnésiens, il n'y a pas eu d'altération suffisamment poussée pour aboutir à la formation de la chlorite. En effet, selon Dunoyer (1969), la chlorite peut être le résultat de l'altération des minéraux ferromagnésiens (amphiboles, olivines, pyroxènes) mais elle est discrète dans les phénomènes superficiels comme c'est le cas ici. Les pourcentages élevés en chlorite enregistrés dans le cours d'eau de l'extrême sud (20) sont dus à un héritage du massif des Kebdana riche en formations schisto-gréseuses (Figure 26).

**Conclusion :** La distribution des argiles dans les sédiments des cours d'eau alimentant la lagune est contrôlée par le climat et par l'arrière pays, en l'occurrence par sa nature géologique et par la topographie. On peut subdiviser la lagune en deux parties suivant l'influence de l'arrière pays dans les apports à la lagune : une partie nord contrôlée par le massif volcanique du Gourougou (Miocène) qui alimente les cours d'eau essentiellement en smectite et plus faiblement en illite. La kaolinite n'est pas un minéral argileux primaire de l'arrière pays mais un produite de l'altération et la chlorite est absente du cortège argileux. Dans la partie sud, ce sont les formations d'âge primaire et quaternaire de l'arrière pays qui contrôlent l'alimentation des cours d'eau. Les minéraux argileux les plus abondants sont l'illite puis la kaolinite et la chlorite. La smectite est rare voire inexistante.

Ainsi, les argiles présentes selon un ordre décroissant sont :

- au Nord de la lagune : smectite>>illite>kaolinite;

- au Sud de la lagune : illite>kaolinite>chlorite>smectite.

Ces résultats concordent avec les résultats de Mahjoubi et al., (2003).

On peut ajouter que l'altération est dite intense au Nord de la lagune où l'on assiste à une néoformation de minéraux argileux. Au Sud de la lagune, l'altération est dite discrète ; les minéraux argileux dans le bassin sont approximativement les mêmes que ceux que l'érosion a arrachés du continent à l'amont.

## **II.3** Argiles intra-lagunaires

La répartition des différents minéraux argileux dans les sédiments lagunaires est donnée dans le Tableau 8. De façon générale, la minéralogie des argiles des sédiments lagunaires est similaire à celle des sédiments des oueds et elle est contrôlée par l'arrière pays. Dans les zones A et B, on retrouve la répartition observée dans les oueds : les smectites sont les minéraux dominants suivis par la kaolinite et l'illite, la chlorite étant absente (Figure 27). Comme dans les sédiments des oueds, les smectites de ces secteurs peuvent avoir deux origines : 1) héritage des roches volcaniques du Gourougou (les andésites du Gourougou contiennent environ 90% de smectite) et 2) néoformation. Dans les deux zones A et B (voir partie I.3.1), les pourcentages en argiles, quartz et calcite augmentent de la bordure continentale vers le centre de la lagune et sont accompagnés par une diminution des pourcentages en feldspaths. Ceci signifierait que les processus d'altération des feldspaths s'intensifient dans les eaux plus salées de la lagune, de même que la néoformation des smectites. Selon Holtzapffel (1983) les produits d'altération des feldspaths réagissent avec le magnésium dans les milieux salés pour donner de la montmorillonite. Il y a donc, dans ce secteur nord, une continuité minéralogique entre les oueds et la bordure continentale mais aussi une évolution avec augmentation des smectites vers le centre de la lagune.

Dans la partie sud ouest de la lagune (Figure 27), les argiles des sédiments sont à dominante illitique comme dans les oueds. En revanche, dans l'extrême sud, ce n'est plus l'illite qui domine mais la kaolinite. L'abondance de la kaolinite dans la lagune par rapport aux oueds est peut être due à un phénomène de transport. Les kaolinites héritées de l'arrière pays, contrairement aux illites, n'ont peut-être pas sédimenté dans les oueds, mais ont été transportées plus loin jusque dans la lagune. En effet, les kaolinites et les smectites sont de très petite taille et seraient emportées vers le large plus facilement que l'illite et la chlorite dont les particules sont de plus grande dimension (Vernier et Froget, 1984).

		Echant	Smectite	Illite	Chlorite	Kaolinite
03		MW1(3)SC	88	3	0	9
	Zone A	MW4(3)SC	79	6	0	15
ere		MW48(3)SC	81	4	0	15
vrie	Zone B	MW8(3)SC	84	3	1	12
Fé	Zono C	MW16(3)CS	8	74	4	14
	Zone C	MW30(3)SC	13	22	13	52
	Zone D	MW20(3)SC	24	18	11	47

Tableau 8 : Minéralogie des argiles dans les sédiments superficiels de la lagune



Figure 27 : Répartition des minéraux argileux dans les sédiments de la lagune

# **III.Géochimie des sédiments**

## **III.1 Les éléments majeurs**

L'étude géochimique, conjuguée à l'étude minéralogique a pour but de préciser l'origine des sédiments de la lagune, et de mettre en lumière les processus d'altération des minéraux primaires et la néoformation des minéraux secondaires. Les résultats minéralogiques ont permis de subdiviser la lagune en trois parties : 1) une partie septentrionale où dominent feldspaths et argiles, 2) une partie méridionale où dominent le quartz et la calcite et, 3) la bordure littorale avec des caractéristiques minéralogiques similaires à celles de la partie méridionale, mais avec des pourcentages en quartz et calcite plus importants. La partie septentrionale est alimentée par le massif de Gourougou, c'est pour cette raison que nous avons repris les analyses des éléments majeurs effectués sur les roches mères de ce massif (El Azzouzi, 1999). En ce qui concerne la partie sud de la lagune, elle est alimentée par les formations calcaires et marno-calcaires. L'altération de ces dernières au cours du temps a fourni une partie des sols de la plaine de Bou-Areg ; c'est pour cette raison que nous avons analysé trois points au niveau de la plaine. Reste la troisième partie (bordure littorale), les forts pourcentages en quartz et calcite indiquent une influence marine, raison pour laquelle nous avons prélevé des échantillons au niveau de la passe (communication avec la Méditerranée). Les moyennes des concentrations en éléments majeurs relevées dans les parties étudiées sont portées dans le Tableau 9 ci-dessous.

	Moyenne	Ва	Sr	Si	AI	Ca	Fe	K	Mg	Na	Mn	Р	S	Ti
Partie I	R-mères	1 034	593	25,14	8,60	5,86	5,46	2,59	3,00	2,15	0,10	0,20	nd	0,72
	Cours d'eau	776	369	nd	9,66	5,29	5,62	2,98	1,25	1,60	0,11	0,09	0,34	0,52
Dortio II	Sols	610	470	nd	12,73	11,10	4,58	2,31	1,48	0,74	0,06	0,10	0,10	0,38
r artie ii	Cours d'eau	527	407	nd	7,54	13,83	3,33	2,53	1,49	0,95	0,03	0,03	0,30	0,33
Partie III	Passe	105	754	nd	0,77	23,01	0,85	0,41	1,37	1,09	0,02	0,02	0,31	0,05
	Lagune	491	561	21,28	3,86	13,38	3,74	1,45	1,32	1,75	0,04	0,04	0,49	0,28

 Tableau 9 : moyenne des concentrations en éléments majeurs dans les différentes unités du système lagunaire de Nador

# III.1.1 Répartition spatiale des éléments majeurs (cours d'eau et lagune)

#### a) Sédiments des cours d'eau

La répartition spatiale des éléments majeurs est illustrée sur la

Figure 29; les symboles en triangle désignent les stations où les valeurs sont supérieures à la moyenne (moyenne calculée sur les 8 cours d'eau). Les moyennes des concentrations en éléments majeurs dans les sédiments des cours d'eau suivent l'ordre décroissant suivant :

 $Al(8.7\%) \ge Ca(8,7\%) > Fe(4,61\%) > K(2.75\%) > Na(1,55\%) > Mg(1,36\%) > Ti(0.45\%) > S(0,3\%) > P(0,06\%) > Ba (645 ppm) > Sr (416 ppm).$ 

On distingue deux groupes :

Groupe1 : il est composé de Al, Fe, K, Na, Mn, P, S, Ti et Ba ; ces éléments sont plus abondants dans les sédiments des cours d'eau septentrionaux de la lagune ; Al est lié aux argiles et feldspaths, K aux feldspaths potassiques, Na aux plagioclases, Mn, Fe, Ti aux oxydes, P à l'apatite, et Ba aux plagioclases.

Groupe 2 : il est composé de Ca, Mg et Sr ; ces éléments sont plus importants dans les sédiments des cours d'eau méridionaux de la lagune. Ca et Sr sont liés à la calcite  $(2^{em})$  minéral en abondance après le quartz), et Mg aux dolomites.

#### b) Sédiments de la lagune

La répartition spatiale des éléments est illustrée sur la **Figure 31**, les symboles en triangle désignent les stations où les valeurs sont supérieures à la moyenne. Les moyennes des concentrations en éléments majeurs dans les sédiments intra-lagunaires suivent l'ordre décroissant suivant (**Tableau 10**) :

 $\begin{aligned} \text{Si}(21,28 \%) > \text{Ca}(13,38 \%) > \text{Al}(3,86 \%) > \text{Fe}(3,74 \%) > \text{Na}(1,75 \%) > \text{K}(1,45\%) > \text{Mg}(1,32 \%) > \text{S}(0,49 \%) > \text{Ti}(0.28\%) > \text{Mn}(0,04 \%) > \text{P}(0,036 \%) > \text{Sr}(561\text{ppm}) > \text{Ba}(491\text{ ppm}). \end{aligned}$ 

		Conce	entrations e	en ppm	Teneurs d'élémnts majeurs en %								
	42 échant	Ba	Mn	Sr	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Р	S	Ti
otal	Moyenne	491	506	561	3,84	13,38	3,72	1,45	1,32	1,76	0,04	0,49	0,28
ant to	Ec-Type	442	391	196	3,33	6,24	4,12	0,84	0,34	0,59	0,02	0,39	0,20
dime	Min	100	175	264	0,57	3,93	0,57	0,35	0,58	0,33	0,01	0,10	0,04
Séc	Max	2 200	2 520	1 081	14,35	23,16	25,10	2,79	2,14	3,48	0,10	1,98	0,66

Tableau 10 : Moyenne, écart type, minimum et maximum des teneurs en éléments majeurs dans les sédiments intra-lagunaires


Figure 28: a)Corrélations entre les teneurs en éléments majeurs dans les sédiments intra-lagunaires ; b) corrélation entre Ca et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans les eaux lagunaires

Comme pour les sédiments des rivières, les sédiments lagunaires présentent deux groupes (Figure 28) :

Groupe I : il est composé par Al, Fe, K, Na, Mn, P, S, Ti, Ba et Mg ; ces éléments sont liés aux argiles et feldspaths qui sont des minéraux très abondants dans le secteur nord de la lagune ;

Groupe II : il est composé par Ca, Mg et Sr. Ils sont liés, comme dans les sédiments des oueds, à la calcite et la dolomite, minéraux les plus abondants après le quartz.

**Groupe I :** Les teneurs maximales en éléments majeurs (**Tableau 9 et Tableau 10**) sont localisées sur la partie nord de la lagune, sauf pour le soufre et le magnésium. Les valeurs maximales en soufre sont signalées dans le secteur d'Arekman (Sud de la lagune), zone confinée riche en matière organique. En ce qui concerne le magnésium, les valeurs maximales sont localisées dans la partie centrale sud de la lagune. Ces valeurs maximales coïncident avec une minéralogie riche en dolomite et en chlorite, ce qui explique des valeurs très importantes en magnésium. Les teneurs minimales des éléments qui composent ce groupe sont observées surtout sur la bordure littorale de la lagune.

**Groupe II :** Les teneurs maximales de ce groupe sont cartographiées sur la bordure littorale de la lagune et les minimales sur sa partie continentale. Ces éléments sont en majeure partie liés au calcaire biogène d'origine marine.

Au sein des sédiments de la lagune, deux éléments sont désignés comme éléments clés. Il s'agit de l'aluminium et du calcium (Figure 28, a). L'aluminium est liée aux argiles et feldspaths acheminés par les oueds et issus de l'altération des massifs volcaniques (origine détritique). Le calcium est surtout d'origine marine (les teneurs moyennes en Ca sont plus importantes dans les sédiments de la bordure littorale que dans ceux de la bordure continentale (Figure 31). Parmi les éléments du groupe I, deux éléments, S et Mg, se distinguent par leurs faibles corrélations avec l'aluminium (Figure 28, a). Ceci signifie que ces derniers ont une double origine : continentale et marine. Pour les ions sulfates, il faut rappeler qu'ils proviennent des eaux marines et aussi des eaux usées non traitées des différentes agglomérations autour de la lagune. Les ions magnésium ont une origine marine et proviennent aussi de l'altération des pyroxènes et des olivines (Nord de la lagune). Suite à ces conclusions, une question se pose : si les sulfates ont une origine marine (ceci est bien montré

dans les eaux lagunaires où sulfates et calcium présentent une corrélation positive -Figure 28, b-), pourquoi le soufre présente t'il une corrélation négative avec le calcium et le strontium dans les sédiments -Figure 28, a-? Il faut signaler que le soufre d'origine marine est sous forme  $SO_4^{2^-}$ . Selon les conditions oxydo-réductrices du milieu, ces ions précipitent soit en gypse soit en pyrite.

- Dans des milieux oxiques : la réaction suivante se produit (équation 1) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + Ca<sup>2+</sup> → CaSO<sub>4</sub>

- Dans des milieux anoxiques : l'oxydation de la matière organique se fait par prélèvement de l'oxygène des ions sulfates selon la réaction suivante (équation 2)  $CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2$ (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Selon la disponibilité des ions calcium et vues les conditions alcalines des milieux, il y a association avec les bicarbonates de l'équation 2 pour donner de la calcite

(équation3)  $Ca^{2+} + CO_3^- \rightarrow CaCO_3$ .

Ainsi, si on suit ce raisonnement, les sédiments des deux environnements (oxiques et anoxiques) doivent présenter une corrélation positive entre Ca et S, ce qui n'est pas le cas dans nos sédiments. Il n'y qu'une réponse à cette question : c'est le facteur anthropique. Comme le montre la **Figure 28**, b, les eaux lagunaires sont un mélange d'eaux continentales et marines. Le pôle marin présente des concentrations en sulfates moins importantes que les eaux continentales riches en polluants organiques. Les ions sulfates d'origine anthropique en excès participent au processus de sulfato-réduction et épuisent le stock des ions calcium. Et ainsi les processus biogéochimiques s'arrêtent au stade de l'équation 2. Ceci pourrait expliquer les corrélations négatives entres sulfates et calcium dans les sédiments lagunaires.

#### III.1.2 Bilan des éléments majeurs à l'échelle lagunaire

Silicium : la teneur moyenne de cet élément est de 21,8%; plusieurs stations enregistrent des concentrations supérieures à cette valeur, ils sont cartographiés (Figure 31) sur les bordures continentales nord et sud de la lagune. Au Nord de la lagune, le silicium provient en majeure partie des feldspaths et des argiles qui sont abondants dans ce secteur. Plus au Sud, cet élément provient du quartz et des argiles (Figure 31).

Calcium : dans les sédiments de la lagune, la moyenne de cet élément est de 13,38% (Tableau 10). Comme pour le strontium, c'est la partie littorale de la lagune qui enregistre des valeurs supérieures à la moyenne (Figure 31). Ce sont les eaux marines qui constituent la source majeure du calcium lagunaire ; les roches sédimentaires du Sud de la lagune arrivent en second lieu et à la fin, les roches volcaniques (Figure 30).

Aluminium : la moyenne de ce dernier dans les sédiments de la lagune est de 3,89% (Tableau 10). Le principal fournisseur de la lagune en aluminium est le massif volcanique qui l'alimente en feldspaths et argiles. En second lieu, viennent les roches sédimentaires du Sud qui alimentent la lagune en argiles (Figure 30). L'influence du pôle marin reste minime (Figure 31). Au Nord de la lagune, les fortes valeurs en aluminium sur la bordure continentale sont en relation avec les teneurs en feldspaths et smectite et sur la partie centrale, avec les smectites. Au Sud de la lagune, l'aluminium est lié à la présence d'illite, de chlorite et de kaolinite.

**Fer :** la moyenne de cet élément est de 3,74% (**Tableau 10**). La cartographie du fer montre son abondance surtout sur la bordure continentale nord (**Figure 31**). Ceci signifie que ce

sont les roches volcaniques qui sont le principal fournisseur de la lagune en fer. Cet élément est issu de l'altération supergène des olivines et des pyroxènes et se trouve sous forme d'hématite et de goethite. Vers le Sud de la lagune, les concentrations restent inférieures à la moyenne malgré la présence des chlorites riches en fer (Mahjoubi, 2001).

Sodium : la teneur moyenne est de 1,75 % (Tableau 10). C'est le secteur nord de la lagune qui est le plus riche en sodium suivi par le secteur central sud de la lagune et aussi quelques stations confinées situées sur la bordure littorale (Figure 31). Cette répartition hétérogène au sein de la lagune témoigne de la diversité des sources d'apport en sodium (Figure 30). Au Nord de la lagune, deux secteurs enregistrent des valeurs supérieures à la moyenne, à savoir la bordure continentale et la partie centrale. Les résultats minéralogiques montrent que la bordure continentale est riche en albite, ce qui explique ces fortes concentrations en sodium. En revanche, ces minéraux sont peu abondants dans la partie centrale. Une partie du sodium de ce secteur provient de la halite et probablement de smectites sodiques issues de l'altération des albites. Au Sud de la lagune, certains points montrent des valeurs supérieures à la moyenne, il s'agit de micro environnements confinés où la précipitation de la halite est importante.

**Potassium :** la moyenne est de 1,45% (**Tableau 10**). Cette valeur est dépassée dans divers secteurs de la lagune (Nord, Sud et parties centrales de la lagune) (**Figure 31**). Le potassium du nord de la lagune provient surtout des feldspaths potassiques qui résistent à l'altération. Le potassium du Sud et des parties centrales est associé en majeure partie à l'illite. Le potassium lagunaire est issu en majeure partie des roches volcaniques, des roches sédimentaires et en dernier lieu des eaux marines (**Figure 30**).

**Magnésium :** la teneur moyenne de cet élément dans les sédiments de la lagune est de 1,32% (**Tableau 10**). La répartition de cet élément au sein de la lagune est assez originale. Il est abondant dans divers secteurs de la lagune (**Figure 31**) et cette abondance est liée à plusieurs sources d'alimentation en magnésium (**Figure 30**). La source majeure est le pyroxène issu des roches volcaniques, la dolomite intra lagunaire, et les roches sédimentaires qui sont riches en dolomies et chlorites.

Soufre : la teneur moyenne est de 0,49% (Tableau 10), cette valeur est supérieure à celles des sédiments marins et continentaux (Figure 30). La répartition de cet élément coïncide avec celle des stations riches en pyrite, ce qui signifie que le soufre est essentiellement associé à la pyrite.

**Titane :** la teneur moyenne est de 0,28% (**Tableau 10**), cette moyenne est dépassée sur la bordure nord continentale mais aussi dans certaines stations du sud de la lagune (**Figure 30**). Le titane de la partie nord de la lagune provient surtout de l'ilménite, celui de partie sud de la lagune pourrait être associé à la chlorite (**Figure 31**).

**Phosphore :** la teneur moyenne de cet élément est de l'ordre de 0,036% (**Tableau 10**). L'enrichissement en ce dernier est bien marqué sur la bordure nord de la lagune (**Figure 31**). Deux sources peuvent alimenter la lagune en phosphore : 1) une source naturelle, l'apatite des roches volcaniques et, 2) une source anthropique : les eaux usées non traitées et les eaux traitées de la STEP (**Figure 31**). Strontium : la teneur moyenne de cet élément au sein de la lagune est de 561ppm (Tableau 10) ; cette valeur est dépassée surtout sur la bordure littorale mais aussi sur quelques sites de la bordure continentale nord et sud de la lagune. Cet élément est corrélé positivement avec le calcium qui est d'origine marine en bordure littorale ou issu des roches calcaires du sud de la lagune. Sr peut également provenir des roches volcaniques du Gourougou (Figure 30).

Baryum : La moyenne de cet élément dans les sédiments lagunaires est de 491 ppm (Tableau 10), cette valeur est dépassée dans les sédiments de la bordure continentale nord de la lagune, dans certaines stations du Sud de la lagune ainsi que dans la partie centrale sud (Figure 30). Cette répartition indique que cet élément est associé à la fois aux roches volcaniques et sédimentaires. Au Nord de lagune, le baryum est très concentré dans les sédiments de rivières et dans les sédiments de la bordure continentale, ces valeurs diminuent en allant vers la partie centrale nord de la lagune (Figure 31). Ces variations en teneurs suivent celles des feldspaths, ce qui incite à penser que ce sont ces minéraux qui contrôlent la variation du baryum dans les sédiments de la partie nord de la lagune (Figure 30). Au Sud de la lagune (bordure continentale et partie centrale sud), le pourcentage en feldspaths diminue mais les concentrations en baryum restent supérieures à la moyenne. Alors, une question se pose: quelle source alimente en baryum la partie sud de la lagune? Pour répondre à cette question nous avons établi des corrélations entre le calcium et le baryum en ne considérant que les échantillons des cours d'eau du sud de la lagune. Les corrélations sont positives, ce qui nous a permis de conclure que le baryum provient des roches calcaires. Au sein de la lagune en revanche, le baryum montre une corrélation négative avec le calcium et positive avec l'aluminium et le fer. Ceci témoigne que le Ba est piégé non seulement par les carbonates mais aussi par une autre phase, probablement les chlorites qui sont très présentes dans ce secteur. La Figure 30 illustre la répartition de Ba à l'échelle de la lagune, la source principale de l'alimentation de la lagune en Ba reste les roches volcaniques au nord, suivies par les roches sédimentaires calcaires au sud et enfin la source marine qui ne contribue qu'avec un faible pourcentage.

**Manganèse :** la moyenne de cet élément dans les sédiments intra-lagunaires avoisine les 0,04% (**Tableau 10**). Cette valeur est dépassée dans divers secteurs de la lagune (parties nord, sud et centrale de la lagune) (**Figure 31**). Vers le Sud de la lagune les pourcentages en Al et Fe diminuent mais les concentrations en manganèse dépassent la moyenne. Par ailleurs, le manganèse présente une corrélation positive avec l'aluminium et le fer, et négative avec le calcium (**Figure 28**a). Le manganèse de ces secteurs peut par conséquent être lié à la présence de silicates comme les chlorites ferrifères. En effet, Mahjoubi (2001) a analysé des chlorites des sédiments de la partie sud de la lagune qui sont riches en fer (composition moyenne : SiO<sub>2</sub> = 35 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 23 %, FeOt = 27 %, MgO = 11 %). Le manganèse et le fer ayant des rayons ioniques proches (Mn<sup>2+</sup> = 0.8 Å et Fe<sup>2+</sup> = 0.74 Å), la substitution entre ces deux éléments est très fréquente dans les silicates (Papin, 2001).



Figure 29 : Répartition spatiale des moyennes des éléments majeurs dans les sédiments des cours d'eau





Figure 30 : Variation des moyennes des teneurs en éléments majeurs dans les roches mères, les sédiments de lagune, des oueds et de la passe, et les sols.





Figure 31 : Répartition des teneurs en éléments majeurs dans les sédiments intra-lagunaires. Les triangles correspondent à des teneurs supérieures à la moyenne.

#### **III.1.3 Evolution verticale des éléments majeurs**

Comme nous l'avons montré dans la partie ci-dessus, l'étude conjointe de la répartition des teneurs en éléments majeurs et des minéraux permet de cerner les sources d'alimentation de la lagune en sédiment. Les sédiments sont d'origine terrigène et marine, les sédiments plus anciens étant à la base des carottes et les plus récents à la surface des carottes. Nous avons calculé le rapport des teneurs en éléments majeurs des sédiments de surface et des sédiments plus profonds (S/P) ; les triangles indiquent les stations où S/P dépasse 1 (Figure32). Nous nous sommes surtout focalisés sur l'aluminium qui est la signature des apports terrigènes et sur le calcium pour les apports marins.

**Calcium :** cet élément est surtout concentré sur la bordure littorale de la lagune. Les rapports S/P au niveau de ce secteur sont tous inférieurs à (1) à l'exception d'une station. Ceci signifie que les sédiments des fonds des carottes renferment plus de calcium que ceux de la surface (ceci coïncide avec les résultats de la minéralogie). Deux explications peuvent être à l'origine de ce constat : i) il y a une réduction des apports marins, et ii) il y a migration du calcium vers la profondeur.

i- réduction des apports marins : il est reconnu qu'il y a un risque d'ensablement et de fermeture de la passe actuelle (communication de la lagune avec la mer Méditerranée) à cause du transit important de la dérive littorale. Cette accumulation du sable au niveau de la passe réduit les entrées d'eaux marines qui sont une source majeure en Ca dans cette zone ; ceci expliquerait les faibles concentrations en calcium dans les sédiments de surface.

**ii-** migration du calcium : le calcium a un rayon ionique faible et est un élément très mobile (Pédro et Delmas, 1970). Le calcium issu des eaux marines peut migrer vers les sédiments plus profond où règnent des conditions alcalines (pH = 8,5) et où il est piégé lors de la précipitation des carbonates (calcite et dolomite).

Aluminium : ce dernier est surtout concentré sur la partie nord et aussi sur la partie centrale sud de la lagune. Les rapports S/P de cet élément dépassent rarement 1 au Nord et ils sont toujours inférieurs à 1 dans la partie centrale sud de la lagune (Figure32). Ces faibles rapports sont surtout liés à une réduction des apports terrigènes. Durant les dernières décennies, le climat est devenu de plus en plus aride, la pluviosité a diminué et, par conséquent, l'érosion des roches mères était moins active. L'hypothèse de la migration de l'aluminium en profondeur est peu probable. Cet élément est caractérisé par un fort rayon ionique et donc difficilement mobile (Pédro et Delmas, 1971).

#### III.2 Etude géochimique de la fraction argileuse

Les éléments majeurs, traces et terres rares (TR) ont été analysés dans la fraction inférieure à 2  $\mu$ m des sédiments de rivières (2, 4, 6) (**Figure 33**) drainant les massifs volcaniques (Riv. Volc). Leurs teneurs ont été comparées à celles des échantillons de lagune afin de cerner l'évolution chimique des argiles entre les oueds et la lagune. On a étudié six échantillons d'argiles des oueds issus de la surface et du fond de 3 carottes (2S+2P, 4S+4P, 6S+6P. S : surface, P : profondeur).



Figure 32 : rapport des concentrations en éléments majeurs (surface / profondeur)

Pour les échantillons de la lagune, seule la fraction argileuse de la surface a été étudiée pour certaines stations : Beni-Enzar 1 (BE1), Beni-Enzar 2 (BE2), Bouaroug (Bo), Selwane (Se), Centre (Ce), Arekman (Ar) (Figure 33).

Les résultats d'analyse des éléments traces et TR ont permis de tracer l'histoire de ces argiles, c'est-à-dire de définir leurs minéraux « pères » et de mettre en lumière leurs conditions dépôts (milieux oxydant ou réducteur).



Figure 33 : Carte des stations où la composition chimique de la fraction <2µm a été étudiée

#### III.2.1 Les éléments majeurs

Les résultats permettent de différencier deux zones dans la lagune : 1) la partie nord, et 2) la partie sud.

i- Partie nord de la lagune : les résultats des analyses montrent une dominance de l'aluminium et du calcium (Figure 34, a) dans les smectites qui sont dominantes (Figure 34, b). La fraction argileuse au Nord renferme par ailleurs plus de Ti, Mn que celle du Sud.

Les smectites des différentes rivières qui drainent le Gourougou ont toutes la même composition chimique comme en témoigne la faible dispersion des points représentatifs des argiles dans les différents diagrammes (Figure 34).

ii- Partie sud de la lagune : cette partie est caractérisée par une dominance d'illite et de chlorite. Ceci se reflète dans la chimie de la fraction argileuse : l'abondance des illites est traduite par des teneurs en K plus élevées dans la partie sud que dans la partie nord (Figure 34, d) ; L'abondance en chlorite se traduit par des teneurs en Fe et Mg plus importantes dans la fraction argileuse du Sud que dans celle du Nord (Figure 34, c).

A ce stade de notre travail, nous avons essayé de compléter ces résultats par des analyses ponctuelles par microscopie électronique à transmission mais les formules structurales des argiles ont été impossibles à établir du fait de la présence de sels dans la préparation et donc d'impuretés comme S,  $Na^+$ , et  $Cl^-$ .

#### III.2.2 Les éléments traces

L'étude des éléments traces métalliques est présentée de façon approfondie dans le chapitre suivant 'métaux lourds dans les sédiments'(chapitre III, partie 2) où le but est de cerner le rôle des argiles comme phases de piégeage des métaux lourds.

Dans ce paragraphe on présente les variations de deux éléments traces en particulier, le vanadium et le zircon (Figure 35).

On constate ici encore une différence entre le secteur nord et le secteur sud marquée par une distribution différente des éléments. En effet, les teneurs en zircon sont plus élevées dans les argiles de la partie nord de la lagune alors que celles du vanadium le sont dans la partie sud (**Figure 35**).

Le zircon fortement présent dans la partie nord a une origine volcanique ; il a pu être libéré lors de l'altération des roches volcaniques et s'être associé aux minéraux secondaires, en l'occurrence les smectites.

Dans la zone sud, la fraction argileuse contient en revanche un fort pourcentage de chlorites susceptibles de piéger le vanadium (Sautereau et Decarreau, 1973 ; Mosser, 1980) Ce dernier peut-être issu de l'altération des schistes de l'arrière pays qui sont généralement très riches en cet élément (tableau 11). Les résultats d'extractions séquentielles indiquent par ailleurs que le vanadium est majoritairement associé à la fraction silicatée spécifiquement dans la partie sud (**Fig. 57, chapitre III, partie 2**).



Figure 34 : Diagrammes ternaires Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (a), CaO-K<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O (b), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(SiO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>+MnO+CaO)-3(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO- Na<sub>2</sub>O- K<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (c) *et al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ SiO<sub>2</sub>-10(CaO)-5(K<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (d) de la fraction <2μm.



Figure 35 : Variations des teneurs (ppm) en V et Zr dans la fraction argileuse suivant les sites d'échantillonnage.

#### III.2.3 Les terres rares (TR)

#### a) Introduction et méthode

L'étude de la distribution des terres rares permet de cerner l'origine, les conditions de dépôt des argiles et leurs interactions avec les minéraux. Les données acquises au cours de ce travail sont normalisées par rapport au PAAS (Post Archean Australian Shales) et comparées aux teneurs en TR dans la roche mère. Trois types de sédiment ont fait l'objet de cette étude :

1- la fraction argileuse des sédiments des oueds du Nord de la lagune ;

2- la roche totale du massif de Gourougou (El Azzouzi, 1999) ;

3- la fraction argileuse intra lagunaire représentative de la partie nord de la lagune.

Les anomalies en Eu et Ce ont été mesurées comme suit :

Anomalie en Ce :  $3Ce_n/2(La_n+Nd_n)$  avec  $3Ce_n$  (teneurs normalisées par rapport au PAAS)

Anomalie en Eu : 2Eu<sub>n</sub>/Sm<sub>n</sub>+Gd<sub>n</sub>

Les spectres des TR ne comporte pas tous les éléments, seuls ceux qui sont présentés dans le travail d'El Azzouzi, 1999 ont été pris en considération.

#### b) Résultats

Il faut rappeler que la plupart des argiles sont des minéraux à déficit de charge compensé par l'adsorption de cations. Les terres rares peuvent également s'adsorber en particulier dans l'espace interfoliaire (Tlig *et al.*, 1981). La quantité totale des terres rares adsorbées sur les argiles dépend de leur capacité d'échange cationique. Divers travaux dont celui de Courtois et Hoffert (1977) ont montré que les argiles peuvent contenir de fortes teneurs en TR.

#### i- Spectres des terres rares

La Figure 36- a illustre la répartition des TR dans les différents sédiments étudiés. Ces spectres montrent que les argiles des oueds piègent plus de terres rares que la roche mère, ce qui signifie que les TR se concentrent dans les argiles des oueds suite à leur libération lors de l'altération des minéraux primaires (roches mères). Par ailleurs, on remarque un enrichissement en terres rares légères, un appauvrissement en terres rares lourdes et une anomalie positive en Eu. Ces spectres sont typiques des argiles issues de l'altération des feldspaths (Arth et Hanson, 1975). En outre, on met en évidence un appauvrissement en Eu et un enrichissement en Ce dans les argiles des oueds par rapport à la roche mère. L'échantillon (6P) présente une particularité par ses teneurs en TR légères et lourdes plus élevées que les autres échantillons et une anomalie positive en Eu. Deux hypothèses peuvent expliquer cette anomalie, les argiles de cette station sont le résultat de l'altération des plagioclases. Les argiles des autres stations sont issues surtout des feldspaths potassiques qui contiennent moins de TR que les plagioclases.

Les argiles des oueds se distinguent nettement des argiles dans la lagune :

- les argiles intra-lagunaires sont moins riches en terres rares que les argiles des oueds ;

- l'anomalie négative en Ce, qui est observée dans l'eau de mer, est bien marquée dans les argiles intra-lagunaires ;

Les argiles des oueds transportées dans la lagune se sont, soit rééquilibrées au contact de l'eau plus salée en désorbant les TR, soit transformées et ont intégré moins de TR.



Figure 36 :a) Spectres des terres des argiles des oueds (S : surface et P : profondeur), des argiles d'un échantillon intra-lagunaire, et moyenne de la roche totale deGourougou (El Azzouzi, 1998) (normalisation par rapport aux PAAS); b) anomalies en Ce et Eu.

#### ii- Anomalies en Ce et Eu

La Figure 36-b présente les anomalies en Eu et en Ce dans les argiles des oueds (surface et profondeur) et dans l'échantillon représentatif de la partie nord de la lagune. Ce qui est remarquable, c'est l'enrichissement en Eu par rapport au Ce dans les argiles de surface alors qu'il y a appauvrissement dans les argiles à la base des carottes. Cet appauvrissement s'observe surtout dans la station 6P ; il s'explique par la présence de plagioclases, phases

dominantes dans ce site, qui piègent l'europium au détriment des argiles. L'anomalie en Ce est négative dans toutes les stations, et surtout dans les argiles intra-lagunaires. Cette anomalie marque la signature des eaux marines.

#### En résumé

- les argiles des oueds sont issues de l'altération des roches volcaniques et sont caractérisées par des anomalies positives en Eu et des enrichissements en terres rares légères ;

- les argiles des oueds sont plus riches en terres rares que les roches mères du fait de leur forte capacité d'adsorption des TR par rapport aux autres minéraux d'altération;

- l'anomalie en Eu est négative dans les argiles de la base des carottes et est liée à la présence des plagioclases peu altérés qui piègent cet élément ;

- les argiles intra-lagunaires sont marquées par une anomalie négative en Ce, signature des eaux marines.

### I. Présentation et origines des métaux lourds

### I.1 Présentation des métaux lourds

Ce terme rassemble les éléments dont la densité dépasse 5g/cm<sup>3</sup>. Certains de ces éléments sont d'usages courants mais provoquent des maladies (allergie, cancer...) au-delà d'une concentration donnée pour laquelle ils ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans les organismes. Au cours de ce travail les métaux lourds seront désignés par l'abréviation **ML**.

➢ Nickel : c'est un élément indispensable pour les organismes, mais qui devient toxique à fortes doses. Le nickel provoque des inflammations des muqueuses nasales, des organes respiratoires et est connu pour être cancérigène. Il existe à l'état naturel associé aux sulfures, Fe, Co et Cu (Ni peut se substituer à Fe), aux oxydes et aux roches endogènes (Tableau 11) . De ce fait, la teneur de cet élément dépend des conditions de pH et d'oxydo-réduction du milieu. Le Tableau 11 montre que Ni est abondant surtout dans les roches basaltiques. Il peut aussi provenir des activités anthropiques (batteries, colorants, catalyseurs) (Tableau 12).

Cobalt : c'est un élément indispensable pour les organismes, mais qui devient aussi toxique au-delà de certaines concentrations. Il est employé dans divers domaines (tuyauterie, peinture, acier, catalyseur, fertilisant) (Tableau 12). Cet élément est associé aux sulfures et ses concentrations dans le milieu sont dépendantes des conditions d'oxydoréduction et du pH. Le cobalt est caractérisé par des propriétés physico-chimiques proches de celles du nickel mais il est moins répandu dans les roches, en comparaison avec Cr, Ni, Zn et Cu (Tableau 11).

➤ **Cuivre :** c'est un élément essentiel pour les organismes et toxique à fortes concentrations. Il est très utilisé dans divers domaines (électricité, métallurgie, textile, photographie, agriculture, fongicides, tanneries, tuyauterie) (**Tableau 12**). Dans la nature, le cuivre se trouve, soit à l'état métallique dans le cuivre natif (Cu), soit à l'état d'ion monovalent (Cu<sup>+</sup>) dans la cuprite, la chalcopyrite et la bornite par exemple, soit à l'état bivalent (Cu<sup>2+</sup>) dans la malachite et l'azurite. Les conditions de formation de roches magmatiques et sédimentaires favorisent le couple cuivre-soufre plutôt que les couples cuivre-oxygène et cuivre-silice (Mosser, 1980). L'altération des minéraux primaires libère cet élément qui co-précipite avec les oxydes, les argiles, les carbonates, les sulfures ainsi que la matière organique. C'est un élément sulfophile : dans les eaux marines, il est peu stable dans les composés chlorurés par rapport à Zn et Pb (Cu<sup>2+</sup><Zn<sup>2+</sup><Pb<sup>2+</sup>) (Helgeson, 1969) et se lie préférentiellement aux sulfures (Gill, 1992).

**Plomb :** la forme la plus fréquente dans les milieux naturels est  $Pb^{2+}$ ; ses caractéristiques physico-chimiques le rapprochent des alcalino-terreux ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) et de K ; il peut ainsi remplacer K dans les feldspaths potassiques. Parmi les métaux lourds, il a le plus grand rayon ionique (1.75 Å) (**Figure 37**). Il n'est pas essentiel pour les organismes et sa

présence à des taux élevés est toxique. Le plomb est connu pour entraver la fabrication de l'hémoglobine et modifier la composition du sang. Il agit également sur le système nerveux central et provoque le saturnisme. Il provient essentiellement du carburant, des batteries et de la peinture (Tableau 12). A l'état naturel il se trouve dans la galène. Cet élément peut être associé aux sulfates et aux carbonates mais aussi aux argiles et à la matière organique suivant le pH. Cet élément a beaucoup d'affinités avec Cd et Zn. Lors de l'altération de minéraux primaires, le Pb peut être fixé par des argiles comme la kaolinite (Mosser, 1980).

➤ Zinc : il est essentiel pour tous les organismes et est caractérisé par sa faible toxicité par rapport aux autres éléments. Il est très répandu (zones minières), et utilisé dans différents domaines (métallurgie, imprimerie, caoutchouc, peinture, alliage, batterie, agriculture et bâtiment) (Tableau 12). Il se trouve associé aux argiles, à la matière organique et aux oxydes (co-précipitation avec Fe et Mn) suivant le pH du milieu. Le Zn a beaucoup d'affinités avec Cd et Pb. et avec les oxydes de fer et de manganèse.

**Chrome :** élément indispensable pour les organismes, il est toxique à fortes concentrations. Il est utilisé dans différents domaines (métallurgie, catalyseur, verre, peinture, textile, photographie) (**Tableau 12**). A l'état naturel, cet élément se trouve à plusieurs états de valence : hexavalent, trivalent et bivalent. Il est abondant dans les basaltes. Au cours de l'altération, l'ion  $Cr^{3+}$  insoluble s'oxyde pour donner  $Cr^{4+}$  qui est plus soluble et qu'on trouve enrichi dans les minéraux secondaires (argiles et oxydes) (Mosser, 1980). Dans les phyllosilicates, cet élément se trouve associé avec le Ni et Cu.

➢ Arsenic : répandu dans la croûte terrestre, il peut aussi provenir des activités anthropiques (métallurgie, agriculture, tanneries, peinture, coloration de verre et céramique) (Tableau 12). L'arsenic est un poison cellulaire qui pénètre dans l'organisme par les voies digestives ou respiratoires et peut provoquer des troubles de la respiration et des voies urinaires. Il est responsable de troubles hépato-digestifs, sanguins, rénaux, osseux et est parfois mortel. Il est couramment utilisé dans la fabrication d'alliages. Ses caractéristiques physico-chimiques le rapprochent du zinc et il se complexe facilement avec les sulfures.

**Vanadium :** élément à la fois lithophile et chalcophile (Figure 37, b), il est utilisé sous sa forme  $V_2O_5$  dans la fabrication des alliages d'acier. La toxicité de cet élément dépend de sa valence et de son degré de solubilité ; ainsi c'est la forme pentavalente (plus soluble) qui est la plus toxique. A l'état naturel cet élément se trouve en majeure partie sous forme divalente associée aux sulfures et aux différentes roches de la lithosphère, mais aussi sous forme trivalente et quadrivalente associé aux oxydes. Dans le milieu marin, les eaux marines jouent un rôle réducteur et réduisent V<sup>5+</sup> en V<sup>4+</sup> qui s'accumulent avec la matière organique.

**Cadmium :** élément chalcophile (Figure 37, b), il est utilisé comme colorant et se trouve fréquemment dans les alliages et les batteries. Il est très nocif et ses composés à fortes doses peuvent provoquer des cancers.

### I.2 Origines des éléments traces

#### I.2.1 Répartition des éléments traces dans les roches

Le **Tableau 11** présente la composition moyenne des éléments traces dans différentes roches. Ce sont les roches basiques (basaltes essentiellement) qui piègent le plus ces éléments, en particuliers les éléments *femaphiles* (Cr, Ni, Co, Cu, V, Zn, Sc). Les grès et les roches carbonatées sont pauvres en éléments traces. Par contre, les argiles et les schistes piègent plus d'éléments traces et surtout le groupe composé d'As, Cd, Th et U.

