

Modalités de transfert des métaux à l'interface continent-océan - quelques exemples

Means of transfer of trace metals at the ocean-continent interface - some examples -

Maria Snoussi

Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Département des Sciences de la Terre, P.P. 1014 Rabat-Maroc

Résumé. – L'établissement des bilans géochimiques en zone côtière au débouché des rivières est très difficile à réaliser ; il nécessite en effet la prise en compte de plusieurs processus, notamment la quantification des apports fluviaux, le rôle joué par les estuaires en tant que pièges, filtres ou mobilisateurs des éléments métalliques, enfin les quantités évacuées en mer.

A travers l'étude de 3 rivières (Adour, Sebou et Souss), il est apparu que ce sont principalement les facteurs hydrodynamiques qui contrôlent la distribution et le transfert des métaux Pb, Zn, Cu, Ni, Cr et Rb depuis les sources géologiques jusqu'aux dépôts marins. Secondairement, le climat, par l'intermédiaire de la plus ou moins grande abondance de la végétation, donc de la matière organique, oriente préférentiellement la phase organique ou minérale pour le transport de ces métaux.

Dans le milieu estuarien, les processus sont plus complexes. D'après les résultats préliminaires obtenus sur quelques estuaires marocains, il semblerait qu'ils se comportent comme une voie de transit en période de forts débits alors qu'ils jouent un rôle mobilisateur en période d'étiage.

Mots-clés. – Métaux lourds - Rivière - Estuaire - Comportement géochimique - climat.

Abstract. – It is extremely difficult to establish geochemical budgets at river outlets in coastal zones; this requires taking into account a number of processes, most particularly quantifying river deposits; assessing the role played by the estuary in trapping, filtering or freeing metallic elements; and finally determining quantities evacuated into the sea. In the course of studying three rivers (the Adour, Sebou and the Souss), it became clear that it is primarily the hydrodynamic factors which control distribution and transfer of Pb, Zn, Cu, Ni, Cr and Rb trace metals from the geological source to the marine deposit. In a secondary manner, the climate, acting through the intermediary of the more

or less dense vegetation and therefore of the organic matter, is a major factor in determining whether transport of these metals is by organic or mineral medium. In the estuary environment, the processes are more complex. According to preliminary results from several Moroccan estuaries, it would appear that the estuary acts as a vector during high flow periods, whereas it plays a liberating function during low-water periods.

Key-words. – Heavy metals - River - Estuary - geochemical behavior - climate.

Les problèmes posés sont en premier lieu d'évaluer le bilan des apports en métaux particuliers des fleuves à la mer, et parallèlement de mieux connaître leur comportement à l'interface eau douce - eau salée. Pour cela, plusieurs éléments doivent être pris en considération, notamment la quantification des apports fluviaux, la durée du transit voire du stockage dans la zone côtière, les transformations éventuelles subies par les différents éléments à leur passage dans la zone estuarienne, enfin, les quantités évacuées en mer. Toutefois, ce genre de bilan est difficile à établir en raison des forts gradients physico-chimiques caractérisant les estuaires, de la grande variabilité des processus hydrodynamiques, comme l'ont déjà signalé de nombreux auteurs (Jouanneau, 1982, Bourg, 1983, Saliot, 1983).

Dans la présente note, nous essaierons dans un premier temps de comparer l'évolution globale des teneurs métalliques particulières depuis les sources géologiques jusqu'aux dépôts marins ; nous tenterons ensuite, sur la base de connaissances générales sur les estuaires, et sur celles acquises sur quelques estuaires marocains, de prévoir le rôle de ces interfaces dans le bilan net des apports à l'Océan.

I MODALITÉS DE TRANSFERT DE QUELQUES MÉTAUX DANS LES BASSINS DE L'ADOUR, DU SEBOU ET DU SOUSS

L'objectif recherché ici est de comparer l'évolution globale des teneurs en Pb, Zn, Cu, Ni, Cr et Rb liées à la phase solide depuis les formations superficielles jusqu'aux dépôts marins et ceci dans trois bassins versants (bassins de l'Adour, du Sebou et du Souss) étagés dans une séquence climatique tempéré-humide/Méditerranéen-sub-humide/sub-aride (fig. 1).