	Basaltes <sup>(1)</sup>	Argiles et Schistes <sup>(1)</sup>	Grès <sup>(2)</sup>	Roches carbonatées (2)
Sc	24	10	1	1
V	200	130	20	20
Cr	200	100	35	11
Co	45	20	0.3	0.1
Ni	160	95	2	20
Cu	100	57		4
Zn	130	80	16	20
As	2	6.6	1	1
Zr	100	200	220	19
Cd	0.19	0.3	0	0.035
Pb	8	20	7	9
Th	3	11	1.7	1.7
U	0.5	3.2	0.45	2.2

### Tableau 11 : Composition chimique moyenne en éléments traces (ppm) dans diverses roches <sup>(1)</sup> Vinogradov, 1956 <sup>(2)</sup> Turekian et Wedepohl, 1961

Activités anthropiques	Cu	Со	Cr	Ni	Pb	As	Zn
Electricité	+						
Métallurgie	+	+		+		+	+
Textile	+		+				
Photographie	+		+				
Agriculture	+	+				+	
Fongicides	+						
Tanneries	+					+	
Imprimerie							+
Caoutchouc							+
Peinture		+			+	+	+
Carburant					+		
tuyauterie	+	+					
batteries					+		+
Bâtiment							+
Verres		+				+	
céramique		+				+	
Cartons		+					
Plastiques	+	+	+	+			+
Alliages			+	+			+

Tableau 12 : Sources anthropiques des métaux lourds



Figure 37 : a- Taille des rayons ioniques des éléments traces en fonction de la charge (Pédro et Delmas, 1970), b- Classification des éléments (Goldschmidt , 1954 ; Gill, 1992)

#### I.2.2 Les métaux lourds et les lagunes côtières

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la pollution des lagunes littorales par les métaux lourds. Dans les écosystèmes lagunaires côtiers, ils peuvent être associés aux sédiments (Péna, 1989, Péna et Picot 1991, Frignani *et al.*, 1997, Szefer *et al.*, 1999, Müller, 2002, Bellucci *et al.*, 2002, Glasby *et al.*, 2004, Maanan *et al.*, 2004), aux matières en suspension (Nienchesk *et al.*, 2000), et être sous forme labile (encore appelée forme biodisponible) dans les eaux (Labonne *et al.*, 2001, Virgilio *et al.*, 2003).

Divers paramètres physiques influencent la distribution des ML dans les sédiments à savoir la teneur en matière organique (Péna. 1989, Péna et Picot 1991, Bellucci *et al.*, 2002, Müller, 2002), la granulométrie (Péna. 1989, Bellucci *et al.*, 2002,) et l'hydodynamisme intra-lagunaire (Maanan *et al.*, 2004, Nienchesk *et al.*, 2000).

Ces trois paramètres principaux sont en étroite relation. Comment inter agissent-ils ? En général, lorsque l'hydodynamisme d'un écosystème augmente, la granulométrie des sédiments croît et les teneurs en matière organique diminuent ; c'est le cas des lagunes atlantiques (Labbardi *et al.*, 2005). C'est le contraire pour les lagunes méditerranéennes où le faible hydrodynamisme (faible marnage) induit une présence importante de particules fines et des concentrations assez considérables en matière organique. Dans ce cas, se développent souvent des secteurs confinés. Dans de telles conditions, les ML sont associés avec la matière organique et ceci s'observe par exemple dans l'étang de Thau où les corrélations entre métaux lourds et carbone organique sont significatives (**Tableau 13**).

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Cœff. Corrélation (ML et carbone organique)	0.826	0.749	0.929	0.819	0.827	0.736

Tableau 13: cœfficient de corrélation entre ML et carbone organique dans l'étang de Thau (Picot, 1989)

En plus des paramètres physiques, deux paramètres chimiques importants, pH et Eh, contrôlent la formation des complexes organométalliques.

Dans les zones confinées riches en matière organique, le milieu est basique et réducteur ; la matière organique se dégrade en consommant l'oxygène issu de la réduction des oxydes de fer et de manganèse. Cette réduction est accompagnée par la libération des métaux fixés sur ces oxydes qui vont se complexer avec les hydroxyles sous une forme hydroxylique, qui eux-mêmes co-précipitent ensuite avec les sulfures et le carbone organique.  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  par exemple, se complexent sous forme de  $(CuOH)^+$  et  $(ZnOH)^+$  (Gier et Johns., 2000).

Par ailleurs, les milieux confinés sont très riches en particules fines (dont les argiles) caractérisées par des surfaces spécifiques très importantes et une forte capacité d'échange cationique (CEC). Parmi les argiles qui échangent le plus de cations, on peut citer la vermiculite et la smectite. Ces phyllosilicates ont des déficits de charges dans le feuillet qui sont neutralisés par une adsorption de cations au niveau de l'espace interfoliaire. Les ML peuvent ainsi être adsorbés et ces processus sont accélérés par la présence de la matière organique (Zhuang et Gui-Rui., 2002).

En conclusion, dans les milieux confinés, le faible hydrodynamisme favorise la concentration en matière organique. Dans ces conditions, le pH augmente et la réduction des oxydes s'accélère. Cette réduction est accompagnée par la libération des ML qui s'adsorbent ensuite sur les argiles, les sulfures et la matière organique. À pH élevé, l'adsorption des ions métalliques est maximale (Abate *et al.*, 2002).

Les zones où l'hydrodynamisme est moins intense, sont moins confinées. L'hydrodynamisme dans un système lagunaire peut être le résultat de la combinaison :

- d'un courant de dérive superficiel dû à l'action des vents ;
- d'un courant de marée qui intéresse une masse d'eau profonde (Pons et al., 1988).

Au sein d'un système, les courants de marées génèrent des mouvements horizontaux des masses d'eau qui permettent la formation d'une zone de convergence où peuvent s'accumuler des détritus flottants, matières particulaires et métaux lourds. Les teneurs en métaux lourds dans ces zones sont généralement supérieures à celle des zones côtières où la dynamique de l'eau est plus importante (Kremling, 1983).

# II. Eléments traces métalliques dans les sédiments intra et extra lagunaires de Nador

#### **II.1** Inventaire des activités anthropiques

Divers sources anthropiques peuvent être à l'origine de l'alimentation de la lagune en ML (Figure 38). Ces déchets peuvent être rassemblés en trois groupes : (i) : les déchets liquides ; (ii) les déchets solides et (iii) les déchets des activités minières.

• *les déchets liquides* : le réseau d'assainissement est de type unitaire, il couvre juste le centre de la ville de Nador. Les autres centres rejettent leurs eaux usées dans les oueds (Arekman, Selwane, Bouaroug, Beni-Enzar).

i- oued Selwane : ce dernier achemine les eaux usées de la zone industrielle de Selwane. Parmi les industries implantées dans cette zone, on peut citer la SONASID (industrie de métallurgie). Cette unité est équipée de deux stations de traitement des eaux avant rejet.

**ii**- oued Bouaroug : ce dernier achemine les eaux usées de divers centres (Zeghanghene, Bou-Iffrour...). Ces eaux peuvent contenir des eaux domestiques, des eaux issues des garages, des stations services, et aussi des unités de textile.

iii- oued Arekman et Beni-Enzar : ces deux oueds acheminent les eaux usées de ces deux villes sans traitements préalables.

S'ajoutent à ces rejets fluviaux :

iv- les rejets de la station d'épuration de Nador qui n'est pas équipée d'un procédé pour le traitement des métaux lourds ;

v- les eaux de lessivage de la route qui relie les deux villes de Nador – Beni-Enzar.

• Les déchets solides : les déchets solides des 300.000 habitants de la ville de Nador ne sont pas complètement gérés par la commune. Ceci a poussé le développement de diverses décharges non contrôlées sur les bordures de la lagune. Ces décharges sont souvent situées non loin des agglomérations (Figure 39). Les déchets sont très variés (plastiques, cartons, pneus, carcasses de voitures, Figure 39)

• Les déchets des activités minières : le sous-sol de la région de Nador est très riche en minerais de fer (Douieb, 1971). C'est à Selwane que se trouvent les unités sidérurgiques. Quelques années plus tôt, les derniers traitements de ces minerais s'effectuaient dans l'ancienne usine traitement de minerais de Nador, fermée de nos jours (Figure 38). Les terrils issus de ces traitements sont restés à l'abandon sur la bordure nord-ouest de la lagune.

# *II.2* Distribution des métaux lourds dans les sédiments de lagune de Nador

Les métaux lourds ont été étudiés dans les sédiments de 61 stations réparties sur la totalité de la lagune (**Figure 40**). Afin d'étudier l'évolution verticale des métaux lourds, les carottes ont été subdivisées en trois parties : 1) la tranche superficielle, 2) la tranche centrale (entre 10 et 20 cm) et 3) la tranche de base (entre 20 et 30 cm). Au total, nous avons analysé 101 échantillons de surface, 12 échantillons de la partie centrale et 46 échantillons des fonds des carottes.

Six éléments métalliques ont été dosés de façon saisonnière depuis juillet 2000 ; il s'agit du : vanadium, nickel, cobalt, chrome, zinc et cuivre. Le groupe composé du plomb, du cadmium et de l'arsenic, n'est dosé que dans certains sédiments de la mission de février 2003. Une partie des analyses a été réalisée en Espagne et présentée par Aguila (2004) dans le cadre du projet COLASU.



Figure 38 : Inventaire des activités anthropiques dans le bassin versant de la lagune de Nador, et positions des minerais (Douieb, 1971).



Figure 39 : Les décharges sauvages sur les bordures de la lagune

Pour les six éléments métalliques, nous avons calculé la moyenne et l'écart type (Tableau 14). Le tableau montre que :

- la moyenne des teneurs en ML dans les profils verticaux des carottes varie en fonction de la profondeur : 1) dans les sédiments de surface, elle suit l'ordre décroissant

 $\label{eq:suivant: Zn > V > Cr > Cu > Ni > Co, avec une inversion entre V en Zn dans la partie centrale : V > Zn > Cr > Cu > Ni > Co et 3) dans les sédiments de fond : Zn > V > Cr > Cu > Ni > Co ;$ 

- le zinc est l'élément le plus présent dans les sédiments de la lagune au contraire du cobalt qui est le moins abondant;

- la répartition des métaux lourds n'est pas homogène sur la lagune ; l'écart type présente de fortes valeurs ;

- les maxima en métaux lourds sont enregistrés au niveau des sédiments de surface, ce qui pourrait être lié à l'importance des activités anthropiques.

	Eléments	v	Ni	Co	Cr	Zn	Cu
101 sédiments	Moy	85	26	15	55	98	37
do surfaço (0	Mini	11	2	0	9	4	4
ue suitace (0-	Max	194	62	120	139	1 190	466
5cm)	EcType	44	12	14	24	121	60
12 sédiments	Moy	114	29	18	61	85	48
intérna diaina (5	Mini	61	15	13	24	35	28
intermediaries (3-	Max	202	37	27	80	111	81
10cm)	EcType	44	8	5	17	20	20
46 sédiments de	Moy	71	22	14	44	84	22
	Mini	14	2	0	10	6	0
	Max	172	79	79	149	715	156
fonds (20-30cm)	EcType	40	14	14	25	112	24

 Tableau 14 : Moyenne, minimum, maximum et écart type des teneurs en métaux lourds dans les sédiments
 de la lagune

# II.2.1 Répartition spatiale des métaux lourds au sein de la lagune de Nador

Pour mettre en évidence une contamination éventuelle dans la lagune, il faut connaître les teneurs « naturelles » en éléments lourds ou fond géochimique. C'est à partir des données sur la croûte continentale globale (Taylor et Mc Lennan, 1995) qu'on calcule des facteurs d'enrichissement (Szefer *et al.*, 1998) selon la formule suivante :

$$FE \approx C_{\text{échant}} \div Al_{\text{échant}} / C_{\text{crout}} \div Al_{\text{crout}}$$

#### Formule 1 : calcul du facteur d'enrichissement en métaux lourds

- Céchant : Teneurs du métal dans l'échantillon ;

- C<sub>crout</sub>: Teneurs du métal dans la croûte continentale globale (Taylor et Mc Lennan, 1995) ;
- Al<sub>échant</sub> : Teneurs de l'aluminium dans le sédiment ;
- Al<sub>crout</sub> : Teneurs de l'aluminium dans la croûte.

Les résultats des calculs du facteur d'enrichissement sont représentés dans l'Annexe 4. Ils représentent des facteurs d'enrichissement moyens, toutes campagnes confondues. Le choix de l'aluminium comme élément de normalisation est lié à son origine exclusivement lithosphérique. Un début d'enrichissement en ML est significatif seulement si ce dernier dépasse la valeur de 2. La répartition et les résultats du calcul du facteur d'enrichissement sont présentés pour chacun des métaux lourds dans les paragraphes suivants :

• Zinc : Cet élément est caractérisé par une répartition spatiale non homogène sur l'ensemble de la lagune (Tableau 14). Les valeurs maximales (1190 ppm) dans les sédiments de surface sont enregistrées au voisinage de l'ancienne usine de traitement (Figure 41), et les minima (4 ppm) sur certaines stations de la bordure littorale de la lagune. En ce qui concerne la moyenne, elle est de l'ordre de 98 ppm. Les teneurs maximales enregistrées au cours de cette étude sont très supérieures à celles mesurées par Inani, (1995).



Figure 40 : Carte d'échantillonnage juillet 2000, janvier 2002, juillet 2002 et février 2003

La valeur maximale dosée par ce dernier est dosée au voisinage de la ville de Nador. Les résultats du calcul de FE (**Figure 41**) révèlent que cet élément est enrichi dans de nombreuses zones de la lagune, la partie centrale de la lagune étant la moins affectée. Les variations saisonnières (été – hiver) dans les sédiments superficiels (**Figure 42**) montrent que le zinc est :

- très enrichi en été au voisinage de l'ancienne usine de traitement de minerais,
- plus enrichi en hiver qu'en été au voisinage de la ville de Nador,

- à part ces deux dernières zones, il n' y a pas de variation saisonnière dans la répartition du zinc.

Il est clair que l'enrichissement local en zinc autour de Nador est lié à la richesse du sous sol de cette région en fer auquel le zinc est associé.

• *Nickel*: Cet élément est caractérisé par une répartition spatiale homogène marquée par un faible écart- type dans les teneurs (12 ppm). La valeur maximale (62 ppm) est enregistrée au Nord-Ouest de la lagune et le minimum (2 ppm) sur le cordon littoral. En ce qui concerne la moyenne, elle est de l'ordre de 26 ppm (Tableau 14). En 1995, Inani avait détecté des valeurs maximales de l'ordre de 50 ppm, valeurs qui ne sont pas très loin de celles que nous avons mesurées. Les résultats du calcul du facteur d'enrichissement montrent un début d'enrichissement en nickel dans trois zones (Figure 41) :

Zone 1 : la bordure littorale au niveau des anciennes positions de la passe ; au niveau de la passe actuelle, il n'y a pas d'enrichissement en nickel ;

Zone 2 : l'embouchure de l'oued Bouaroug ; l'enrichissement à cet endroit pourrait être lié aux différents déchets ménagers (plastiques en majorité) qui s'accumulent à l'embouchure.

Zone 3 : l'extrémité sud est de la lagune ; ici les décharges sauvages non contrôlées se développent et peuvent être à l'origine de l'enrichissement en Ni.

Il faut signaler que le nickel n'est pas enrichi au voisinage de l'ancienne usine de traitement de minerais. Seuls les points limitrophes des décharges sauvages sont enrichis en nickel. Il semblerait que les déchets ménagers contribuent plus que l'activité industrielle à l'enrichissement en nickel, du moins dans les sédiments de surface. Le suivi saisonnier (été - hiver) montre que l'enrichissement en nickel au voisinage de l'ancienne usine est plus marqué en été qu'en hiver.

• *Cobalt* : Les calculs de l'écart type montrent que la répartition de cet élément est plutôt homogène dans les sédiments superficiels de la lagune. La teneur maximale (120 ppm) en cobalt est répertoriée au voisinage de l'ancienne usine de minerais et les teneurs minimales (0 ppm) sont notées au niveau de la zone de communication avec la mer Méditerranée. La moyenne est de l'ordre de 15 ppm (Tableau 14). Les résultats du calcul du facteur d'enrichissement permettent de distinguer deux zones où l'on assiste à un début d'enrichissement en cobalt (Figure 41) :

Zone 1 : au voisinage de l'ancienne usine de minerais ;

Zone 2 : à la sortie de la station d'épuration.

Les comparaisons saisonnières (été - hiver) du facteur d'enrichissement en cobalt, montrent que :

- les deux zones préalablement citées restent enrichies en hiver comme en été ;

- en été, deux zones présentent un début d'enrichissement en cobalt, à savoir, une zone à proximité de la ville de Beni-Enzar et l'autre en face de la ville de Nador.

Ces résultats montrent que le cobalt anthropique dans les sédiments superficiels de la lagune provient d'une part de la métallurgie (les teneurs maximales en Co sont enregistrées au

voisinage de l'ancienne usine de traitement) et d'autre part des eaux de la station d'épuration qui sont chargées en cobalt issu de la peinture et des produits plastiques (**Tableau 12**). L'enrichissement en Co des deux zones (Beni-Enzar et Nador) pendant l'été, est sans doute lié aux rejets très importants en eaux usées (riches en cobalt) pendant la saison touristique.

• **Chrome :** La répartition spatiale de cet élément au sein de la lagune n'est pas homogène comme c'est le cas du cobalt et nickel. Les maxima en chrome (139ppm) sont notés à l'embouchure de l'oued Saleh (Nord-Ouest de la lagune) (Figure 40). Les minima (9 ppm) sont répertoriés, comme pour le nickel, au voisinage de la passe (communication avec la mer). La moyenne (55 ppm) en chrome dans les sédiments de surface est supérieure à celle du cobalt et du nickel (Tableau 14). La cartographie du facteur d'enrichissement en chrome est similaire à celle du nickel. Comme pour le nickel, trois zones se distinguent (Figure 41) :

Zone 1 : sur la bordure littorale, au niveau de l'ancienne passe et non loin de la passe actuelle ;

Zone 2 : à l'embouchure de l'oued Bouaroug ; cet enrichissement pourrait être lié aux différents déchets ménagers (plastiques en majorité) qui s'accumulent à l'embouchure de l'oued.

Zone 3 : à l'extrémité sud est de la lagune, là où se développent des décharges sauvages non contrôlées chargées en matière plastiques, source de chrome.

Les comparaisons inter-saisonnières mettent en évidence, comme pour le nickel, un enrichissement au voisinage de l'ancienne usine de minerais au cours de la saison estivale.

• *Cuivre*: Cet élément est classé en quatrième position après le zinc, vanadium et chrome en terme de teneur moyenne (37 ppm) dans les sédiments de surface. La valeur maximale (466 ppm) a été enregistrée en juillet 2002 au voisinage de l'ancienne usine de minerais. En ce qui concerne la valeur minimale (4 ppm), elle est répertoriée sur la bordure littorale. La forte valeur de l'écart type (60) témoigne d'une répartition spatiale non homogène en cuivre (Tableau 14). Il faut noter que les valeurs maximales mesurées dans cette étude sont largement supérieures à celles données par Inani, (1995) (Figure 41). La cartographie du facteur d'enrichissement en cuivre est similaire à celle du cobalt ; deux zones enrichies en cuivre se distinguent (Figure 41) :

Zone 1 : cette zone est située au voisinage de l'ancienne usine de minerais ;

Zone 2 : elle correspond à la sortie de la station d'épuration.

Ces deux zones restent enrichies en hiver comme en été. Mais en été, nous avons répertorié une zone supplémentaire, celle de Beni-Enzar (Figure 42). La cartographie des sites enrichis en cuivre nous indique que c'est l'activité minière qui alimente le plus la lagune en cuivre anthropique suivie par les rejets de la station d'épuration, et en dernier l'urbanisation.

• *Vanadium*: Cet élément est classé après le zinc en terme de teneur moyenne, avec une valeur de 85ppm. La teneur maximale (194 ppm) est notée au Nord-Ouest de la lagune (Beni-Enzar). La valeur minimale (11 ppm) est observée au niveau de la passe (Tableau 14). Cet élément reste le moins enrichi par rapport aux autres métaux lourds préalablement cités.

En conclusion, les calculs du facteur d'enrichissement dans les sédiments de surface nous ont permis de cartographier les stations où l'on assiste à un début d'enrichissement en ML dans la lagune. Il s'agit de : l'ancienne usine de minerais ; voisinage de la ville de Nador ; l'embouchure de l'oued Bouaroug ; la sortie de la station d'épuration ; l'extrémité sud est de la lagune (prés de la ville de Kariat Arekman) ; positions anciennes de la passe.



Figure 41 : Répartition du facteur d'enrichissement en Zn, Ni, Co, Cr, Cu et V dans les sédiments superficiels de la lagune de Nador (janvier 2002, juillet 2002 et février 2003) ; ▲ : terrils de l'ancienne usine de minerais ; • : oued Selwane ; : STEP



Comparaison inter saisonnière (été - hiver) du facteur d'enrichissement en métaux lourds (Zn, Cu, V) dans les sédiments superficiels de la lagune de Nador



Figure 42 : Comparaison inter saisonnière (été - hiver) du facteur d'enrichissement en métaux lourds (Co-Cr-Ni) dans les sédiments superficiels de la lagune de Nador

#### Affinités des métaux lourds dans les sédiments de surface

L'analyse factorielle discriminante a pour principe de sélectionner les variables les plus pertinentes pour la séparation des groupes. Les facteurs discriminants trouvés, appelés fonctions discriminantes, sont des combinaisons linéaires de ces variables. La **Figure 44** illustre l'arbre de classification des facteurs d'enrichissement en métaux lourds. Ces traitements statistiques nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- le zinc est l'élément le plus enrichi dans les sédiments de surface ;

- le zinc et le vanadium forment deux groupes à part ;

- le nickel et chrome forment un seul groupe, et ils sont enrichis dans les mêmes stations ;

- le cuivre et le cobalt forment un deuxième groupe ; ils sont enrichis dans les mêmes zones.

## II.2.2 Répartition verticale des métaux lourds au sein de la lagune de Nador

Les sédiments du centre et de la partie basale des carottes ont été analysés et les facteurs d'enrichissement ont été calculés pour chaque élément dans ces niveaux. On a également calculé le rapport du facteur d'enrichissement des ML entre la surface et le fond des carottes afin d'étudier les variations en fonction de la profondeur. La Figure 43 illustre le rapport FE (surface)/ FE (basal). Les stations représentées par un triangle sont celles où le rapport dépasse la valeur 1, ce qui signifie que les ML sont plus enrichis en surface qu'en profondeur. D'après la Figure 43, on constate que les sédiments de surface sont les plus enrichis en ML et qu'il y a globalement une diminution de la concentration en ML en fonction de la profondeur. Cette diminution nous montre, dans un premier temps, qu'il y a eu peu de migration d'élément de la surface vers la profondeur. Elle indique, dans un deuxième temps, une anthropisation accrue de la région.

Les calculs du facteur d'enrichissement en ML, présentés plus haut, sont basés sur des normalisations par rapport à la croûte continentale qui représente le fond géochimique « global ». Cependant, afin de mieux mettre en évidence les effets anthropiques, il nous a semblé important de tenir en compte du contexte régional et de normaliser nos concentrations en métaux lourds par rapport à un fond géochimique local.

#### II.2.3 Fond géochimique local de la lagune de Nador

Dans le cas de la lagune de Nador, le contexte géologique est très différent dans les parties occidentale, méridionale et orientale comme nous l'avons exposé dans le chapitre II. De ce fait, les apports sédimentaires dans la lagune sont différents d'une région à l'autre comme l'attestent la minéralogie et la géochimie des éléments majeurs (chapitre III, partie 1). Les apports naturels en éléments traces sont par conséquent également différents. Il est nécessaire de tenir compte de ces variabilités et de considérer des fonds géochimiques locaux différents suivant les zones.

Pour établir ces fonds géochimiques locaux, on définit des zones en tenant compte de plusieurs paramètres : 1) la géologie, 2) l'hydrogéologie, 3) le remplissage sédimentaire de l'écosystème en question (Figure 45), 4) le pH des sédiments. (Figure 46).

On peut subdiviser la lagune en deux zones :

➢ la bordure littorale : le remplissage est sableux et le pH des sédiments est de 8,74 à 9,62 ; cette zone est alimentée par la mer Méditerranée et on a ,ici, considéré que le fond géochimique local est représenté par le sédiment marin prélevé dans la Méditerranée et dans la passe ;

> la bordure continentale : à part l'embouchure de l'oued Selwane, le remplissage est de type vaseux et le pH des sédiments est neutre (6,99-7,87).

Cette zone est alimentée par le matériel d'altération du massif de Gourougou composé de différentes roches volcaniques (andésites, latites et basanites). Les concentrations en métaux lourds ont été mesurées dans deux échantillons d'andésite. Elles sont comparables à celles données dans la littérature (El Azzouzi, 1999) (Tableau 15). Pour cette zone, on a considéré que le fond géochimique local est représenté par la moyenne des concentrations en métaux lourds de ces roches.

On a comparé les facteurs d'enrichissement calculés à partir du fond géochimique local (FEL) à ceux obtenus à partir du fond géochimique global (FEG). Au niveau de la bordure nord ouest de la lagune, les résultats du FEL concordent avec ceux du FEG. La seule différence notable est notée pour la station située sur la partie nord centrale de la lagune où il y a un début d'enrichissement en zinc, cobalt, chrome et nickel (Figure 47). Il faut noter que les résultats du facteur d'enrichissement en cuivre n'ont pas été pris en considération, ceci est lié au nombre insuffisant d'analyses de cet élément dans les roches mères.

Quant au FEL calculé au niveau de la bordure littorale (Figure 48), les résultats sont différents de ceux du FEG. Ces derniers mettent en évidence des enrichissements en plusieurs métaux lourds dans différentes zones de la bordure littorale. Au contraire, le FEL indique un enrichissement en cobalt seulement, les autres métaux ne sont pas enrichis dans cette zone.

En conclusion, on peut dire que le calcul du facteur d'enrichissement en métaux lourds est un bon indicateur pour cartographier les zones enrichies en métaux lourds. Pour la normalisation, il faut, de préférence, prendre en considération les concentrations en métaux lourds des roches mères locales. Dans notre écosystème, ces calculs nous ont permis de cartographier les zones où l'on assiste à un début d'enrichissement en métaux lourds. Il s'agit de :

- l'ancienne usine de minerais ;
- secteur de la partie nord centrale de la lagune;
- voisinage de la ville de Nador ;
- l'embouchure de l'oued Bouaroug ;
- la sortie de la station d'épuration ;
- l'extrémité sud est de la lagune (autour de la ville de Kariat Arekman) ;
- la bordure littorale où seul le cobalt présente un début d'enrichissement.



Figure 43 : Rapport du facteur d'enrichissement des ML entre la surface et la base des carottes







Figure 45 : Remplissage sédimentaire de la lagune de Nador (Tesson, 1977)

Figure 46 : pH des sédiments de la lagune de Nador (février 03)

		(Colasu,2003)						
	76-117	71-220	71-125	G15	73-5M	MW40S3E	MW41S3E	
ppm	AN	LA	LA	AN	BS	AN	AN	Moyenne
V	252	148	188	133	250	233	254	208
Cr	124	16	33	22	186	53	54	70
Со	30	10	20	19	39	21	22	23
Ni	39	6	16	9	122	7	8	30
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	53	66	60
Cu	nd	nd	nd	nd	nd	14	13	14
AI %	8.06	8.37	8.74	8.50	8.53	nd	nd	8

Tableau 15 : Teneurs en métaux lourds et aluminium	1 des roches volcaniques du Gourougou (AN :
Andésites LA : Latites	<b>BS</b> : Basanites)

	Passe	e (janvier 02- ju	Méditerranée			
ppm	MW11S2C	MS7S2C	MW32S3C	MW33S3C	MW12S2C	Moyenne
V	14	17	30	15	15	18
Cr	16	40	25	31	19	26
Со	0	2	4	3	0	2
Ni	10	17	38	35	9	22
Zn	22	13	1	ND	39	19
Cu	6	6	5	2	5	5
AI %	0,69	0,60	0,79	0,76	0,74	0,72

Tableau 16 : Teneurs en métaux lourds et aluminium des sédiments de la passe et de la Méditerranée

# II.2.4 Répartition en arsenic, cadmium et plomb dans les sédiments lagunaires

Les résultats d'analyses pour les trois éléments As, Cd et Pb ont été présentés par Aguila (2004) et Gonzales *et al.*, (Communication personnelle). Ils ont été dosés dans les sédiments superficiels (février 03). Les intervalles de variation des teneurs sont donnés dans le **Tableau 17**. Les valeurs maximales en plomb (297 ppm) sont enregistrées au voisinage de l'ancienne usine de minerais et les valeurs minimales au centre de la lagune. Pour l'arsenic, la valeur maximale est de l'ordre de 75,6 ppm (ancienne usine de minerais) et le minimum (3,9 ppm) non loin de la ville de Beni-Enzar (du coté nord ouest de la lagune). En ce qui concerne le cadmium, sa valeur maximale (2,7 ppm) à l'échelle de la lagune a été enregistrée au sud de la lagune et sa valeur minimale (0,4 ppm) au niveau de l'embouchure du canal d'irrigation.

ppm	As	Cd	Pb
Min	3,90	0,40	11
Max	75,60	2,69	297
Moyenne	13,93	1,25	51

Tableau 17: Minimum maximum -moyenne d'As- Cd et Pb dans les sédiments superficiels de la lagune (Février 2003, Aguila, 2004)

#### Facteurs d'enrichissement en arsenic, cadmium, plomb

Les résultats du calcul par rapport au FEG montrent le fort degré d'enrichissement des sédiments superficiels en As, Cd et Pb (Figure 49). C'est la station de l'ancienne usine qui est la plus riche en As, Pb et Cd. L'enrichissement de la lagune en As et Pb est lié en majeure partie aux gisements d'arsenic et de plomb (Figure 38) de la région de Nador.

• **Plomb :** c'est la partie sud de la lagune qui est la plus enrichie en cet élément. Le plomb de la bordure continentale pourrait avoir comme origine l'exploitation minière ; celui de la bordure littorale par contre, pourrait être issu du carburant des voitures qui empruntent les routes reliant les différents villages installés sur le cordon dunaire.

• Arsenic : cet élément est enrichi dans la totalité des sédiments de la lagune ; les forts degrés d'enrichissement sont surtout enregistrés sur la bordure littorale. La source majeure de cet élément est l'activité minière bien développée dans l'arrière pays de la lagune.

• **Cadmium** : comme pour le plomb et l'arsenic, cet élément est enrichi dans la quasi totalité des sédiments de la lagune. Ce sont les sédiments du Sud de la lagune qui sont les plus enrichis en cadmium. Cet élément provient probablement des activités agricoles et minières.

En conclusion, les résultats des facteurs d'enrichissement en métaux lourds sur les sédiments de surface (février 03) nous ont permis de classer les éléments par ordre d'enrichissement suivant : As>>Cd>Pb>Zn>Cu>Co>Cr>V>Ni. Les quatre éléments dont l'enrichissement est le plus critique à l'heure actuelle, sont donc l'arsenic, le cadmium, le plomb et le zinc.






Figure 48 : Facteur d'enrichissement local en métaux lourds sur la bordure littorale de la lagune



Figure 49 : Facteurs d'enrichissement en Pb-As et Cd (sédiments de surface - Février 03)

## II.2.5 Comparaison entre lagunes méditerranéennes :

Pour situer le degré de contamination en métaux lourds de la lagune, on l'a comparé, à titre indicatif, à celui d'autres lagunes (Giorgetti, 1981 ; Péna et Picot, 1991 ; Bertolin, 1995 ; Innani, 1995 et Mannan, 2004). Nous avons sélectionné différentes lagunes où l'impact anthropique est avéré (Venise –It-, Thau et Berre- Fr-) et d'autres où il n' y a qu'un début de contamination (Oualidia- Ma-, Ariana-Tu-). Le **Tableau 18** illustre les variations des teneurs en quelques métaux lourds dans ces écosystèmes. C'est la lagune de Venise qui présente les plus fortes teneurs en métaux lourds et surtout en zinc. Les teneurs en zinc sont environ dix fois supérieures à celles des lagunes d'Oualidia et d'Ariana. Les lagunes de Thau, Berre et Venise présentent aussi des teneurs maximales en métaux lourds plus importantes que celles observées dans les lagunes d'Oualidia et d'Ariana. Ceci est surtout lié à l'industrialisation du bassin versant des trois premières lagunes. Quant à la lagune de Nador, les teneurs en métaux lourds sont plus proches de celles des lagunes de Thau, Berre et Venise que de celles d'Oualidia et Ariana. Si on classe la lagune de Nador par rapports aux lagunes précitées en fonction de son degré de contamination on peut dire que :

- en ce qui concerne le Cr, la lagune de Nador est la plus contaminée après Oualidia ;

- elle est la plus contaminée en Cu, avant les lagunes de Thau, Berre et de Venise ;

- elle est la plus contaminée en nickel après la lagune de Thau ;

- elle est la plus contaminée en zinc avec des teneurs maximales identiques à celles de la lagune de Venise.

Il faut rappeler que les valeurs présentées au cours de cette étude sont largement supérieures à celles données par Inani (1995). Cette différence est liée au fait que l'échantillonnage d'Inani n'avait pas couvert le voisinage de l'ancienne usine de minerai, là où les valeurs en métaux lourds sont les plus fortes.

Lagunes	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max
Oualidia (Maroc) (Mannan et al., 2004)	55 - <b>180</b>	20 - 42	18 - 43	19 - 73
Ariana (Tunisie) (Bloundi,2001)	34 - 80	10 - 22	18 - 56	40 - 92
Nador (Maroc) (Bloundi, 2005)	9 - 139	4 <b>- 466</b>	2 - 62	4 - 1190
Nador (Maroc) (Innani, 1995)	nd - 92.7	nd - 163	nd - 50	nd - 303
Thau (France) (Péna et Picot, 1991)	24.2 -62.3	9.6 - 144.8	24.8-63.7	20.1 - 536.8
Berre (France) (Giorgetti, 1981)	6 - 88	3 - 125	nd	53 - 708
Venise (Italie) (Bertolin et al., 1995)	nd	50 - 125	nd	750 - <b>1200</b>

Tableau 18 : Valeurs minimales et extrêmes des teneurs en micro polluants dans divers écosystèmes lagunaires

# *II.3* Distribution des métaux lourds dans les sédiments des rivières et dans les sols

## II.3.1 Les sédiments de rivières

Après avoir cartographié les stations enrichies en métaux lourds au sein de la lagune, nous nous sommes intéressés à l'étude des métaux lourds dans les sédiments de rivières. Les sédiments de huit émissaires ont été échantillonnés. Les facteurs d'enrichissement en métaux lourds ont été calculés pour les zones à l'amont ( $\approx$  500m de l'embouchure) et à l'aval des oueds (l'embouchure). Ces facteurs d'enrichissement ont été calculés selon la formule 1.

Les résultats des calculs de facteurs d'enrichissement dans les sédiments de rivières nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- il n' y a pas d'enrichissement en cobalt, cuivre, vanadium et chrome;

- il n' y a pas d'enrichissement en zinc dans les rivières au nord de la lagune ;

- il n' y a pas d'enrichissement en nickel dans le canal d'irrigation (partie sud de la lagune) ;

- il n' y a pas d'enrichissement en zinc et en nickel dans la partie amont des oueds (Figure 50).

## II.3.2 Les sols

Quatre profils de sols ont été sélectionnés pour cette étude : le premier localisé au voisinage de l'ancienne usine de minerais et les trois autres dans la plaine de Bou-Areg. Le but était d'étudier l'influence de l'ancienne usine de minerais sur les sols limitrophes et aussi de cerner l'influence de l'agriculture (plaine de Bou-Areg) sur l'enrichissement en métaux lourds. Chaque profil de sol est subdivisé en deux partie : 1) une partie sommitale (0-25 cm) et 2) une partie basale (25-50 cm). La cartographie des facteurs d'enrichissement en métaux lourds (Figure 50) montre que les sols du bassin versant de la lagune ne sont pas enrichis en métaux lourds, à l'exception des sols situés au voisinage de l'ancienne usine de minerais. On constate ici un enrichissement très prononcé en cobalt, cuivre et zinc.

En conclusion, on peut dire que l'agriculture ne contribue pas à un enrichissement en métaux lourds dans les sols. Au contraire, l'activité ancienne de l'usine de minerais a enrichi les sols limitrophes en métaux lourds.

# III. Corrélations entre les métaux lourds et les phases minérales

Les sites de piégeage des métaux lourds peuvent également être mis en évidence par des corrélations entre éléments comme il est présenté dans cette partie. Pour cela on a établi des corrélations entre des éléments majeurs représentant les différentes phases minérales et la phase organique, et les éléments traces. On a choisi par exemple :

1) Al qui représente les argiles, 2) Fe pour les oxydes de fer, 3) COT pour la matière organique, 4) S pour les sulfures.

Les résultats sont illustrés dans la **Figure 51**. Par ailleurs, les corrélations ont été établies en considérant trois zones distinctes dans la lagune caractérisées par un enrichissement bien marqué en métaux lourds : 1) la bordure nord, 2) la bordure sud, et 3) le centre de la lagune.

La méthode statistique choisie pour l'étude des corrélations est l'Analyse en Composante Principale (ACP).On s'intéressera tout d'abord aux sédiments de surface, puis aux sédiments plus profonds afin de déterminer d'éventuels changements dans le type de piégeage des éléments.

## **III.1 Sédiments de surface**

Les corrélations entre métaux lourds et phases minérales indiquent que les oxydes ont le plus d'affinité avec les métaux lourds selon l'ordre décroissant suivant Zn>Cu>V>Co. Après les oxydes, viennent les argiles qui piègent en majeure partie Ni et Cr. En dernier lieu viennent les sulfures et la matière organique qui présentent des affinités avec le groupe composé de Cr, Ni, Co et V. Le degré de piégeage de ces phases varie en fonction de la situation dans la lagune (Tableau 19):

- Bordure nord : les oxydes et les argiles sont les pièges principaux des métaux lourds. On note qu'il y a peu de sulfures dans ce secteur (Figure 51-a) ;

- Bordure sud : comme dans la bordure nord, les argiles et les oxydes sont les pièges principaux des métaux lourds mais ici V est plus préférentiellement piégé que Co dans les argiles (Figure 51-b);



Figure 50 : Facteurs d'enrichissement en métaux lourds dans les sédiments de rivières et dans les sols

- Partie centrale : dans cette partie de la lagune, les sulfures et les argiles sont les principales phases porteuses des métaux lourds. Les oxydes ne piègent pas ces éléments. Les éléments sulfophiles sont le Cr - Co et le V (Figure 51-c).

# III.2 Sédiments de fonds

Le pourcentage des oxydes diminue en fonction de la profondeur et celui des argiles augmente (Figure32). Ces variations sont accompagnées par une augmentation du pourcentage de carbone organique total (Figure 58). La Figure 51-d –e présente les corrélations entre métaux lourds et Fe, S, Al et COT dans les sédiments superficiels de la lagune ainsi que dans les sédiments de fond. Dans les sédiments de surface, le COT présente une corrélation positive avec le soufre, chrome et nickel (Tableau 20). En profondeur, les corrélations entre métaux lourds et le carbone organique sont négatives (Figure 51-e). Le milieu devient réducteur en fonction de la profondeur, les oxydes libèrent certains éléments tel que le vanadium qui migre de la phase oxydée vers les argiles et les sulfures.

	Bordure nord	Bordure sud	Centre
Oxydes de fer	V – Cu – Zn - Co	V – Cu – Zn - Co	Cu – Zn
Argiles	Ni – Cr – Co	Ni – Cr - V	Cr – Co - V
Sulfures	Ni - Cr	Ni - Cr	Cr – Co - V

#### Tableau 19 : Métaux lourds et phases minérales en surface Internet

	Surface	Profondeur
Oxydes de fer	V – Cu – Zn - Co	Cu – Zn - Co
Argiles	Ni – Cr	Ni – Cr - V
Sulfures	Ni - Cr	Ni – Cr - V
COT	Ni - Cr	

#### Tableau 20 : Métaux lourds et phases minérales en profondeur

### Conclusion

On conclut que les éléments lourds se répartissent différemment entre les phases minérales et la phase organique des sédiments. Cette répartition est également variable suivant la situation dans la lagune et en fonction de la profondeur. Le chrome et le nickel ont une préference pour les argiles. Le cuivre, le vanadium, le zinc et le cobalt sont plutot piégés par les oxydes. Dans la partie centrale qui constitue une zone d'accrétion, les argiles, les sulfures et la matière organique sont les phases porteuses des métaux lourds. En profondeur, les métaux lourds sont répartis entre les oxydes, les argiles et les sulfures ; seule la matière organique ne participe pas au piégeage de ces polluants



Figure 51 : Résultats de l'ACP : cercles de corrélation entre les ML et les éléments majeurs Fe-Al-C-S. anord de la lagune, b- sud, c- centre, d- sédiments de surface, e- sédiments profonds.

# IV. Métaux lourds et argiles

Les propriétés inhérentes aux argiles (électronégativité, grande surface spécifique, capacité d'échange élevée) font qu'elles ont un fort potentiel de piégeage d'éléments métalliques (Barbier *et al.*, 2000). Dans cette partie, on se focalisera sur ces phases en particulier.

## IV.1 Argiles et polluants métalliques

Selon Thorez (2003), le terme argile peut correspondre à trois définitions : (i) matériel meuble ; (ii) taille micrométrique et (iii) matériel hétérogène.

Dans la suite de cette partie, nous considérons les argiles comme étant les phyllosilicates contenus dans la fraction granulométrique inférieure à 2 µm.

Du fait de leur taille micrométrique, les argiles ont des propriétés colloïdales et peuvent jouer un rôle très important dans le piégeage des polluants métalliques. Parmi leurs propriétés colloïdales, c'est l'électronégativité qui leur permet de rester en suspension et d'être ainsi en contact avec les solutions et les éléments qui y sont véhiculés. Leur petite taille leur confère une grande **surface spécifique** et donc une interaction importante avec les solutions.

Il faut rappeler que les argiles ont une structure en feuillet et présentent des surfaces « externes » et des surfaces « internes » entre les feuillets, qui sont chargées négativement. Les charges de surface externe sont dues à des défauts comme des liaisons brisées et celles de surface interne sont dues à des déficits de charge dans les sites octaédriques et tétraédriques. La neutralisation des charges est assurée par l'adsorption (sur les surfaces externes) et l'absorption (dans les espaces interfoliaires) de cations plus ou moins hydratés. On peut distinguer trois types d'argiles. Les deux premiers, les argiles neutres telles que la kaolinite les argiles inactives telles que les chlorites et les illites, n'adsorbent pas ou peu d'ions et les cations interfoliaires, lorsqu'il y en a, sont non échangeables. Le troisième type correspond à des argiles actives telles que les smectites dont le déficit de charge est compris entre 0,6 et 1 et neutralisé par des cations interfoliaires échangeables. On définit ainsi une **capacité d'échange cationique (CEC)** qui est très faible pour la kaolinite (argiles neutres) et les argiles inactives, et maximales pour les smectites (argiles actives) (**Tableau 21**).

La CEC des argiles dépend de divers paramètres physico- chimiques et obéit à la loi d'action de masse. De ce fait, il y a une sélectivité d'échange cationique qui dépend de la valence du cation, de son rayon hydraté et de la charge de l'argile. Pour une charge de surface de l'argile donnée, c'est le rapport charge/rayon du cation qui régira l'adsorption et l'échange des cations.

Ainsi, Albate *et al.* (2002) constatent qu'une vermiculite en contact avec des ions  $Pb^{2+}$ et  $Cd^2$  adsorbe plus de plomb que de cadmium ; les ions  $Pb^{2+}$  sont en l'occurrence caractérisés par un grand rayon ionique (R) ce qui donne un faible rapport charge/rayon (Z/R). Cette caractéristique rend ces ions plus mobiles et permet leur complexion avec les groupes fonctionnels de surface de la vermiculite.

Minéraux	<b>CEC</b> (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150

#### Tableau 21: capacité d'échange cationaique selon Grimm, 1963

L'adsorption peut par ailleurs être spécifique ou non :

*i. adsorption spécifique* : c'est une adsorption sélective qui concerne les cations de faible rayon ionique. Ces derniers sont fortement retenus par les argiles (Pb > Cu > Co > Ni). Il faut ajouter que ces ions sont spécifiquement sélectionnés par l'argile même si leur concentration en solution est moins importante que d'autres cations.

*ii. adsorption non spécifique* : c'est le cas des cations hydratés ; ils sont moins retenus et l'adsorption est très faible ( $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$ ).

Les autres métaux qui ne s'adsorbent pas, se co-précipitent avec les argiles (Ni, V, Co, Zn, Cr, Cu et Pb).

\* pH : en général dans les milieux acides, l'adsorption des métaux est faible et ceci est lié à la concurrence de ces derniers avec les protons (Barbier *et al.*, 2000). En milieu réducteur, les ions métalliques s'adsorbent sous forme hydroxylique. Les ions  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ , par exemple, se complexent avec les argiles sous forme de (CuOH)<sup>+</sup> et (ZnOH)<sup>+</sup> (Gier et Johns, 2000). Ainsi la CEC est maximale dans les conditions réductrices.

\* potentiel d'oxydo-réduction : l'adsorption est contrôlée par la présence de matière organique et d'oxydes. Zhuang et Gui-Rui (2002), ont montré que la capacité d'échange de la montmorillonite augmente avec la présence d'oxydes et la matière organique.

Les métaux peuvent par ailleurs être associés aux particules argileuses par coprécipitation. Dans ce cas, les éléments sont dans la structure et ne sont plus mobiles sauf en cas de dissolution ou de transformation de l'argile, donc lors de changements de conditions très importants. C'est le cas du vanadium ou du chrome dans les sédiments de la lagune de Nador.

# IV.2 Argiles et polluants métalliques dans la lagune de Nador

Nous avons sélectionné certaines stations extra et intra lagunaires pour analyser le contenu de la fraction fine en métaux lourds, calculer le facteur d'enrichissement et appliquer la méthode d'analyse en composante principale .

On a étudié en particulier les :

- argiles des oueds (surface et profondeur) de la partie nord de la lagune ;

- argiles intra lagunaires (sud et nord);

- argiles de la sortie de la station d'épuration de Nador à différentes profondeurs (0-6, 6-9 et 9-12 cm) (station au sein de la lagune qui correspond au point des rejets des bassins tertiaires de la STEP).

La Figure 52 illustre les affinités des métaux lourds pour la fraction  $<2\mu m$  pour l'ensemble des échantillons.

Selon l'ACP on distingue trois groupes d'éléments de même comportement :

1- chrome – nickel et cobalt ;

2- zinc et cuivre ;

3- vanadium, celui-ci est corrélé négativement avec les cinq premiers élements.

Ces résultats concordent avec les résultats de l'analyse statistique sur la roche totale qui mettent en évidence que le chrome et le nickel ont beaucoup d'affinité avec les argiles (Figure 44).



Figure 52 : Résultats de l'ACP sur la fraction <2µm : cercle de corrélation

## IV.2.1 Enrichissement des argiles en métaux lourds

Pour estimer l'enrichissement des argiles en métaux lourds, nous avons calculé le facteur d'enrichissement suivant l'équation suivante :

$$FE \approx C_{\text{échant}} \div \text{Al}_{\text{échant}} / \text{C}_{\text{PASS}} \div \text{Al}_{\text{PASS}}$$

#### Formule2 : calcul du facteur d'enrichissement en métaux lourds

-  $C_{\acute{e}chant}$ : Concentration du métal dans la fraction <2 $\mu$ m;

- C<sub>PASS</sub> : Concentration du métal dans le PASS (Taylor et Mc Lennan, 1995);

- Al<sub>échant</sub>: Teneurs de l'aluminium dans la fraction <2µm;

- Al<sub>PASS</sub> : Teneurs de l'aluminium dans le PASS.

Nous avons choisi de normaliser par rapport au PASS, qui représente les teneurs naturelles en métaux lourds dans les argiles. Les résultats ont été illustrés sur la Figure 53.

Pour les illustrations, nous avons choisi les triangles pour illustrer des facteurs d'enrichissement dont les valeurs dépassent 2. Ce qui est remarquable, c'est l'enrichissement de la fraction argileuse des oueds (Nord de la lagune) en zinc et en cuivre alors qu'il n'y a pas d'enrichissement en ces éléments dans les argiles de la lagune. Ceci rejoint les résultats de l'ACP sur la roche totale (Figure 51) qui montrent que Zn et Cu n'ont pas d'affinités pour les

argiles mais plutôt pour les oxydes. Il semblerait que Zn et Cu soient acheminés des oueds jusqu'à la lagune par les argiles et qu'ils seraient ensuite « libérés » et coprécipiteraient avec les oxydes.

En ce qui concerne le chrome, on observe un enrichissement aussi bien dans les sédiments de rivières que dans ceux de la lagune, ce qui montre sa forte affinité avec les argiles. Il n' y a pas d'enrichissement en vanadium, en cobalt ou nickel, ni dans les argiles des oueds, ni dans ceux de la lagune.

Les argiles des sédiments échantillonnés à la sortie de la STEP sont particulières car elles sont caractérisées par un enrichissement en quatre métaux (Cr-Zn-Ni-Cu). Ceci confirme l'influence anthropique de cette station et le rôle des argiles comme récepteur des polluants.



Figure 53 : Facteur d'enrichissement en métaux lourds dans les argiles intra et extra lagunaire

# V. Modes de piégeages des métaux lourds : extraction séquentielle

Dans la nature, de nombreuses phases minérales sont susceptibles de piéger des éléments polluants (Tessier *et al.*, 1979 ; Thomas *et al.*, 1994 ; Ianni *et al.*, 2001). Afin de connaître les phases minérales « porteuses » des différents métaux lourds étudiés et de déterminer si ces éléments sont facilement mobilisables, donc disponibles et par conséquent, toxiques pour l'environnement, nous avons appliqué une méthode d'extraction séquentielle aux sédiments de la lagune collectés en juillet 2000.

La technique d'extraction séquentielle permet la quantification des éléments disponibles, en fonction de l'agent d'extraction utilisé, ainsi que la détermination de la nature des phases minérales (carbonates, oxydes, phosphates, matière organique, sulfures, argiles) qui piègent ces éléments. Le protocole d'extraction est décrit dans l'Annexe 2

Six stations de prélèvement ont été choisies en fonction de leurs diversités minéralogiques et de leurs situations par rapport aux sources de pollution (Figure 54).



Figure 54 : Localisation des stations choisies pour le traitement par extraction séquentielle

**Station I** : elle est limitrophe de la ville de Beni-Enzar, et caractérisée par un enrichissement en zinc, cuivre et cobalt. La fraction minéralogique est composée en majeure partie de feldspaths et d'argiles avec une prédominance des smectites. Cette partie de la lagune est un réservoir assez important de matière organique dont les pourcentages dans la roche totale sont importants (7% de COT).

**Station II :** située au centre de la partie nord de la lagune, cette station est enrichie en zinc et caractérisée par la même répartition minéralogique que la station I, avec des pourcentages assez important en COT et en pyrite;

**Station III :** située en face de la ville de Nador, cette zone est enrichie en cobalt et zinc. Les proportions de feldspaths, smectites et COT sont inférieures à celles des deux stations précédentes.

**Station IV :** située sur la partie centrale sud de la lagune, cette station est enrichie en zinc et nickel. Les pourcentages en feldspaths et en smectites diminuent en faveur d'une augmentation de la calcite, du quartz et des argiles (illite-chlorite-kaolinite). Cette zone présente une accumulation de la matière organique (COT = 3.92%);

**Station V :** localisée sur l'extrémité sud de la lagune, cette station reçoit les eaux usées non traitées de la ville d'Arekman et présente un enrichissement en zinc et en matière organique (COT = 2.04%). Les sédiments de ce secteur sont riches en quartz, calcite et la fraction argileuse est composée d'illite, de kaolinite et de chlorite.

**Station VI :** située au niveau de la passe, cette station présente un début d'enrichissement en zinc. La fraction minéralogique est composée en majeure partie de quartz, de calcite ainsi que d'illite et de kaolinite.

Les résultats ci-dessous comprennent trois parties : (i) l'étude des éléments majeurs dans les différentes fractions traitées, (ii) l'étude des éléments traces dissous et en dernier (iii) l'établissement des corrélations entre les éléments majeurs et les éléments traces.

# V.1 Les éléments majeurs

**a-Fraction soluble à l'eau (Figure 55)** : les résultats de cette étape de traitement sont illustrés par le symbole L1. Seul un faible pourcentage en éléments majeurs est lessivé par l'eau. Quatre éléments, Na, Ca, Mg et K ont été détectés dans les lessivats à l'eau. Ces derniers témoignent de l'attaque des sels (CaSO<sub>4</sub>, NaCl, MgSO<sub>4</sub> et KCl) et de la désorption par les argiles.

**b- Fraction soluble à l'HCl :** les résultats de cette étape de traitement sont illustrés par le symbole L2. On constate de fortes concentrations en Ca (très labile) dans ces lessivats. Outre le Ca, la fraction lessivée est riche en Mg, Mn, Fe et P. La présence de ces éléments indique un probable lessivage de la fraction réductible (oxydes de Fe-Mn) associée à l'hématite, à la goethite et à l'apatite. Au cours de cette étape, une grande quantité d'éléments majeurs est lessivée. L'acide chlorhydrique est un réactif spécifique pour la dissolution des carbonates (calcite et dolomite). Cette étape est importante car elle nous renseigne sur le comportement des carbonates, phases sensibles aux petites variations de pH du milieu aqueux. Ces phases peuvent lors de leur dissolution, libérer les éléments qui ont été piégés dans leurs structures lors de la précipitation. Ces résultats sont corrélés avec la présence d'importantes quantités de carbonates dans les sédiments de la lagune.

c – Fraction oxydée par l'HNO<sub>3</sub>: les résultats de cette étape de traitement sont illustrés par le symbole L3. L'acide nitrique est un réactif oxydant qui détruit en principe la

matière organique et les sulfures. Cependant, nous constatons la présence de Fe, Al et P dans le lessivât **L3**. Globalement, un faible pourcentage en éléments majeurs est oxydé par l'acide nitrique.

**d- Fraction résiduelle soluble à l'HF :** les résultats de cette étape de traitement sont illustrés par le symbole L4. L'utilisation de l'acide fluorhydrique permet l'attaque des minéraux silicatés et donc d'avoir une information sur les éléments traces piégés dans ces phases. Parmi les éléments majeurs, Al (dans les argiles et les feldspaths), Fe (dans la chlorite), K (dans l'illite et la sanidine) et Ti (dans les argiles) sont les plus disponibles lors de l'attaque par l'HF. Les résultats indiquent que c'est à la station II (Figure 54) que les sédiments piègent le plus d'éléments liés aux réseaux silicatés.



Figure 55 : pourcentages en éléments majeurs dans les diverses fractions d'extraction

# V.2 Les éléments traces

La Figure 56 illustre les concentrations en éléments traces lessivés par chaque réactif. Le bilan indique que c'est la fraction soluble à l'acide chlorhydrique qui renferme le plus de métaux lourds, suivie par les fractions solubles à l'acide fluorhydrique, à l'acide nitrique et en dernier lieu à l'eau. Le zinc et le cuivre sont plutôt associés à la phase acido-soluble (L2), contrairement au nickel et au chrome qui sont plutôt piégés par la phase résiduelle. Le vanadium présente un comportement de transition entre les deux c'est-à-dire qu'il a une affinité avec la phase acido-soluble et avec la phase résiduelle.

**a- Fraction soluble à l'eau** : cette fraction représente en moyenne 3% de la concentration totale en métaux lourds lessivés. Pour la majorité des éléments lessivés à l'eau, les concentrations sont inférieures à la limite de détection.

**b- Fraction soluble à l'HCl**: cette fraction représente en moyenne 50% de la concentration totale en métaux lourds lessivés. C'est la fraction la plus chargée en métaux lourds. La comparaison entre les six échantillons nous a permis de déduire les points suivants :

- la fraction acido-soluble dissout les métaux lourds selon l'ordre décroissant suivant : Zn>Cu>Co>V>Ni>Cr ;

- c'est au niveau de la station II que la fraction acido-soluble renferme le plus de métaux lourds. Dans la station III au contraire, la fraction acido-soluble ne contient que de faibles concentrations en métaux lourds.

c – Fraction oxydée par l'HNO<sub>3</sub>: cette fraction représente en moyenne 17% de la concentration totale en métaux lourds lessivés. Le taux de métaux lourds oxydés par l'acide nitrique suit l'ordre décroissant suivant : Zn>Cr>Cu>V>Ni>Co. En comparaison avec la fraction précédente, le zinc est toujours dominant, mais ce qui est remarquable c'est l'augmentation des concentrations du chrome dans la fraction organique.

**d- Fraction soluble à l'HF :** cette fraction représente en moyenne 30% de la concentration totale en métaux lourds lessivés. Le taux de métaux lourds oxydés suit un ordre complètement différent des deux fractions précédentes ; il est comme suit Cr>V>Zn>Ni> Cu>Co. Il est intéressant de signaler le fort pourcentage de chrome lessivé de la phase résiduelle.



Figure 56 : Concentrations en éléments traces lessivés dans les six échantillons

## V.3 Relations éléments majeurs et traces

Les résultats minéralogiques nous ont permis de subdiviser la lagune en deux parties : (i) secteur nord défini par une dominance du couple feldspaths-smectites et, (ii) secteur sud où le quartz, calcite, illite et chlorite dominent. Ces minéraux constituent le siège des métaux lourds au sein de la lagune. Pour étudier les corrélations entre éléments majeurs et traces lessivés, nous avons regroupé les stations I, II et III pour présenter le secteur nord et les stations IV, V et VI pour le secteur sud. Pour ces corrélations (Figure 57), on a pris en considération trois étapes de traitement, à savoir L2 (lessivage à HCl), L3 (oxydation par HNO<sub>3</sub>) et, L4 (lessivage à HF). L'étape de lixiviation par l'eau n'a pas été prise en considération étant donné les faibles concentrations en métaux lourds qui étaient mises en solution.



Figure 57 : Analyse des composantes principales corrélant les éléments majeurs et traces issus des trois lessivages (L2, L3 et L4) dans le secteur nord et sud de la lagune. Gr : Groupe

Secteur nord : le cercle de corrélation affiche trois groupes :

**Groupe 1** : ce groupe est composé de Ca comme élément dominant, suivi par Mg, Mn et Sr. C'est le groupe des carbonates qui est mis en solution par l'HCl et qui présente des corrélations négatives avec le reste des éléments.

Groupe 2 : ce dernier réunit un grand nombre de métaux lourds qui se trouvent liés au fer.

**Groupe 3** : c'est le groupe des alumino-silicates, l'élément prédominant est l'aluminium. Ce dernier est en bonne corrélation avec K et Ti et avec Cr et Ni.

Il est intéressant de signaler le rôle des minéraux ferrifères comme élément de piégeage des métaux lourds pour la partie nord de la lagune. Ces métaux peuvent être piégés par la goethite, l'hématite mais aussi la pyrite. Les carbonates, au contraire, ne participent pas au processus de piégeage des métaux lourds. Cr et Ni ont une grande affinité pour les argiles, viennent après V et Co, puis Cu et Zn qui sont faiblement adsorbés sur ces minéraux.

Secteur sud : le cercle de corrélation affiche deux groupes :

Groupe 1 : similaire au groupe 3 de la partie nord, il réunit Al, K, Ti, Cr et Ni ;

**Groupe 2** : il correspond aux groupes 1 et 2 de la partie nord, l'élément dominant est le Ca qui présente des corrélations positives avec Mg, Sr, Mn, Cu, Zn, Fe, Ba, Co et V.

Le comportement des métaux lourds dans le secteur sud de la lagune est différent de celui qui est observé dans la partie nord. On assiste au Sud, à une participation des carbonates comme agents de piégeage des polluants.

La variété minéralogique joue un rôle important dans le processus de piégeage des métaux lourds. Ce processus est dépendant de la disponibilité des sites d'accueil, comme c'est le cas dans le secteur sud de la lagune où les carbonates très présents participent activement dans le processus de piégeage des métaux lourds. Au niveau de la partie nord, la quantité des carbonates diminue et, par conséquent, les éléments se trouvent piégés sur d'autres sites d'accueil, en l'occurrence les argiles, les oxydes et les sulfures. Il faut ajouter que les argiles de la partie nord de la lagune piègent plus d'éléments que celles de la partie sud. Ceci est expliqué par l'abondance des smectites au niveau nord de la lagune.

Pour revenir à l'objectif de cette partie de notre travail, il est important de signaler que les sédiments de la lagune sont enrichis en Zn. Il s'avère que ce dernier se trouve surtout piégé au niveau de la phase oxydée, fraction qui est très fragile lors de tout changement de conditions physico-chimiques de la colonne d'eau. Ce métal, fortement accumulé dans les sédiments, est par conséquent facilement mobilisé ; il y a donc un fort risque de toxicité en cas de changements de conditions d'oxydo-réduction du milieu.

En moyenne, c'est la fraction oxydante (carbonates et oxydes) qui piège le plus d'éléments (V, Co, Zn, Cu). Les argiles piègent aussi les éléments mais ceci s'observe surtout dans les échantillons de la partie nord-ouest de la lagune qui sont riches en smectites. Ces dernières ont en effet une forte capacité d'échange cationique et peuvent adsorber les cations métalliques comme Cr et Ni. La matière organique ne piège qu'un faible pourcentage en éléments. Mais il semble que la présence de celle-ci favorise l'adsorption des polluants par les argiles.

A la fin de cette partie, il est intéressant de signaler que les échantillons de la lagune (février 2003) ont fait l'objet d'extractions séquentielles selon la technique de Tessier *et al.*, (1979) au laboratoire du département de chimie et sciences des matériaux (Université de Huelva, Espagne). Cette technique comprend cinq étapes de traitement (Gomez Ariza *et al.*, 2000), la comparaison avec notre méthode d'extraction laisse apparaître deux remarques : (i) la technique de Tessier met en lumière les éléments traces piégés sur la fraction échangeable, étape que nous n'avons pas pris en considération, (ii) nous n'avons sélectionné qu'un réactif spécifique pour l'attaque des oxydes, étape qui est prise en considération dans le protocole de Tessier (Tableau 22). En ce qui concerne les oxydes, nous avons utilisé l'HCl, réactif connu pour son potentiel d'oxydo-réduction :  $Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$ .

	Tessier et al., 1979	technique présentée ici
Fraction échangeable	MgCl <sub>2</sub> et NaOAc	H <sub>2</sub> O
Carbonates	NaOAc + HOAc	HCl
Oxydes	NH <sub>2</sub> OH-HCl	HCl
Matière organique	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>
Résiduelle	HF- HClO <sub>4</sub>	HF

 Tableau 22 : comparaison entre notre technique d'extraction séquentielle et celle de Tessier et al., 1979

Il faut signaler que quelle que soit la méthode d'extraction utilisée, les résultats peuvent être entachés d'erreurs. Sheppard et Stephenson (1995) font une revue critique des

différentes méthodes utilisées et indiquent que des phénomènes de ré-adsorption et redistribution d'éléments peuvent se produire suivant le pH d'extraction, notamment pour Zn et Cu. Par ailleurs, le phénomène d'occlusion des espèces métalliques par la matière organique peut empêcher leur extraction.

Les résultats de Gomez Ariza *et al* (communication personnelle) sont complémentaires des nôtres. Ces auteurs se sont intéressés à d'autres secteurs de la lagune que nous n'avons pas étudiés. Leur étude a abouti à trois conclusions principales :

- la fraction échangeable ne joue pas un rôle important dans le piégeage des métaux lourds,

- le piégeage du cuivre est partagé entre la matière organique et les carbonates ;
- le zinc, quant à lui, est piégé dans les oxydes et les phases résiduelles.

La comparaison de ces résultats avec ceux de notre travail met en évidence le rôle de la matière organique comme site de piégeage des métaux lourds, surtout le cuivre, et des oxydes pour Zn.

En conclusion, la technique utilisée dans ce travail reste la plus rapide et donne des résultats satisfaisants.

# I. Carbone et Soufre

## Introduction

Le carbone et le soufre sont des marqueurs fiables pour étudier la pollution organique et définir les conditions physico-chimiques d'un biotope (Dufour, 1982 ; Marty *et al.*, 1990 ; Maurice, 1994, Muller, 2002). Dans les milieux lagunaires, la faible hauteur de la colonne d'eau, le faible hydrodynamisme, et les apports anthropiques, enrichissent les sédiments en matière organique (El Alami *et al.*, 1998 ; Buscail *et al.*, 1999).

Ces deux éléments ont été dosés dans les sédiments prélevés lors de la compagne d'échantillonnage de janvier 2002. Le dosage a été effectué sur les sédiments du sommet et de la base des carottes afin d'étudier la répartition verticale et horizontale de ces deux composants.

## I.1 Distribution du carbone organique

- *Répartition horizontale* : le taux de carbone organique total (COT) varie entre 0,22 et 7,59 % de la roche totale, avec une moyenne de 1,78 % (Tableau 23). Les faibles teneurs sont observées sur la bordure littorale de la lagune et les valeurs maximales sont atteintes dans la partie centrale nord de la lagune. La teneur moyenne de COT est dépassée dans divers secteurs (Figure 58) :

- au voisinage de la ville de Beni-Enzar et d'Arekman ;
- au point des rejets de la STEP ;
- à l'embouchure de l'oued Selwane ;
- dans les deux parties centrales nord et sud de la lagune ;
- au voisinage d'une cage aquacole.

Les sédiments superficiels de la lagune présentent des taux en COT, dans l'ensemble, supérieurs à ceux observés dans d'autres écosystèmes aquatiques (**Tableau 24**) comme dans le Golfe d'Arzew (Buscail *et al.*, 1999), le bassin de Marennes Oléron (Carruesco, 1977) et dans l'étang de Thau (Péna, 1989). Les taux en COT observés dans notre étude sont également légèrement supérieurs à ceux observés par d'El Alami *et al.*, (1998) dans la lagune de Nador. Ceci est lié à l'augmentation des rejets des eaux usées au cours de ces cinq dernières années.

- *Répartition verticale* : le taux de COT varie entre 1.34 et 7.21 %, avec une moyenne de 4.27 % (Tableau 23). Les faibles teneurs sont observées au voisinage de l'oued Selwane et les valeurs maximales sont atteintes dans le bassin d'Arekman. Diverses stations présentent des taux en COT assez élevés (Figure 58):

- les bassins d'Arekman et de Beni-Enzar ;
- au point des rejets de la STEP ;
- la partie centrale de la lagune ;
- au voisinage d'une cage aquacole ;
- quelques stations sur la bordure littorale.

Pour bien étudier la répartition verticale du COT, nous avons établi des rapports des pourcentages en COT (sommet/base des carottes). Les résultats sont illustrés sur la **Figure 58**, les symboles carrés désignent les stations où le COT est plus concentré au sommet des carottes (**Figure 58**). Seules cinq stations sur vingt huit présentent des taux en COT plus importants en surface qu'à la base des carottes, ce qui signifie qu'à l'échelle de la lagune le COT est plus enrichi dans les sédiments de base de la lagune. Il faut signaler qu'en fonction de la profondeur les conditions physico-chimiques deviennent favorables pour la préservation de la matière organique (diminution des concentrations en oxygène dissous, c'est ainsi que le milieu devient réducteur et favorable donc pour la préservation de la matière organique).

**Discussion :** Dans les sédiments de la lagune de Nador, la distribution des teneurs en COT est contrôlée par trois facteurs : (i) le faciès sédimentaire, (ii) l'arrivé des eaux usées et (iii) l'hydrodynamisme. Les résultats quantitatifs montrent que la teneur maximale en COT est enregistrée dans une zone caractérisée par un faciès argilo-silteux qui pourrait être une zone privilégiant l'accumulation et la préservation de la matière organique. Des teneurs élevées en COT s'observent aussi à proximité des rejets de la station d'épuration : ces fortes teneurs de COT sont associées à une contribution anthropique importante marquée par des teneurs en éléments nutritifs élevés dans les eaux issues de la STEP (Guyot, 2004). En revanche, de faibles taux de COT sont observés dans les zones situées sur les deux bordures continentales (Selwane) et marines. Ces bordures sont caractérisées par un faciès sableux et un fort hydrodynamisme qui ne favorise pas l'accumulation et la préservation de la MO.

Les forts taux de COT par rapport à d'autres écosystèmes (**Tableau 24**) sont le résultat de trois facteurs : 1) apports anthropiques par les effluents (eaux usées) et les eaux de la STEP, 2) productivité biologique assez importante (conditions d'ensoleillement et d'apports en éléments nutritifs favorables pour la productivité du phytoplancton), 3) faible hydrodynamisme et faible hauteur de la colonne d'eau ce qui permet le dépôt de la MO.

# I.2 Distribution du soufre

- *Répartition spatiale* : le taux de soufre varie entre 0.02 et 1.79 % de la roche totale, avec une moyenne de 0.37 % (Tableau 23). Les faibles teneurs sont enregistrées sur la bordure littorale de la lagune et les valeurs maximales sont atteintes dans le centre (Nord et Sud) de la lagune là où les profondeurs sont maximales (5 et 8 m) (Figure 58).

- *Répartition verticale* : les pourcentages en soufre dans la partie basale des carottes varient entre 0,05 et 1,33 %, avec une moyenne de 0,58 % (Tableau 23). Les faibles teneurs sont observées au voisinage de l'oued Selwane et les valeurs maximales sont atteintes dans le bassin de Beni-Enzar (Figure 58).

La répartition verticale du soufre en fonction de la profondeur (Figure 58) indique des concentrations plus importantes dans les parties basales des carottes.

Echan	COT%	S%									
MW1S2C	0,17	0,68	MW1P2C	6,3	0,38	MW14S2C	1,42	0,40	MW14P2C	1,37	0,4
MW2S2C	0,49	2,52	MW2P2C	4,15	0,65	MW15S2C	1,72	0,26	MW15P2C	1,63	1,33
MW3S2C	0,80	0,48	MW3P2C	7,21	0,5	MW16S2C	0,19	0,71	MW16P2C	5,98	0,31
MW4S2C	0,13	0,17	MW4P2-C	1,95	0,18	MW17S2C	0,11	1,00	MW17P2C	4,99	0,19
MW5S2C	0,51	1,20	MW5P2C	2,33	0,05	MW18S2C	1,28	1,70	MW18P2C	5,93	1,05
MW6S2C	0,17	0,26	MW6P2C	3,26	0,57	MW19S2C	0,44	0,22	MW19P2C	2,56	1,25
MW7S2C	0,07	0,21	MW7P2C	3,24	0,71	MW20S2C	0,37	1,33	MW20P2C	6,31	0,15
MW8S2C	0,16	0,75	MW8P2C	3,26	0,24	MW21S2C	0,26	0,28	MW21P2C	3,64	0,4
MW9S2C	1,24	0,42	MW9P2C	1,34	0,45	MW22S2C	0,46	0,28	MW22P2C	5,01	0,92
MW10S2C	1,09	1,09	MW10P2C	3,58	1,07	MW23S2C	0,07	0,19	MW23P2C	5,59	0,21
MW11S2C	0,14	0,03	MW11P2C	6,42	0,68	MW24S2C	0,32	0,55	MW24P2C	2,41	0,11
MW12S2C	0,11	0,09	MW12P2C	4,19	0,33	MW26S2C	0,41	0,24	MW26P2C	4,1	0,97
MW13S2C	0,13	0,31	MW13P2C	6,66	0,39	MW27S2C	0,64	0,56	MW27P2C	5,86	1,33
						MW28S2C	0,33	0,76	MW28P2C	4,18	1,3

Tableau 23 : Pourcentage du soufre et du carbone dans les sédiments, superficiels (S) et profondes (P) ≈ 20cm, prélevés en janvier 2002

Ecosystèmes aquatiques	% COT (min)	% COT (max)
Golfe d'Arzew (mer méditerranée, Algérie), Buscail et al., 1999	0.2	1.2
Bassin de Marennes Oléron (Charente-Maritime), Carruesco, 1977	0.22	2.2
Etang de Thau (France), Péna, 1989	0.11	5.36
Lagune de Nador, El Alami, 1998	0.1	6.3
Lagune de Nador, notre étude 2002	0.22	7.59

 Tableau 24 : Minima et Maxima des pourcentage en carbone organique (les sédiments superficiels) dans la lagune de Nador et d'autres écosystèmes aquatiques.

# I.3 Processus de transformation ou de préservation de la matière organique

L'alimentation massive de la lagune en matière organique (anthropique et naturelle), modifie le fonctionnement du cycle biologique de cette dernière. La minéralisation de la MO commence dans les couches superficielles par voies oxydantes et continues par voies anaérobiques (Figure 59).

Dans les couches du sommet, la présence de l' $O_2$  permet la minéralisation de la MO et la production des formes  $NO_2^-$  et  $NO_3^-$  d'azote et de phosphates (PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) qui réintègrent le cycle biologique. Cette dégradation de la MO explique le faible taux de COT au sommet des carottes par rapport à la base. Avec la profondeur, les sédiments deviennent plus compacts, ce qui limite la diffusion de l' $O_2$  dissous. Dans ces conditions le milieu devient anoxique et la minéralisation de la MO est donc réalisée dans des conditions anaérobies par le biais des bactéries sulfato-réductrices et méthanogènes. Sous conditions réductrices, la préservation de la MO est maximale, ce qui explique le taux élevé de COT dans les sédiments de base des carottes.

Les forts pourcentages du soufre dans les sédiments de fond (Figure 58), sont également liés à ces conditions réductrices. Dans ces conditions, les bactéries sulfato – réductrices prélèvent leur oxygène des ions sulfates acheminés par les eaux interstitielles et les sulfures produits se complexent avec le fer pour donner de la pyrite.



Figure 58 : I : Répartition des pourcentages en soufre et en carbone dans les sédiments de la lagune (les caractères ronds désignent les stations dont les pourcentages sont inférieurs à la moyenne, les triangles indiquent les stations où les pourcentages en soufre et carbone sont supérieures à la moyenne) ; II : Rapport des pourcentages, en carbone et soufre, entre la surface et la partie basale des carottes.



Figure 59 : Schéma synthétique de l'évolution de la matière organique (MO) dans les secteurs enrichis en COT de la lagune de Nador

Les sédiments de la lagune accumulent à la fois de la matière organique naturelle et anthropique. Ceci nous a conduit à l'analyser à l'échelle moléculaire pour tracer son origine. Le détail de cette étude est présenté dans la partie « Les biomarqueurs ».

# II. Les biomarqueurs

L'objectif de cette partie est la quantification de la fraction organique soluble, l'identification de ses différents composés et, en l'occurrence, les molécules spécifiques. Ces derniers dits'*marqueurs biologiques*' sont utiles pour tracer l'origine de la matière organique (anthropique ou naturelle) et les conditions de dépôt (teneur en oxygène dans les milieux, profondeur des sédiments....).

## Méthode

Précédemment nous avons vu l'influence du faciès sédimentaire, de l'arrivée des eaux usées et de l'hydrodynamisme sur la répartition du COT dans les sédiments. Afin de mieux cerner la nature de la matière organique, nous avons sélectionné des échantillons représentatifs de différentes zones de la lagune (zone proche des sources anthropiques, centre de la lagune, zone d'échange lagune – mer Méditerranée définie comme site témoin …). Dix échantillons superficiels et deux à la base de carottes ( $W_{22}(B)3C$ ,  $W_{26}(B)3C$ ) ont fait l'objet de cette étude (Figure 60).



Figure 60 : Localisation des stations étudiées (analyses moléculaires) (février 03)

L'ensemble des étapes analytiques de la matière organique est décrit dans le chapitre II méthodes analytiques. En résumé, la fraction organique soluble (FOS) est séparée de la fraction organique insoluble par extraction AES 200 (**Figure 61**). La FOS est par la suite fractionnée par chromatographie liquide en trois familles génériques (hydrocarbures aliphatiques – aromatiques et composées polaires). Ces trois familles sont séparées à l'échelle moléculaire par chromatographie en phase gazeuse et détectées par spectromètre de masse.



**Figure 61 : Récapitulatif des analyses moléculaires de la matière organique \*** : Chromatographie en phase gazeuse (CPG) – Spectromètre de masse (SM)

# **II.1 La Fraction Organique Soluble (FOS)**

Le taux d'extrait de la FOS varie de 56 à 3000  $\mu$ g/g. C'est la station limitrophe de la ville de Beni–Enzar qui est caractérisée par le rendement organique le plus élevé (**Figure 62**).

Ce rendement est à peu près cinquante fois plus élevé que le rendement de la zone d'échange lagune – mer Méditerranée définie comme site témoin. Au niveau des sites d'échantillonnage, le rendement de la FOS suit l'ordre décroissant suivant : Beni-Enzar  $\geq$  oued Bouaroug> Arekman > Nador.



Figure 62 : Extrait de la fraction organique soluble (FOS) en µg/g

# **II.2** Fractionnement de la FOS

La FOS est composée de trois familles génériques: (i) les hydrocarbures (HC) saturés (SAT), (ii) HC aromatiques (ARO), et (iii) composés polaires (POL). La partie ci-dessous décrit la répartition spatiale et verticale de ces derniers.

## **II.2.1 Répartition spatiale**

L'analyse de la composition organique des stations à risque (Beni-Enzar – Arekman - Nador là ou le rendement organique est le plus important) montre la présence de forts pourcentages en composés polaires (42%) et aromatiques (32%). Les stations limitrophes des rejets d'eaux usées sont riches en composés polaires, à l'exception des sédiments de l'oued Bouaroug qui sont plus riches en HC aromatiques. Il est intéressant de signaler que les stations supposées naturelles, non anthropisées sont caractérisées par de fortes proportions en HC saturées Les taux des différents composés organiques nous ont permis de diviser la lagune en trois secteurs (Figure 63 et Tableau 25) :

- Zone I : elle comprend les deux stations de Beni-Enzar et d'Arekman, caractérisées par une dominance des composés polaires, suivis des HC aromatiques et en dernier des HC saturées ;

- **Zone II** : cette zone se limite à l'embouchure de l'oued Bouaroug, dans ce secteur les taux en composés organiques suivent l'ordre décroissant suivant : HC aromatiques > HC saturés > composés polaires ;

- **Zone III** : cette dernière comprend toutes les autres stations étudiées; c'est les HC saturés qui dominent suivis par les composés polaires et en dernier lieu les HC aromatiques.



Figure 63 : Pourcentages en HC aromatiques, aliphatiques et en composés polaires dans les sédiments superficiels, et les différents secteurs de la lagune répartis selon l'abondance de ces composés.

L'analyse spatiale de la fraction lipidique permet de noter un enrichissement en composés polaires dans la zone I (Figure 63). Cette famille correspond aux composés les plus condensés et renferme un grand nombre d'hétérocycles azotés, soufrés et oxygénés. Ces produits lourds indiqueraient donc une influence anthropique. Vu leurs grands poids moléculaires et leurs facilités de regroupement avec les matrices minérales, ces molécules ne migrent pas à l'échelle de la lagune (zone III) où l'on trouve plutôt une dominance des composés légers aliphatiques (Figure 63). Il faut signaler que la zone I est caractérisée par une faible tranche d'eau, ce qui permet un ensoleillement maximal et, par conséquent, un départ facile des composés aliphatiques plus volatils, d'où leurs faibles pourcentages dans ce secteur. En outre, le rapport des HC saturés/aromatiques (Al/Ar) est inférieur à 1 dans les sédiments de la zone I et II et supérieur à 1 dans ceux de la Zone III (origine biologique), ce qui témoigne de l'origine anthropique des hydrocarbures dans les deux secteurs I et II (Mille *et al.*, 1992).

## **II.2.2 Répartition verticale**

Les teneurs en HC saturés, aromatiques et des composés polaires (Figure 64) diminuent avec la profondeur, sauf dans la carotte centrale de la lagune ( $MW_{26}3C$ ) où les composés polaires augmentent avec la profondeur. Une hypothèse pourrait être cette augmentation : il faut rappeler que dans les premiers centimètres de la tranche sédimentaire lors de la diagenèse précoce, l'activité bactérienne est responsable de la dégradation de la MO, mais avec l'enfouissement, les molécules organiques sont compactées et se condensent pour donner naissance aux composés polaires.



Figure 64 : Evolution verticale des HC saturés, aromatiques et composés polaires dans deux carottes

70000	Fohantillona	SAT	ARO	POL	FOS			
Zones	Echantilions	ug/g de sed						
Zono I	MW2 (S) 3C	410,95	954,85	1 643,79	3 009,58			
Zone i	MW20 (S) 3C	256,48	425,22	458,96	1 140,66			
Zone II	MW11 (S) 3C	399,87	672,51	218,11	1 290,49			
	MW7 (S) 3C	351,84	155,22	589,84	1 096,90			
	MW13 (S) 3C	60,24	12,05	42,17	114,46			
	MW15 (S) 3C	49,64	12,41	21,72	83,77			
	MW16 (S) 3C	280,09	48,02	40,01	368,12			
Zone III	MW22 (S) 3C	107,08	61,99	28,18	197,25			
	MW22 (B) 3C	17,66	4,42	19,87	41,95			
	MW26 (S) 3C	284,24	94,75	155,04	534,02			
	MW26 (B) 3C	46,99	46,99	310,15	404,14			
	MW32 (S) 3C	22,08	5,52	30,35	57,95			

Tableau 25 : Fraction organique soluble (μg/g de sédiment), et ses différents composés (SAT, ARO et POL) dans les sédiments de la lagune de Nador

# II.3 Signatures moléculaires de la FOS

## **II.3.1** Notion de biomarqueurs

Le réservoir organique des sédiments aquatiques résulte en général de deux sources d'apports : (i) autochtone (plancton et macrophyte...) et (ii) allochtone (végétaux supérieurs...). Ces composés (parents), caractérisés par une identité organique, subissent au cours de leur diagenèse diverses dégradations biochimiques pour donner naissance à d'autres composés organiques secondaires. Les composés fils conservent une partie d'informations initiales des composés parents. C'est pour cette raison que nous pouvons les définir comme **biomarqueurs**. Dans cette partie du travail, quatre biomarqueurs sont considérés. Il s'agit des n-alcanes, iso-alcanes, hopanes et les stérols. Ces composés présentent un grand intérêt pour étudier d'une part l'origine de la MO (continentale ou marine), l'influence anthropique mais aussi pour tracer les processus biochimiques subis par la MO suite à son dépôt.

### II.3.2 Les n-alcanes

Dans les écosystèmes aquatiques, ces composés sont biosynthétisés par les organismes vivants mais peuvent aussi provenir des rejets industriels. Les n-alcanes sont les composés dominants de la fraction aliphatique. L'analyse de leurs distributions permet de

faire la différence entre les différentes sources de la MO : anthropiques (combustibles fossiles, eaux usées...), naturelles (i) autochtones (plancton et bactéries...) et (ii) allochtones (végétaux supérieurs...) (Readman *et al.*, 2002). Afin de distinguer les différentes contributions dans les échantillons analysés, l'indice de préférence de carbone (CPI) a été déterminé. Il est définit comme suit:

**CPI**  $_{(C25-C33)} = \frac{1}{2} \left[ \left( \sum_{(C25-C33)} / \sum_{(C24-C32)} \right) + \left( \sum_{(C25-C33)} / \sum_{(C26-C34)} \right) \right];$  Avec  $_{C25-C33}$ : distribution des n-alcnes contentant des molécules de carbone entre 25 et 33.

La Figure 65 présente les chromatogrammes des fractions aliphatiques des échantillons étudiés. Les alcanes possèdent des chaînes contenant 14 à 37 carbones. Les chromatogrammes des alcanes montrent que les échantillons de la bordure continentale sont caractérisés par des distributions dominées par les n-alcanes impaires (C29-C31-C33 avec un C31 bien prononcé); c'est la signature de la matière ligneuse (Tissot et Welte, 1984). Au contraire, les échantillons à influence marine se distinguent par des n-alclanes à faible poids moléculaire (C15-C17-C21), ce qui représente la signature de l'activité algale (Tissot et Welte, 1984). Outre les n-alcanes impaires à faibles poids moléculaires, les chromatogrammes font ressortir la présence des n-alcanes paires (C16, C18, C20), témoins d'une présence bactérienne (Saliot, 1981). Le rapport des n-alcanes de faibles poids moléculaires ( $C_{14}$ - $C_{23}$ ) sur ceux de haut poids moléculaires est un bon indicateur pour différencier entre la MO marine et la MO continentale (Figure 65). Les résultats de ces rapports montrent, qu'en bordure littorale (échantillon 22) et à la partie centrale de la lagune (échantillon 26), l'influence est nettement marine (Figure 66). Cette importance diminue dans les deux échantillons (13 et 16) qui représentent des sites de transition entre les deux sources. L'impact continental est bien marqué dans les échantillons (11 - 20 - 7 - 2 et 15). Il faut signaler que ces échantillons sont prélevés à l'embouchure des différents oueds qui alimentent la lagune, ce qui laisse supposer que la signature algale est bien diluée dans les apports terrigènes. Ces résultats sont confirmés par les calculs du CPI qui varie entre 1,88 (site témoin à influence marine) et 7,47 (oued Selwane à dominance continentale). Les composés non résolus (UCM : Unresolved Complex Mixture) abondants dans les deux échantillons (16 et 20) pourraient avoir deux origines (i) produits pétroliers lourds ou encore, (ii) biodégradation des composés aliphatiques (composés saturés) (Jarde, 2002). Au niveau de l'échantillon (16) la fraction aliphatique est dominante, même si cette station est loin de l'influence anthropique, ce qui permet de conclure que les UCM de ce secteur sont plutôt issus de la biodégradation des composés aliphatiques (donc naturels). En revanche, à la station (20) qui est située au voisinage de la ville d'Arekman, les composés aliphatiques ne sont pas très présents, ce qui signifie que les UCM sont plutôt d'origine anthropique (lessivage des routes, huiles usagers...).