Les principales caractéristiques morphologiques et hydrologiques des environnements étudiés, ainsi que l'estimation des flux particuliers issus des trois rivières sont détaillées dans des travaux antérieurs (Snoussi, 1988, Snoussi *et al.*, 1990). Il est ainsi apparu que les flux solides spécifiques au Sebou ($930 \text{ T/km}^2/\text{an}$) sont largement supérieurs à ceux du Souss ($262 \text{ T/km}^2/\text{an}$) et à ceux de l'Adour ($18 \text{ T/km}^2/\text{an}$).

I.1 Distribution des teneurs moyennes Pb, Zn, Cu, Ni, Cr et Rb liés à la phase solide :

Des échantillons de sols, de sédiments fluviaux, estuariens et marins

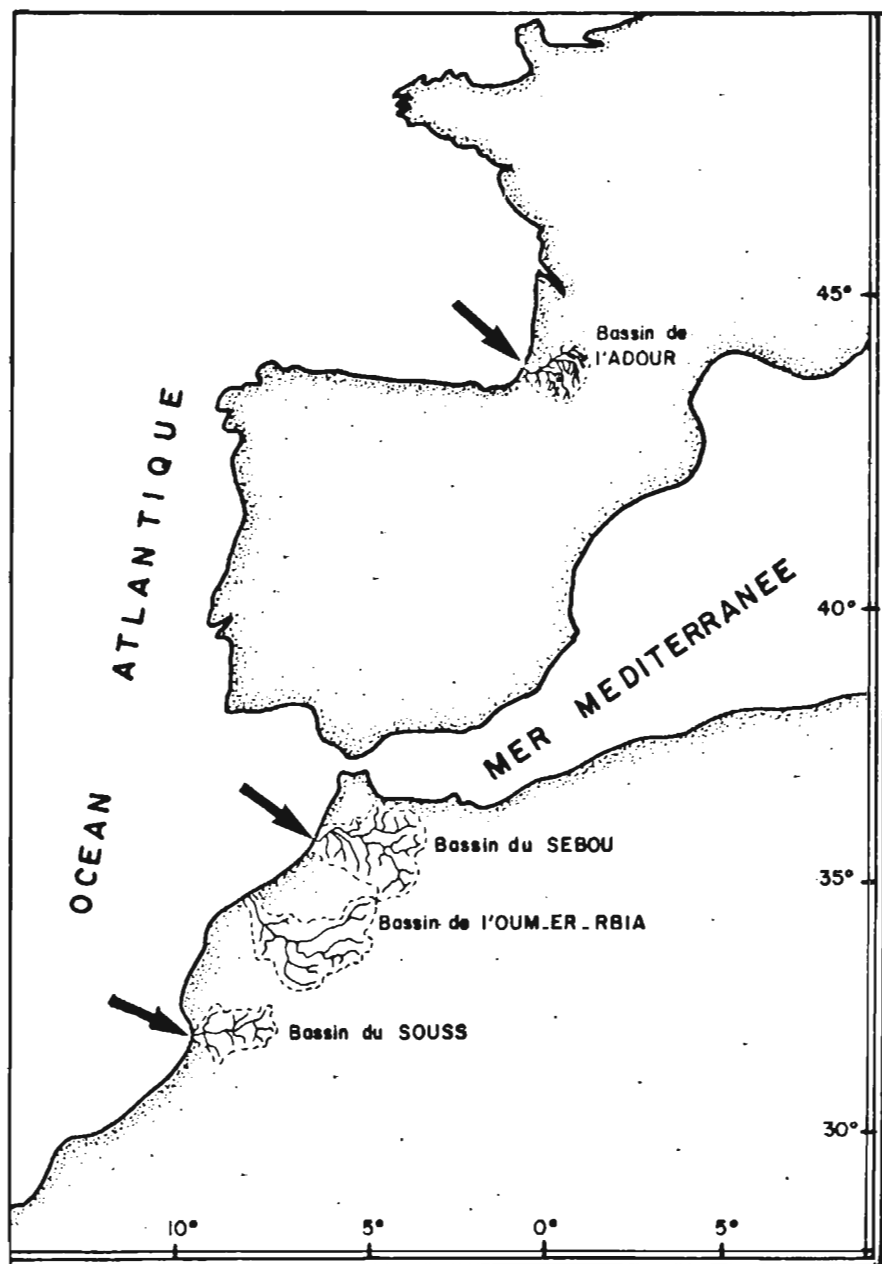


Fig. 1. - Localisation des bassins versants étudiés.