## II.3.3 Les iso-alcanes

Le pristane ( $C_{17}$ ) et le phytane ( $C_{18}$ ) sont des biomarqueurs (alcanes ramifiés) dont les proportions varient selon les conditions d'oxydo-réduction du milieu de dépôt. Ainsi dans les milieux anoxiques, le phytol est réduit en phytane. En revanche, en milieu oxydant, le phytol s'oxyde en pristane (Mathieu-Fleck, 2001). Pour apprécier les conditions d'oxydoréduction dans les sédiments de la lagune, nous avons établi le rapport pristane/phytane. La valeur moyenne de tous les rapports à l'échelle de la lagune est de l'ordre de 0,92, avec un minimum (0,54) observé au voisinage de la ville de Beni-Enzar (là où la FOS enregistre les plus fortes valeurs) et un maximum de 1,45 sur la bordure littorale, secteur où les bactéries oxydantes favorisent la synthèse du pristane. Les variations de ces deux composés en fonction des n-alcanes montrent qu'ils sont parfaitement corrélés avec les n-alcanes à nombre pair ce qui confirme que les pristane-phytane sont biosynthétisés par la voie bactérienne.



Figure 65 : Ensemble des chromatogrammes des n-alcanes (m/z = 57) des sédiments de la lagune de Nador





## **II.3.4** Triterpanes pentacycliques : hopanes

La distribution des triterpanes pentacycliques (m/z=191) a été étudiée dans les sédiments de la lagune. Les chromatogrammes montrent que les molécules de faible poids moléculaire ( $C_{27} - C_{31}$ ) sont plus importantes que celles de haut poids moléculaires  $C_{31} - C_{35}$  (**Figure 67**). En ce qui concerne les triterpanes de faibles poids moléculaires, deux molécules prédominent :17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-norhopane ( $C_{29}$ ) et 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-hopane ( $C_{30}$ ). Ces deux molécules sont associées à deux autres molécules 22S-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30 homohopane ( $C_{31}$ ).

Pour les triterpanes de hauts poids moléculaires, les épimères 22S sont plus abondantes que ceux à 22R (Figure 67, Tableau 27). Ces signatures sont habituellement observées dans les sédiments anciens (Lemee, 2004). La distribution des triterpanes pentacycliques, nous a permis de classer les échantillons étudiés en trois groupes (Tableau 26).

Le Groupe III réunit les sites de la bordure littorale de la lagune. Il est caractérisé par l'abondance des hopanes de faibles poids moléculaires et des molécules H1, H2 et H3. Le groupe I englobe deux échantillons (16 et 20), échantillons où les UCM sont abondants. C'est les hopanes lourds qui dominent la composition de ces deux échantillons (**Tableau 26**). Le deuxième groupe se trouve entre ces deux derniers et concerne le reste des échantillons.

En résumé, les résultats montrent la présence des molécules 5 et 8 (**Tableau 27**) dans l'ensemble des échantillons analysés (**Figure 67**). Ces molécules sont souvent associées à la matière organique mature. Mais dans notre cas la matière organique est fraîche et elle n'a subit aucun processus d'isomérisation. Une seule hypothèse pourrait expliquer la présence de ces deux molécules : c'est le facteur anthropique ; les sédiments de la lagune sont pollués par les hydrocarbures fossiles (bitume routier, hydrocarbures atmosphérique, trafic maritime intra lagunaire...).

	Echantillons	Molécules
Groupe I	16 et 20	10-11-13-14-16 (Tableau 27)
Groupe II	2 – 7 -11 – 13 et 15	5-8-1-2-12-17-19-22-7-9-20-23
Groupe III	22 et 32	6-3-H1-H2 et H3

Tableau 26 : Classification des échantillons et inventaire des molécules dominants dans chaque groupe

## II.3.5 Les stérols

Ces molécules jouent un rôle essentiel dans les milieux aquatiques ; elles font partie de la composition des membranes cellulaires de plusieurs organismes et participent donc à leurs reproductions et leurs croissances. Dans les milieux marins, les stérols proviennent en majeure partie des algues planctoniques ou benthiques et du zooplancton et dans une moindre mesure des champignons. Dans les milieux côtiers, ces stérols sont issus des végétaux supérieurs mais aussi de l'activité anthropique, tel le coprostanol utilisé comme indicateur de la contamination fécale (Thoumelin *et al*, 1990). Ce groupe rassemble divers composés à savoir : le coprostanol – cholestérol et le cholestanol (composés à 27 atomes de carbone), le stigmastérol et le stigmastanol (composés à 29 atomes de carbone). Il faut rappeler que ces composés apparaissent sur les chromatogrammes de la fraction polaire. Pour l'étude des stérols nous avons exploité les résultats des n-alcanes (Figure 66).



Figure 67 : Distribution des triterpanes pentacycliques (m/z=191) dans les sédiments de la lagune de Nador

Sym	Nom	С
0	22,29,30-Trisnorhop-13(18)-ene	(C27)
1	$18\alpha(H)$ -trisnorhopane (Ts)	(C27)
H1	22,29,30-Trisnorhop-17(21)-ene	(C27)
2	$17\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopane (Tm)	(C27)
3	<b>17</b> β(H)-22,29,30-Trisnorhopane	(C27)
4	30-nornéohop13(18)ène	(C29)
5	$17\alpha$ (H), 21β(H)-30-Norhopane	(C29)
6	Hop(17)21ène	(C30)
7	$17\beta$ (H), 21α(H)-30 normoretane	(C29)
8	$17\alpha$ (H), 21β(H)-Hopane	(C30)
H2	Neohop-13(18)-ene	(C30)
9	$17\beta$ (H), 21β(H)-30 norhopane	(C29)
10	<b>22S-17</b> $\alpha$ (H), 21β(H)-30 homohopane	(C31)
11	<b>22R-17</b> $\alpha$ (H), 21β(H)-30 homohopane	(C31)
12	$17\beta$ (H), 21β(H)-Hopane	(C30)
H3	Hop-22(29)ène	(C30)
13	<b>22S-17</b> $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30 bishomohopane	(C32)
14	<b>22R-17</b> $\alpha$ (H), 21β(H)-30 bishomohopane	(C32)
15	$17\beta$ (H), 21β(H)-30 homohopane	(C31)
16	<b>22S-17</b> $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30 trishomohopane	(C33)
17	<b>22R-17</b> $\alpha$ (H), 21β(H)-30 trishomohopane	(C33)
18	<b>17b</b> (H), 21β(H)-30 bishomohopane	(C32)
19	<b>22S-17</b> $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-tétrakishomohopane	(C34)
20	<b>22R-17</b> $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-tétrakishomohopane	(C34)
21	<b>17</b> $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H)-30 trishomohopane	(C33)
22	<b>22S-17</b> $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-pentakishomohopane	(C35)
23	<b>22R-17</b> $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-pentakishomohopane	(C35)

Tableau 27 : Identification des triterpanes pentacycliques



Figure 68 : I – Arbre de classification des échantillons étudiés selon leurs teneurs en triterpanes pentacycliques ; II – classification des triterpanes pentacycliques dans les différents sédiments étudiés

Pour la suite de ce travail, deux zones seront étudiées : (i) secteur C à influence continentale défini par une faible profondeur de la tranche d'eau et des conditions de salinité et d'eutrophisation bien avancées et (ii) secteur M à influence marine caractérisée par une tranche d'eau plus profonde et un fort hydrodynamisme permettant le brassage de la masse d'eau. Les taux des stérols totaux dans ces deux secteurs sont à peu près égaux, mais les ordres d'abondances de leurs composés sont différents. Les moyennes calculées à partir des échantillons des deux secteurs montrent que le couple cholestérol – stigmastérol est plus important dans le secteur marin que dans le secteur continental. Au contraire le trio (coprostanol – cholestanol – stigmastanol) est plus abondant dans le secteur continentale (Figure 69). Ceci nous a permis de conclure que les deux premières molécules sont issues du métabolisme des organismes marins, au contraire le trio est issu surtout des végétaux supérieurs et des produits anthropiques.

**Secteur M** : les stérols abondants dans cette zone sont le cholestérol et le stigmastérol, ces forts pourcentages sont liés aux conditions physico-chimiques du milieu (salinité, T°C,  $O_2$  dissous). La disponibilité de l'oxygène favorise (présence du pristane) la biodégradation de la matière organique qui produit les stérols et, en l'occurrence, le cholestérol et le stigmastérol. Ces conclusions sont appuyées par les résultats de Saliot et Tusseau (1984) qui ont montré que le cholestérol constitue le stérol dominant dans les sédiments marins.

**Secteur C** : le faible pourcentage du couple cholestérol - stigmastérol par rapport à la bordure marine pourrait être lié au faible hydrodynamisme enregistré dans ce secteur. La rareté de l'oxygène dissous (présence du phytane) et la faible tranche d'eau ne favorisent pas la biodégradation de la matière organique et en l'occurrence la production du cholestérol - stigmastérol est moins accentuée. Ce secteur est marqué surtout par une signature assez importante du coprostanol par rapport à la bordure marine, et témoigne surtout de l'influence des eaux usées des grandes villes qui limitent la lagune (Beni-Enzar, Arekman...).



Figure 69 : moyennes des taux des stérols dans les deux secteur de la lagune (continental et marin)

**Distribution du coprostanol :** Dans la littérature, cette molécule est proposée souvent comme traceur de fèces humaines (Walker *et al.*, 1982; Thoumelin *et al*, 1990). Ce composé pourrait avoir aussi une origine naturelle selon Pocklington *et al.*, (1987) ; ces

auteurs ont prouvé que les concentrations de ce stérol sont identiques à celle de certains stérols naturels qui indiquent la production primaire. Nos résultats concernant ce stérol mettent en évidence des maxima (5.94-15.3%) marqués au voisinage des villes qui alimentent la lagune en eaux usées non traitées. Les minima (0.21-0.96%) sont enregistrés au niveau de la bordure littorale (Figure 70). Ces résultats confirment plutôt l'origine anthropique de cette molécule. Il faut rajouter qu'à la sortie de la STEP, le pourcentage du coprostanol n'est pas très important, ce qui témoigne de l'efficacité du traitement de la STEP vis-à-vis de cette molécule. En résumé, le coprostanol nous a permis de cartographier les sites où la contamination fécale est prononcée. Ces sites sont classés comme suit : Beni-Enzar > oued Bouaroug > Arekman.

## Synthèse :

- les forts pourcentages en HC aromatiques et composés polaires sont enregistrés dans les stations ou le rendement en FOS est très important. Pour les autres stations à faible taux en FOS, on assiste à l'abondance des HC saturés. Les HC aromatiques et polaires sont abondants surtouts au voisinage des rejets d'eaux usées non traités (Zone I et Zone II, Figure 63).

- ces composés pourraient avoir deux origines : (i) anthropiques issus des produis pétroliers,
(ii) diagenèse précoce des n-alcanes par la voie bactérienne.



Figure 70 : Distribution des pourcentages du coprostanol dans les sédiments de la lagune de Nador

L'étude de la FOS à l'échelle moléculaire nous a permis de distinguer deux secteurs au sein de la lagune :

*Secteur marin* où l'on constate une abondance des n-alcanes impairs de faibles poids moléculaires accompagnés de pristane et de deux stérols à savoir le cholestérol et le stigmastérol (Figure 71);

*Secteur continental* où les n-alcanes impairs de hauts poids moléculaires (signature ligneuse) dominent, accompagnés du phytane et de trois stérols (cholestérol, coprostanol et stigmastérol) (Figure 71).
✓ Les hopanes présents signalent la présence des produits pétroliers dans les sédiments de la lagune.



Figure 71 : Corrélations entre n-alcanes (faibles –n lac- F- et hauts poids moléculaires -n lac H-), stérols (stigmastérol, cholestérol, cholestérol, coprostanol et stigmastanol) et les différents composés de la FOS (HC saturés –SAT-, HC aromatique –ARO- molécules polaires –POL).

# Points clés du chapitre III

# Minéralogie-et géochimie des sédiments

Trois formations géologiques contrôlent le remplissage sédimentaire de la lagune de Nador ; il s'agit du massif de Gourougou (au nord de la lagune) riche en feldspaths et les deux massifs de Beni-Bou-Iffrour et Kebdana (au sud de la lagune) riches en quartz et calcite.

### Les sédiments des cours d'eau :

On distingue deux zones suivant la répartition minéralogique: (i) la zone nord avec une dominance des argiles suivies des feldspaths, du quartz et de la calcite. Les sédiments sont plus pauvres en feldspaths, mais plus riches en argiles, quartz, calcite et oxydes que la roche mère ; on note aussi la disparition des pyroxènes et des olivines ; (ii)la zone sud où la composition minéralogique n'est pas très différente de celle de l'arrière pays : le quartz et la calcite dominent.

### Les sédiments intra-lagunaires :

La répartition minéralogique dans les sédiments intra-lagunaire est similaire à celle des sédiments des cours d'eau, avec une zone nord où feldspaths et argiles dominent et une zone sud où le quartz et la calcite sont les minéraux dominants. On note cependant quelques différences par rapport aux sédiments de rivière : (i) il y a des minéraux néoformés (pyrite et

aragonite), (ii) certains minéraux sont plus abondants (argiles, dolomite, gypse, calcite, quartz) et (iii) d'autres sont moins abondants (feldspaths, goethites et hématites).

Les associations argileuses dans les sédiments des cours d'eau sont différentes suivant les zones :

- (i) au Nord, les smectites dominent suivies par l'illite et la kaolinite,
- (ii) au Sud, l'illite domine suivie par la kaolinite et la chlorite ;

Les sédiments intra-lagunaires sont plus riches en smectites que les sédiments des cours d'eau ce qui témoigne d'une néoformation de ces minéraux dans les eaux salées de la lagune. La kaolinite est également plus abondante dans les sédiments intra-lagunaires, particulièrement au centre.

#### Géochimie des éléments majeurs :

On distingue deux groupes d'éléments corrélés : (i) le premier groupe est composé de Al, P, K, Fe, Ti, Ba, Na, Mn et S ; ils caractérisent la partie nord ; (ii) le deuxième groupe est composé de Ca, Mg et Sr ; ils caractérisent la bordure littorale. La partie sud de la lagune est caractérisée par les éléments Si, Al, Mn.

Des teneurs en Ca différentes entre la surface et la base des carottes en bordure littorale indiquent qu'il y a eu des variations en apports marins au cours de l'histoire récente de la lagune, suite à une succession d'ouvertures et de fermetures de la passe (Lefebvre *et al.*, 1996). En bordure continentale, on constate également des variations des teneurs en Al indiquant des apports terrigènes variables au cours du temps.

Les éléments majeurs dans la fraction argileuse se classent en deux groupes : le premier groupe d'éléments composé d'Al, Ti, Ca et Mn caractérise le secteur nord, riche en smectites ; le deuxième groupe d'éléments est composé de K, Fe et Mg et caractérise le secteur sud, riche en illites et chlorites. La différenciation des zones Nord et Sud est également marquée par une distribution différente de certains éléments traces comme Zr qui est plus abondant au Nord et V, plus abondant au Sud.

Les spectres des terres rares indiquent que les argiles des cours d'eau du Nord sont le résultat de l'altération des feldspaths (anomalie positive en Eu). Les spectres des terres rares des argiles intra-lagunaires en revanche, ont une signature marine (anomalie négative en Ce).

### Métaux lourds dans les sédiments

- Les activités anthropiques qui semblent alimenter la lagune en métaux sont de trois types : (i) déchets liquides des agglomérations qui ne sont pas équipées de station d'épuration, (ii) déchets solides des différentes décharges sauvages en bordure de lagune et, (iii) déchets miniers des terrils laissés à l'abondons sur les rivages nord de la lagune ;

- Les calculs des facteurs d'enrichissement en métaux lourds par rapport à la croûte continentale, nous ont permis de classer les éléments suivant un FE décroissant : :

As>Cd>Pb>Zn>Cu>Co>Cr>V>Ni ; les quatre éléments dont l'enrichissement est le plus critique à l'heure actuelle sont l'As, Cd, Pb et Zn ;

- Les traitements statistiques des facteurs d'enrichissement indiquent qu'il y a quatre groupes d'éléments répartis dans des sites distincts: 1) Zn, 2) V, 3) Cu et Co, 4) Cr et Ni ;

- Les facteurs d'enrichissement en métaux lourds calculés pour les sédiments de surface sont supérieurs à ceux de la base des carottes ce qui indique une anthropisation de la région ;

- Les calculs des facteurs d'enrichissement local et global nous ont permis de cartographier les sites avec un début d'enrichissement en métaux lourds, à savoir : (i) l'ancienne usine de traitement de minerais, (ii) le secteur de la partie nord central de la lagune, (iii) le voisinage de la ville de Nador, (iv) l'embouchure de l'oued Bouaroug, (v) la sortie de la STEP, (vi) le voisinage de la ville d'Arekman et, en dernier, certains secteurs de la bordure littorale ;

- Les calculs des FE dans les sols du bassin versant de la lagune, indiquent que les sols de la plaine de Bou-Areg ne sont pas enrichis en métaux lourds contrairement à ceux qui ont été prélevés à côté de l'ancienne usine de minerais ;

- Les métaux lourds se répartissent différemment entre les phases minérales et la phase organique des sédiments. Cette répartition est également variable suivant la situation dans la lagune et en fonction de la profondeur. Le chrome et le nickel ont une préférence pour les argiles. Le cuivre, le vanadium, le zinc et le cobalt sont plutot piégés par les oxydes. Dans la partie centrale qui constitue une zone d'accrétion, les argiles, les sulfures et la matière organique sont les phases porteuses des métaux lourds. En profondeur dans les carottes, les métaux lourds sont répartis entre les oxydes, les argiles et les sulfures. Seule la matière organique ne participe pas au piégeage de ces polluants ;

- Les argiles des cours d'eau sont, pour certains enrichies, en cuivre, pour d'autres en zinc, ou chrome ou nickel ;

- Les argiles des sédiments échantillonnés à la sortie de la STEP, sont caractérisées par un enrichissement en quatre métaux (Cr, Zn, Ni, Cu). Ceci confirme l'influence anthropique de cette station, et le rôle des argiles comme récepteur de polluants ;

- Les résultats des extractions séquentielles montrent que c'est la fraction oxydante (carbonates et oxydes) qui piège généralement le plus d'éléments (V, Co, Zn, Cu). Les argiles piègent le chrome et le nickel mais ceci s'observe surtout dans les échantillons de la partie nord - ouest de la lagune qui sont riches en smectite. La matière organique participe peu dans le piégeage des métaux, mais il semble que la présence de celle-ci favorise l'adsorption des polluants par les argiles.

# Géochimie organique des sédiments

L'étude de la matière organique à l'échelle de la lagune a permis de rendre compte de la pollution organique de la lagune et de tirer les conclusions suivantes :

Certains secteurs de la lagune présentent des teneurs assez importantes en COT (7.5%) et soufre (1.8%) indiquant ainsi des conditions favorables pour la préservation de la matière organique ;

➤ La station limitrophe de la ville de Beni-Enzar est caractérisée par des sédiments riches en matière organique ;

➤ Les composés polaires et aromatiques sont dominants par rapport aux hydrocarbures saturés dans les zones I (NW et SE) et II (oued Bouaroug) de la lagune, ce qui témoigne d'une pollution par les hydrocarbures dans ces secteurs ;

➢ La distribution des n-alcanes indique que la matière organique intra-lagunaire provient de diverses origines : bactérienne, algale, ligneuse et anthropique ;

 La présence d'hopanes indique une pollution des sédiments par les produits pétroliers ;

➢ Le coprostanol nous a permis de cartographier les sites où la contamination fécale est importante. Ces sites sont classés par ordre de contamination croissante comme suit : Beni-Enzar > oued Bouaroug > Arekman.

### Introduction

L'échantillonnage des eaux a été effectué lors de cinq missions au cours des années 2002, 2003 et 2004 (Tableau 28). Dans cette partie, nous étudierons :

- Les eaux intra-lagunaires qui comprennent les eaux de la lagune et les eaux interstitielles ;

- Les eaux extra-lagunaires qui comprennent les eaux des cours d'eau et les eaux de la station d'épuration (STEP).

Missions Eaux	Lagune	Oueds	STEP	Interstitielles
Janvier 2002				
Juillet 2002				
Février 2003				
Mai 2004				
Septembre 2004				

Tableau 28 : Les différents types d'eau analysés dans ce travail. 🔲 : eau analysée, 🗆 : eau non analysée.

# I. Eaux intra-lagunaires

L'étude des eaux lagunaires s'est focalisée sur :

- *la qualité des eaux* déterminée à partir des mesures des paramètres physicochimiques (température, pH, salinité, conductivité, carbone organique dissous, alcalinité, silice et nutriments);

- *la caractérisation chimique des eaux* et la mise en évidence des sources d'alimentation à travers l'étude des éléments majeurs (Cl, Na, K, Ca, Mg et Br).

Pour atteindre les objectifs décrits ci-dessus, deux campagnes d'échantillonnage d'eau intra-lagunaire ont eu lieu en janvier et en juillet 2002. Ces deux missions nous ont permis de mettre en évidence les variations saisonnières et spatiales des paramètres physicochimiques des eaux.

Les résultats des analyses des différents paramètres physico-chimiques sont portés dans le Tableau 30.

# I.1 Qualité des eaux

Pour la présentation des résultats, nous avons adopté la nomenclature suivante :

- W<sub>2</sub> pour les échantillons de janvier 2002

- S<sub>2</sub> pour les échantillons de juillet 2002.

# I.1.1 Température

La température est un facteur limitant de la croissance algale. Cette croissance s'accélère avec le réchauffement de l'eau et la disponibilité de l'oxygène dissous. Ainsi, une augmentation de la température est accompagnée par une diminution de l'oxygène dissous dans les eaux, ce qui est une des causes du développement de déséquilibres dans les écosystèmes aquatiques.

Cycle saisonnier : le cycle de variation de la température des eaux intra-lagunaires suit celui des variations des températures atmosphériques. Nous avons observé de fortes fluctuations saisonnières dans les eaux lagunaires (moyenne de 15,87°C en janvier et de 29,22°C en juillet) (Tableau 30). Les maxima en saison estivale sont enregistrés au voisinage de la ville de Nador et à la sortie de la STEP, alors que ceux de la saison hivernale le sont au niveau de la passe. L'écart type des températures, pour l'ensemble des données, est plus important en été qu'en hiver (Tableau 30); ceci est lié à l'hydrologie au sein de la lagune. En hiver, les vents, les courants des marées et les arrivées d'eau douce engendrent un brassage des eaux dans la lagune, ce qui explique l'homogénéité des températures en hiver. En été, le brassage des eaux diminue à cause de la réduction en apports d'eau douce et on assiste au développement de microenvironnements à l'abri des courants marins où la température des eaux est plus élevée.

#### I.1.2 Salinité

La faune et la flore des écosystèmes aquatiques dépendent de la salinité. En général, les milieux lagunaires présentent souvent des valeurs de salinité supérieures à celles du milieu marin.

Cycle saisonnier : la salinité moyenne fluctue entre 35,99% en hiver, et 38,54% en été (**Tableau 31**). Durant la saison chaude, deux secteurs se distinguent par leurs forts taux de salinité à savoir : 1) secteur d'Arekman (S<sub>2</sub>17, S<sub>2</sub>18) (40,1 ‰) et 2) secteur de Beni-Enzar (S <sub>2</sub>1) (40,9 ‰). Ces anomalies peuvent être liées aux conditions de confinement qui favorisent la concentration des eaux. S'ajoute à cela le déficit hydrique et l'évaporation intense qui conduisent aussi à une salinisation des eaux.

#### Comparaison de la salinité et de la température avec d'autres lagunes

Nous avons comparé la salinité et la température des eaux de la lagune avec celles d'autres écosystèmes aquatiques. Pour cela nous avons choisi : 1) la lagune de Moulay Bousselham (côte atlantique marocaine) qui est dans le même domaine climatique que la lagune de Nador (climat méditerranéen semi-aride) et 2) la lagune de Thau (France, climat tempéré humide) qui communique avec la mer Méditerranée. Ces comparaisons (**Tableau 29**) indiquent que c'est la lagune de Nador qui enregistre les taux de salinité et les températures les plus élevées. Elle est suivie par la lagune de Thau et par celle de Moulay Bousselham. Ceci est surtout lié aux conditions hydrologiques. Au niveau de la lagune de Moulay Bousselham, le marnage est plus important et permet une dessalure des eaux intra-lagunaires à marée haute (Carruesco, 1989). Nous constatons le contraire pour les écosystèmes méditerranéens où le marnage est plus faible, ce qui réduit les entrées maritimes. Ainsi le faible marnage, le réchauffement estival et la réduction des apports continentaux causent le développement de secteurs *hyperhalin - confinés* dans la lagune de Nador.

Ecosystèmes aquatiques	Températ	ure (°C)	Salinité (‰)		
	Hiver min-max	Eté min-max	Hiver min-max	Eté min-max	
Nador (Ma) (notre étude)	13,6-17,7	28,4-30,5	35,1-36,9	37,7-40,9	
Moulay Bousselham (Ma) (Labbardi et al., 2004)	nd	15,72-22,33	nd	28-36	
(Carruesco, 1989)	nd	nd	5-30	nd-35	
Thau (Fr) (Plante-Cuny et al., 1998)	nd	21-22,9	nd	37-37,6	

# Tableau 29 : Comparaisons inter-saisonnières des variations de la salinité et de la température dans différents écosystèmes lagunaires

# I.1.3 pH

C'est un facteur limitant dans les écosystèmes aquatiques : si le pH est inférieur à 4,5 ou supérieur à 10 il devient toxique pour les organismes vivants.

Cycle saisonnier : les données recueillies montrent une augmentation du pH durant la période estivale (moyenne de 8,08 en hiver, et 8,17 en été) (**Tableau 31**). Les fortes valeurs du pH sont enregistrées au voisinage des agglomérations d'Arekman ( $W_22$ ,  $S_217$ ,  $S_218$ ), Beni-Enzar ( $W_215$ ,  $S_21$ ) et Nador ( $S_29$ ,  $S_210$ ,  $S_211$ ). Ces sites sont caractérisés par des apports en ions carbonates. En effet, la disponibilité des ions carbonates et bicarbonates est responsable de l'augmentation du pH comme le montrent les deux équilibres suivants :

Équation 3: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O <==> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; Équation 4 : HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O <==> CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

### I.1.4 Conductivité

Les conductivités dans les eaux de la lagune fluctuent entre 55,2  $\mu$ s/cm (hiver) et 55,77  $\mu$ s/cm (été) (**Tableau 30**). Le cycle saisonnier de ce paramètre suit celui de la salinité (**Figure 72**).

# I.1.5 Potentiel d'oxydo-réduction

Á l'inverse des paramètres précédents, le potentiel d'oxydo-réduction moyen est plus élevé en hiver (71,83 mV) qu'en été (65,98 mV) (**Tableau 31**). La répartition spatiale de ce facteur suit celle de la salinité et du pH. Les fortes valeurs sont enregistrées au niveau des zones confinées d'Arekman ( $W_{22}$ ,  $S_{2}17$ ,  $S_{2}18$ ), de Beni-Enzar ( $W_{2}15$ ,  $S_{2}1$ ) et de Nador ( $S_{2}9$ ,  $S_{2}10$ ,  $S_{2}11$ ). En ce qui concerne les faibles valeurs, elles sont répertoriées sur la bordure littorale de la lagune.

# I.1.6 Carbone Organique Dissous (COD)

Les teneurs en COD varient entre 1,34 et 4,18 ppm en hiver et entre 1,62 et 4,27 ppm pendant la saison estivale (**Tableau 31**). C'est au cours de l'été que nous enregistrons les fortes valeurs en COD. Celles-ci sont cartographiées surtout dans les deux secteurs d'Arekman ( $S_217$ ,  $S_218$ ) et de Beni-Enzar ( $S_21$ ,  $S_22$ ). La variation de ce facteur est liée à deux processus : 1) les apports fluviatiles, et 2) la photosynthèse. Les deux processus sont actifs dans les eaux de la lagune. Au niveau de la passe, les concentrations en COD varient entre 1,58 ppm en hiver et 1,9 ppm en été. Cette augmentation en été est liée à l'activité biologique et à la dégradation du matériel phytoplanctonique. Au niveau des deux zones confinées de Beni-Enzar et d'Arekman, le COD varie entre 2,5 ppm en hiver et 4,26 ppm en été. Cette augmentation en saison estivale est attribuée aux apports plus importants d'eaux usées. La diminution des concentrations en COD pendant la saison hivernale est reliée à la dilution et à l'apport des eaux météoriques qui oxydent la matière organique.

### I.1.7 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

Les valeurs maximales de cette variable fluctuent entre 0,006 ppm en hiver et 0,043 ppm en été (**Tableau 31**). Les sites enrichis en H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sont cartographiés au niveau des deux zones confinées de Beni-Enzar (S<sub>2</sub>1, S<sub>2</sub>2) et d'Arekman (S<sub>2</sub>17, S<sub>2</sub>18) mais aussi au voisinage de la ville de Nador (S<sub>2</sub>8, W<sub>2</sub>9, W<sub>2</sub>13). H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> peut avoir une origine soit biologique (test des diatomées), soit continentale (altération des silicates). La première origine est plus active en été car elle correspond au développement algal (diatomées). La deuxième origine prédomine en hiver puisque l'altération est plus intense.

# I.1.8 L'alcalinité

L'alcalinité d'une solution est définie comme étant la somme des ions carbonates et bicarbonates ; elle est une des mesures de la qualité de l'eau. Dans les hydrosystèmes, les dépôts atmosphériques acides sont responsables de la diminution de pH et de l'alcalinité. Cette baisse d'alcalinité est accompagnée par un remplacement des bicarbonates par les sulfates. Une des conséquences de cette baisse d'alcalinité est la dissolution de l'aluminium et, en l'occurrence, la disparition des poissons (Fillion-Guigues, 1998). L'alcalinité moyenne fluctue entre 1,66 meq/l en hiver et 2,48 meq/l en été (Tableau 30). Une eau est considérée comme polluée si l'alcalinité dépasse la valeur de 4 meq/l (Fillion-Guigues, 1998). Dans notre étude, les valeurs de l'alcalinité fluctuent entre 0,23 et 2,7 meq/l, ce qui signifie que les eaux de la lagune sont faiblement à modérément polluées. La corrélation entre l'alcalinité et le pH nous a permis de subdiviser la lagune en trois secteurs (Figure 73) : 1) *le secteur littoral* où l'alcalinité est plus au moins constante et le pH est neutre (entre 7,81 et 8), 2) les secteurs faiblement confinés où l'alcalinité augmente et le pH devient alcalin (entre 8,04 et 8,22), et 3) les secteurs confinés où les eaux sont plus alcalines (pH entre 8,25 et 9,07).

### I.1.9 Discussion

La lagune se subdivise en trois secteurs selon les variations moyennes des valeurs de pH, salinité, silice, carbone organique dissous et alcalinité (**Tableau 32**) (Figure 74) : zone I (secteur littoral), zone II (secteur continental) et zone III (secteur nord ouest et sud est). Les variations des paramètres physico-chimiques au sein de ces secteurs sont le résultat de divers processus (précipitation, activité biologique, influence anthropique ...).

**Zone I** (Figure 74) : ce secteur est soumis à l'influence marine ; il est défini par de faibles valeurs de pH, salinité, COD et de silice (Tableau 32).

**Zone II** : cette zone se trouve sous influence continentale ; les valeurs de pH, salinité, COD et de silice se situent entre les zones I et III. C'est au niveau de ce secteur que l'alcalinité est la plus élevée du fait d'apports importants en ions carbonates et bicarbonates, issus de l'altération des formations calcaires et marno-calcaires de l'arrière pays.

**Zone III** : elle est marquée par les plus fortes valeurs en pH, salinité, COD, silice et les plus faibles valeurs d'alcalinité. Deux processus sont responsables de ces conditions du milieu : l'activité biologique et la précipitation de minéraux. Les eaux usées y sont déversées, ce qui favorise l'activité biologique et enrichit ainsi le milieu en carbone organique et en silice. Ces secteurs sont par ailleurs à l'abri de l'influence marine, d'où un faible renouvellement des eaux. De plus, ils sont caractérisés par une faible profondeur d'eau ; la chaleur estivale induit une évaporation intense, une augmentation de la salinité et le milieu devient basique. Ces conditions (confinement) favorisent ainsi la précipitation de minéraux.

			Me	sures s	ur terrain							Analyse	es au	abora	toire				
		рΗ	Temp	Eh	Salinité	Cond	PO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NH₄	CI	$SO_4$	alk	Na	Κ	Са	Mg	Br	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	COD
	Site		(°C)	(mV)	(‰)	(µs/cm)		(n	nmol/L)			(meq/L)			(	mmol/l	_)		(ppm)
	W2	8,33	13,6	87,2	35,6	54,8	0,002	0,002	0,001	nd	29	1,91	488	10,6	10,7	55	0,834	0,001	2,86
	W5	8,122	14,3	76	35,3	54,4	0,001	0,003	0,001	nd	29	2,16	485	10,7	10,8	55	0,85	0,006	2,18
	W6	8,203	15	73,1	36,2	55,5	0,001	0,005	0,001	nd	28,7	2,13	481	10,7	10,7	55	0,843	0,005	2,42
	W9	8,114	15,8	73,7	35,1	53,9	0,001	0,01	0,001	nd	28,5	2,23	475	10,5	10,6	54	0,832	0,015	1,82
2	W10	8,03	16,1	70,2	35,4	54,4	0,001	0,002	0,001	nd	29,4	1,74	493	11	10,8	56	0,832	0,003	1,9
I S	W11	8,021	16,2	68,7	35,8	54,8	0,002	0,006	0,006	nd	29,8	2,09	498	11	10,9	57	0,878	0,002	1,58
Ň	W12	8,012	17,7	68,9	35,6	55	0,001	0,001	0,001	nd	29,3	2,06	492	11	10,8	56	0,871	0,001	1,34
e	W13	8,024	15,4	72,4	36	55,2	0,002	0,008	0,002	nd	29,2	1,64	490	10,8	10,9	56	0,856	0,015	1,94
Ξ	W15	8,52	16,7	99,1	36,1	55,2	0,002	0,002	0,001	nd	29	2,21	486	10,7	10,8	55	0,849	0,002	2,5
ũ	W17	7,267	16,6	26,3	36,9	56,4	0,002	0,001	0,001	nd	29,9	2,19	500	11,2	11,1	57	0,876	0,001	4,18
	W18	8,099	16,1	74,8	36,5	55,8	0,001	0,001	0,001	nd	29,6	2,19	492	11,1	11	57	0,877	0,002	2,3
	W20	8,018	16,1	70,3	36,3	55,5	0,002	0,004	0,001	nd	29,4	0,275	490	10,9	10,9	56	0,858	0,007	2,42
	W22	8,284	16,6	76,1	36,2	55,6	0,002	0,005	0,001	nd	29,5	1,43	491	11	11	56	0,866	0,009	2,22
	W27	8,028	16	68,9	36,3	55,6	0,002	0,001	0,001	nd	29,7	0,226	497	11,1	10,9	56	0,871	0,001	1,98
	W28	8,08	15,9	71,8	36,5	55,9	0,002	0,001	0,001	nd	29,7	0,473	490	11	11	56	0,857	0,001	1,98
	S1	9,07	28,8	108,3	40,9	68,2	0,001	0,024	0,001	201	12,6	1,64	168	3,88	5,7	20,3	0,283	0,043	4,26
	S2	8,22	29,2	60,2	39,8	59,1	0,003	0,018	0,008	377	20,8	2,49	318	7,33	8,24	37,7	0,552	0,039	4,27
	S3	8,61	29,6	84,2	39,7	59	0,003	0,005	0,001	621	31,4	2,37	508	11,7	11,3	58,9	0,905	0,036	3,24
	S4	8,13	28,4	55,5	38,7	57,8	0,002	0,003	0,001	627	31,7	2,55	522	11,8	11,5	60,6	0,931	0,028	2,46
	56	8,11	28,4	55,8	38,9	57,9	0,002	0,004	0,001	610	31,5	2,52	512	11,7	11,3	59,5	0,921	0,024	2,39
	S/	7,9	28,9	56,9	38,1	56,9	0,001	0,003	0,001	612	31,2	2,47	512	11,6	11,2	58,9	0,906	0,013	1,9
	58	8,15	29,7	72,6	38,2	5/	0,002	0,016	0,001	614	31,3	2,56	512	11,6	11,3	59,3	0,923	0,034	2,22
	S9	8,43	30,5	77,3	38,4	57,1	0,002	0,004	0,001	616	31,5	2,63	516	11,7	11,4	59,6	0,923	0,024	2,72
N	010	0,25	30	75,0	30,2	57	0,002	0,010	0,04	500	31,4	2,00	106	11,7	11,4	59,4	0,921	0,015	2,5
10	010	0,44	29,1	70,0	30	50,0 50,4	0,003	0,009	0,004	209	30,5	2,55	490	11,4	11,1	51,1	0,007	0,019	2,21
5	012	8,04	20.4	50,5	37,0	50,4	0,003	0,01	0,017	600	20.6	2,03	500	11,0	11,0	50,9	0,9	0,023	2,4
Ľ,	010	0,09	20.4	50,7	20,3	55,6	0,004	0,008	0,040	622	21 1	2,7	500	11,5	11,2	50,Z	0,09	0,024	2,30
≣	S14	0, 14 Q	29,1	50.7	38.3	57 1	0,002	0,004	0,001	616	31.1	2,0	512	11,5	11,3	50.3	0,917	0,023	1 02
E.	S15 S16	8 22	29,1	73 1	30,5	58	0,002	0,003	0,001	603	31,4	2,47	502	11,7	11,0	58.3	0,910	0,02	1,52
רן	S10	8 44	20,9	77.5	39.7	58.9	0,002	0,003	0,001	626	32.3	2,40	522	11.9	11.5	60,5	0,032	0,009	3.53
	S18	8 56	203	88.2	40.1	59.6	0,000	0,004	0,000	637	33	2,47	530	12.1	11,5	61.5	0,322	0,040	3.48
	S19	7 93	29,0	58.1	38.1	56.9	0.001	0,000	0.001	607	31.1	2.5	508	11.5	11.2	59	0,001	0,041	1 73
	S20	7,00	28.8	54 7	37.6	56.3	0.001	0.004	0.001	596	30.7	2 42	500	11.4	11 1	57 7	0 897	0.032	2.63
	S21	7 81	28.9	54 2	37.8	56.5	0.001	0.003	0.001	614	31.3	2 49	508	11.6	11.2	58.6	0,906	0.011	1 78
	S22	7 89	28.9	53.8	37.9	56.5	0.001	0.003	0.001	588	30.2	2 46	494	11 1	11	57	0.878	0.012	1 76
	S23	7 86	28.8	53 56	38.1	57	0.001	0.003	0.001	623	31.5	2.5	514	11.6	11.3	59.5	0.913	0.015	1.97
	S24	7,00	28.9	56.9	38.2	57	0.001	0.003	0.001	607	31.4	249	516	11 7	11.2	59.1	0.918	0.013	1 84
	S25	7,86	29	56,5	37,9	56,6	0,001	0,003	0,001	604	31,4	2,45	514	11,6	11,3	59,2	0,916	0,017	1,82

 Tableau 30 : Variations spatiales et saisonnières des concentrations en , éléments majeurs, pH, température, oxydoréduction, salinité et conductivité dans les eaux lagunaire de Nador

		рН	Temp	Eh	Salinité	Cond	CI	SO4	alk	Na	ĸ	Ca	Mg	Br	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	COD
~	Моу	8,08	15,87	71,83	35,99	55,20	nd	29,31	1,66	489,87	10,89	10,86	55,80	0,86	0,00	2,24
°,	Min	7,27	13,60	26,30	35,10	53,90	nd	28,50	0,23	475,00	10,50	10,60	54,00	0,83	0,00	1,34
L L L	Max	8,52	17,70	99,10	36,90	56,40	nd	29,90	2,23	500,00	11,20	11,10	57,00	0,88	0,02	4,18
	`Ec type	0,27	1,00	14,96	0,51	0,66	nd	0,41	0,73	6,45	0,21	0,14	0,86	0,02	0,00	0,66
	Моу	8,17	29,22	65,98	38,54	57,77	584,96	30,08	2,48	488,17	11,10	10,93	56,60	0,87	0,02	2,47
02	Min	7,81	28,40	53,56	37,30	55,80	201,00	12,60	1,64	168,00	3,88	5,70	20,30	0,28	0,01	1,62
Ē	Max	9,07	30,50	108,30	40,90	68,20	637,00	33,00	2,70	530,00	12,10	11,70	61,50	0,95	0,04	4,27
	Ec type	0,30	0,60	14,08	0,89	2,43	95,50	4,33	0,20	79,11	1,78	1,29	8,93	0,15	0,01	0,76

Tableau 31 : Moyenne, minimum, maximum et écart type des paramètres physico-chimiques des eauxlagunaires de Nador (Janvier 2002 et Juillet 2002)





Figure 72 : Variations inter-saisonnières des paramètres physico-chimiques dans les eaux lagunaires ; la couleur grise indique les sites où les valeurs des paramètres sont supérieures à la moyenne, et en blanc celles où elles sont inférieures (les lignes horizontales indiquent les moyennes calculées pour chaque paramètre)



Figure 73 : Variations de l'alcalinité (x5) (en meq/l) en fonction du pH dans les eaux de la lagune de Nador



Figure 74 : Zonations de la lagune selon les variations des paramètres physico-chimiques

Moyenne	pН	Salinité	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	COD	alcalinité
Zone I	7,88	37,96	0,02	1,93	2,46
Zone II	8,22	39,39	0,02	2,36	2,56
Zone III	8,57	40,13	0,04	3,89	2,26

Tableau 32 : Valeurs moyennes du pH, de la salinité (‰), des concentrations en H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (mmol/l), en COD (ppm) et en alcalinité (meq/l) dans les trois secteurs de la lagune

# I.2 Faciès géochimique des eaux

Les concentrations en éléments majeurs dans les eaux ainsi que les moyennes, minima et maxima, sont données dans le **Tableau 30**. Les eaux lagunaires sont chlorurées sodiques, et les teneurs en ions suivent l'ordre décroissant suivant :  $Cl^>Na^+>Mg^{2+}>SO_4^->K^+>Ca^{2+}>Br^-$ .

Le chlore a été dosé durant la campagne estivale seulement. La teneur moyenne est de 585 mmol/l (Tableau 31) et il y a peu de variations sur toute l'étendue de la lagune, à l'exception du secteur de Beni-Enzar (S<sub>2</sub>1 et S<sub>2</sub>2) où la teneur atteint 200 mmol/l. Pour le sodium, le magnésium, les sulfates, le potassium et le brome, les minima sont notés dans le secteur de Beni-Enzar et les maxima au voisinage de la ville d'Arekman (Figure 75).

### I.2.1 Cycle saisonnier des éléments majeurs :

Le dosage saisonnier des eaux de la lagune montre que les concentrations maximales et minimales en éléments sont enregistrées au cours de la saison estivale. Les eaux hivernales se situent entre les deux pôles. Les minima sont liés à une perte des ions soit par précipitation ou par fixation biologique. Les maxima pourraient être le résultat d'une concentration suite à l'évaporation estivale. Il y a compétition entre deux processus qui sont la production et la consommation ionique :

o *production ionique :* au cours de la saison hivernale, la lagune reçoit non seulement les ions en solution issus de l'altération des formations géologiques qui constituent son bassin versant, mais aussi les ions des eaux marines. Avec l'augmentation de la température, l'évaporation des eaux s'intensifie et on assiste à une concentration en ions dans la tranche d'eau superficielle.

consommation ionique : elle est particulièrement remarquable dans la zone de 0 Beni-Enzar. La tranche d'eau superficielle présente un appauvrissement en ions par rapport à d'autres stations. Cet appauvrissement coïncide avec le confinement de cette zone (Figure 74). Les conditions qui y règnent permettent la précipitation de la calcite, de l'aragonite, de la dolomite et du gypse. Les calculs d'indices de saturations pour ces quatre espèces minérales ont été effectués à l'aide d'un programme informatique appelé EQL/EVP (Risacher et Clement, 2001). Ces calculs montrent que les eaux du secteur de Beni-Enzar (S<sub>2</sub>1) se situent dans des champs de sursaturation de la calcite, de l'aragonite, de la dolomite et du gypse avec des indices de sursaturation de 3,3 ; 2,3 ; 82,07 et de 1,03 respectivement. Ces précipitations appauvrissent la tranche d'eau en Ca, Mg et en alcalinité (Tableau 30, S<sub>2</sub>1). La présence de la matière organique favorise la précipitation (Perthuisot, 1975). L'ion calcium peut également servir à l'édification des squelettes de foraminifères (voie biologique). Les argiles, et surtout les smectites, peuvent par ailleurs aussi adsorber le calcium. La diminution des teneurs en sulfates peut être due à l'activité intense des bactéries sulfato-réductrices dans ce secteur mais aussi à la précipitation du gypse (Perthuisot, 1975).

Pour confirmer ces hypothèses, nous avons étudié les sédiments issus de cette station par microscopie électronique à balayage afin d'identifier les minéraux secondaires qui précipitent dans les conditions confinées du site de Beni-Enzar (BE).

# I.2.2 Observations microscopiques

L'échantillon de la station BE est composé en majeure partie de feldspaths accompagnés de quartz et de calcite. Les grains de feldspaths sont de grande taille et sont très corrodés (Figure 76, a). Certains de ces grains (Figure 76, b) sont recouverts d'une pellicule de halite. La présence de cette dernière est un artéfact de préparation. La Figure 76-c, montre la calcite et le gypse néoformés sur de la calcite héritée de l'arrière pays. Le gypse se présente soit sous forme prismatique (Figure 76, e), soit lamellaire ; on trouve également de la calcite néoformée en plaquage (Figure 76, d). Les analyses chimiques ponctuelles indiquent que le gypse est recouvert d'impuretés qui rappellent la composition d'argiles (Figure 76-f).

Pour résumer, on observe des granules de calcite et du gypse néoformés qui couvrent des minéraux hérités (feldspaths, quartz et calcite); ces néoformations témoignent du caractère confiné du site de Beni-Enzar qui a conduit à la précipitation des minéraux secondaires et à l'appauvrissement en ions des eaux superficielles (**Tableau 30**). Les observations en microscopie électronique ont permis d'identifier un secteur dans la lagune, caractérisé par un confinement plus prononcé que celui d'Arekman. Une nouvelle zonation, en fonction du degré de confinement des sédiments (**Figure 77**), a été établie et la zone IV (Beni-Enzar), zone la plus confinée de la lagune a été ajoutée à celles qui ont été définies préalablement (**Figure 74**).



Figure 75: Variations inter-saisonnières des teneurs en ions majeurs dans les eaux lagunaires ; la couleur grise indique les sites où les teneurs sont supérieures à la moyenne, la couleur bleue désigne ceux où les teneurs sont inférieures à la moyenne



Figure 76 : Photos de minéraux néoformés prises au MEB (secteur de Beni-Enzar), a) photo d'ensemble de l'échantillon ; b) halite néoformée (zoom sur la particule 1) ; c) calcite et gypse néoformés (zoom sur la particule 5) ; d) calcite néoformée (zoom sur la particule 2); e) gypse néoformé (zoom sur la particule 5) ; f) composition chimique obtenue par analyse ponctuelle d'une particule de gypse.



Figure 77 : Nouvelle zonation en fonction du degré de confinement des eaux de la lagune de Nador

# I.3 Les éléments nutritifs :

#### Introduction

L'étude des éléments nutritifs est particulièrement intéressante. Ces éléments sont en effet le moteur de la production primaire dans les écosystèmes aquatiques. Les algues les utilisent notamment au cours du processus de la photosynthèse :

#### 6 CO<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O $\rightarrow$ (lumière, chlorophylle) $\rightarrow$ C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (matière organique) + 6 O<sub>2</sub>

Mais un excès d'éléments nutritifs entraîne un déséquilibre du système et peut même induire un phénomène d'eutrophisation. L'eutrophisation peut être définie comme étant un ensemble de processus bio-géochimiques lié à un enrichissement des eaux en éléments nutritifs. Cet enrichissement se traduit par l'accroissement des biomasses végétales et animales conduisant à l'appauvrissement critique des eaux en oxygène. L'excédent de sels nutritifs provient souvent des activités anthropiques (industrielles, agricoles ...).

Parmi les impacts négatifs de l'eutrophisation, on peut citer la faible biodiversité, le changement d'espèces, la prolifération intense du phytoplancton et l'accumulation massive de la matière organique. Divers écosystèmes lagunaires souffrent de ce phénomène. Nous pouvons mentionner, par exemple, l'étang de Thau (Pena, 1989) et l'étang de Berre (Marty, 1990).

#### Méthodes d'études

**Rapport** N/P: N et P sont deux éléments considérés comme facteurs limitants de la croissance des algues. La croissance est optimale dans les eaux marines pour N/P >16 (Redfield *et al.*, 1963) où N (en mg/l) correspond à l'azote total de tous les composés azotés présents dans l'eau (ammonium, nitrates, nitrites) et où P (en mg/l) correspond au phosphore total des orthophosphates.

**Potentiel d'eutrophisation** AEP (N) – AEP (P) : l'AEP (Aquatic Eutrophication Potential) est défini comme suit (Udo de Haes, 2002):

#### Équation 5 : AEP=∑i (mi x EPi)

avec : mi= masse de l'élément nutritif émis (N ou P) ; EPi = facteur de caractérisation basé sur le rapport de Redfield.

Le facteur AEP apporte des informations complémentaires au rapport N/P car il permet de désigner l'élément (N ou P) qui contribue le plus à l'eutrophisation aquatique.

Cycle saisonnier : deux prélèvements ont été effectués (janvier et juillet 2002), le premier en saison hivernale et le second en saison estivale afin d'étudier l'évolution saisonnière des teneurs en nutriments.

#### Résultats

#### I.3.1 Rapport N/P

Les eaux estivales de la lagune de Nador ont des rapports moyens N/P de 6,6, valeur qui reste inférieure au rapport de Redfield qui est de l'ordre de 16. Ces faibles valeurs de N/P ont été notées dans d'autres écosystèmes lagunaires (Nixon, 1981).

Sur les vingt-quatre stations estivales étudiées, seules deux présentent un rapport N/P supérieur à 16 (**Figure 78**, a) et donc des conditions favorables à la croissance algale. Il s'agit de : (i) la zone de rejets des eaux usées de la ville de Beni-Enzar (N/P = 19) et (ii) la zone de rejets de l'oued Bouaroug (N/P = 29). Il s'avère que c'est le phosphore qui est le facteur limitant de la croissance algale dans ces zones. Pour le reste des stations étudiées, c'est l'azote qui est le facteur limitant. Ces résultats concordent avec les rapports N/P de la lagune de Thau (Péna, 1989) où les fortes concentrations en phosphore donnent de faibles rapports N/P.



Figure 78 : a) Rapports N/P dans les eaux estivales de la lagune ; b) Potentiel d'eutrophisation aquatique lié à l'azote AEP(N) et au phosphore AEP(P) dans les eaux juillet 2002.

# **I.3.2** Potentiel d'eutrophisation aquatique : AEP (N) – AEP (P)

Les calculs de l'AEP (Figure 78, b) montrent que c'est le phosphore qui contribue le plus à l'eutrophisation potentielle des eaux de la lagune, à l'exception des deux stations Beni-

Enzar et Bou-Aroug (rejets urbains et rejets de l'Oued Bouaroug) où l'AEP (N) est supérieur à l'AEP (P). Ceci concorde avec les résultats des rapports N/P.

Ces deux constatations nous ont permis de parvenir à deux conclusions :

les eaux de la lagune sont en général plus riches en phosphore qu'en azote, ce qui indique des apports anthropiques (eaux domestiques, industrielles et agricoles);

 $\rightarrow$  dans les eaux lagunaires de la lagune de Nador, l'azote est le facteur limitant de la croissance algale (N/P < 16).

Dans la lagune de Nador, les apports excessifs en phosphore font de l'azote le facteur limitant. Ceci signifierait qu'en limitant les apports en azote, on évite une eutrophisation de l'écosystème. Or, selon Barroin (1995), le contrôle de l'azote n'est pas la bonne cible pour deux raisons: (i) les cyanobactéries sont capables de fixer l'azote gazeux dont le réservoir illimité est l'atmosphère et (ii) la présence des composés azotés entretient l'oxydation des composés du fer et empêche le relargage du phosphore associé. Ceci montre que le contrôle de l'azote n'est pas une tâche facile et qu'il vaut mieux réduire les apports anthropiques en phosphore.

• Suivi saisonnier :

La période hivernale se caractérise par des rapports N/P plus élevés qu'en été du fait d'apports terrigènes en sels nutritifs essentiellement azotés (**Figure 79**) particulièrement dans les sites  $W_25$ ,  $W_26$  et  $W_211$ . On constate l'inverse au niveau des échantillons  $W_215$  et  $W_220$ , ce qui peut s'expliquer par des apports continus (hiver et été) des rejets urbains riches en NH<sub>4</sub>.



Figure 79 : Comparaison inter-saisonnières des rapports N/P (janvier 2002)

### Synthèse

L'étude de la répartition en éléments nutritifs dans les eaux de lagune montre que l'azote est le facteur limitant de la croissance algale sauf pour deux stations (Beni-Enzar et oued Bouaroug) où les excès d'apports en ammonium font que le phosphore devient limitant.

L'étude saisonnière montre que ces éléments ont des taux plus élevés en hiver qu'en été à cause des apports terrigènes des cours d'eau. Cette règle n'est pas respectée au niveau des stations W2, W15 et W20 où l'apport continu des eaux usées provoque un enrichissement en éléments nutritifs au cours de l'été.

# I.4 Les métaux en traces dans les eaux

Cette étude est la première à présenter des données d'analyses d'éléments traces dans les eaux de la lagune de Nador. Les données bibliographiques sont inexistantes du fait de la difficulté à doser des éléments traces dans des eaux riches en sels.

Les éléments à l'état de traces participent au fonctionnement des écosystèmes aquatiques. En effet, ces derniers sont indispensables pour les processus biologiques, mais audelà d'une certaine concentration ou lorsqu'ils se trouvent sous certaines formes chimiques, ils deviennent nocifs pour les espèces vivantes (Kremling, 1983). Dans les écosystèmes aquatiques les concentrations en éléments traces labiles dépendent du pH et de la teneur en matière en suspension (MES). Ainsi à titre d'exemple, le cuivre piégé par la phase particulaire est désorbé à pH acide (Bordin, 1991) ; il devient labile par la suite et bio disponible pour la vie aquatique. L'effet contraire se produit à fort pH, où le cuivre dissous s'associe à la phase particulaire (Bordin, 1991). Outre le pH et les teneurs en MES, la salinité contrôle aussi les teneurs en éléments lourds dissous. En effet, Ouddane *et al.*, (1992) ont montré que les concentrations en zinc et manganèse dissous diminuent avec une augmentation de la salinité.

L'objectif de cette partie est, d'une part, d'évaluer l'influence des activités anthropiques sur la distribution des éléments traces dans les eaux de la lagune et, d'autre part, de comprendre le comportement biogéochimique de ces éléments en fonction de certains paramètres physico-chimiques (pH, oxygène dissous, MES et éléments nutritifs).

Cinq stations ont été choisies pour l'étude de la variation des éléments traces dans la tranche d'eau (**Figure 84**). Le choix de ces sites est basé sur leur degré de confinement. Nous avons échantillonné les eaux d'une station de la zone la plus confinée (IV), d'une station de la zone III et de trois stations de la zone II (**Figure 74**). Le pH, la MES et l'oxygène dissous ont été mesurés *in situ*. Les éléments nutritifs et les éléments en traces ont été mesurés au laboratoire.

- MS1S4A : cette station confinée reçoit les eaux usées de Beni-Enzar ;
- MS2S4A : cette station est située non loin de l'une des décharges sauvages qui se développent sur la bordure de la lagune, près de la ville de Nador ;
- MS3S4A : cette station est située à l'aval de l'Oued Bou-Aroug qui achemine les eaux usées non traitées de la ville de Zeghanghene ;
- MS4S4A : cette station est située à l'aval de l'oued Selwane ; dans ce secteur l'hydrodynamisme est intense ;
- MS5S4A : cette station est située à l'extrême Sud de la lagune et reçoit les eaux usées non traitées de la ville d'Arekman.

Les résultats d'analyses sont donnés dans le (Tableau 37). Les moyennes des concentrations (en  $\mu$ g/l) en métaux traces dans les eaux de la lagune suivent l'ordre

décroissant suivant : Mn (42,78µg/l) > Fe (23,62) > Zn (2,4) > Cu (1,56) >As (0,7)>Ni (0,62) >Pb (0,44) > Co (0,42)>Cr (0,24) > Cd (0,03).

On remarque que les répartitions des éléments traces dans les eaux et dans les sédiments ne coïncident pas. A titre d'exemple, le zinc a des teneurs élevées dans les sédiments au nord de la lagune mais faibles dans les eaux. L'inverse est observé au sud de la lagune. Cette répartition différente au nord et au sud, peut s'expliquer par le fait que le zinc peut être dissous ou piégé dans la phase particulaire. Le zinc dans la partie nord se trouverait davantage dans la phase particulaire, et celui du sud plutôt dans la phase dissoute. Cette hypothèse reste à confirmer.

#### I.4.1 Teneurs en métaux lourds

Pour apprécier la qualité des eaux, nous avons comparé nos concentrations avec les normes proposées par l'agence de protection de l'environnement des Etats Unis (USEPA, 1992). Le choix s'est porté sur quatre éléments (Cd, Cu, Pb, Cr) réputés pour leur caractère nocif pour la vie aquatique. Les résultats des calculs de normalisation montrent des rapports inférieurs à 1 pour les quatre éléments (Figure 80), ce qui signifie que les concentrations en métaux lourds dans les eaux de la lagune de Nador sont inférieures aux valeurs limites, autrement dit : les eaux ne sont pas polluées.



Figure 80 : Normalisation des concentrations en métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Cr) par rapport aux normes USEPA (1992)

Nous avons également comparé les concentrations de certains éléments à celles observées dans l'estuaire de la Seine (Tableau 33) connue pour son industrialisation (Ouddane *et al.*, 1992). Les résultats montrent que les eaux de la lagune présentent des valeurs en Cu et Mn supérieures à celles enregistrées dans l'estuaire de la Seine. En revanche, les concentrations en Zn, Cd et Pb sont plus importantes au niveau de l'estuaire de la Seine que dans les eaux de la lagune.

Ecosystèmes	Mn (µg/l)		Zn (µg/l)		Cu (µg/l)		Cd (µg/l)		Pb (µg/l)	
aquatiques	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Seine et son estuaire	3,96	34,28	1,4	11,45	0,45	1,7	0,08	0,38	0,24	1,99
(Ouddane <i>et al.</i> , 1992)										
Lagune de Nador	4,9	85,9	1,9	3,3	0,85	2,78	0,012	0,043	0,261	0,607

 Tableau 33 : Comparaison des concentrations maximales et minimales de certains éléments traces entre la lagune de Nador et l'estuaire de la Seine

La cartographie spatiale des concentrations en éléments traces et l'étude de corrélations (Figure 82) permet de distinguer deux groupes :

- Groupe 1: il est composé de Fe, Pb, Cr, As et Mn. Ces derniers ont des concentrations maximales au niveau de la station de Beni-Enzar et présentent des corrélations positives avec la MES, l'ammonium et les phosphates ;
- **Groupe 2 :** il est composé de Ba, **Cu**, Cd, Ni et Co, Zn. Ces éléments ont des valeurs maximales dans la station d'Arekman et présentent des corrélations positives avec les nitrates, l'oxygène dissous et le pH.

On observe les mêmes corrélations avec les paramètres physico-chimiques, la MES et les sels nutritifs pour tous les individus dans un même groupe. La Figure 83 illustre ces corrélations





Nous avons étudié de plus près un élément de chaque groupe. Notre choix s'est porté sur le manganèse (Groupe 1) et sur le cuivre (Groupe 2) qui sont plus enrichis dans les eaux de la lagune que dans celles de l'estuaire de la Seine.

### I.4.2 Cuivre et manganèse

**Cuivre :** les concentrations en cet élément varient entre 0,96  $\mu$ g/l et 2,78  $\mu$ g/l. Le maximum est enregistré du côté d'Arekman et le minimum du côté de la ville de Nador ; ces valeurs sont semblables à celles trouvées dans d'autres écosystèmes aquatiques (

 Tableau 34). Le cuivre présente des concentrations plus élevées dans les eaux de la lagune que dans l'estuaire de Sierra Leone (qui n'est pas industrialisé) et plus faibles que dans

les eaux de l'estuaire de la Providence et de l'Escaut occidental qui sont des régions industrialisées. Autrement dit, les eaux de la lagune sont faiblement polluées en cuivre. Pour étudier le comportement du cuivre en fonction des divers paramètres physico-chimiques, on a établi une matrice de corrélation entre les teneurs en cuivre et les paramètres physico-chimiques (**Tableau 35**). Les résultats mettent en évidence une corrélation positive en particulier avec le pH, mais aussi avec l'oxygène dissous, et une corrélation négative avec la matière en suspension. Par ailleurs, les corrélations MES-pH et MES-O<sub>2</sub> sont négatives. Comment expliquer ces corrélations ?

Le cuivre est un métal connu pour sa capacité à former des complexes avec la matière organique comme les acides humiques et fulviques, ces derniers étant très complexant (Bordin, 1991 ; Amiard, 1991). Par ailleurs, le cuivre peut être absorbé par les organismes phytoplanctoniques. A la mort des cellules, cet élément reste fixé aux molécules biogènes (Bewers *et al.*, 1987) comme par exemple la cystéine (Cossa, 1976). La MES prélevée en mai 2004, où l'activité biologique est intense et les apports continentaux réduits, est, comme on le verra plus loin dans cette partie, formée en majeure partie de matière organique. Elle pourrait donc être le piège du cuivre, ce qui expliquerait la corrélation négative entre Cu et MES. Le processus se présente comme suit : une augmentation de l'activité biologique avec diminution d'O<sub>2</sub> dissous favorise le piégeage du cuivre de la solution par les acides humiques et fulviques de la phase particulaire : on assiste ainsi à une diminution du taux de cuivre dissous avec l'augmentation de la quantité de MES.

On observe également une corrélation positive du cuivre avec les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), et négative avec les phosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) et l'ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)(Figure 83) ; ceci est à mettre en relation avec la richesse des MES en matière organique et donc en sels nutritifs. On remarque en effet des corrélations positives entre MES, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. La corrélation positive Cu- NO<sub>3</sub><sup>-</sup> s'explique par la présence d'oxygène qui favorise la dégradation de la matière organique et donc des MES, et l'oxydation de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Degrés de	Ecosystèmes aquatiques	Cuivre disso	ous (µg/l)
pollution		Min	Max
pollué	Estuaire de la Providence, Etats Unis (Mills et Quin, 1984)	0,28	16,4
pollué	Escaut occidental, Pays Bas (Van den Berg et al., 1987)	0,63	9,58
	Estuaire de l'Aulne, France (Bordin, 1991)	0,26	2,52
Peu pollué	Escaut oriental (Valenta et al., 1983)	0,21	1,64
pas pollué	Estuaire de Sierra Leone, Sierra Leone (Valenta et al., 1983)	0,04	1,13
	Lagune de Nador (notre étude)	0,96	2,78

Tableau 34 : Teneurs en cuivre (µg/l) dans les eaux de la lagune de Nador et d'autres écosystèmes aquatiques côtiers.

	Cu	MES	O <sub>2</sub>	pН
Cu	1,000			
MES	-0,444	1,000		
O <sub>2</sub>	0,739	-0,853	1,000	
рН	0,993	-0,547	0,809	1,000





Figure 82 : Variations des concentrations en éléments traces dans les eaux de la lagune de Nador. La couleur grise indique les sites à teneurs supérieures à la moyenne et la couleur noire désigne les sites à teneurs inférieures à la moyenne



Figure 83 : Analyse factorielle en composantes principales : cercle de corrélation entre le cuivre dissous, les éléments nutritifs, la MES, l'oxygène dissous et le pH.

Le Manganèse : les concentrations en Mn varient entre 4,9  $\mu$ g/l et 85,9  $\mu$ g/l. Le maximum est enregistré au voisinage de Beni-Enzar et le minimum au voisinage de l'oued Selwane. Les concentrations en Mn sont supérieures à celles enregistrées dans l'estuaire de la Seine (Tableau 33). Comme pour le cuivre, nous avons étudié le comportement de Mn en fonction des divers paramètres physico-chimiques. Dans le Tableau 35, on note des corrélations positives entre le manganèse et la MES, les phosphates et l'ammonium, et négatives avec les nitrates, l'oxygène dissous et le pH.

	Mn	${\sf NH_4}^+$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO4 <sup>3-</sup>	MES	O <sub>2</sub>	pН
Mn	1,000						
$NH_4^+$	0,807	1,000					
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,637	-0,648	1,000				
PO4 <sup>3-</sup>	0,714	0,661	-0,140	1,000			
MES	0,706	0,615	-0,943	0,351	1,000		
O <sub>2</sub>	-0,834	-0,565	0,282	-0,920	-0,515	1,000	
Hα	-0.505	-0.033	-0.251	-0.522	0.082	0.683	1.000

 Tableau 36 : Coefficients de corrélation entre le manganèse dissous et, la matière en suspension, l'oxygène dissous, les éléments nutritifs et le pH

La corrélation positive Mn-MES est due à l'activité biologique. La matière en suspension est constituée en grande partie de matière organique particulaire qui consomme l'oxygène dissous. Dans les secteurs confinés,  $O_2$  est consommé jusqu'à épuisement et les ions  $Mn^{2+}$  restent en solution d'après l'équation  $6: Mn^{2+} + 1/2O_2 \longrightarrow MnO_2 + 2H^+$ .

En résumé, les eaux de la lagune sont peu polluées en cuivre. Les concentrations en Cu et Mn et leur biodisponibilité dépendent surtout des conditions d'oxydo-réduction et de la teneur en matière en suspension.

*En milieu anoxique* : le taux de matière organique particulaire est maximal et les acides humiques et fulviques se complexent avec les ions Cu disponibles dans la colonne, processus responsable des faibles concentrations en Cu dans la colonne d'eau. Etant donnée l'absence des ions oxygènes, les ions Mn ne s'oxydent pas et restent en solution ;

*En milieu oxique* : l'oxygène dissous contribue à la dégradation de la matière organique qui libère les ions Cu. La concentration de ces derniers croît dans la colonne d'eau. Les ions  $Mn^{2+}$  s'oxydent, produisent des oxydes de manganèse et la concentration en ions  $Mn^{2+}$  diminue dans la colonne d'eau.

Remarque : Les conclusions tirées de la partie 'éléments traces' restent partielles, et demeurent une base pour une étude complémentaire. Pour préciser le comportement des métaux traces dans les eaux de la lagune, une mission hivernale s'avère indispensable. Au cours de cette saison, le débit fluvial est maximal, les apports détritiques sont plus intenses et l'activité biologique est faible. Ces changements contribuent à une variation, des paramètres physico-chimiques des eaux et des teneurs en métaux traces à l'état soluble.

		MS1S4A	MS2S4A	MS3S4A	MS4S4A	MS5S4A
	Ва	24	24	69	44	56
	Cd	0,012	0,029	0,043	0,031	0,035
	Cu	0,96	0,85	1,99	1,21	2,78
	Pb	0,607	0,301	0,549	0,261	0,472
_	Zn	2,7	1,9	2,2	1,9	3,3
/bn	Со	0,21	0,432	0,213	0,252	0,987
_	Ni	0,35	0,36	0,7	0,51	1,18
	Cr	0,5	<0,1	0,4	<0,1	<0,1
	As	1,4	0,5	0,4	0,6	0,6
	Mn	85,9	73,2	19,4	4,9	30,5
	Fe	43	13,1	34,8	6,4	20,8
١/٤	MES	36,00	29,00	31,20	13,40	29,02
Ĕ	O <sub>2</sub>	2,25	6,43	8,36	7,88	8,55
	pН	7,45	7,54	8,12	7,63	8,57
	$\rm NH_4^+$	34	28	1	1	31
l/lou	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	1	1	4	1
μ	NO3-	4	4	30	458	9
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	11	5	2	5	5

Tableau 37 : Concentrations, en éléments traces (µg/l), en MES (mg/l), en éléments nutritifs (µmol/l) et paramètres physico-chimiques dans les eaux de lagune (mai 2004).

# II. Eaux extra-lagunaires : Eaux de rivières

Après avoir étudié la composition et les paramètres physico-chimiques des eaux intra-lagunaires, nous nous intéressons à l'étude des eaux extra-lagunaires, en l'occurrence les eaux des cours d'eau permanents qui alimentent la lagune. L'objectif de cette partie est d'évaluer l'impact sur la lagune des apports d'eau par les oueds. Pour cela, on définit la qualité de ces eaux à partir de la composition en métaux lourds et en éléments nutritifs et des paramètres physico-chimiques.

### Méthode

Six cours d'eau permanents ont été choisis pour ce travail (Figure 84). Le pH et les concentrations en  $O_2$  dissous et en MES ont été mesurés sur place ; les éléments majeurs et les traces ont été dosés au laboratoire.

# Descriptif des cinq stations sélectionnées (Figure 84)

- MS6S4A : l'oued Akhandouk achemine les eaux usées de la ville de Beni-Enzar (BE);
- MS7S4A : l'oued Bouaroug achemine les eaux usées non traitées du quartier de Zeghanghene au Sud de la ville de Nador.
- MS8S4A : l'oued Tawima, lui aussi achemine les eaux usées de certains secteurs de la ville de Nador ;
- MS9S4A : l'oued Selwane, au Sud de la lagune, draine la plaine de Bou-Areg et achemine les eaux issues de la zone industrielle de Selwane.
- MS10S4A : l'oued Mrader, au Sud de la lagune draine également la plaine de Bou-Areg mais n'achemine pas d'eaux usées ;
- MS11S4A : l'oued Arekman, à l'extrémité Sud-Est de la lagune reçoit les eaux usées non traitées de la ville d'Arekman.

# Résultats

Les résultats d'analyses sont donnés dans le **Tableau 38**. Deux volets seront traités : 1) la qualité des eaux des cours d'eau et, 2) l'identification de leurs faciès chimiques.

# II.1 Qualité des eaux des cours d'eau

**Remarque :** les concentrations en Cl<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> dans l'oued Arekman (MS11S4A) sont de l'ordre de (277 et 261 mmol/L), valeurs qui dépassent largement les valeurs moyennes (29 et 30 mmol/L). Ces taux indiquent une signature marine probablement liée à des intrusions. C'est la raison pour laquelle les données pour cet échantillon ne seront pas prises en compte.

Divers paramètres permettent d'apprécier la qualité de l'eau :

- l'alcalinité, les teneurs en MES, en carbone organique dissous (COD) et en  $\mathrm{O}_2$  dissous ;
- les concentrations en éléments nutritifs (nitrates, ammonium, phosphates) ;
- les concentrations en métaux lourds et en terres rares.



Figure 84 : Carte d'échantillonnage des eaux intra et extra-lagunaires (Mai, 2004)

# II.1.1 Alcalinité

Ce paramètre fluctue entre 2,11 et 6,61 meq/L (**Tableau 38**). Les valeurs maximales sont observées dans l'oued Selwane et les minimales dans celui de Mrader (**Figure 85**). L'alcalinité maximale est surtout liée à la dissolution des carbonates charriés par l'oued Selwane.

### II.1.2 Matière en suspension

La concentration en MES varie entre 17,8 et 149 mg/l (Tableau 38). Les maxima sont répertoriés dans l'oued Mrader et les minima dans l'oued Bouaroug (Figure 85). Le premier transporte différentes phases minérales (quartz, calcite et argiles) qui sont remises en suspension par les forts courants qui règnent dans le secteur de Mrader.

# II.1.3 Carbone Organique Dissous (COD)

La concentration maximale en COD est de 5,94 ppm (), elle est enregistrée dans l'oued Beni-Enzar. La concentration minimale (1,99 ppm) est relevée dans l'oued Mrader (**Tableau 38, Figure 84**). Les valeurs maximales en COD sont dues aux eaux usées non traitées de la ville de Beni-Enzar. Les valeurs minimales en COD indiquent que l'oued Mrader n'est pas soumis à une contamination organique intense.

# II.1.4 Oxygène dissous

Les concentrations en oxygène dissous sont maximales (8,5 mg/l) dans l'oued Mrader et minimales (6,87 mg/l) dans l'oued Bouaroug (**Tableau 38**, **Figure 85**). La forte concentration en oxygène dissous au niveau de l'oued Mrader, confirme que ce dernier est le moins pollué du point de vue organique.

Nous avons comparé les compositions des eaux des cours d'eau avec celles des eaux lagunaires les plus proches (**Figure 86**). On constate que l'alcalinité et le taux de carbone organique sont supérieurs dans les cours d'eau par rapport aux eaux lagunaires. Les cours d'eau peuvent être subdivisés en deux groupes:

- Groupe 1 : les oueds Beni-Enzar, Bou-Areg et Tawima font partie de ce groupe. Ils sont caractérisés par des teneurs en carbone organique dissous nettement supérieures à celles des eaux de lagune. Ces oueds acheminent les eaux usées, chargées en COD. Une fois dans la lagune, ce carbone est utilisé par la vie aquatique d'où sa diminution.
- Groupe 2 : les oueds Selwane et Mrader font partie de ce groupe. Ces derniers sont moins chargés en carbone dissous et l'écart avec les eaux lagunaires n'est pas très important. Ces cours d'eau sont donc moins pollués du point de vue organique par rapport à ceux du premier groupe.

# II.1.5 Les éléments nutritifs

# **Rapport N/P**

Tous les cours d'eau étudiés présentent un rapport N/P supérieur à 16 (Rapport de Riedfield) (**Figure 87**, a), avec une moyenne de 50. Ces rapports très élevés de N/P, montrent la dominance des formes azotées dans les cours d'eau. Ces dernières apparaissent sous forme de nitrates mais aussi d'ammonium. Dans la lagune en revanche, le rapport N/P moyen est de 6,6 indiquant une forte diminution des teneurs en composés azotés.

# Potentiels d'eutrophisation aquatique : AEP (N) – AEP (P)

Les résultats des calculs (**Figure 87**, b) montrent que AEP (N) est supérieur à AEP (P) dans l'ensemble des cours d'eau. Ceci signifie que ce sont les composés azotés qui contribuent le plus à l'eutrophisation potentielle des cours d'eau et que c'est le phosphore qui est le facteur limitant. Ces résultats sont à l'opposé de ceux trouvés dans les eaux de la lagune où l'azote est le facteur limitant. L'hypothèse, qui pourrait expliquer ce processus, est l'activité biologique. Une fois acheminés dans la lagune, les composés azotés sont consommés par le phytoplancton plus aisément et en quantités plus importantes que le phosphore. Il faut rappeler que les composés azotés sont plus biodisponibles que les composés phosphorés (Barroin, 1995).

On peut en conclure que :

- le phosphore est le facteur limitant de la croissance algale (N/P>>16) dans les eaux fluviales ; il faut donc réduire les apports en composés pour lutter contre l'eutrophisation ;

		MS6S4A	MS7S4A	MS8S4A	MS9S4A	MS10S4A	MS11S4A
		Beni-Enzar	Bou-Aroug	Tawima	Selwane	Mrader	Arekman
	pН	7,41	7,61	7,57	8,02	7,98	7,89
µS/cm	Cond	1484	5790	2274	9130	1060	26650
	$NH_4^{+}$	1,23	0,306	0,611	0,006	0,001	0,057
Ξ	Na⁺	6,37	43,8	16,9	71,1	3,69	261
Mo	K⁺	0,298	1,11	0,384	0,458	0,12	6,02
2	Mg <sup>2+</sup>	1,83	6,1	1,9	10,2	1,59	24,7
	Ca <sup>2+</sup>	2,81	3,6	2,41	7,94	2,71	7,76
l/pe	$\Sigma$ cation	17,2	64,6	26,5	108	12,4	332
ш	Alca	4,83	3,46	6,45	6,61	2,11	6,73
	Cľ	5,8	48,7	10,9	83,5	3,78	277
5	NO <sub>2</sub>	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,006
OMC	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,007	0,044	0,002	0,448	0,06	0,032
2	SO4 <sup>2-</sup>	3,2	5,53	4,57	7,45	3,1	20,9
	PO4 <sup>3-</sup>	0,061	0,012	0,042	0,005	0,001	0,003
meq/l	∑ anion	17,1	63,7	26,7	105	12,2	326
nnm	COD	5,94	3,43	4,36	2,49	1,99	5,96
ppin	$H_4SiO_4$	0,122	0,131	0,12	0,174	0,049	0,066
ma/l	MES	17,88	17,80	23,80	20,80	148,20	59,40
ing/L	O <sub>2</sub>	8,31	6,87	8,38	8,44	8,5	8,03
	AI	0,016	0,055	0,046	0,07	0,05	ND
	Fe	0,039	0,175	0,122	0,29	0,081	ND
	Mn	0,046	0,265	0,154	0,1	0,014	ND
1	Sr	1,69	2,08	1,632	5,63	1,86	ND
ĥ	Ва	0,059	0,065	0,078	0,05	0,08	ND
	Co	0,66931	1,6843	0,78562	1,7221	0,74432	ND
	Ni	3,9816	5,059	3,3826	8,3877	5,1608	ND
	Cu	2,8079	6,5895	4,2706	14,365	4,7469	ND
	Zn	14,684	19,826	13,4932	22,274	10,84	ND
	Rb	5,6576	14,2885	5,7274	10,403	1,675	ND
	Y	0,03831	0,0701	0,06102	0,1182	0,08385	ND
	Zr	0,20426	0,0854	0,18512	0,0357	0,12826	ND
/6rl	Мо	1,537	5,371	1,73216	1,0088	2,1525	ND
	Cd	0,09335	0,4231	0,09842	0,2023	0,0883	ND
	Sn	0,08124	0,0588	0,0465	0,1356	0,12609	ND
	Sb	0,21019	0,3281	0,16756	0,1983	0,23448	ND
	Pb	0,3931	0,46555	0,53236	0,3834	0,61792	ND
	Th	0,09666	0,0315	0,0604	0,0131	0,04226	ND
	U	1,2136	2,2546	1,16678	2,0499	1,0818	ND
	Cs	0,04804	0,0839	0,06772	0,2363	0,02405	ND
	La	617,43	100,95	76,9	93,2	96,47	ND
	Ce	21,21	140,95	144,04	135,3	157,57	ND
	Pr	5,4	19,4	16,62	23,3	20,43	ND
	Nd	11,49	54,65	55,4	82,9	75,56	ND
	Sm	7,21	17,5	16,06	10,3	17,51	ND
	Eu	10,83	19	13,82	9,3	17,61	ND
ig/L	Gd	6,67	11,7	7,94	9	20,74	ND
	Tb	3,46	4,1	4,24	3,9	42,2	ND
	Dy	3,4	6,1	7,3	2,4	14,96	ND
	Ho	4,87	5,4	3,44	5,2	41	ND
	Er –	6,88	0,003345	4,78	10,1	7,98	ND
	Tm	4,63	6,05	2,06	5,3	2,43	ND
	Yb	6,42	2,1	4,18	0,0015903	4,88	ND
	Lu	4,86	2,25	2,72	0,004768	3,27	ND
	Ce*	0,05	1,36	1,63	1,15	1,37	ND
1	Eu*	3.01	2.18	1.73	1.81	2.03	ND

- le risque d'eutrophisation existe surtout pour les cours d'eau de la partie nord de la lagune (Figure 87, b).

Tableau 38 : Concentrations en, éléments majeurs (mg/l, traces (μg/l), terres rares (ng/l), MES (mg/l), oxygène dissous mg/l), carbone organique dissous (ppm), éléments nutritifs (mmol/l), et paramètres physico-chimiques dans les eaux des oueds qui alimentent la lagune (mai 2004).



Figure 85 : Concentrations en MES, oxygène dissous, ammonium, nitrates, phosphates et carbone organique dissous et valeurs de l'alcalinité, dans les eaux des cours d'eau. La couleur grise indique les sites où les concentrations sont supérieures à la moyenne et la couleur noire indique ceux où elles sont inférieures à la moyenne.



Figure 86 : Comparaison de l'alcalinité et des teneurs en carbone organique dissous entre les eaux des oueds et les eaux lagunaires.



Figure 87 : a) Rapports N/P dans les eaux des cours d'eau qui alimentent la lagune; b) Potentiels d'eutrophisation aquatique lié à l'azote AEP(N) et au phosphore AEP(P) dans les eaux des cours d'eau.

# II.2 Faciès chimique des eaux des cours d'eau

Les concentrations en éléments majeurs sont données dans le Tableau 38. Les eaux sont chlorurées sodiques et les concentrations des ions suivent l'ordre décroissant suivant :  $Cl^- > Na^+ > SO_4^{-2} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+$ .

Les concentrations en Cl<sup>-</sup> varient de 3,78 à 83,5 mmol/l. Les concentrations en Na<sup>+</sup> fluctuent entre 3,69 et 71,1 mmol/l, celles de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fluctuent entre 3,1 et 7,45 mmol/l et celles de Mg<sup>2+</sup> varient entre 1,59 et 10,2 mmol/l. Pour ces quatre ions, les valeurs maximales sont marquées au niveau de l'oued Selwane (entrées d'eaux lagunaires) et les valeurs minimales au niveau de l'oued Mrader où les eaux douces dominent. Le taux de Ca<sup>2+</sup> varie entre un maximum de 7,9441 mmol/l dans l'oued Selwane et un minimum de 2,41 mmol/l dans l'oued Tawima. Les concentrations en K<sup>+</sup> varient entre 0,12 mmol/l dans l'oued Mrader et 1,11 mmol/l dans l'oued de Bouaroug (Tableau 38).

L'étude des corrélations montre que Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>,  $SO_4^{2-}$ , et Mg<sup>2+</sup> sont corrélés positivement (**Figure 88**) et ont une même origine marine. Cette signature marine dans les cours d'eau est due à des entrées maritimes pendant la période d'échantillonnage (mois de mai) au moment où le débit fluvial est très bas. En revanche, Ca<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup> sont faiblement corrélés avec le chlore ce qui témoigne de leur double origine marine et continentale.



Figure 88 : Cercles de corrélations entre les concentrations en éléments majeurs dans les cours d'eau

# II.3 Métaux lourds

Les résultats d'analyses sont donnés dans le (**Tableau 38**). Les moyennes de concentrations (en  $\mu$ g/l) des métaux traces dans les eaux des oueds suit l'ordre décroissant suivant : Fe (141) >Mn (115) > Zn (16,22) > Cu (6,56) >Ni (5,19) > Co(1,12) > Pb (0,48) > Cd (0,13).

#### II.3.1 Teneurs en métaux lourds dans les eaux des oueds

Pour apprécier la qualité des eaux des oueds, nous avons normalisé les concentrations des éléments Cd, Cu, et Pb, connus pour leur caractère toxique pour la vie aquatique, par rapport aux normes proposées par l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (USEPA, 1992). La normalisation montre que les concentrations en métaux lourds dans les eaux des oueds sont inférieures aux normes de pollution (**Figure 80**).

Par ailleurs, les teneurs en métaux lourds dans les cours d'eau sont supérieures à celles de la lagune.



Figure 89 : Normalisation des concentrations en métaux lourds dans les cours d'eau (Cd, Cu, Pb) par rapport aux normes USEPA (1992)

Nous avons également établi une classification des oueds en terme de teneur en métaux lourds. Pour cela, nous avons normalisé les concentrations en fer et manganèse par rapport à celle de l'aluminium, élément reconnu pour son origine détritique (Figure 90, a) et les concentrations en Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb par rapport à celles de Zr qui est exclusivement naturel, donc non anthropique (Figure 90, b). Les résultats trouvés montrent que ce sont les oueds Selwane et Bouaroug qui sont les plus enrichis en métaux lourds en comparaison avec les autres oueds. L'oued Beni-Enzar est le moins enrichi en métaux lourds (Figure 90).