Fig. 1. - Location of the drainage basins studied.

ont été prélevés dans les 3 bassins versants. La représentativité de ces échantillons est explicitée dans un travail antérieur (op. cité Snoussi *et al.*, 1990).

Toutes les teneurs, obtenues par fluorescence des rayons X, ont été systématiquement normalisées à

l'Aluminium (Al_2O_3), afin de faciliter les comparaisons dans les différentes étapes et dans les 3 bassins versants (fig. 2). Il en ressort deux familles d'éléments :

— Les éléments Rb, Cr et Ni ne montrent aucune variation sensible de leurs teneurs depuis les roches mères

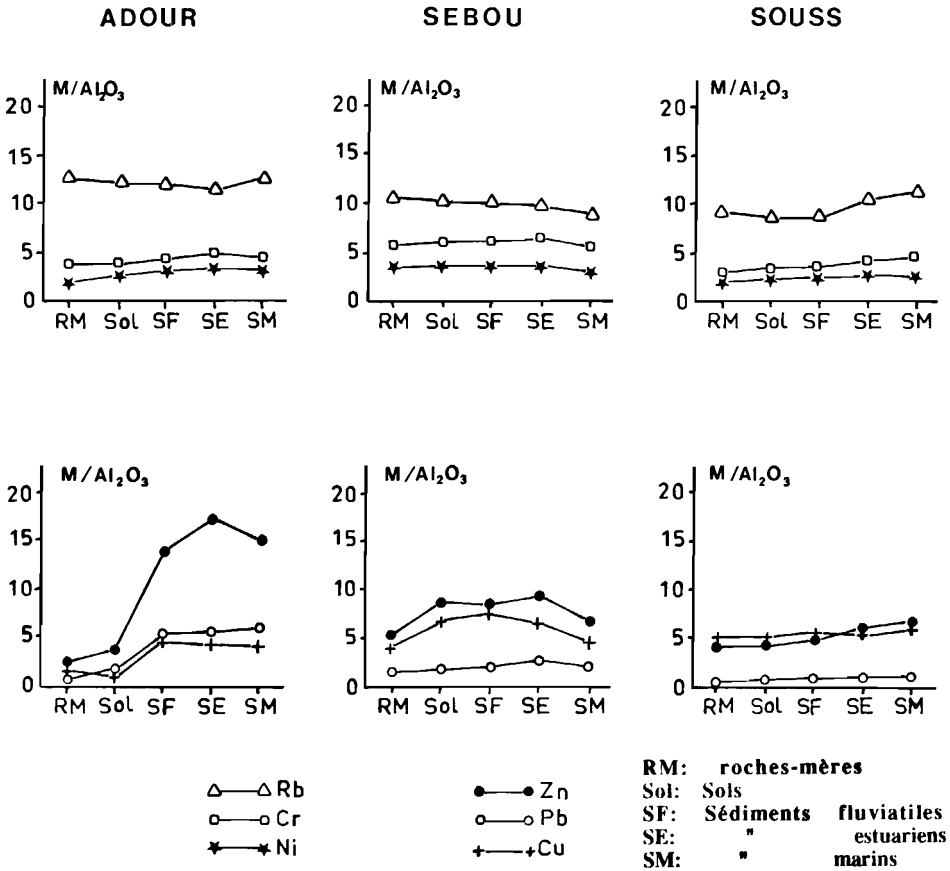


Fig. 2. - Comparaison des teneurs métalliques normalisées à Al_2O_3 depuis les roches mères jusqu'aux sédiments marins.
 Fig. 2. - Comparison between metallic contents normalised to Al_2O_3 from rocks to marine sediments.

jusqu'aux sédiments marins, et ceci dans les 3 bassins étudiés.