Figure 90 : a) Normalisation des concentrations en Fe et Mn par rapport à Al dans les différents cours d'eau ; b) normalisation des concentrations en Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb par rapport à Zr

# III. Les eaux de la station d'épuration de Nador

Cette partie de notre travail est subdivisée en deux volets :

- l'étude de la qualité des eaux de la station d'épuration,
- l'étude de la qualité des boues résiduelles.

# III.1 Description de la STEP de Nador

La station d'épuration de Nador a été construite en 1980 puis réhabilitée en 1990 (doublement de la capacité de traitement de 5000 EH (équivalent habitant) à 10000 EH par jour).

La station d'épuration est composée d'un dégrilleur, d'une unité de dessablage et de déshuilage, de deux bassins d'aération, d'un clarificateur, de lits de séchage et d'un lagunage.

i. *Dégrillage* : au cours de cette étape, les déchets solides (de dimensions supérieures à deux millimètres) sont éliminés ;

**ii.** *Dessablage – déshuilage* : au cours de cette étape, les particules en suspension atteignent le fond par gravité et sont ensuite aspirées par une pompe. En ce qui concerne les huiles, elles sont éliminées par le déshuileur ; ce dernier fonctionne grâce à des micro-bulles qui adsorbent toutes sortes de graisses et d'huiles. Ces micro-bulles sont raclées et évacuées par la suite ;

**iii.** *Traitement biologique* : Le traitement à boues activées fonctionne sur deux bassins d'aération de 8000 m<sup>3</sup>. Après dégrillage–dessablage et déshuilage, les eaux prétraitées sont acheminées par gravité sur les deux bassins :

- Bassins d'aérations : lors de cette opération fondamentale dans le traitement des eaux usées, la matière organique est dégradée par une arrivée d'oxygène et les boues décantées sont soumises à la dégradation par les microorganismes aérobies ;
- *Clarificateur* : il permet de séparer l'eau traitée de la boue activée.

iv. *Traitement des boues* : les boues raclées sont ensuite séchées sur des lits de séchage par simple évaporation pendant 45 à 60 jours ;

v. *Traitement tertiaire* : c'est la dernière étape du traitement des eaux avant leurs rejets dans la lagune. Cette étape comprend quatre lagunes de maturation (1,2 m de profondeur et 16 ha de superficie), mais seules trois de ces lagunes sont fonctionnelles. Les eaux traitées séjournent 25 jours dans ces bassins, période pendant laquelle une auto-épuration naturelle se produit. Les algues de ces lagunes consomment l'excès des éléments nutritifs et les bactéries aérobies favorisent la minéralisation de la matière organique.

### Objectif

Le but est d'étudier, la qualité des rejets liquides (eaux traitées) et solides (boues d'épuration) et l'influence des rejets liquides de la STEP sur le milieu récepteur qui est en l'occurrence, la lagune de Nador.

# Méthode de l'étude

Quatre campagnes de prélèvements hebdomadaires ont été effectuées (27/08/04, 31/08/04, 3/09/04, 14/09/04) ; au cours de chaque campagne, trois étapes de traitement ont été sélectionnés (eaux brutes, eaux du traitement secondaire et eaux du traitement tertiaire). Ces informations sont indispensables pour établir un bilan du fonctionnement de la STEP en période estivale (période d'affluence touristique). Les prélèvements solides (boues résiduelles) ont été effectués au cours des campagnes de janvier 2002 et février 2003.

### Résultats

Le bilan des analyses des eaux de la STEP est donné dans le **Tableau 39**. Les données relatives à l'azote et aux sulfates sont incomplètes et ne sont pas présentées ici. Elles sont présentées dans un rapport de stage de DESS (Guyot, 2004). Divers paramètres (température, O<sub>2</sub>, MES, pH, concentrations en éléments majeurs et traces) permettent de comprendre le fonctionnement de cette station ; ils sont discutés

# **III.2** Matière en suspension

La MES est un paramètre fondamental pour apprécier la qualité des eaux rejetées par les stations d'épuration. En effet, au-delà d'une certaine concentration, les MES freinent le développement algal d'un écosystème en empêchant la pénétration de la lumière et donc la photosynthèse. Pour les STEP d'une capacité inférieure à 10000 EH, la concentration des rejets en MES ne doit pas dépasser les 20 mg/l (Fiaux *et al.*, 2003). Dans la STEP de Nador, les rejets de la MES au niveau du clarificateur (traitement secondaire) sont en moyenne de 27mg/l, valeur qui est de peu supérieure aux normes. Pour les calculs des moyennes des rejets des MES de la STEP, nous avons pris les valeurs du clarificateur et non celles des bassins tertiaires (où l'activité biologique est intense et fausse les résultats des MES). Les teneurs moyennes en MES, à l'entrée de la STEP, sont de l'ordre de 368 mg/l et celles de la sortie de 27 mg/l pour les eaux traitées. Le rendement épuratoire est donc de 92,7 %.

# III.3 pH

Comme les MES, ce paramètre contrôle la vie aquatique. En général, les eaux brutes (entrée de la STEP) sont chargées en matière organique et caractérisées par des pH basiques peu favorables à l'équilibre biologique du milieu récepteur (lac, rivière, lagune, mer...), d'où le rôle du traitement des STEP de manière à ramener ce paramètre dans la plage de 6,5 - 8. Les moyennes de pH de sortie du clarificateur sont de 7,8, valeur qui reste correcte en comparaison avec d'autres STEP (7,65 pour STEP vaudoise, Fiaux *et al.*, 2003).

# **III.4 Oxygène dissous**

Ce paramètre est contrôlé par la charge des eaux en matière organique ; ainsi, dans une eau chargée, le nombre des bactéries est très important. Ces dernières font baisser la concentration de l'oxygène dans l'eau au risque de faire disparaître des espèces dont la vie dépend de l'oxygène. La concentration moyenne de  $O_2$  dissous à la sortie du clarificateur est de 4 mg/l, teneur qui reste inférieure à celles qui sont recommandées pour la qualité de l'eau en vue de la protection de la vie aquatique  $(5,5-9,5 \text{ mg O}_2/l \text{ http://www.ec.gc.ca})$ . Ceci montre l'insuffisance de l'oxygène dans les bassins d'aération de la STEP de Nador.

# **III.5 Eléments majeurs**

Les résultats d'analyses des éléments majeurs sont donnés dans le **Tableau 39** et leurs teneurs moyennes correspondant à chaque processus du traitement sont illustrées dans la **Figure 91**. Ces moyennes montrent : (i) un enrichissement de certains éléments (Na, Ca, Mg, K et Si) dans les bassins de lagunage, (ii) une augmentation des concentrations en Fe dans les bassins d'aération, et (iii) une diminution du phosphore tout au long des étapes de traitement. L'augmentation des teneurs des éléments du premier groupe (au cours du traitement tertiaire) indique sans doute des entrées maritimes (augmentation du sodium) mais l'augmentation de Ca et Si pourrait être liée aux peuplements phytoplancotoniques. En effet, les tests siliceux et calciques (ostracodes, foraminifères et diatomées) peuvent enrichir le milieu en Ca et Si. Les entrées maritimes apportent de l'oxygène et permettent donc une aération des bassins de lagunage. L'augmentation de Fe après la sortie des bassins d'aération témoigne de l'efficacité de ces bassins dans le processus d'oxygénation de la matière organique et de transformation du fer de l'état réducteur à l'état oxydé. P diminue au cours des processus de traitement de la STEP. Le paragraphe ci-dessous met en lumière l'évolution de cet élément.

**Phosphore :** cet élément est indispensable pour le fonctionnement du cycle biologique, mais en excès, il provoque une augmentation de la productivité primaire et par conséquent, une diminution de l'oxygène dissous dans les eaux. D'où le rôle des stations d'épuration dans la régulation des rejets en phosphore. Les moyennes des concentrations en phosphore varient entre 6,5 mg/l (entrée de la STEP) – 1,8 mg/l (traitement secondaire) – 1,78 mg/l (traitement tertiaire) (**Figure 91**).

Les concentrations en phosphore après traitement sont supérieures aux normes (0,8 mg/l) (Fiaux *et al.*, 2003). Le rendement des eaux traitées (après traitement secondaire) est de 72,3 %, cette valeur augmente légèrement après le traitement tertiaire pour atteindre 73,8 %. Ces valeurs montrent l'insuffisance de traitement de la STEP de Nador par rapport au phosphore. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'améliorer le processus de traitement par l'utilisation des sels de fer et d'aluminium connus pour leur efficacité dans le traitement de cet élément.

Ces résultats montrent l'utilité de l'analyse des éléments majeurs pour la détermination du rendement d'une station d'épuration.

# **III.6 Eléments traces**

Les concentrations en éléments traces sont données dans le **Tableau 39**. Dans les eaux brutes, les teneurs moyennes en métaux lourds suivent l'ordre décroissant suivant : Zn (194,82 ppb) > Ni(22,25) > Cu(16,81) > Cr(6,94) > Co(1,08) > Cd(0,61). Dans les eaux du traitement secondaire l'ordre des éléments reste le même avec une variation des concentrations: Zn (165,65 ppb) > Ni(22,15) > Cu(16,18) > Cr(6,25) > Co(1,34) > Cd(0,52). Enfin, dans les eaux du traitement tertiaire, le même ordre est respecté mais à nouveau avec des variations des concentrations : Zn (147,38 ppb) > Ni(18,71) > Cu(18,08) > Cr
(5,93) > Co (1,25) > Cd (0.57). Les teneurs moyennes des métaux lourds dans chaque étape de traitement (Figure 92) nous ont permis de distinguer trois groupes d'éléments:

<u>Groupe i</u> : il comporte Zn, Ni et Cr. Les concentrations moyennes de ces derniers sont élevées dans les eaux brutes, diminuent après traitement secondaire et continuent à diminuer après le traitement tertiaire (Figure 92).





<u>Groupe ii</u> : il comporte Co. Ses concentrations sont plus élevées dans les eaux traitées que dans les eaux brutes. Il faut rappeler qu'au cours du processus de traitement, les MES sont détruites et libèrent donc leurs contenus en métaux lourds. Le cobalt reste en solution et se complexe peu avec les phases particulaires (argiles, matière organique...). Mais il faut ajouter que les teneurs moyennes (1,25 ppb) dans les eaux traitées sont en dessous des normes (1,9 ppb : <u>http://www.ec.gc.ca</u>), ce qui éloigne tout risque pour la vie aquatique.

*Groupe iii* : il comporte Cu et Cd. Les teneurs moyennes de ces deux éléments diminuent par traitement secondaire et augmentent au cours du traitement tertiaire.

	Date	27/0	08/04	31/0	8/04	03/0	9/04	14/09/04		
	Nature	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	
	échant	498	500	502	504	506	508	518	520	
Т	(°C)	28,0	29,6	28,1	30	27,4	27	28,6	27,5	
рΗ		7,87	8,24	7,51	8,48	7,85	8,,29	7,93	8,49	
O <sub>2</sub>	(mg/l)	0,1	4,9	0,9	11,3	0,1	4,6	0,1	8,5	
MES	(mg/l)	368	nd	300	nd	350	nd	332	nd	
Si		8,7	9,4	8,3	10,1	7,0	9,4	7,1	8,3	
Mg	I	95,2	96,1	108	84,8	65,8	83,6	64,2	84,5	
Са		159	147	152	151	123	144	137	132	
Fe	l g	0,17	0,09	0,18	0,06	0,11	0,15	0,04	0,08	
Na	_ <u> </u>	626	664	618	517	300	489	263	470	
К	Ι	30,8	35,6	29,1	33,7	25,3	29,8	24,1	28,0	
Р		1,8	1,8	6,9	2,2	6,3	1,5	6,3	1,4	
Cr		1,3	6,0	10,6	5,5	4,0	6,5	6,2	5,8	
Co	Ι	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,4	0,7	1,2	
Ni		20,8	34,5	27,4	19,4	18,4	19,5	20,9	17,2	
Cu	Ι	14,8	56,0	23,5	11,9	15,1	26,0	11,8	16,3	
Zn	Ι	107,0	207,8	205,2	132,6	228,4	173,2	150,8	136,3	
Rb		18,9	23,4	16,3	19,9	14,3	18,1	8,4	16,9	
Zr	l da	2,1	1,2	1,6	0,9	2,5	1,4	1,3	1,2	
Мо	<u> </u>	2,5	1,8	3,0	1,5	2,2	2,0	1,4	1,9	
Cd	Ι	0,2	0,6	0,7	0,5	0,3	nd	0,8	0,7	
Pb	l	8,1	20,2	12,4	5,6	8,1	11,7	5,9	9,3	
Th		0,8	0,5	0,5	0,4	1,0	0,5	0,4	0,4	
U	Ι	5,2	3,5	3,5	2,9	1,9	3,9	1,2	3,1	
Sr	Ĩ	2006	1930	2025	1987	1815	1815	2140	1758	

 Tableau 39 : Bilan des analyses des eaux brutes traitées et des eaux déversées dans la lagune (été) Entrée :

 entrée des eaux brutes ; Sortie : bassin de lagunage (traitement tertiaire)

Ce qui est intéressant dans ces résultats, c'est l'enrichissement du couple Cd - Cu dans les bassins de lagunage. Cet enrichissement pourrait être lié aux processus biologiques. En effet, ces deux éléments peuvent être absorbés par les organismes phytoplanctoniques (Amiard *et al.*, 1991), puis lors de la mort des cellules, Cd et Cu restent fixés aux molécules biogènes (Bewers *et al.*, 1987). Dans notre cas, les teneurs moyennes de ces éléments présentent des corrélations positives avec Si et Ca, ce qui confirme que Cd et Cu sont liés aux processus biologiques qui se produisent dans les bassins de lagunage.

Pour conclure cette partie, nous avons calculé le rendement de la STEP par rapport à l'élimination des métaux lourds. Pour cela, nous avons sélectionné les eaux brutes non traitées et les eaux issues du traitement tertiaire (excepté pour Cu, où nous avons pris les eaux du traitement secondaire). Les résultats sont présentés dans le **Tableau 40** ; ces derniers indiquent de faibles taux de rendement pour l'élimination des métaux lourds. Le rendement ne dépasse pas la valeur des 30%, et c'est Zn qui est le mieux éliminé. Le problème se pose surtout pour Cu qui présente un faible taux d'élimination. Il est intéressant de rappeler que les traitements

dans la STEP de Nador sont uniquement biologiques et qu'il n' y a aucune étape du processus qui vise la réduction des rejets en métaux lourds. Les taux de rendement trouvés sont surtout liés aux processus de complexation des métaux lourds par lesquels les phases minérales et organiques piègent ces métaux. Ils se retrouvent ensuite dans les boues résiduelles de la STEP mais aussi au fond des sédiments des bassins de lagunage. C'est pour cette raison qu'une étude des boues résiduelles de la STEP était indispensable.



Figure 92 : Moyenne des concentrations en métaux lourds (en  $\mu g/l$ ) dans les eaux brutes (E), les eaux du traitement secondaire (T2) et les eaux du traitement tertiaire (T3).

*Remarque* : on note pour la journée du 27/08/04, des valeurs de concentrations en métaux lourds plus importantes à la sortie qu'à l'entrée de la station. Ceci s'explique par le fait que les valeurs en sortie correspondent à des eaux qui ont subi le processus (de traitement) pendant 25 jours et qui sont donc entrées en station le 02/08/04 (date à laquelle la ville de Nador connaît une augmentation de sa population). C'est pour cette raison que les résultats de cette campagne ne sont pas pris en compte dans le calcul du rendement moyen de la station.

	Zn	Ni	Cr	Cd	Cu
Rendement (en %)	24.35	15.91	14.55	13.33	3.74

Tableau 40 : Rendement (en %) de la station d'épuration de Nador dans le traitement des métaux lourds

# **III.7** Les boues résiduelles

Les boues résiduelles ont été échantillonnées lors de deux campagnes : janvier 2002 (I -2002) et septembre 2004 (II- 2004 et III – 2004) et analysées en éléments majeurs et traces. Le but de cette partie était de déterminer, à la demande des responsables de la STEP de Nador, si les boues résiduelles pouvaient être valorisées et servir d'épandage agricole.

#### **III.7.1 Les éléments majeurs**

Les résultats des analyses figurent dans le **Tableau 41**; les pourcentages moyennes suivent l'ordre décroissant suivant : SiO<sub>2</sub> (25%) > CaO (9) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7) > P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5) > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4) > MgO (2) > K<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2) > NaO<sub>2</sub> (1). Cette composition montre la richesse des boues en éléments fertilisants (**Figure 93**) en particulier le phosphore, très utile pour la croissance des espèces végétales.



Figure 93 : Teneurs en éléments majeurs (en %) dans les boues résiduelles de la STEP de Nador

%	SiO2	CaO	Al2O3	P2O5	Fe2O3	MgO	K2o5	NaO2
I -2002	20,1	8,08	6,4	5,4	4,9	1,58	1,51	0,77
II -2004	26,17	9,94	7,39	4,63	3,82	1,99	1,83	1,06
III - 2004	27,96	9,82	7,64	4,07	3,77	1,83	1,86	1,25

#### Tableau 41 : Teneurs en éléments majeurs (en %) dans les boues résiduelles de la STEP de Nador (janvier 2002 et février 2003)

Cependant, il est également important de connaître les concentrations de ces boues en métaux lourds qui peuvent présenter un risque pour les plantes et par conséquent pour la santé humaine.

### III.7.2 Les éléments traces

Avant de valoriser les boues d'épuration dans le domaine agricole, il est indispensable de: (i) déterminer les concentrations en métaux lourds (ML) dans les boues et de les comparer aux valeurs limites au delà desquelles les boues deviennent nocives, et (ii) connaître les concentrations en métaux lourds dans les sols (où l'on veut appliquer l'épandage).

Les concentrations en ML dans les boues résiduelles de la STEP de Nador sont inférieures aux valeurs limites (Fiaux *et al.*, 2003). En ce qui concerne l'évolution des teneurs en ML, la comparaison des teneurs entre 2002 et 2004 (**Figure 94-a**) ne montre pas une grande différence. Afin de connaître les concentrations en métaux lourds dans les sols agricoles de la région de Nador, nous avons analysé trois sols superficiels dans la plaine de Bou-Areg, secteur où l'agriculture est importante. Les teneurs moyennes en métaux lourds dans ces sols suivent l'ordre décroissant suivant Zn (118 ppm) > Cr (114) > Ni (47) > Cu (38). Ces teneurs ne sont que légèrement supérieures aux teneurs de la croûte continentale (Taylor et Mc Lennan, 1995). L'ajout de boues résiduelles et, par conséquent, de métaux lourds, n'enrichit pas le sol de manière excessive, les teneurs en ML finales restant inférieures aux normes.

Nous pouvons conclure que ces boues peuvent être utilisées pour la valorisation agricole. En revanche, il est recommandé de respecter une période (entre 6 et 12 mois : http://europa.eu.int/comm/environment/) avant la première récolte pendant laquelle un suivi des paramètres physico-chimique (pH, métaux lourds, azote, phosphore...) de ces sols est indispensable.



Figure 94 : a) Comparaison des teneurs moyennes en métaux lourds (en ppm) des boues résiduelles par rapport aux valeurs limites (Fiaux *et al.*, 2003) ; b) évolution annuelle des ML dans les boues résiduelles.

La partie ci-dessus traite seulement des concentrations en métaux lourds dans les boues résiduelles. Mais il est intéressant de signaler qu'avant toute valorisation agricole de ces boues, une étude des teneurs en composés organiques est indispensable.

Hormis la valorisation agricole, une partie de ces boues pourrait être utilisée dans les forêts mais aussi dans les parcs, les espaces verts et les jardins municipaux (http://europa.eu.int/comm/environment/).

En conclusion :

- les eaux traitées de le STEP de Nador présentent des rendements acceptables en MES et en pH. Le rendement est moins bon pour l'oxygène dissous dont les valeurs restent inférieures aux recommandations. La station élimine le phosphore, mais le rendement reste insuffisant. La station présente de faibles rendements pour l'élimination des métaux lourds;

- les boues résiduelles sont riches en phosphore et pauvres en métaux lourds, ce qui permet leur valorisation dans le domaine agricole.

# IV. Eaux interstitielles

La synthèse de divers travaux (Tesson et Gensous, 1981, Guelorget *et al.*, 1983, Inani, 1995, El Alami *et al.*, 1998, Irzi, 2002, Mahjoubi *et al.*, 2003, Bloundi, 2002 et Aguila, 2004) nous a donné une vue d'ensemble sur le fonctionnement écologique et biologique en tenant compte de la tranche d'eau, du biotope et du sédiment. Ces travaux ont permis de bien cerner le problème du confinement dans la lagune, mais il reste une grande lacune en ce qui concerne l'étude des eaux interstitielles qui jouent un rôle très important dans le fonctionnement biogéochimique des sédiments de cet écosystème. C'est ce qui fait l'objet de cette partie où sont présentées, la répartition spatiale des éléments chimiques dans les eaux interstitielles (EI) et leurs relations (interactions) avec les minéraux argileux et non argileux.

#### Méthode

Les eaux interstitielles (EI) ont été extraites par compression de sédiments de carottes recueillies lors de la mission de février 2003. Cinq carottes représentatives de la bordure continentale de la lagune (là où l'influence anthropique est la plus accentuée) ont été sélectionnées (**Figure 95**). Le nombre limité des carottes étudiées est lié à la difficulté d'obtention des eaux interstitielles (granulométrie sableuse dans certains secteurs de la lagune, rétention d'un volume peu important d'eaux interstitielles dans d'autres carottes). Les échantillons de sédiments ont été pressés avec une presse actionnée par l'azote. Les eaux extraites ont été filtrées à l'aide de filtres millipore 0,45µm et analysées pour le dosage des éléments majeurs Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ainsi que des nutriments (ammonium, nitrates, phosphates et silicates). Les échantillons solides pressés ont été analysés ensuite par DRX pour l'identification des minéraux argileux et non argileux.



Figure 95 : Localisation des échantillons d'eaux interstitielles (février 2003)

# **IV.1 Encaissant**

# IV.1.1 Rappel de la composition minéralogique des sédiments lagunaires (chapitre III, partie 1)

La minéralogie des minéraux non argileux des segments sélectionnés présente un cortège très varié composé de minéraux comme le quartz, les feldspaths potassiques, les plagioclases et la calcite, les pyroxènes, l'aragonite, la goethite, la dolomite, l'hématite, la pyrite (Figure96 et 97). Ces derniers sont présents en proportions variables et bien distinctes suivant la localisation dans la lagune.

Le pourcentage en quartz varie entre 8 et 57 %. Les minima sont enregistrés au niveau des stations au Nord de la lagune et les maxima le sont au Sud. Les proportions des feldspaths potassiques (microcline, anorthoclase et sanidine) varient entre 4 % au Sud et 53 % au Nord. Celles des plagioclases (anorthite *et al*bite) varient entre 0 % au Sud et 30 % au Nord de la lagune. La distribution de la calcite (10-27 %) coïncide avec celle du quartz avec des valeurs maximales au Sud et minimales au Nord. L'ensemble des autres minéraux non argileux (Figure97) représente en moyenne 18 % du sédiment total. Nous pouvons subdiviser la lagune en deux parties : 1) la partie nord où ces minéraux sont plus abondants et variés, avec la présence des pyroxènes (3-11 %), d'aragonite (0-8 %), de goethite (2-6 %), de halite (4-9 %), et de pyrite (0-5 %) ; 2) la partie sud caractérisée par la présence de dolomite (8 %) et d'hématite (5 %).

Les résultats de l'analyse minéralogique semi-quantitative de la fraction argileuse, permettent de différencier la partie nord de la lagune à smectite dominante (jusqu'à 76 %) accompagnée d'illite (15 %) et de kaolinite (4-6 %), de la partie sud à illite dominante (53 %) accompagnée de kaolinite (28 %) et de chlorite (10 %) (Figure98).



Figure 96 : Estimations semi-quantitatives des minéraux primaires non argileux.

Figure 97: Estimations semi-quantitatives des minéraux accessoires non argileux.

Qz: quartz; Fds-K: feldspaths; Pl: plagioclase; Cal: calcite; Px: pyroxénes; Arg: aragonite; Goe: goethite; Dol: dolomite; Hl: halite; Hm: hématite; Py: pyroxénes.

# IV.1.2 Rappel de la répartition des éléments majeurs dans les sédiments lagunaires (Tableau 42 ; chapitre III partie 1)

La distribution des éléments majeurs (Aguila, 2004) est controlée par le pourcentage des minéraux argileux et non argileux. Nous avons établi les corrélations entre les minéraux majeurs et les éléments majeurs qu'ils contiennent. L'aluminium, le fer, le potassium, le soufre, le sodium et le magnésium sont plus abondants au Nord de la lagune qu'au Sud, contrairement au calcium. La distribution du calcium est contrôlée par la calcite et la dolomite (Figure 99 et 100). La distribution des autres éléments est contrôlée par les argiles, les feldspaths, les pyroxènes, les oxydes, les sels et la pyrite.



Nord de la lagune	Sud de la lagune
*** (9.21%)	* (5.1%)
* (4.58%)	*** (11.58%)
*** (6.21%)	* (2.26%)
*** (2.79%)	* (1.43%)
*** (1.74%)	** (1.09%)
*** (2.79%)	* (1.08%)
*** (2.14%)	*(0.11%)
	Nord de la lagune *** (9.21%) * (4.58%) *** (6.21%) *** (2.79%) *** (1.74%) *** (2.79%) *** (2.14%)

Figure 98 : Estimations semi-quantitatives des pourcentages en minéraux argileux

\*\*\* : abondant, \*\* : moyen, \* : peu abondant

Tableau 42 : Pourcentages en éléments majeurs dans l'encaissant (Aguila, 2004)



Figure 99 : Pourcentages en Al , Ca et Fe dans les sédiments pressés Aguila (2004).

Figure 100 :Pourcentages en K, Mg, Na et S dans les sédiments pressés Aguila (2004).

# IV.2 Caractères chimiques des eaux interstitielles

## IV.2.1 Les éléments non nutritifs

Les EI ont une composition chlorurée sodique peu variable selon les profils de chlorure et de sodium. C'est le contraire pour les ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $K^+$  dont les concentrations varient d'une station à l'autre dans la lagune et suivant la profondeur dans la carotte (W13). Ces variations sont liées au fait que ces ions interviennent dans les processus biogéochimiques (Laborde et Romano, 1983) qui se produisent dans les sédiments contrairement à Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> qui n'y interviennent que peu.

Pour bien mettre en lumière les mécanismes qui se produisent dans les sédiments lagunaires nous avons calculé les rapports EI/ES entre les concentrations en élément dans les eaux interstitielles (EI) et celles des eaux de surface (ES) (Figure101).

La moyenne de la conductivité dans les EI est de 51,8 ms/cm, valeur qui dépasse celle qui est mesurée dans les ES (46,42 ms/cm), ce qui témoigne que les EI sont plus chargées en ions. L'étude des rapports EI/ES montre au Nord de la lagune un déficit en Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans les eaux interstitielles et un léger enrichissement en K. Cet appauvrissement en Ca peut être lié à l'authigenèse de certains minéraux présents au Nord : la calcite, l'aragonite et les smectites. L'enrichissement en K<sup>+</sup> dans la partie nord est lié en majeure partie à l'hydrolyse des feldspaths-K selon la réaction : KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + 8H<sub>2</sub>O→Al(OH)<sub>4</sub><sup>-+</sup> 3H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>+ K<sup>+</sup>. Les ions K<sup>+</sup> libérés suite à cette réaction restent en solution dans les EI et ne participent probablement pas aux processus biogéochimiques du fait de leur grand rayon ionique (1,33 Å) qui les rend moins mobiles en comparaison avec les autres éléments (Caron *et al.*, 1995). Seules les EI de la station W16 (sud de la lagune) présentent un déficit en K<sup>+</sup> qui est à mettre en relation avec la présence d'illite dominante dans les sédiments ; ce déficit pourrait s'expliquer par une « capture » du potassium lors de processus de transformation des argiles héritées transportées au sein de la lagune, selon le schéma suivant : Illite continentale dégradée (structure ouverte) + K<sup>+</sup> marin → Illite bien ordonnée (Grim *et al.*, 1949).

Les teneurs en  $Mg^{2+}$ et  $Ca^{2+}$  varient d'une station à une autre et aussi en fonction de la profondeur, les plus fortes valeurs étant enregistrées au niveau de la station W16 (20-30 cm). Calcium et magnésium sont ici hérités de l'arrière pays.

En conclusion, les eaux interstitielles ont des teneurs en  $Na^+$  peu variables et en général identiques à celles de l'eau de la lagune, ce qui témoigne d'un bon échange entre les EI et les eaux de lagune. Les ions potassium sont enrichis dans les EI du fait de la poursuite de l'hydrolyse des feldspaths au sein du sédiment ; mais dans l'échantillon W16 où il y a peu de feldspaths, K<sup>+</sup> est déficitaire

Dans la partie suivante, nous avons étudié les relations entre les ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  et  $SO_4^{2-}$ , 1) à l'interface eau-sédiment (répartition latérale) et, 2) dans les horizons à la base des carottes (répartition verticale) afin de comprendre les processus biogéochimiques qui s'y produisent.



Figure 101 : Composition en éléments majeurs (mmol/l) des eaux interstitielles dans quelques stations de la lagune de Nador.

Figure 102 : Rapport des concentrations en éléments majeurs (mmol/l) entre les eaux interstitielles et les eaux de surface.

#### IV.2.2 Les éléments nutritifs

#### a) Les sulfates

Le rapport EI/ES pour les sulfates est inférieur à 1 dans toutes les stations étudiées (Figure102). Ceci montre une diminution des sulfates dissous dans les eaux interstitielles, qui pourrait être liée à la présence des bactéries sulfato-réductrices ; ces dernières interviennent lorsque les donneurs en oxygène se font rares. La consommation des sulfates se fait dans ces cas selon la réaction suivante :  $CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2$  (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Cette diminution des sulfates dans les EI témoignerait d'un appauvrissement en oxygène et en l'occurrence de conditions anoxiques dans les sédiments lagunaires.

Dans les secteurs bien oxygénés de la lagune en revanche (par exemple E de l'oued Saleh), les EI sont chargées en oxygène dissous et les ions  $SO_4^{2^-}$  s'associent aux ions  $Ca^{2^+}$  pour former du gypse lorsque la solution est sursaturée en ce minéral, selon la réaction :

 $SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4$  (Figure 108).

#### b) L'ammonium et les nitrates

Dans des conditions oxydantes, les ions ammonium  $(NH_4^+)$  constituent les premières formes de la minéralisation de la MO, d'où la grande concentration de cet ion dans les EI (Figure103). Si l'oxygène n'est pas utilisé en totalité, la minéralisation de la MO continue par la conversion de la forme réduite  $NH_4^+$  en la forme oxydée  $NO_3^-$  (nitrate).

Ce qui est remarquable dans les deux stations (W13 et W8), ce sont les fortes concentrations en ammonium, ce qui témoigne d'une faible transformation des ions ammonium en nitrates.

En plus de leurs fortes teneurs en ammonium, ces deux stations sont caractérisées par des faibles teneurs en sulfates qui témoigneraient de l'intensité du processus de sulfato-réduction.

#### **Relation Ammonium - Sulfates**

La **Figure103** montre une corrélation négative entre les concentrations en  $SO_4^{2^-}$  et  $NH_4^+$ . L'augmentation en ammonium est accompagnée par de faibles concentrations en sulfates, ce qui signifie qu'il y a développement de micro-environnements réduits qui sont le siège d'une sulfato réduction active. L'échantillon W16 est particulier, avec un faible taux en ammonium, donc de produits de la minéralisation de MO. Ceci est lié au faible pourcentage de matière organique minéralisable (COT <0.4 % ; El Alami *et al.*, 1998).



Figure 103 : Variations des concentrations en  $SO_4^{2-}$  en fonction de celles de  $NH_4^+$  dans les eaux interstitielles.

Figure 104 : Variations des concentrations en  $SO_4^{2-}$  en fonction de celles de  $Ca^{2+}$  dans les eaux interstitielles.

#### c) Exemple d'un profil vertical des EI (carotte W13)

Le profil vertical des concentrations en calcium (Figure5) montre une décroissance régulière de la surface vers le bas de la carotte. Cette diminution pourrait étre liée à la combinaison des ions calcium avec les ions carbonates et les ions magnésium pour former de la calcite qui a été identifiée par diffraction des rayons X, et de la dolomite. Les calculs de l'indice de saturation des eaux pour ces deux espèces minérales ont été effectués à l'aide d'un programme informatique (EQL/EVP ; Risacher et Clement, 2001). Ces calculs confirment que les eaux interstitielles de cette station se situent dans les champs de sursaturation par rapport à la calcite et à la dolomite avec des indices de 3,33 et de 46,27 respectivement.

Le profil vertical des concentrations en sulfates (Figure105) montre une décroissance régulière des teneurs en sulfates de la surface vers le bas de la carotte. Ce déficit ne peut pas être lié à une précipitation de gypse, car les calculs d'indice de saturation montrent que ce minéral se trouve dans le champ de sous saturation avec un indice de 0,42. La diminution du taux de sulfates pourrait être lié à la minéralisation de la matière organique (Figure106). En effet, l'oxygène devient rare avec la profondeur et l'oxydation de la matière organique se fait par les bactéries sulfato-réductrices qui consomment l'oxygène des ions sulfates. Avec la diminution des taux de sulfates, le milieu devient alcalin (pH = 8,08) (Figure105). La désoxygénation du milieu entraîne, par ailleurs, la réduction des composés oxydés du fer (ferriques) à l'état ferreux beaucoup plus soluble. Les sulfates, réduits en sulfures, se lient au

fer pour former la pyrite stable dans les conditions de faible Eh et de pH alcalin. Ceci s'observe également dans les sédiments de la base de la carotte W46 (Figure 107).

Les différentes étapes de réduction des sulfates et du fer pour former la pyrite sont les suivantes :

- ▶ 1ère étape : étape biotique de la dégradation de la matière organique par les bactéries sulfato-réductrices : CH<sub>2</sub>O + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → H<sub>2</sub>S + 2 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)
- > 2ème étape : réduction du fer ferrique (hématite d'origine détritique) en fer ferreux

• 
$$Fe_2O_3 + 6H^+$$
 2  $Fe^{3+} + 2H_2O$ 

**b 3**ème étape :  $Fe^{2+} + H_2S \iff FeS + 2H^+$ 

4ème étape : transformation du monosulfure de fer en disulfure par apport de S : FeS +
S → FeS<sub>2</sub>











Figure 107 : Photo par microscopie électronique à balayage de pyrite framboïdale (W46)

Figure 108 : Photo par microscopie électronique à balayage de gypse (W4)

# Points clés du chapitre IV

## **Partie 1 : Eaux intra-lagunaires**

- Les températures moyennes des eaux intra-lagunaires varient entre 16°C (en hiver), et 29 °C (en été) ;
- Les teneurs moyennes de la salinité varient entre 35,99 ‰ en hiver, et 38,54 ‰ en été.
   Les maxima sont enregistrés au niveau des deux secteurs de Beni-Enzar (40,9 ‰) et d'Arekman (40,1‰) ;
- Les valeurs maximales en COD sont relevées dans les deux zones confinées hyperhalines de Beni-Enzar (4,28 ppm) et d'Arekman (3,48 ppm). Ceci est lié aux apports des eaux usées ;
- Les valeurs maximales en silice sont cartographiées dans trois zones : (i) Beni-Enzar,
   (ii) Arekman, et (iii) Nador. Cet élément a deux origines, l'une autochtone (tests des diatomées) et l'autre allochtone (terrigène) ;
- Les paramètres cités ci-dessus nous ont permis de subdiviser la lagune en quatre zones : (i) la zone littorale caractérisée par de faibles valeurs de salinité, de pH, de COD et de silice, (ii) la zone continentale caractérisée par des pics d'alcalinité, (iii) la zone confinée d'Arekman où l'activité biologique est très intense et (iv) la zone très confinée de Beni-Enzar où la précipitation minérale est importante.
- Les eaux sont de nature chlorurée sodique ;
- Les eaux de la lagune sont en général plus riches en phosphore qu'en azote, signature de l'influence anthropique (eaux domestiques, industrielle et agricoles). L'azote est le facteur limitant de la croissance algale (N/P < 16); les concentrations en éléments nutritifs sont plus élevées en hiver qu'en été à cause des apports terrigènes des cours d'eau et d'une réduction de l'activité biologique;
- Les teneurs en métaux lourds sont inférieures aux normes USEPA (1992); leur biodisponibilité dépend des conditions d'oxydo-réduction et de la teneur en matière en suspension. Certains d'entre eux participent au cycle biologique

## Partie 2 : Eaux extra-lagunaires

- Les teneurs en COD particulièrement élevées et les faibles concentrations en oxygène dissous dans les cours d'eau du Nord de la lagune (Beni-Enzar et Bouaroug) indiquent une pollution organique ;
- De façon générale, les teneurs en COD des cours d'eau sont supérieures à celles des eaux lagunaires ; la matière organique acheminée par les cours d'eau est donc soit consommée dans la lagune, soit sédimentée ;
- Les composés azotés sont dominants (N/P > 16) ; c'est le phosphore qui est le facteur limitant de la croissance algale et c'est surtout sur cet élément qu'il faut agir pour lutter contre l'eutrophisation ;

- Les résultats d'analyses des éléments majeurs indiquent une double influence 'marine et terrigène' ;
- Les teneurs en métaux lourds dans les eaux des oueds sont inférieures aux normes USEPA (1992), mais supérieures à celles de la lagune ; ce sont les oueds Selwane et Bouaroug qui se distinguent avec les plus fortes teneurs.

## Partie 3 : Eaux de la station d'épuration

- En ce qui concerne les effluents, le traitement de la STEP de Nador a un bon rendement pour la MES et le pH. En revanche, les rendements pour l'oxygène dissous et pour le phosphore sont faibles : les concentrations sont inférieures aux recommandations. La station n'est pas équipée pour l'élimination les métaux lourds et le rendement est faible;
- les boues résiduelles sont riches en phosphore et pauvres en métaux lourds, ce qui permet leur valorisation dans le domaine agricole ;

## **Partie 4 : Eaux interstitielles**

- Les eaux interstitielles ont des teneurs en Na<sup>+</sup> peu variables et, en général, égales à celles de l'eau de lagune. Cet ion étant mobile, il témoigne d'un bon échange entre les EI et les eaux de lagune. En revanche, les EI sont enrichies en ions potassium par rapport à l'eau de lagune ; ceci est lié, d'une part à la faible mobilité de cet ion et d'autre part, à la poursuite de l'hydrolyse des feldspaths au sein du sédiment. En ce qui concerne le calcium et le magnésium, leurs concentrations dépendent de la minéralisation de la matière organique ;
- Des micro-environnements confinés et réduits sont mis en évidence dans certaines zones. Ils sont appauvris en sulfates et riches en ammonium ; la matière organique dégradée par sulfato réduction favorise la formation de pyrite ;
- Le processus de sulfato-réduction se poursuit dans les sédiments plus profonds et induit une diminution des concentrations en sulfates et une augmentation des concentrations en ammonium.

#### Introduction

Les matières en suspension regroupent toutes les matières insolubles dans l'eau. Elles sont généralement constituées en majorité de composants inorganiques et de façon mineure de composants organiques. La fraction inorganique peut être composée de quartz, de feldspaths et d'argiles. En ce qui concerne la fraction organique, elle peut se composer de micro-organismes (diatomées, foraminifères, radiolaires, ostracodes) et de matières végétales (Kouamé, 1995).

Les teneurs en matière en suspension (MES) dans des eaux lagunaires, sont liées aux paramètres intra-lagunaires à savoir, la vitesse des vents, la nature des marées, la bathymétrie et la nature du sédiment (Labbardi *et al.*, 2004). Les paramètres extra-lagunaires sont : la pluviosité (érosion) et la nature des formations géologiques qui alimentent ces écosystèmes.

# I. Matière en suspension

#### Objectif

Le dernier compartiment étudié dans ce chapitre est la matière en suspension (MES). Cette partie comporte trois volets : (i) l'étude des concentrations en MES, ceci pour déterminer le flux sédimentaire), (ii) l'étude de la matière organique particulaire (MOP) afin de cartographier les secteurs de la lagune où la production organique est très prononcée et (iii) l'étude de la composition minéralogique dans le but d'expliquer la nature du flux sédimentaire et de la composition chimique afin d'identifier les métaux lourds piégés par la MES.

#### Méthode

Les matières en suspension ont été collectées au cours de la campagne de janvier 2002, période hivernale où les cours d'eau ont de forts débits et où l'apport en flux sédimentaire est plus important. Vingt-huit échantillons répartis sur la totalité de la lagune ont été sélectionnés pour étudier la nature des matières en suspension, (Figure 109). Pour l'étude de la matière organique particulaire, notre choix s'est limité à onze échantillons. Seules six stations ont été sélectionnées pour l'étude de la composition chimique.

#### Résultats

Les concentrations de MES varient entre 10 mg/l (côté central nord de la lagune) (**Tableau 43**), et 256 mg/l (sortie des bassins de lagunage de la STEP), avec une moyenne de 53 mg/l ; cette valeur moyenne est supérieure à celle donnée par Inani, (1995) qui est de l'ordre de 32,36 mg/l. Par ailleurs, lorsqu'on compare les teneurs moyennes en MES dans la lagune Moulay Bousselham (côte atlantique marocaine) qui s'échelonnent entre 15 et 35 mg/l (Labbardi *et al.*, 2004) à celles de la lagune de Nador, on constate que la charge particulaire est très forte.

L'étude de la répartition des MES (Figure 110) permet de subdiviser la lagune en trois zones :

Zone I : les teneurs en MES sont supérieures à la moyenne dans cette zone au Sud de la lagune, qui englobe l'embouchure des principaux oueds de régime permanent qui alimentent la lagune (oueds Mrader et Selwane) et les stations limitrophes de la ville d'Arekman.

- Zone II: elle est située à la sortie des bassins de traitement tertiaire de la station d'épuration de Nador (STEP) où l'on enregistre les plus fortes teneurs en MES, cinq fois supérieures à la moyenne.
- > Zone III : elle est caractérisée par des teneurs en MES inférieures à la moyenne.