— Les éléments Zn, Pb et Cu, montrent par contre une augmentation de leurs teneurs dans les sols et les sédiments de l'Adour et à un degré moindre dans ceux du Sebou.

Ces observations montrent que le comportement des métaux est différent selon le bassin considéré, et conduisent ainsi à rechercher la nature du support de ces métaux et leur capacité de mobilisation aux principales étapes de leur cheminement vers l'océan.

1.2 Nature du support des éléments métalliques

Il est généralement reconnu que les teneurs métalliques les plus élevées se rencontrent dans les fractions les plus fines des sédiments (Thorne et Nickless, 1981 ; Duinker, 1983). Dans les environnements étudiés, l'évolution des teneurs métalliques en fonction de la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$), montre que les meilleures corrélations ($> 0,70$) s'observent pour les éléments Ni, Rb et Cr dans les 3 bassins, ainsi que pour Zn, Pb et Cu dans le bassin du Souss (tableau 1).

Ceci traduit le fait que la phase argileuse constitue le support principal de ces métaux depuis les roches mères jusqu'aux dépôts marins. L'exemple du Rb (fig. 3) illustre bien ces corrélations.

En ce qui concerne Zn, Pb et Cu, les points sont de plus en plus dispersés du Souss vers l'Adour. L'exemple du Zn (fig. 3) est le plus caractéristique ; il montre en effet une nette tendance vers les meilleures corrélations en allant de l'Adour vers le Souss.

Dans le bassin de l'Adour, il semble qu'une grande part de ces métaux ne soit pas liée à la fraction argileuse ; cela se remarque à la grande dispersion des points d'une part mais aussi à l'important décalage des teneurs à l'ordonnée. La phase organique pourrait alors constituer le support préférentiel des métaux Zn, Pb et Cu. Les teneurs moyennes en carbone organique particulaire (COP) passent de 2,4 % dans les sédiments de l'Adour, à 0,74 % dans les sédiments du Sebou et à seulement 0,50 % dans ceux du Souss.

Dans le cas du Zinc par exemple, la corrélation des teneurs de Zn « hors argiles » à celles du COP dans les

Tableau 1. — Corrélations entre la concentration en métaux dans les sédiments de 3 bassins et la fraction argileuse.

Coefficient de corrélation	Ni	Rb	Cr	Zn	Pb	Cu
ADOUR	0,70	0,80	0,75	—	—	—
SEBOU	0,75	0,85	0,70	—	—	—
SOUSS	0,85	0,85	0,85	0,80	0,70	0,75