Figure 109 : Carte de localisation des stations de prélèvement de la matière en suspension (janvier2002)

Les valeurs maximales des teneurs en MES sont détectées au niveau de la bordure continentale de la lagune et sont en relation avec l'érosion de l'arrière pays et avec l'intensité de l'hydrodynamisme qui favorise la remise en suspension des sédiments. Les échantillons de la bordure littorale, par contre, présentent de faibles teneurs en MES, proches de celles trouvées dans la station extra-lagunaire (W<sub>2</sub>12 prélevé dans la mer Méditerranée, **Figure 109**). Dans la bordure continentale, la partie nord est caractérisée par un apport sédimentaire moins important que dans la partie sud de la lagune (**Figure 110**). On remarque, en effet, que les particules récupérées après filtrage de l'eau sont plus abondantes dans les échantillons de la partie sud (**Figure 111**, a) que dans ceux du Nord (**Figure 111**, b). Par ailleurs la composition minéralogique est plus variée au Sud (quartz, calcite, dolomite, aragonite, argiles ; **Figure 24**, a) par rapport au Nord (argiles, feldspaths ; (**Figure 111**, b). La forte charge particulaire du secteur sud est liée à l'hydrodynamisme responsable de la remise en suspension des particules de calcite et de quartz de grandes tailles. Ceci est bien illustré par la **Figure 111**, c et d, où l'on constate que la taille des grains de quartz remis en suspension peut atteindre 100 µm, et 50

 $\mu$ m pour la calcite. En ce qui concerne la bordure continentale nord, la MES est constituée en majeure partie d'argiles malgré la grande diversité minéralogique de l'arrière pays. La tranche d'eau est plus importante dans ce secteur et l'hydrodynamisme est moins intense. Dans ces conditions, les particules de feldspaths, de calcite et de quartz se déposent et seules les argiles restent en suspension. Ces mêmes observations ont été faites dans d'autres milieux côtiers tel que le détroit du Pas de Calais où l'on assiste à une décantation plus efficace en période de faible action hydrodynamique. La MES est ainsi enrichie en fraction fine où dominent les alumino-silicates et les composés organo-minéraux (Douez *et al.*, 1993).

stations	MES (mg/l)	MOP (mg)	stations	MES (mg/l)	MOP (mg)
W <sub>2</sub> 1	61,2	8,2	W <sub>2</sub> 15	32	10,1
W <sub>2</sub> 2	70,8	15,3	W <sub>2</sub> 16	10,4	nd
W <sub>2</sub> 3	42	nd	W <sub>2</sub> 17	28	nd
W <sub>2</sub> 4	68,8	11,5	W <sub>2</sub> 18	10	nd
W <sub>2</sub> 5	72,8	9,9	W <sub>2</sub> 19	40,4	nd
W <sub>2</sub> 6	36,8	12	W <sub>2</sub> 20	45,6	nd
W <sub>2</sub> 7	40,4	nd	W <sub>2</sub> 21	256	nd
W <sub>2</sub> 8	44,8	13,3	W <sub>2</sub> 22	56,4	nd
W <sub>2</sub> 9	42,4	10,5	W <sub>2</sub> 23	44,8	nd
W <sub>2</sub> 10	37,6	11,6	W <sub>2</sub> 24	120,8	nd
W <sub>2</sub> 11	33,2	nd	W <sub>2</sub> 25	65,6	nd
W <sub>2</sub> 12	14,8	12,6	W <sub>2</sub> 26	52	nd
W <sub>2</sub> 13	34,8	nd	W <sub>2</sub> 27	41,6	nd
W <sub>2</sub> 14	24	11,1	W <sub>2</sub> 28	52	nd

Tableau 43 : Concentrations en matière en suspension (MES) (en mg/l) et teneurs en matière organique
particulaire (MOP) (en mg) dans différentes stations de la lagune (janvier 2002)

Dans la partie sud de la lagune, au voisinage de la ville d'Arekman (Figure 110), les teneurs en MES sont élevées ; mais celles ci sont essentiellement constituées de matière organique issue des eaux usées.

## I.1 Matière organique particulaire (MOP)

La MOP est constituée de matière animale et végétale. C'est un bon indicateur de la richesse biologique d'un écosystème. Elle constitue le premier maillon de la chaîne alimentaire dans le cycle biologique. Le **Tableau 43** donne les charges en MOP qui varient entre 8,2 mg (bassin d'Arekman) et 15,3 mg (embouchure des égouts de la ville d'Arekman), avec une moyenne de 11,5 mg. Les stations où les teneurs en MOP sont au-dessus de la moyenne sont réunies dans les zones II et III (**Figure 110**, b).



Figure 110 : Répartition spatiale a) des teneurs en MES (en mg/l) et b) de la MOP (en mg) (janvier 2002). Les triangles indiquent les stations où les teneurs sont supérieures à la moyenne, et les carrés désignent celles où les valeurs sont très supérieures à la moyenne.

La zone III représente l'embouchure des égouts de la ville d'Arekman où les fortes teneurs en MOP sont liées aux eaux usées non traitées. La zone II réunit le bassin de Nador, le centre de la lagune et la passe (communication entre la lagune et la mer Méditerranée). Au niveau de cette zone, la MOP pourrait être d'origine algale. Ceci est bien illustré par les observations microscopiques (MEB) qui montrent la présence de fragments de squelettes de diatomées centriques (Figure 111, e) et allongées (Figure 111, f). La zone I est caractérisée par de faibles teneurs en MOP. Ces faibles valeurs sont surtout liées à l'hydrodynamisme qui favorise la biodégradation d'une partie de la matière organique, mais aussi leur transport vers d'autres secteurs plus calmes de la lagune.

Remarque : les sites limitrophes de la ville de Beni-Enzar (Nord Ouest de la lagune) présentent des teneurs de MES faibles en MOP, malgré les forts apports d'eaux usées non traitées. Ces faibles teneurs peuvent être liées au processus de précipitation dans ce secteur. En effet, les eaux sont chargées en ions et la précipitation est très active (chapitre IV, partie 1). Ainsi, les minéraux (argiles, sels, carbonates...) peuvent se complexer avec la MOP au cours de leur précipitation et sédimenter. Ce processus enrichit les sédiments lagunaires superficiels en COT (chapitre III, partie 3).



Figure 111 : Observation de la MES (photos prises au MEB) a) photo d'ensemble de la MES de la station  $W_224$  (sud de la lagune) ; b) photo d'ensemble de la MES de la station  $W_214$  (nord de la lagune) ; c) grain de calcite dans la station  $W_224$  ; d) grain de quartz dans la station  $W_224$  ; e) fragments de squelettes de diatomées centriques dans la station  $W_28$  ; f) fragments de squelettes de diatomées allongées dans la station  $W_28$ .

# I.2 Composition chimique de la matière en suspension

## I.2.1 Les éléments majeurs

L'étude de la composition en éléments majeurs dans les MES (ICP-AES) couplée à l'étude minéralogique (DRX) permet de déterminer la nature minéralogique des particules en suspension (Tableau 44 -a; Figure 112).

Les teneurs moyennes en éléments majeurs suivent l'ordre décroissant suivant : Na (16,77%) > Ca (1,61) > Mg (0,96) > Fe (0,54) > Al (0,45) > K (0,41).

L'abondance de Na est liée à la présence de halite (Figure 112). C'est dans le bassin de Nador et à la sortie de la STEP que les teneurs en éléments majeurs dans la MES dépassent les moyennes (Figure 113-a). L'abondance d'Al dans ce secteur est associée à la présence d'alumino-silicates (feldspaths et argiles, Figure 112-a). En ce qui concerne Mg, il est surtout lié aux pyroxènes et olivines ; P est lié à l'activité biologique et aux apports anthropiques en phosphates très prononcés dans ce secteur (Figure 111 - e - f); K est lié aux feldspaths potassique (Figure 112-a); Ca est lié à la fois à l'anorthite et à l'activité biologique, puisqu'il est le composant majeur des carapaces de diverses algues phytoplanctoniques ; Fe, quant à lui, est lié aux hydroxydes et aux argiles. Il faut ajouter que ce secteur est caractérisé par des teneurs assez importantes en MOP (Figure 110-b) qui peut se complexer avec les aluminosilicates et former un piège pour les cations. Dans la partie sud de la lagune (Selwane, Mrader et Arekman), les teneurs en éléments majeurs sont moins élevées que dans la partie nord. On assiste à une abondance de Mg à cause de la présence des dolomites (Figure 112-b), des chlorites et de K lié à l'illite très présente dans ce secteur. Il faut remarquer que les teneurs des éléments majeurs au voisinage d'Arekman sont toutes en dessous des moyennes ; elles sont en relation avec la faible présence de matière minérale dans les MES de cette station.

#### I.2.2 Les éléments traces

Dans ce travail, nous avons étudié les métaux lourds dans les sédiments et dans les eaux de la lagune. Afin de compléter cette base de donnée, nous avons entrepris une étude des métaux lourds dans la MES, compartiment qui participe activement dans les processus piégeage et d'échange avec l'eau et les sédiments (chapitre IV, partie 1). Il faut mentionner qu'aucune étude antérieure n'a concerné ce compartiment, d'où l'originalité de ce travail.

Le **Tableau 45-**b, récapitule les résultats de l'analyse des éléments traces dans les MES. Les teneurs moyennes des métaux lourds suivent l'ordre décroissant suivant : Zn (101,64 ppm) > Cr(15,13) > V(13) > Cu(11,64) > Ni(6,04) > Pb(4,39) > Co(2,4) > As(1,73) > Cd(0,43). Comme pour les sédiments et les eaux, les MES montrent une dominance du zinc par rapport aux autres éléments. La répartition spatiale des métaux lourds (dans les MES, **Figure 114-b**) montre que :

- c'est la station située à la sortie de la STEP qui est la plus chargée en métaux lourds avec des teneurs au dessus des moyennes, à l'exception de Cd et de Zn.
- la station située au voisinage de la ville de Nador est également très riche en Cu, As, Cd, Cr et Ni.
- la station de l'ancienne usine de traitement de minerais présente les plus fortes teneurs en Zn et des valeurs élevées en Pb en comparaison avec les autres stations étudiées.
- les stations du sud de la lagune (Selwane, Mrader et Arekman) présentent des teneurs en métaux lourds moins élevées en comparaison avec les stations de la moitié nord de la lagune. Au niveau du secteur de Selwane, les teneurs en Cr et en Ni dépassent la moyenne. Plus au sud (station de Mrader), seul le Pb présente des teneurs élevées.
- à l'extrémité sud-est de la lagune (Arekman), les teneurs en métaux ne dépassent pas les moyennes.



 $W_{2}^{2}24.$ 

Les teneurs en métaux lourds dans les MES dépendent de la composition minéralogique et des teneurs en MOP. C'est ainsi que dans les secteurs avec dominance d'oxydes (ancienne usine de traitement de minerais) la MES est riche en Zn et Pb. Dans les secteurs où les smectites et la MOP dominent (bassin de Nador et sortie de la STEP), les teneurs en métaux lourds (Cu, As, Pb, Cd, Cr, Ni, Co) sont plus élevées. Dans le dernier secteur (côté sud de la lagune) où la chlorite domine, on assiste à une dominance de Cr et Ni.

L'étude de la composition chimique de la MES nous a permis de cerner partiellement le rôle de celle-ci dans les processus biogéochimiques de la lagune. Mais il serait intéressant dans les prochaines études de multiplier le nombre de stations étudiées et de faire des prélèvements saisonniers dans le but de préciser l'évolution spatio-temporelle de la composition chimique de la MES.

	g d'élement par 100g de MES										
%	AI	Mg	Ca	Fe	Na	ĸ	Р				
MW2(S)2C	0,05	0,71	0,51	0,06	13,59	0,21	0,03				
MW5(S)2C	0,40	1,22	1,34	0,24	14,44	0,26	0,03				
MW8(S)2C	0,75	1,56	2,45	0,53	20,42	0,49	0,07				
MW21(S)2C	1,18	0,07	3,25	2,16	5,87	0,71	0,05				
MW22(S)2C	0,31	1,35	1,32	0,18	22,86	0,43	0,08				
MW28(S)2C	0,04	0,88	0,79	0,03	23,42	0,36	0,01				

Tableau 44 - a : Pourcentages en éléments majeurs dans les matières en suspension (janvier 2002)

ppm	Mn	Ti	Sr	Ba	V	Ni	Co	Cr	Zn	Cu	As	Zr	Cd	Pb
MW2(S)2C	20,98	34,75	73,99	2,97	2,52	4,24	0,22	6,34	25,26	6,98	0,65	1,45	0,04	3,21
MW5(S)2C	42,39	272,80	92,04	73,76	8,16	7,06	1,12	13,86	94,30	5,09	0,95	8,69	0,12	4,77
MW8(S)2C	80,36	549,11	152,28	44,87	18,56	6,70	1,87	25,03	50,22	17,93	2,40	11,93	1,95	4,01
MW21(S)2C	363,17	1 609,69	149,67	217,38	40,15	7,14	10,17	18,84	91,27	22,93	5,03	29,82	0,08	6,87
MW22(S)2C	52,68	173,40	128,52	15,43	6,32	5,32	0,82	15,91	86,95	9,86	0,93	4,15	0,36	2,48
MW28(S)2C	nd	24,23	100,74	7,50	2,31	5,77	0,23	10,78	261,83	5,94	0,45	0,53	0,04	5,03

Tableau 45 - b : Teneurs en éléments traces (en ppm) dans les matières en suspension (janvier 2002)



Figure 113 -a : Distribution spatiale des teneurs en éléments majeurs (en %) dans les MES prélevées en janvier 2002 (les triangles indiquent les stations dont les teneurs sont supérieures à la moyenne).



Figure 114 - b : Distribution spatiale des teneurs en éléments traces (en ppm) dans les matières en suspension prélevées en janvier 2002 (les triangles indiquent les stations dont les teneurs sont supérieures à la moyenne).

# Points clés du chapitre V

- Les teneurs en matière en suspension sont maximales à la sortie de la station d'épuration suivie de la partie sud de la lagune où les apports terrigènes et l'hydrodynamisme sont actifs. Au Nord, les teneurs en matière en suspension sont faibles et riches en argiles ;
- Les teneurs maximales en MOP sont notées au voisinage de la ville d'Arekman et les minima, sur la bordure continentale sud de la lagune où les courants participent à la biodégradation ;
- Les éléments majeurs ont les teneurs les plus élevées à la sortie de la station d'épuration et au niveau du bassin de Nador. Ceci est lié à l'abondance des argiles dans ces deux secteurs ;
- La MES est riche en Zn et Pb dans le secteur de l'ancienne usine de traitement de minerais où dominent les oxydes. Les teneurs en métaux lourds (Cu, As, Pb, Cd, Cr, Ni, Co) sont plus élevées dans les secteurs où les smectites et MOP dominent (bassin de Nador et sortie de la STEP). On assiste à une dominance de Cr et Ni dans le dernier secteur (côté sud de la lagune) où la chlorite domine.

# Introduction

L'étude présentée ici a été menée par le laboratoire de Géodynamique et Paléontologie de l'Université de Huelva en Espagne (Ruiz *et al*, 2005). Elle concerne des bioindicateurs, les ostracodes qui reflètent l'état de pollution des hydrosystèmes. Les résultats de ces travaux ont permis de définir des zones contaminées dans la lagune. Elles sont comparées ici à celles qui ont été établies par l'étude géochimique des eaux et des sédiments (chapitres III à V).

# I. Les ostracodes : généralités

Les ostracodes sont des crustacés de taille millimétrique (0,15 à 2 mm). Ces organismes sont protégés par une carapace qui peut être lisse ou ornementée. Ces derniers s'adaptent aux différentes conditions de milieux et on les trouve dans différents écosystèmes aquatiques. La distribution des ces organismes dépend de divers facteurs : salinité, température, nature du substratum, bathymétrie et quantité des nutriments. La composition chimique de la carapace reflète certains des caractères physiques ou chimiques du milieu ambiant et c'est lors de la préparation de la mue que les éléments chimiques du milieu se fixent sur les tests de ces micros crustacés (Rio, *et al.*, 1997). L'ostracofaune reflète donc l'état anthropique d'un hydrosystème (Carbonel, 1978, Bodergat, 1991 et Rio *et al.*, 1997). Les changements observés peuvent être traduits par une faible biodiversité, une déformation dans la structure ou encore un déséquilibre 'espèces juvéniles – espèces adultes'. Ces bioindicateurs sont très sensibles aux conditions anoxiques, à la présence d'huiles et aux teneurs élevées en métaux lourds (Ruiz *et al.*, 2005).

Les conditions naturelles qui contrôlent la distribution des ostracodes sont la salinité, la température, la nature du substrat, la bathymétrie et les quantités de nutriments.

- La salinité : dans les milieux lagunaires, on assiste à une faible biodiversité. Ceci est lié aux conditions de vie stressantes : variations rapides et fréquentes de la salinité ; sursalure, dessalure et évaporation.

- La température : on trouve des espèces différentes dans différents intervalles de température.

- Le substrat : les sédiments grossiers, comme les sables, ont une population d'ostracodes restreinte. Les sédiments mixtes 'sablo - argileux' renferment une faune plus importante. Les ostracodes sont abondants dans les premiers centimètres du sédiment et peuvent vivre jusqu'à 15cm de profondeur.

- La bathymétrie : C'est sur le plateau continental, qu'on trouve la densité la plus importante en ostracodes (domaine phytal).

- Les nutriments : La quantité de nutriments contrôle le développement des ostracodes.

# II. Répartition des ostracodes dans la lagune de Nador en fonction des conditions physico-chimiques du milieu

L'ostracofaune de la lagune de Nador comporte essentiellement des espèces d'eau lagunaire (Figure 115). Dans la lagune externe (bordure littorale), les populations sont abondantes et diversifiées ; le nombre d'individus et d'espèces diminue vers la partie continentale (Nador) ; dans la partie septentrionale (Beni-Ensar), par contre, la densité de population est forte et la biodiversité est faible (Ruiz *et al.*, 2004). Quatre stations sont stériles à l'échelle de la lagune. Il s'agit de : (i) secteur de l'ancienne mine ; (ii) secteur de la passe ; (iii) sortie de la station d'épuration et (iv) embouchure de l'oued Selwane. Selon Ruiz *et al.* (2004), cette absence est liée à plusieurs facteurs notamment la pollution par les métaux lourds devant l'ancienne usine de minerais et dans le secteur de Selwane, de faibles concentrations en oxygène dissous à la sortie de la STEP et une forte hydrodynamisme dans le secteur de la passe. Les résultats de notre étude géochimique nous ont permis de compléter ces interprétations et les anomalies des bioindicateurs peuvent être expliquées comme suit :

La station de Beni-Enzar : la densité de population est forte (28 individus/g). *Cyprideis torosa* est l'espèce dominante (92 % - 95 %).Ce sont les espèces juvéniles (72,8 %) qui dominent par rapport aux espèces adultes (27.8 %) (Ruiz *et al.*,, 2004). Il faut signaler que cette station est remarquable par un taux de salinité qui varie de 35,6 ‰ (hiver) à 40,9 ‰ (été). Ces fortes salinités constituent un facteur stressant pour le développement des ostracodes et seules les espèces résistantes continuent à peupler ce secteur. Cette espèce est bien connue pour sa large valence écologique (adaptation à divers écosystèmes) à l'égard du facteur de salinité (Bodergat *et al.*, 1991). La faible biodiversité dans ce secteur pourrait être liée aux problèmes de pollution organique et surtout aux apports en éléments nutritifs (Figure 77), mais aussi aux apports des hydrocarbures lourds par les eaux domestiques (Tableau 25, chapitre III, partie 3).

Bodergat *et al.* (1991) ont montré qu'il existe une relation entre : (i) la composition chimique des valves, (ii) l'ornementation et (iii) les conditions physico-chimiques de l'environnement. Ainsi, dans les milieux confinés **hyperhalins**, les carapaces sont lisses et très fines. Ceci est observé dans la station de Beni-Ensar où les carapaces d'ostracodes sont lisses et de surcroit déformées. Cette déformation est probablement liée aux conditions de confinement de ce secteur (**Figure 77**) qui favorisent une précipitation massive des ions calcium sous formes de calcite et de gypse (**Figure 77**). Ce processus de précipitation appauvrit les eaux en calcium et freine ainsi le développement des carapaces des ostracodes qui utilisent le calcium du milieu ambiant (Bodergat *et al.*, 1991).

La station de la passe et de Selwane : dans ces deux secteurs, l'ostracofaune est absente. Au niveau de la passe, cette absence est plutôt expliquée par un hydrodynamisme important qui est un facteur limitant pour le développement de ces espèces (Carbonel, 1978). Dans le secteur de Selwane, l'absence de ces micros crustacés serait liée, selon Ruiz *et al.* (2004), à la pollution par les métaux lourds. Cependant, nos résultats d'analyses des eaux et

des sédiments montrent que cette zone n'est pas très enrichie en métaux lourds (Figure 42, 92). La raison la plus probable de cette absence d'ostracodes est l'hydrodynamisme intense comme c'est le cas dans la passe. En effet, dans le secteur de Selwane, la rencontre des deux masses d'eaux d'origines différentes (continentale et marine) intensifie l'hydrodynamisme dans les courants qui peuvent balayer la microfaune. Le fond de ce secteur est donc sableux et est impropre à la colonisation des ostracodes.

La station de l'ancienne mine : l'absence de l'ostracofaune dans cette zone est liée à la pollution par les métaux lourds (Ruiz *et al.*, 2004) ; en effet, les concentrations en métaux lourds sont élevées dans cette station (Figure 41). Mais ce secteur est aussi caractérisé par des sédiments grossiers donc un substrat peu favorable à la colonisation des ostracodes.

La station de la STEP : à la sortie de la STEP, l'absence de ces espèces est expliquée par l'excès en nutriments (Ruiz *et al.*, 2004). Nos résultats d'analyse des eaux de la station d'épuration montrent effectivement des concentrations en phosphore au-dessus des normes qui peuvent être défavorables à la vie aquatique. De plus, il y a également de faibles concentrations en oxygène dissous (Tableau 39) qui limitent le développement de ces espèces. Nos résultats montrent de faibles rendements de la STEP pour l'élimination des métaux lourds dont la présence peut freiner la prolifération de ces espèces (Tableau 40).

En conclusion, les apports excessifs des éléments nutritifs et des métaux lourds, la diminution des concentrations d'oxygène dissous, l'augmentation de la salinité dans les eaux et la nature des sédiments de la lagune influencent le développement de l'ostracofaune. Ainsi, à l'échelle de la lagune, on met en évidence des micro-environnements où les ostracodes sont absents. Les modifications des conditions physico-chimiques ont eu comme résultat un dysfonctionnement **des équilibres écologiques** avec une diminution de la **biodiversité** et une modification des structures des carapaces de certaines espèces.



Figure 115 : Distribution des ostracodes dans la lagune de Nador, février 2003 (Ruiz *et al.*, 2004 ; Ruiz *et al.*, 2005).

# III. Classification des stations à risques

Les résultats de notre travail nous ont permis d'établir une carte des risques (Figure 116). L'impact anthropique se traduit par : (1) la faible biodiversité, (2) la déformation des carapaces des ostracodes, (3) l'accumulation des métaux lourds, (4) le confinement, (5) la sursalure, (6) l'eutrophisation

Les stations peuvent être classées selon l'ordre de risque décroissant suivant :

Beni-Enzar> Arekman> oued Bouaroug> ancienne usine de traitement de minerais> Nador> STEP> partie centrale de la partie nord de la lagune> Selwane > secteur de la bordure littorale.



Figure 116 : Représentation des stations à risques de pollution organique et inorganique dans la lagune de Nador

# **CONCLUSIONS GENERALES**

Depuis les années 1980, plusieurs études ont porté sur l'état de contamination de l'écosystème lagunaire de Nador et ont mis en évidence des modifications du milieu liées aux activités anthropiques : sursalure, eutrophisation, confinement et pollution par les métaux lourds.

Le travail présenté ici est en continuité de ces travaux, avec le même but d'identification des impacts anthropiques sur les eaux et les sédiments lagunaires, mais son originalité est de considérer des compartiments non étudiés jusqu'à présent, les eaux de rivières alimentant la lagune, les sédiments de rivières, les eaux interstitielles dans les sédiments, les matières en suspension ainsi que les effluents de la station d'épuration (STEP).

Préalablement à l'étude géochimique, une étude minéralogique a été menée afin de préciser l'influence des massifs volcaniques et des sols de l'arrière pays sur la composition des sédiments de rivières et de lagune. L'étude de l'état de contamination en métaux lourds a été réalisée par l'analyse chimique et statistique de ces éléments dans les sédiments, dans les eaux de lagune et les matières en suspension. La contamination organique a été identifiée par l'étude des biomarqueurs dans les sédiments et des éléments nutritifs dans les eaux de lagune, des cours d'eau et les eaux interstitielles.

## **CONTEXTE GEOLOGIQUE ET MINERALOGIQUE**

La lagune de Nador est située sur la bordure méditerranéenne nord orientale du Maroc. Elle est bordée au Nord par un cordon littoral, à l'Ouest par le massif volcanique alcalin de Gourougou, au Sud-Ouest par le massif calcaire et marno-calcaire de Beni-Bou-Iffrour, au Sud par la plaine de Bou-Areg dont les sols sont riches en quartz, calcite et argiles, à l'Est par le massif calcaire et marno-calcaire de Kebdana.

La lagune se subdivise en 4 secteurs principaux suivant la minéralogie des sédiments lagunaires :

1) le côté nord-ouest est contrôlé par le massif de Gourougou et la composition minéralogique des sédiments est à dominante de smectite, puis de feldspaths, quartz et calcite.

2) la zone sud-ouest est contrôlée par le massif de Beni-Bou-Iffrour et la plaine de Bou-Areg et la composition minéralogique est à dominante de quartz et d'illite, puis de feldspaths et de calcite.

3) la zone sud-est est contrôlée par le massif Kebdana et la composition minéralogique est à dominante de quartz puis de calcite.

4) la zone nord littorale est contrôlée par les apports marins et la composition minéralogique est à dominante de quartz et de calcite.

## **ETAT DE CONTAMINATION DES SEDIMENTS ET DES SOLS**

Les sédiments de surface de différentes stations dans la lagune de Nador présentent un début d'enrichissement en métaux lourds, mis en évidence par le calcul du facteur d'enrichissement global (FE) qui est une normalisation des teneurs en métaux lourds dans nos échantillons par rapport à celles de la croûte continentale.

Les stations sont au Nord-Ouest:

- le voisinage de l'oued Saleh,
- le secteur de l'ancienne usine de traitement de minerais,
- le voisinage de la ville de Nador,
- le secteur de l'oued Bouaroug,
- la sortie de la station d'épuration

Il s'agit également à l'Est, de la station au voisinage de la ville d'Arekman et de deux stations situées sur la bordure littorale.

Le degré d'enrichissement en métaux lourds suit l'ordre suivant : Zn > Cr > Co > Ni > Cu  $\approx \! 1.$ 

Dans les sédiments des cours d'eau qui alimentent la lagune en revanche, il y a un enrichissement en Zn, uniquement dans la partie nord-ouest, et en Ni dans un seul oued de la partie sud.

Les sols de la plaine de Bou-Areg, quant à eux, ne sont pas enrichis en métaux lourds contrairement à ceux qui sont proches de l'ancienne usine de minerais.

Les sédiments de base des carottes sont moins enrichis en métaux lourds que les sédiments de surface ; ceci est marqué par un rapport FE  $_{(surface)}$  / FE  $_{(base)}$  >1 et indique une anthropisation de la lagune.

Une évaluation plus précise de la contamination en métaux lourds dans les écosystèmes étendus tels que la lagune de Nador nécessite la prise en compte du fond géochimique local, d'autant plus que différents secteurs « d'influence » de l'arrière pays sont individualisés. Le **facteur d'enrichissement local** a été calculé et comparé au FE global. Il est basé sur une normalisation par rapport aux concentrations en métaux lourds dans l'arrière pays. On constate que, bien que les FE globaux et locaux soient similaires pour le secteur nord-ouest, ils ne le sont pas pour la zone littorale où seul le cobalt est enrichi dans les sites des anciennes passes.

Les phases de piégeage des métaux lourds, étudiées d'une part par extractions séquentielles, et d'autre part par l'analyse des argiles sont :

- les carbonates et oxydes qui piègent en général le plus d'éléments (V, Co, Zn, Cu)

- les argiles qui piègent de façon générale Cr, associé à Ni dans le secteur nord-ouest, et Cu et Zn dans les sédiments des oueds. Ce sont aussi les argiles qui piègent le plus de métaux lourds à la sortie de la STEP (Cr,Zn,Ni, et Cu).

La matière organique ne piège qu'un faible pourcentage d'éléments lourds. Mais il semble que la présence de celle-ci favorise l'adsorption des polluants par les argiles.

Les sédiments de la lagune sont riches en carbone organique total ; cet enrichissement en **matière organique** est en partie lié à une forte productivité biologique et à un faible hydrodynamisme ; elle a donc des origines naturelles (bactérienne, algale, ligneuse), mais elle est également d'origine anthropique. En effet, l'analyse moléculaire des biomarqueurs (nalclanes, hopanes et stérols) indique, par la présence d'hopanes, une pollution des sédiments par les produits pétroliers. La présence de coprostanol (stérol) permet d'identifier les sites à contamination fécale importante. Ces sites sont classés en fonction de leur degré de contamination: Beni-Enzar > oued Bouaroug > Arekman.

## **ETAT DE CONTAMINATION DES EAUX**

Les paramètres physico-chimiques des eaux intra-lagunaires varient en fonction des secteurs.

- (i) dans la zone littorale les valeurs de salinité, de pH, de COD et de silice sont faibles,
- (ii) dans la zone continentale, l'alcalinité est élevée,
- (iii) dans la zone confinée d'Arekman, l'activité biologique est intense et le taux en COD est important
- (iv) la zone confinée de Beni-Enzar présente les mêmes caractéristiques que celle d'Arekman mais avec les plus fortes valeurs en salinité et en COD et une importante néoformation de minéraux.

La composition **en éléments majeurs** indique que les eaux sont chlorurées sodiques. Seule la station très confinée de Beni-Enzar se distingue par un déficit en éléments majeurs, lié à une capture de ces ions lors de la néoformation de calcite, dolomite et de gypse. Les eaux de la lagune sont en général plus riches en phosphore qu'en azote, signature de l'influence anthropique (eaux domestiques, industrielles et agricoles). Ceci implique que, contrairement à une situation naturelle où le phosphore est le facteur limitant de la croissance algale, ici c'est l'azote qui devient le facteur limitant (N/P < 16). L'étude des variations saisonnières montre que ces éléments ont des taux plus élevés en hiver qu'en été, ce qui est expliqué par les apports terrigènes des cours d'eau.

Les teneurs en **éléments traces** sont inférieures aux normes USEPA (1992). Cependant les eaux de la station de Beni-Enzar sont enrichies en Pb, Cr, As, Mn et Fe et celles d'Arekman en Zn, Cu, Co et Ni. Des corrélations positives entre les teneurs en métaux et les teneurs nitrates, en oxygène dissous et le pH, montrent que Ba, Cu, Cd, Ni, Co et Zn participent au cycle biologique. Fe, Pb, Cr, As et Mn, quant à eux, sont préférentiellement liés à la matière organique particulaire comme l'indiquent des corrélations positives avec les teneurs en MES, ammonium et phosphates.

**Dans les eaux de rivière** les teneurs en carbone organique dissous sont particulièrement élevées au Nord de la lagune par rapport aux autres secteurs. Elles sont, de façon générale, toujours supérieures à celles des eaux de lagune, ce qui indique que les cours d'eau acheminent de la matière organique qui est consommée dans la lagune. Par ailleurs, les rapports N/P sont largement supérieurs à 16, valeurs qui témoignent de la dominance des composés azotés et qui indiquent que le phosphore est ici le facteur limitant de la croissance algale. Les concentrations en **métaux lourds** sont supérieures à celles de la lagune mais tout de même inférieures aux normes USEPA (1992). On note cependant que les eaux des oueds Selwane et Bouaroug sont enrichies en métaux lourds car elles drainent des zones industrielles et urbaines, à l'inverse de l'oued de Beni-Enzar.

Les eaux interstitielles ont des teneurs en Na peu variables et en général identiques à celles de l'eau de lagune, ce qui témoigne d'un bon échange entre les EI et les eaux de lagune. Les ions potassium sont enrichis dans les EI du fait de la poursuite de l'hydrolyse des feldspaths au sein du sédiment.

Les variations chimiques spatiales indiquent la présence de mico-environnements réduits où les eaux sont peu chargées en oxygène, appauvries en sulfates, riches en ammonium et où la dégradation de la matière organique se fait par sulfato réduction. Les variations chimiques en profondeur indiquent une diminution des ions sulfates et calcium, et une augmentation des ions ammonium, ce qui témoigne d'une sulfato-réduction plus intense. Ceci aboutit à l'enrichissement des sédiments en pyrite et en calcite.

Les concentrations maximales de **matières en suspension** (MES) sont enregistrées à la sortie de la station d'épuration et dans le secteur sud de la lagune où les apports terrigènes et l'hydrodynamisme sont actifs ; plus au Nord dans la lagune, les quantités sont faibles et les tailles des particules plus petites avec présence d'argiles. Les teneurs maximales en **matières organiques particulaires** (MOP) sont enregistrées dans le secteur limitrophe de la ville d'Arekman et les minima sur la bordure continentale sud de la lagune où les courants participent à la biodégradation.

Les teneurs en **métaux lourds** dans les MES dépendent de la composition minéralogique et des teneurs en MOP. Dans les secteurs avec dominance d'oxydes (ancienne usine de traitement de minerais), la MES est riche en Zn et Pb. Dans les secteurs où les smectites et MOP dominent (bassin de Nador et sortie de la STEP), les teneurs en métaux lourds (Cu, As, Pb, Cd, Cr, Ni, Co, Mn, V) sont plus élevées. Dans le secteur sud de la lagune où la chlorite domine, il y a dominance de Cr et Ni.

## LES EFFLUENTS DE LA STATION D'EPURATION

Les rendements de la STEP en matières en suspension (MES) et en pH sont bons. Ce rendement est mauvais pour le phosphore et pour l'oxygène dissous dont les valeurs sont inférieures aux recommandations. En ce qui concerne les métaux lourds, il n'y a aucune étape du processus de la station qui permette leur réduction dans les rejets. Ces métaux peuvent se complexer en surface de particules minérales et organiques et se retrouvent ensuite dans les boues résiduelles ; ces dernières ont néanmoins des teneurs en métaux lourds inférieures aux normes (Fiaux *et al.*, 2003) et leur richesse en phosphore leur permettrait une valorisation dans le domaine agricole.
### **IMPACTS DE L'ANTHROPISATION SUR LA LAGUNE**

Les différentes études géochimiques permettent de définir les zones à risque qui sont par ordre d'impact décroissant :

- 1) le secteur de Beni-Enzar (eutrophisation, fèces humaines, hydrocarbures, confinement, sursalure, faible biodiversité)
- 2) Arekman (eutrophisation, fèces humaines, hydrocarbures, confinement, sursalure, faible biodiversité, métaux lourds)
- 3) Bouaroug (métaux lourds, hydrocarbures, eutrophisation, fèces humaines)
- 4) l'ancienne usine de traitement de minerais (métaux lourds, absence des ostracodes)
- 5) autour de la ville de Nador (métaux lourds et eutrophisation)
- 6) la STEP (métaux lourds, anoxie, phosphore et pas d'ostracodes)
- 7) la partie centrale de la partie nord de la lagune (métaux lourds, anoxie et azote)
- 8) Selwane (métaux lourds et hydrocarbures et pas d'ostracodes)
- 9) le secteur de la bordure littorale (métaux lourds).

### RECOMMANDATIONS

Suite à cette étude, plusieurs recommandations peuvent être suggérées pour améliorer les conditions environnementales aux abords de la lagune :

En ce qui concerne l'*Assainissement*, le problème majeur de la lagune reste les eaux usées qui sont acheminées par divers affluents. Trois points critiques ont été identifiés : le Sud de la lagune (Kariat Arekman), le Nord (Beni-Enzar) et au Sud de la ville de Nador à l'embouchure de l'oued Bouaroug qui achemine les eaux usées non traitées de la commune de Zeghanghene. Face à cette situation, il serait indispensable de construire une nouvelle station d'épuration et surtout réfléchir au perfectionnement de la station d'épuration de Nador.

*Les Déchets solides* doivent devenir une priorité dans le schéma d'aménagement de la zone urbaine de Nador car, situés sur la bordure de la lagune, ils constituent une source de pollution organique et inorganique. Il en est de même pour les *odeurs* dues aux composés sulfurés (zones de confinement) affectant la population. Devant cette situation, une technique de désodorisation par voie biologique (utilisation de micro-organismes peut être préconisée.

Afin d'éviter la *fermeture de la lagune* et un état de pollution irréversible, des aménagements suivis de la passe doivent être établis de manière à maintenir l'alimentation de la lagune par les eaux marines et de permettre un renouvellement des eaux de la lagune et une épuration naturelle.

## **PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES**

L'étude géochimique menée dans ce travail sur les différents compartiments environnementaux de la lagune, les cours d'eau qui l'alimente et sur le niveau des effluents de la station d'épuration, a permis de d'estimer la contamination en métaux lourds et l'eutrophisation de l'écosystème lagunaire de Nador. Les données acquises doivent d'ores et déjà permettre aux gestionnaires d'adapter au mieux leurs actions de protection de l'environnement lagunaire. Mais il serait intéressant de les compléter par :

- des études sur la faune et la flore de l'écosystème ;
- des études isotopiques (Sr, Nd) pour tracer la direction des courants intralagunaires ;
- des études des métaux lourds dans les eaux superficielles et interstitielles ;
- des études plus élargies sur les biomarqueurs dans les sédiments de la lagune.

### **Bibliographie**

- Amiard J.C., Queguiner F., Camus Y. (1991) Variations spatiales des concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb) des eaux de la mer d'Iroise. *Oceanologica Acta*, 14 (2), p. 141-150.
- Abate G., Lichtig J., Masini J. (2002) Construction and evaluation of a flow-through cell adapted to a commercial static mercury drop electrode (SMDE) to study the adsorption of Cd(II) and Pb(II) on vermiculite. *Talanta*, **58** (3), p.433-443.
- Aguila E. (2004) Distribucion espatial y fuentes de los elementos trasa en la laguna de Nador (Maruecos). Mém. DEA. Université de Chimie, Séville, 74 p.
- Arth J.G., Hanson G.N. (1975) Geochimistry and origin of the early Precambrian crust of Northeastern Minnesota. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39**, p. 325-362.
- Aubert D. (2001) Contribution de l'altération et des apports atmosphériques aux transferts de matière en milieu silicaté : traçage par le strontium et les terres rares. Cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France). Thèse de Doctorat, Université. Louis-Pasteur, 225 pp.
- Azdimousa A., Bourgois J. (1993) Les communications entre l'Atlantique et la Méditerranée par le couloir sud-rifain du Tortonien à l'actuel : stratigraphie séquentielle des bassins néogènes de la région du cap des Trois Fourches (Rif Oriental, Maroc). *Journal of Africain Earth Sciences*, 17(2), p. 233-240.
- Barbier F., Duc G., Petit Ramel M. (2000) Adsorption of lead and cadmium ion from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloides and Surfaces*, 166 (3), p.153-159.
- Barroin G. (1995) Les phosphates ou comment manipuler la science. *La Recherche* 281, p. 56-60.
- Bellucci L.G., Frignani M., Paolucci D., Ravanelli M. (2002) Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. *Science of the total Environment*, 295 (1-3), p.35-49.
- **Bellucci L.G., El Moumni B., Collavini F., Frignani M., Albertazzi S. (2003)** Heavy metals in Morocco lagoon and river sediments. Journal de Physique IV, XIIth Internat. Conf. on Heavy Metals in the Environment, France, p. 139-142.
- **Berraho A., Orbi A., Dafir J.E. (1995)** La lagune de Nador : organisation, fonctionnement et évolution, Office National des Pêches. Institut Scientifique des Pêches Maritimes, 66 pp.
- Bertolin A., Frizzo P., Rampazzo G. (1995) Sulphide speciation in surface sediments of the Lagoon of Venice: A geochemical and mineralogical study. *Marine Geology*, 123 (1-2), p. 73-86.
- Bewers J M., Barry P J., Mac Gregor D J. (1987) Distribution and cycling of cadmium in the environment. *In* : Cadmium in the Aquatic Environment. (J.O. Nriagu et J.B. Sprague, editors)., Wiley Series, 19, p.1-18.

- **Bloundi M.K. (2001)** Mode de piégeage des éléments polluants dans les sédiments de la Sebkha d'Ariana (Tunisie) ; Application de la méthode d'extraction séquentielle. Mém. DEA. Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 35 pp.
- **Bloundi M.K. (2002)** Cartographie et supports des éléments métalliques dans les sédiments de la lagune de Nador : Application de la technique d'extraction séquentielle., DESA, Université Mohamed V Agdal, Rabat 29 pp.
- Bodergat A.M., Rio M., Andreani A.M. (1991) Composition chimique et ornementation de *Cyprideis torosa* (Crustacea, Ostracoda) dans le domaine paralique. *Oceanologica Acta*, 14 (5), p. 505-514.
- Borchardt G (1989) Smectites. Pp. 675-727 in : Minerals in Soil Environments (J.B. Dixon & S.B. Weed, editors). Soil Sci. Soc. America Madison, Wisconsin.
- **Bordin G. (1991)** Distribution et évolution saisonnière du cuivre dissous dans un écosystème estuarien macrotidal d'Europe occidentale (estuaire de l'Aulne, France). *Oceanologica Acta*, **14** (5), p. 445-456.
- Boucheseiche C., Cremille E., Pelte T., Pojer K. (2002) Bassin Rhône Méditerranée Corse. Guide technique n°7, Pollution toxique et écotoxicologie : notion de base. Lyon, Agence de l'Eau Rhône – Méditerranée - Corse, 83 pp.
- Buscail R., Foudil-Bouras A. D., Pauc H. (1999) Matière organique et pollution par les hydrocarbures dans les sédiments superficiels du golfe d'Arzew (mer Méditerranée, Algérie). *Oceanologica Acta*, **22** (3), p. 303-317.
- Caillere S., Henin S., Rautereau M. (1982) Minéralogie des argiles, II, classification et nomenclature. Masson. Paris, 189 pp.
- Carbonel P. (1978) Densités fauniques d'Ostracodes en milieu intertidal euryhalin : rôle de l'émersion. *Bull.Inst.Géol. Bassin d'Aquitaine*, Bordeaux 23, p. 165-171.
- Carlier Ph. (1971) Plaines du Gareb et du Bou-Areg. Ressources en eau du Maroc. Serv. géol. Rabat. Notes et Mém., 231, p.167-180.
- Caron J.M., Gauthier A., Schaaf A., Ulysse J., Worniak J. (1995) Comprendre et enseigner de la planète terre, 271 pp.
- Carruesco Ch., Vigneaux M. (1982) Les lagunes. L'environnement lagunaire actuel : connaissance et gestion. *Géochronologie*, 1, p. 13-20.
- Carruesco Ch. (1977) Sur la dynamique de la matière organique de sédiments littoraux du bassin ostréicole de Marennes-Oléron (Charente-Maritime). Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux, 22, p.55-74.
- Carruesco Ch. (1989) La lagune de Moulay Bousselham (Coté Atlantique, Maroc) Un environnement côtier artificiel. Sci. Géol., Mém., Strasbourg 84, p. 145-158.
- Carte géologique du Rif Nador (2002) Echelle 1/50000. Serv. géol. Maroc. Notes et Mém., 379.
- Chapelle A., Lazure P., Souchu P. (2001) Modélisation numérique des crises anoxiques (malaigues) dans la lagune de Thau (France). *Oceanologica Acta*, 24, p.87-97.

- Clavier J. Boucher G. Chauvaud L. Fichez R., Chiffletd S. (2005) Benthic response to ammonium pulses in a tropical lagoon : implications for coastal environmental processes. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecolog,y* **316** (2): pp. 231-241.
- Cochran J K. Frignani M. Salamanca M. Bellucci L.G, Guerzoni S. (1998) Lead-210 as a tracer of atmospheric input of heavy metals in the northern Venice Lagoon. *Marine Chemistry*, 62 (1-2), p. 15-29.
- **Correns C.W. (1961)** Observations sur la formation et la transformation des minéraux argileux lors de la décomposition des basaltes. Genèse et synthèse des argiles. CNRS. Paris, p.116-121.
- Cossa D. (1976) Adsorption ??? du cadmium par une population de la diatomée *Phaeodactylum tricornutum* en culture. Marine Biology, **34**, p.163-167.
- Courtois C et Hoffert M. (1977) Distribution des terres rares dans les sédiments superficiels du Pacifique sud-est. *Bull. Soc. géol. France.*, (7), **19**, n°6, p 1245-1251.
- Douez Ch., Statham P., Auger Y., Choisy P., Deram L., Dupont J.P., Fischer J.C. Puskaric E., Wartel M. (1993) Distribution spatio-temporelle des éléments Fe, Al, Mn, Ca, Mg, Ti et V particulaires dans le détroit de Pas- de-Calais. Oceanologica Acta 16 (5-6), p. 565-575.
- **Document** de travail sur les boues d'épuration. 3<sup>ème</sup> projet. European Commission DG environnement. 27/04/00 : <u>http://europa.eu.int/comm/environment/</u>.
- Douieb M (1971). Mines et Géologie, 34, Rabat, Maroc, 52 pp.
- **Dufour Ph. (1982)** Influence des conditions de milieu sur la biodégradation des matières organiques dans une lagune tropicale. Oceanologica Acta **5** (3), p. 355-363.
- Dunoyer de Segonzac G. (1969) Les minéraux argileux dans la diagenèse. Passage au métamorphisme. *Mém. Serv. Carte Géol. Als.-Lorr.*, 29, 320 pp.
- **E**l Alami M., Mahjoubi R., Damnati B., Kamel S., Icole M., Taieb M. (1998) Sédimentologie et géochimie organique des sédiments superficiels de la lagune de Nador (Maroc nord - oriental). *Journal of Africain Earth Sciences*, **26** (2), p. 249-259.
- El Azzouzi M., Griffiths J.B., Bellon H., Maury R.C., Piqué A., Fourcade S., Cotten J., Hernandez J. (1999) Evolution des sources du volcanisme marocain au cours du Néogène. C.R. Acd. Sc. Paris, 395, p. 95-102.
- **El Bakkali S**. **(1995)** Volcanologie et Magmatologie du système du Gourougou (Rif Oriental, Maroc), Thèse Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, 256 pp.
- **F**iaux J.J., Amiguet S., Vioget Ph. (2003) Etat de Vaud, Bilan 2003 de l'épuration vaudoise. Service des Eaux, Sols et Assainissement, 37 pp.
- Fillion-Guigues N. (1998) Contribution de la matière organique dissoute à la composition chimique des eaux de surface. Mesure de l'alcalinité et de l'acidité organique,

application aux précipitations atmosphériques et aux solutions de sols. Thèse de Doctorat., Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 242 pp.

- Frignani M., Bellucci L.G., Langonea L., Muntaub H. (1997) Metal fluxes to the sediments of the northern Venise Lagoon. *Marine Chemistry*, 58 (3-4), p.275-292.
- **Gier S., Johns W. (2000)** Heavy metal adsorption on micas and clay minerals studied by X-Ray photoelectron spectroscopy. *Applied Clay Sciences*, **16** (5-6), p.289-299.
- Gill (1992). Chemical Fundamentals of Geology. London, UK.
- **Giorgetti C. (1981)** Etude de l'état de pollution des sédiments de l'étang de Berre. 2<sup>ème</sup> partie : la pollution inorganique. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Université Marseille, 132 pp.
- Glasby G.P., Szefer P., Geldon J., Warzocha J. (2004) Heavy-metal pollution of sediments from Szczecin Lagoon and the Gdansk Basin, Poland. *Science total Environment*, 330 (1-3), p. 249-269.
- **Gold C. (2002)** Etude des effets de la pollution métallique (Cd/Zn) sur la structure des communautés de diatomées périphytiques des cours d'eau. Approches expérimentales in situ et en laboratoire. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, 175 pp.
- Goldschmidt V.M. (1954) Geochemistry (A. Muir, ed); Oxford University Press, London.
- Gómez Ariza J.L., Giráldez I., Sánchez-Rodas D., Morales E. (2000) Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases. *Talanta*, **52** (3), p. 545-554.
- Gomez J.L., Giralgez I., Sanchez-Rodas D., Morales E., (2000) Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediment. *Analytical Chemistry Acta*, **414** (1-2), p. 151-164.
- Gomez E., Millet B., Picot B. (1998) Accumulation des sels nutritifs dans un sédiment lagunaire et environnement hydrodynamique. *Oceanologica Acta*, **21** (6), p.805-817.
- Grimm R.E. (1963) Clay Mineralogy. New York, 33 pp.
- Grim R.E., Dietz R.S., Bradley W F. (1949) Clay mineral composition of some sediments from the Pacific Ocean of the California coast and the Gulf of California. *Bull. Geol. Soc. Amer*, p. 1785-1808.
- **Guelorget. O., Perthuisot. J.P.(1983)** Le domaine paralique Expressions géologiques, biologiques et économiques du confinement. *Trav.Lab.Géol. ENS.* Paris, **16**, 136pp.
- **Guelorget O., Lefebvre A., Orbi A., Shafee M.S. (1993)** Etude de la lagune de Nador (Maroc) : Résultats de la mission de juin 1993. Office National des Pêches Institut Scientifique des Pêches Maritimes, Casablanca 53 pp.
- Guilemin M., Houzay J.P. (1982) Le Néogène post-nappes et le Quaternaire du Rif nord oriental. Stratigraphie et tectonique des bassins de Mellilia, du Kert, de Boudinar et du piémont des Kebdana. Etudes géologiques sur la chaîne du Rif. *Notes Serv. géol. Maroc*, 314 pp.
- Guilemin M., Wernli R. (1987) Le sondage de Kariat Arekman et le Néogène du bassin de Nador (Maroc nord-oriental). *Notes Serv. géol. Maroc*, **43** (321), p. 255-262.

- **Guyot B. (2004)** Impact environnemental et bilan de fonctionnement de la station d'épuration de Nador via l'analyse de cycle de vie. DESS, Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 26 pp.
- Hamidi E.M., Boulangi B., Colin F. (1997) Altération d'un basalte triasique de la région d'Elhajeb, Moyen Atlas, Maroc. *Journal of African Earth Sciences*, 24, (1/2), p. 141-151.
- Hamoumi N., Irzi Z. (1998) Environmental study of Mediterranean coast between Saidia and Trois fourches Cape, coastal and marine environment pollution prevention. Case Studies Publication, Sweden.
- Hearn C.J., Lukatelich R.J., McComb A.J. (1994) Coastal lagoon ecosystem modelling in coastal lagoon processes. Elsevier Oceanography Series, Amsterdam.
- Helgeson H.C. (1969) Thermodinamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Sciences*, 267, p. 729-804.
- Hernandez J., Orcel J. (1975) Sur le caractère shoshonitique des andésites du Gourougou, Rif oriental. *C.R. Acad. Sc. Paris*, **280**, (Série D), p.233-236.
- Hernandez J., Bellon H. (1985) Chronologie K-Ar du volcanisme miocène du Rif oriental (Maroc) : Implications tectoniques et magmatologiques. *Rev. Géol. dynam. Géogr. phys.*, 26, p. 85-94.
- Hernandez J. (1999) Evolution des sources du volcanisme marocain au cours du Néogène. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 395, p. 95-102.
- Holtzapffel T. (1983) Origine et évolution des smectites albo-aptiennes et paléogènes du domaine Nord Atlantique. Université des Sciences et Techniques, Lille 164 pp.
- Holtzapffel T. (1985) Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. *Bull. Soc. Géol. Nord*, 12, 136 pp.
- **Lanni C., Ruggieri N., Rivaro P. et Frache R. (2001)** Evaluation and comparison of thow selective extraction procedures for heavy metal speciation in sediments. International *Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, **17** (11), p. 1273-1278.
- Inani I. (1995) Dynamique sédimentaire et état de pollution dans la lagune de Nador. Rabat, Thèse de Doctorat, Université Mohamed V, Rabat 186 pp.
- Irzi Z. (1987) Etude sédimentologique et micropaléontologique de la lagune de Nador (Maroc Oriental). Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 172 pp.
- Irzi Z. (2002) Les environnements du littoral méditerranéen oriental du Maroc compris entre l'oued Kiss et le cap des Trois Fourches. Dynamique sédimentaire et évolution Ecologie des Foraminifères benthiques de la lagune de Nador., Thèse d'Etat, Université Mohammed I, Oujda, 279 pp.

- **Jarde E. (2002)** Composition organique de boues résiduaires de station d'épuration lorraines : caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 271 p.
- Kjerfve B., Magill K E. (1989) Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. *Marine Geology*, 88 (3-4), p. 187-199. Kjerfve B. (1994) Coastal Lagoon Processes. Elsevier Oceanographic Series 60. Elsevier, New York.
- Kouamé A. (1995) Distribution des matières en suspension dans les eaux de la plate-forme continentale de Cote d'Ivoire. *Journal of Africain Earth Sciences*, **20** (1), p. 29-35.
- Kremling K. (1983) Trace metal in European Shelf waters. Nature 303, p.225-227.
- Krempp G. (1988) Technique de prélèvement des eaux naturelles et des gaz associés. Méthodes d'analyse des eaux et des roches. Notes techniques de l'Institut de Géologie, Université Louis-Pasteur, Strasbourg. 79 pp.
- Labbardi H., Ettahiri O., Lazar S., Massik Z., El Antri. (2004) Etude de la variation spatio-temporelle des paramètres physico-chimiques caractérisant la qualité des eaux d'une lagune côtières et ses zonations écologiques : cas de Moulay Bousselham, Maroc. *C.R. Géosciences*, **1**, 10 pp. sous presse.
- Labonne M., Ben Othman D., Luck J. M. (2001) Pb isotopes in mussels as tracers of metal sources and water movements in a lagoon (Thau Basin, S. France). *Chemical Geology*, 181 (1-4), p.181-191.
- Laborde P., Romano J.C. (1983) Composition des eaux interstitielles des sédiments profonds. Relations avec la biodégradation de la matière organique et les modalités de la sédimentation.-1 : Echanges à l'interface Eau-Sédiment. *In* : Géochimie organique des sédiments marins, Orgon à Misedor, Ed. CNRS., Paris, p. 151-186.
- Lefebvre A., Guelorget O., Perthuisot J.P., Dafir J.E. (1996) Evolution biogéologique de la lagune de Nador (Maroc) au cours de la période 1982-1993. Oceanologica Acta, 20(2), p. 371-385.
- Leleyter L. (1998) Spéciation chimique des éléments majeurs, des traces et des terres rares dans les matières en suspension et dans les sédiments de cours d'eau : application aux fleuves de Patagonie (Argentine), à la Piracicaba (Brésil), à l'oued Sebou (Maroc) et à l'III (France). Thèse de Doctorat. Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 297 pp.
- Lemee L. (2004) Caractérisation structurale de la matière organique complexe des sols et des sédiments Dynamique et réactivité. HDR, Université Poitiers, 109 pp.
- Lenzi M., Palmieri R., Porrello S. (2003) Restoration of the eutrophic Orbetello lagoon (Tyrrhenian Sea, Italy) : water quality management. *Marine Pollution Bulletin*, 46 (12), p. 1540-1548.
- Loughna F.C. (1969) Chemical Weathering of Siliciclastic Minerals. New York (Elsevier).

- Maanan M., Zourarah B., Carruesco C., Aajjane A., Naud J. (2004) The distribution of heavy metals in the Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast). *Journal of African Earth Sciences*, **39** (3-5), p. 473-483.
- Mahjoubi R. (2001) Nature et origine du flux de matière particulaire et son enregistrement dans un milieu paralique microtidal : cas de la lagune de Nador (Maroc nord oriental) Thèse de Doctorat, Université Moulay Ismail, Meknes, Maroc, 231 pp.
- Mahjoubi R., Kamel S., El Moumni B., Noack Y., Parron C. (2003) Nature, origine et répartition de la phase argileuse de la lagune de Nador (Maroc Nord Oriental). *Geologica Belgica*, 6 (1-2), p. 31-42.
- Marty D., Esnault G., Caumette P., Ranaivoson-Rambeloarisoa E., Bertrand J. C. (1990) Dénitrification, sulfato-réduction et méthanogenèse dans les sédiments superficiels d'un étang saumâtre méditerranéen. Oceanologica Acta, 13 (2), p. 199-209.
- Mathieu Fleck S. (2001) Corrélations entre géochimie organique, sédimentologie et stratigraphie séquentielle pour la caractérisation des paléoenvironnements de dépôt. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 387 pp.
- Maurice L. (1994) Biodégradabilité de la matière organique dans le bouchon vaseux et la crème de vase de l'estuaire de la Loire. *Oceanologica Acta*, 17 (5): p- 501-516.
- Mille G., Rivet L., Jawad A. I., Bertrand J.C. (1992) Hydrocarbon distributions in low polluted surface sediments from Kuwait, Bahrain and Oman coastal zones (before the Gulf war). *Marine Pollution Bulletin*, 24 (12), p. 622-626.
- Millot G. (1964) Géologie des argiles. Masson. Paris, 149 pp.
- Mills G.L., Quin J.G. (1984) Dissolved cooper and cooper-organic complexes in the Naragansett Bay estuary. *Marine Chemistry*, 10, p.93-102.
- Morel J.L. (1985) Les évenements tectoniques et volcaniques responsables de la régression messinienne dans le Maroc septentrional : exemple du bassin d'Iddouyine (Segangane Rif oriental Maroc). *Bull. Institut Scientifique*, Rabat, 9, p. 97-106.
- Mosser Ch. (1980) Etude géochimique de quelques éléments traces dans les argiles des altérations et des sédiments. Thèse de Doctorat, Strasbourg, ULP, 222 pp.
- Müller A. (2002) Organic carbon burial rates and carbon and sulfur relationships in coastal sediments of the southern Baltic Sea. *Applied Geochemistry*, **17** (4), p. 337-352.
- **Nicholas M., Allen G.P. (1981)** Sedimentary process in coastal lagoons. *In* : Coastal lagoon research present and future, UNESCO., *Techn. Marine Sciences*, **33**, p. 27-80.
- Nienchesk L.F.H et Baumgarten M.G. (2000) Distribution of particulate trace metal in the southern part of the Patos Lagoon estuary. *Aquatic Ecosystem and Management*, **3** (4), p. 515-520.

- Nixon S W. (1981) Remineralization and nutrients cycling in coastal marine ecosystem. Estuaries and nutrients, (B.J. Neilson and E. Cronim, Editors), Humana Press. p. 1111-1138.
- Nixon's (1995). Clean coastal waters: understanding and reducing the effects of nutrient pollution. National Research Council, Committee on the Causes and Management of Eutrophication, Ocean Studies Board, Water Science and Technology Board, p. 428.
- Nuccio C., Melillo C., Massi L., Innamorati M. (2003) Abondance du phytoplancton, structure des communautés et diversité dans la lagune eutrophisée d'Orbetello (Toscane) de 1995 à 2001. *Oceanologica Acta*, **26** (1), p. 15-25.
- Ouddane B., Fischer J. C., Wartel M. (1992) Evaluation statistique de la répartition des métaux en traces Cd, Pb, Cu, Zn et Mn dans la Seine et son estuaire. *Oceanologica Acta*, 15 (4), p. 347-354.
- Pagès J., Andrefouet S., Delesalle B., Prasil V. (2001) Hydrology and trophic state in Takapoto Atoll lagoon: comparison with other Tuamatou lagoons. Aquat. Living Ressources, 14, p. 183-193.
- Papin A. (2001) Etude expérimentale et spectroscopique de la cristallochimie du manganèse dans les silicates hydroxylés. Thèse de Doctorat, Université Orléans, 205 pp.
- Paquet H. (1970) Evolution géochimique des sédiments argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées. Mém. Serv. Carte géol. Als.-Lorr., 30, p.31-42.
- Paquet H., Ruellan A., Tardy Y., Millot G. (1969) Géochimie d'un bassin versant au Maroc Oriental. Evolution des argiles dans les sols des montagnes et des plaines de la basse Moulouya. C.R. Acad. Sc. Paris, 269, p. 1839-1842.
- Pédro G., Delmas A.B. (1970) Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. *Ann. Agronom.*, 21, p. 483-518.
- Pempkowiaka J., Chiffoleaub J.F., Staniszewskia A. (2000) The Vertical and Horizontal Distribution of Selected Trace Metals in the Baltic Sea off Poland. *Estuarine, Coastal* and Shelf Science, 51 (1), p. 115-125.
- Péna G., Picot B. (1991) Métaux traces dans les sédiments d'une lagune méditerranéenne : l'étang de Thau. *Oceanologica Acta*, 15 (5), p.459-472.
- **Péna G. (1989)** Sels nutritifs et micropolluants métalliques dans un écosystème lagunaire : l'étang de Thau. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 135 pp.
- **Perthuisot J.P. (1975)** La Sebkha el Maleh de Zarzis : Genèse et évolution d'un bassin salin paralique. Thèse, Ecole normale supérieure. Paris 252 pp.
- Pinot J.P. (1998) La gestion du littoral. Paris, Institut océanographique. 2 vol., 759 pp.
- Plante-Cunya M.R., Plantea R., Mazounib N., Fontainea M.F., Souchub Ph., Deslous-Paolib J.M., Grenza Ch. (1998) Oxygen fluxes involving the benthic micro- and macrophytic components in the Thau Lagoon under pre-anoxic conditions. *Oceanologica Acta*, 21 (6), p. 819-829.

- Pocklington R., Leonard J. D., Crewe N.F. (1987) Le coprostanol comme indicateur de la contamination fécale dans l'eau de mer et les sédiments marins. *Oceanologica Acta*, 10(1), p. 83 89.
- Pons J.C., Parra M., Julius C. (1988) Teneurs en métaux lourds des sédiments fins de la baie de Fort-de-France, Martinique, Petites Antilles françaises. *Oceanologica Acta*, 11 (1), p. 47-54.
- Quaranta G., Bloundi M.K., Duplay J., Irzi Z. (2004) LCA. A tool for integrated coastal zone management (The case of the Nador Lagoon, Morocco). (*Article en correction*) "Ocean and Coastal Management".
- **RADEEN**, (1990) Schéma directeur d'assainissement du grand Nador, mission D. Rapport final, Royaume du Maroc, 360 pp.
- Ramirez S. Righi D., Petit S. (2005) Alteration of smectites induced by hydrolytic exchange. *Clay Minerals*, 40, p. 15-24.
- Readman J. W., Fillmann G., Tolosa I., Bartocci J., Villeneuve J. P., Catinni C., Mee L.D. (2002) Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution*, *Bull.*, 44 (1), p. 48-62.
- Redfield A.C., Ketchum B. H., Richards F. A. (1963) The influence of organisms on the composition of seawater. The sea 2, (M. N. Hill, Editor), Wiley Interscience, New York, p. 26-77.
- Rio M., Bodergat A. M., Carbonnel G., Keyser D. (1997) Anisotropie chimique de la carapace des ostracodes. Exemple de *Leptocythere psammophila*. *C.R.Acad. Sc.Paris*, 324 (série II a), p. 827-834.
- Risacher F., Clément A. (2001) A computer program for simulation of evaporation of naturel waters to high concentration. *Comp. Geosc.*, 27, p. 191-201.
- Ruellan A. (1971) Contribution à la connaissance des sols des régions méditerranéennes : les sols à profil calcaire différencié des plaines de la basse Moulouya (Maroc Oriental). *Mém.ORSTOM*, 54, 293 pp.
- Ruiz F., Abad M., Garcia E.X.M., Hamoumi N., Labraimi M., Boumaggard E.H., Bouamterhane I. (2004) Los ostracodos como indicadores ambientales : la laguna de Nador (NE de Marruecos). *Geo-Temas*, 6 (2), p. 307-310.
- Ruiz F., Abad M., Bodergat A.M., Carbonel P., Rodriguez-Làzaro J., Yasuhara M. (2005) Marine and brackish-water ostracods as sentinels of anthropogenic impacts. *Earth Sciences Reviews*, 72, p. 89-111

# Saliot A. (1981) Natural hydrocarbons in sea water. *In* : (Duursma, E.K. and Dawson, R., Editors.), *Marine organic Chemistry*, p. 327-374.

Saliot A., Tusseau D. (1984) Sterols in interstitial waters of marine sediments. *Organic Geochemistry*, 7, p. 53-59.

- Samuel J., Rouault R., Besnus Y. (1985) Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif. *Analusis*, 13, 7, p. 312-317.
- Sautereau J P., Decarreau A. (1973) Genèse des minéraux argileux, géochimie des éléments majeurs, du chrome et du vanadium dans le Bartonien moyen du Bassin de Paris. Thèse, Université Orsay, 71 pp.
- Sheppard M.I., Stephenson M. (1995) Critical evaluation of selective extraction methods for soils and sediment. Contaminated soils. Ed.INRA, p.121-131.
- Scheren P.A.G.M., Kroeze C., Janssen F.J.J.G. Hordijk L., Ptasinski K.J. (2004). Integrated water pollution assessment of the Ebrié Lagoon, Ivory Coast, West Africa. *Journal of Marine Systems*, 44 (1-2), p. 1-17.
- Soto-Jiméneza M. F., Páez-Osuna F. (2001) Distribution and normalization of Heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **53** (3), p. 259-274.
- Sunda W.G. (1989) Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Biology of Oceanography*, 6, p. 411–442.
- Szefer P., Kusak A., Szefer K. (1998) Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. *Applied Geochemistry*, **13**, p. 293-304.
- Szefer P., Glasby G.P., Stüben D., Kusak A., Geldon J., Berner Z., Neumann T., Warzocha J. (1999) Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the polish sector of the Vistula Lagoon. *Chemosphere*, **39** (15), p. 2785-2798.
- **Tardy Y., Paquet H., Millot G. (1970)** Trois modes de genèse des montmorillonites dans les altérations et les sols. Bull. *Groupe franç. Argiles*, **22**, p. 69-77.
- Taylor S.R., Mc Lennan S.M. (1995) The Geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophysics*, 33(2), p. 241-265.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for speciation of particulate traces metals. *Anal. Chem*, **51** (7), p. 844-851.
- **Tesson M., Gensous B. (1981)** Quelques caractères de la géochimie d'une lagune microtidale : la Sebkha Bou-Areg (Maroc). 106<sup>ème</sup> Congr. Soc. savantes, Perpignan, Fasc. 3, p. 183 194.
- **Tissot B.P., Welte D.H. (1984)** Petroleum formation and occurence. Springer Verlag, Berlin, 699 pp.
- Thomas R.P., Ure A.M., Davidson C.M., Littlejohn D. (1994) Three-stage sequential extraction procedures for the determination of metals in river sediments. *Analytical chimica Acta*, 286, p. 423-429.
- Thorez J. (2003) Université de Liège Cours de géologie des argiles : Identification des minéraux interstratifiés par diffraction des rayons X. Web site : <u>http://www.ulg.ac.be/urap/cours/argiles/Argiles-chap\_2b.pdf</u>
- Thorez J. (2003) L'argile, minéral pluriel. Bull. Soc. Royale Sciences Liège, 72 (1), p.19-70.

- Thoumelin G., Marty Y., Le Corre P., Aminot A. (1990) Eude en laboratoire de la dégradation de la matière organique en eaux estuariennes et côtières ; variations des stérols. *Oceanologica Acta*, **13** (1), p. 53-60.
- **Tissot B.P., Welte D.H. (1984)** Petroleum formation and occurence. Springer Verlag, Berlin, 699 pp.
- Tlig S., Steinberg M., Courtois C. (1981) Distribution des terres rares dans huit fractions granulométriques d'un sédiment pélagique récent de l'océan Indien. Conséquences sur l'interprétation des teneurs en terres rares et sur le bilan du cérium dans les océans. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 293. p 215-219.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **72**, 175 pp.

# U.S. Environmental Protection Agency, (1992) <u>http://www.epa.gov</u>

- Udo de Haes, H.A. (2002) Industrial ecology and life cycle assessment, A Handbook of Industrial Ecology. (Ayres, R.U., Ayres, L.U., Editors.), Edward Elgar, Cheltenham, UK. Northampton MA, USA, p. 138–148.
- Valenta P., Nurnberg H.W., Klahre P., Rutzel H., Merks A.G. et Reddy S.J. (1983) A comparative study of toxic trace metals in the estuaries of the Ooster and Westerscheldt and of the Sierra Leone river, Mahasagar.-Bull. Nat. Inst. Oceanogr., 16 (2), p. 109-126.
- Van den Berg C.M.G., Merks A.G.A., Duursma E.K. (1987) Organics complexation and its control of dissolved concentrations of cooper and zinc in the Scheldt estuary. Est *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 24, p. 785-797.
- Vazquez G F., Sharmab V K., Magallanesc V R., Marmolejoa A J. (1999) Heavy Metals in a Coastal Lagoon of the Gulf of Mexico. Marine Pollution Bull., **38** (6): pp. 479-485.
- Vernier E., Froget C. (1984) Sédimentation argileuse dans le Sud-Ouest du bassin de Somalie depuis le Crétacé supérieur (sites D.S.D.P. 240 et 241). *Rev. Géol. dynam. Géogr. phys.*, 25 (5), p.339-348.
- Vinogradov A.P. (1956) Distribution des éléments chimiques dans l'écorce terrestre. *Geochimica*, 1, p. 6-52.
- Virgilio M., Baroncini N., Trombini C., Abbiati M. (2003) Relationships between sediments and tissue contamination and allozymic patterns in Hediste diversicolor (Polychaeta Nereididae) in the Pialassa lagoons (North Adriatic Sea). Oceanologica Acta, 26 (1), p. 85-92.

# Walker R.W., Wun C.K., Listsky W. (1982) Coprostanol as an indicator of fecal pollution, CRC Crit. *Rev. Environ. Control*, 12, p. 91-112.

Weber F., Larqué P. (1973) Mise au point d'une méthode d'analyse minéralogique quantitative par diffraction des rayons X. Application au dosage du quartz des feldspaths

et des carbonates dans les roches sédimentaires et les profils d'altération. *Analusis*, **2**, p. 15-29.

- Weber F., Larqué P. (1978) Techniques de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des rayons X. Notes techniques de l'Institut de Géologie, Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 33 pp.
- Wilson M.J. (1999) The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and futur perspectives. *Clay Minerals*, **34**, p. 7-25.
- **Y**ahyaoui A.M., Dakki M., Hoepffner C., Demnati A. (1997) Le Bassin du Gareb-Bou-Areg (Rif Oriental) : une région - clé pour l'interprétation de la structuration alpine de la chaîne rifaine. *Géologie Méditerranéenne*, **24** (1-2), p.73-92.

# Zhuang J., Gui-Rui Y. (2002) Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere*, **49**(6), p. 619-628.

Zine N.E., Menioui M., et Zaouali J.,(1997) Edaphisme et recrutement chez Venerupis descussata dans la lagune de Nador (Maroc). Marine Life, 7(1-2), p. 17-27.

### Annexes







Annexe 3 : Diffractogrammes RX, de la roche total, des sédiments de rivières (amont/aval)



	Echantillons	FE(Co)	FE(Cr)	FE(Cu)	FE(Ni)	FE(V)	FE(Zn)
Mission Février 2003	MW1S3C	0,30	0,23	0,30	0,19	0,22	0,45
	M W 2 S 3 C	1,22	0,51	1,00	0,38	1,23	3,53
	M W 3 S 3 C	1,57	0,66	1,13	0,63	1,60	4,59
	MW4S3C	0.72	0.46	0.48	0.33	0.43	0.92
	MW5S3C	12.72	1.25	23.63	1.24	1.51	4.35
	MW6S3C	1 0 7	0.85	1 1 9	0 4 4	1 26	3.62
	MW7S3C	0.93	0.78	1 0 9	0.31	1 1 0	3,17
	MW853C	1.54	0,70	1,00	0,01	1,10	3 75
	MW9S3C	0.61	0,07	0.65	0,15	0.33	2.05
	MW 1083C	1 5 9	0,23	0,00	0,20	0,55	2,00
	MW 11830	1,50	2.24	1,50	0,39	0.04	+,03 0,70
	MW 1283C	1,41	5,24	0,00	0,11	0,94	2,72
	MW 1253C	2,14	0,47	3,17	0,41	1,41	4,05
	MW 1333C	2,20	0,00	2,70	0,69	1,52	4,38
	MW45020	1,46	0,57	1,22	0,49	0,93	2,68
	M W 1553C	1,13	0,84	0,84	0,50	0,87	2,50
	M W 1653C	0,53	1,11	0,38	1,01	0,52	1,09
	MW17S3C	0,99	0,85	0,93	0,70	0,85	2,45
	M W 1853C	0,91	0,82	0,78	0,60	0,76	2,19
	M W 1953C	1,56	1,15	1,15	1,01	1,03	2,96
	MW20S3C	0,72	0,80	0,63	0,82	0,49	1,22
	M W 21S3C	1,74	2,59	0,66	2,79	0,79	2,28
	M W 23S3C	1,59	0,95	1,72	0,07	1,19	1,04
	M W 24S3C	0,97	1,12	1,19	1,11	1,08	3,10
	M W 26S3C	0,57	0,48	0,57	0,30	0,52	1,50
	M W 27 S 3 C	0,62	0,46	0,60	0,39	0,52	1,48
	M W 28S3C	1,12	1,58	1,07	2,40	0,95	2,73
	M W 29S3C	1,52	1,31	0,63	1,27	0,97	2,80
	M W 30 S 3 C	0,82	0,84	0,62	0,86	0,49	1,29
	M W 31S3C	1,12	0,93	0,88	0,83	0,92	2,65
	M W 32S3C	0,90	2,13	0,92	2,19	1,20	3,45
	M W 34S3C	1,04	0,85	1,07	0,65	0,88	2,54
	M W 35S3C	1,37	0,77	0,51	1,68	0,72	0,46
	M W 36S3C	1,00	1,84	0,26	3,25	0,48	0,18
	M W 37 S 3 C	1,00	1,60	1,01	1,73	0,88	2,53
	M W 38(S)3C	1,55	2,07	0,50	3,49	0,89	0,48
	M W 39(S)3C	1,81	1,70	0,94	2,02	0,88	2,11
	M W 46S3C	0,98	0,25	1,50	0,17	0,77	2,21
	M W 47 S 3 C	0,81	0,41	1,15	0,43	0,51	1,46
	M W 48S3C	0,80	0,47	0,85	0,37	0,51	1,45
Mission Juillet 2002	MS11S2C	1,32	0,33	1,73	0,26	1,15	3,75
	MS15S2C	0,94	0,76	0,91	0,65	0,82	2,29
	MS16S2C	0,45	0,38	0,46	0,21	0,40	1,11
	MS19S2C	1.04	1.04	0.97	0.83	0.92	2.31
	MS20S2C	0,57	0,54	0,56	0,39	0,48	1,29
	MS21S2C	0,41	0,35	0,42	0,24	0,38	1,05
	MS22S2C	0.44	0.40	0.44	0.25	0.39	1.10
	MS23S2C	0.93	0.69	1.31	0.53	0.88	2.49
	MS24S2C	1.09	0.73	1.28	0.58	0.88	2.59
	MS25S2C	0.95	0.79	1.23	0.55	0.86	2.38
Mission Janvier 2002	MW 17S2C	0 4 4	0.62	0.34	0.60	0.75	2 30
	MW 27 S 2 C	0.68	0.45	0.24	0.34	0.59	1 69
	MW 2652C	0,71	0.47	0.34	0 4 1	0.57	0.69
	MW952C	0.84	0.30	0 4 1	0.27	0.65	2 31
	M W 23520	0.61	0.44	0.52	0,27	0,00	0.40
	M W 24820	0,01	0,44	0,52	0,10	0,50	0,40
	MW 25920	1 0 7	0,00	0,40	0,31	0,04	0,33
	MW4920	0.50	0,72	0,54	0,42	0,00	2 0.8
	MW3920	0,50	0,00	0,00	0,41	0,09	1 65
	MW 10920	0,04	0,04	0,14	0,47	0,00	1,00
	MW 10020	0,00	0,49	0,13	0,50	0,01	1,00
	MW 12020	-	1,10	0,70	0,97	0,74	0,00
	WIW 13320	0,29	1,30	0,07	0,04	0,76	3,76
	WIW 11526	-	1,06	0,98	1,16	0,74	3,36

Annexe 4 : facteur d'enrichissement en Zn, Ni, Co, Cr, Cu et V des sédiments de surface de la Lagune

### Glossaire

Les éléments traces sont des éléments présents à faibles teneurs (<0,1%) dans les roches.

Métaux lourds : Ce terme rassemble les éléments dont la densité dépasse 5 g/cm<sup>-3</sup>. Certains de ces éléments sont d'usages courants. Ils sont caractérisés par leurs nuisances (allergie, cancer...) au-delà de certaines concentrations. Arrivés à ces concentrations, ils ne sont pas biodégradables et ils s'accumulent dans les organismes. Au cours de ce travail, les métaux lourds seront désignés par l'abréviation ML.

Les éléments *femaphiles* : éléments présents dans les roches basiques dans lesquelles leur teneur est supérieure à celle dosée dans l'écorce terrestre : Cr, Ni, Co, Cu, V, Zn, Mn, Sc.

Les éléments lithophiles : éléments (Ni, Co, Cr, V) qui sont fournis par la lithosphère

Les éléments *chalcophile* : éléments (Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Cr, V) qui ont des affinités avec le soufre ;

Les éléments sidérophiles : éléments (Ni, Co) qui ont une des affinités avec le fer ;

**Fond géochimique naturel en ML :** correspond à des teneurs en ML dans les roches mères sans influence anthropique ;

**Biodisponibilité** : désigne la concentration en ML disponible pour les espèces biologiques ; elle dépend de la solubilité des ML et donc des conditions pH et Eh. Elle se mesure sur le terrain par un système dit le DGT (gradient de diffusion en couche mince). Le système est laissé quelques jours dans le système aquatique. Les métaux labiles viennent s'adsorbés sur ces films. Ces films remplacent les membranes biologiques et nous donnent des approximations sur les teneurs labiles en ML.

### Liste des abréviations

**DCM** : dichlorométhane

**DRX** : Diffraction des rayons X

GC-MS : Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse

**INRA** : Institut National de la Recherche Agronomique

MAROST : Société d'Ostréiculture et de Pisciculture, exploite les espaces de la lagune de Nador et une ferme à Cap de l'Eau. Elle s'impose parmi les leaders de l'élevage de loup et de dorade en Méditerranée.

**RADEEN** : Régie Autonome de distribution d'eau et d'électricité de Nador **STEP** : Station d'Epuration de Nador

#### Resumen

El complejo lagunar de Nador, situada en la fachada méditerrànea noreste de maruecos. Es un ecosistema que presenta un interés a la vez biológico, ecológico y económico. Actualmente la contaminación en agentes orgánicos e inorgánicos aumenta a causa del aumento de la población, de los rechazos urbanos, industriales y agrícolas. En este trabajo, se propone un estudio en geoquímica con el fin de que precise el impacto de las influencias humanas en el desequilibrio de este ecosistema. Se eligió estudiar los agentes en cuatro compartimentos: (i) los sedimentos, (ii) las aguas, (iii), la materia en suspensión, y (iv) las aguas intersticiales.

Los sedimentos de la laguna presentan un principio de enriquecimiento en metales pesados (MP). Este enriquecimiento es más pronunciado en proximidad de la antigua fábrica de tratamiento de hierro (Attalyoun). Además de los MP, los sedimentos de la laguna registran una contaminación orgánica muy presente. Es traducida en una acumulación en carbono orgánico y azufre. El análisis molecular de la materia orgánica pone de relieve una contaminación por los hidrocarburos en algunos sectores de la laguna y también una contaminación fecal acentuada en proximidad de la ciudad de Beni-Enzar, Arekman y el rio de Bouaroug.

Las aguas de la laguna son en general más ricas en fósforo que en nitrógeno, firma de la influencia anthropique. El contenido en MP en estas aguas es inferior a las normas. El rendimiento de la estación de purificación de Nador (STEP) es aceptable en materia en suspensión y pH. Es menos bueno para el fósforo, el oxigeno disuelto y los MP. Las variaciones químicas de las aguas intersticiales indican la presencia de zonas reducidas donde las aguas son pobres en oxígeno disuelto, en sulfatos y ricos en amonio y donde el sulfato reducido es activo. El análisis de los MP en el materia en suspensión indica que los ML se concentran en la salida del STEP y en proximidad de la antigua fábrica de tratamiento de hierro.

Estas modificaciones de las condiciones del medio tuvieron como resultado una disminución de la biodiversidad y una modificación de la forma de los ostracodos (Ruiz y al., 2005).

**Palabras clave :** laguna de Nador, mineralogía, arcillas, metales pesados, biomarcadores orgánicos, eutrofización, confinamiento, aguas intersticiales, materia en suspensión, ostracodos.

#### Résumé de la thèse

La lagune de Nador, située sur le littoral Nord-Est marocain est un écosystème qui présente un intérêt à la fois biologique, écologique, économique et paysager. A l'heure actuelle, la contamination en polluants organiques et inorganiques augmente du fait de l'accroissement de la population, des rejets urbains, industriels et agricoles. Les conditions actuelles du milieu ont comme conséquence la diminution de la biodiversité et une modification des structures des carapaces de l'ostracofaune (Ruiz et al., 2005). Dans ce travail, nous avons mené une étude géochimique permettant de préciser l'impact des facteurs anthropiques sur le déséquilibre de cet écosystème. Nous avons choisi d'étudier les polluants dans quatre compartiments : (i) les sédiments, (ii) les eaux, (iii), la matière en suspension, et (iv) les eaux interstitielles. Les sédiments de la lagune présentent un début d'enrichissement en métaux lourds. Cet enrichissement est plus prononcé au voisinage de l'ancienne usine de traitement de minerais. Outre les métaux lourds, les sédiments de la lagune enregistrent une forte contamination organique. Elle se traduit par une accumulation en carbone organique total et soufre. L'analyse moléculaire de la matière organique met en évidence une contamination par les hydrocarbures dans certains secteurs de la lagune et aussi une pollution fécale accentuée au voisinage des villes de Beni-Enzar, Arekman et à l'embouchure de l'Oued Bouaroug. Les eaux de la lagune sont en général plus riches en phosphore qu'en azote, signature de l'influence anthropique. Cependant, les teneurs en métaux lourds dans ces eaux sont inférieures aux normes. Le rendement de la station d'épuration de Nador (STEP) est acceptable pour la matière en suspension et le pH. Il est en revanche moins bon pour le phosphore, l'oxygène dissous et les métaux lourds. Les variations chimiques des eaux interstitielles indiquent la présence de microenvironnements réduits où les eaux sont peu chargées en oxygène dissous, appauvries en sulfates, riches en ammonium et où la sulfato réduction est active. L'analyse des métaux lourds dans les matières en suspension indique qu'ils sont concentrés au niveau de la sortie de la STEP et au voisinage de l'ancienne usine de traitement de minerais.

Mots clés : lagune de Nador, minéralogie, argiles, métaux lourds, biomarqueurs organiques, eutrophisation, confinement, eaux interstitielles, matière en suspension.

#### <u>Abstract</u>

The lagoon of Nador, located at the north-eastern coast of Morocco, is an ecosystem of biological, ecological, and economical interest. Today, the contamination by organic and inorganic pollutants increases because of the population growth as well as industrial and agricultural increase of urban wastes. The aim of this work is to carry out a detailed geochemical study in order to specify the anthropogenic impact on the inequality of the studied ecosystem. The pollutants were studied in the following fields: (i) sediments, (ii) waters, (iii), suspended matters, and (iv) interstitial waters.

The first enrichment appearance of heavy metals (HM) in the sediments of the lagoon is more concentrated near the old mineral treatment factory. In addition to the HM, the sediments of the lagoon contain a new organic contamination which is characterized by an accumulation of organic carbon and sulphur. The molecular analysis of the organic matter reveals that certain sectors of the lagoon are contaminated by hydrocarbons and faecal pollution in the vicinity of the towns Beni-Enzar, Arekman as well as close to the river Bouaroug.

The water in the lagoon is generally richer in phosphorus than nitrogen which is indicative of anthropogenic influences. However, the contents in HM are lower than normally. The efficiency of the purification plant of Nador (STEP) is acceptable for the suspension matter and pH, and less good for the phosphorus, dissolved oxygen and HM. The chemical variations of the interstitial water indicate the presence of reduced micro-environments which are rich in ammonium, poor in sulphates, not very charged in dissolved oxygen and where sulphate reduction is active.

The analysis of the HM in the suspended matter indicates that they are concentrated at the level of the STEP exit and in the vicinity of the old iron ore works. Our results enable the mapping of highly endangered zones, where for example changes in conditions resulted in a reduced biodiversity and a modified structure of the carapaces of the ostracodes (Ruiz *et al.*, 2005).

**Key words:** lagoon of Nador, mineralogy, clays, heavy metals, organic geochemistry, eutrophication, interstitial waters, suspended matter, ostracoda.