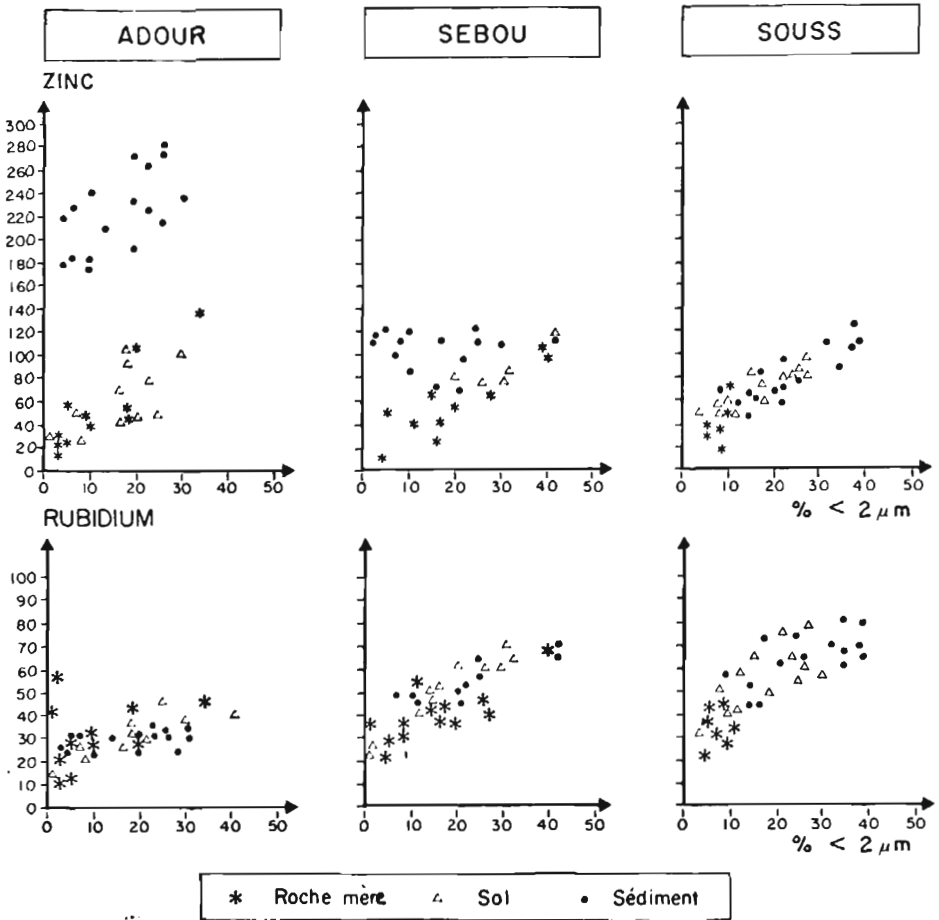


Fig. 3. — Évolution des teneurs en Zn et Rb en fonction de la fraction $< 2 \mu\text{m}$.

Fig. 3. — Zn and Rb- $\% < 2 \mu\text{m}$ relation in the sediments of the 3 river basins.

sédiments estuariens et marins de l'Adour, montre effectivement que plus les teneurs en COP augmentent, plus les quantités de Zn non lié aux argiles augmentent aussi (fig. 4). Le décalage à l'origine indique qu'une part de Zn n'est liée ni à l'argile, ni au COP ; elle est probablement d'origine anthropique. Par ailleurs les points qui échappent à cette corrélation correspondent

à des échantillons prélevés au niveau de la ville et du Port de Bayonne.

1.3 Comportement de la fraction acido-soluble

Les analyses effectuées après une attaque acide faible (HCL, 0,2 N) sur des échantillons de sols et de sédiments, permettent d'apprécier la

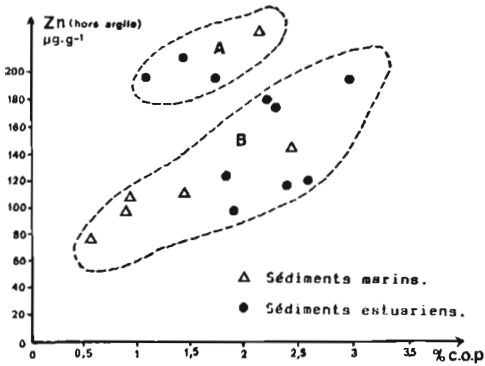


Fig. 4. — Évolution de « Zn hors argiles » en fonction du COP dans les sédiments de l'Adour. (A : Zn lié à COP ; B : Zn anthropique)

Fig. 4. — "Zn out of clays" - POC relation in the Adour sediments (A: Zn-POC; B: anthropic Zn).

quantité de métaux « faiblement liés » à la phase particulaire, par conséquent facilement mobilisables. Il apparaît (fig. 5) :

— Les éléments de la « famille » du Cr sont principalement liés à la phase résiduelle minérale. Il n'y a par ailleurs pas de changement dans la « charge » métallique de l'argile support de l'amont vers l'aval. C'est également le cas des métaux : Zn, Pb et Cu dans les bassins du Sebou et du Souss.

— Au contraire, les éléments de la « famille » du Zinc, montrent une augmentation de la fraction acido-soluble dans les sédiments de l'Adour, traduisant une augmentation des possibilités de relargage de ces derniers.

1.4 Tri mécanique et facteur anthropique

• Dans les bassins marocains, les teneurs métalliques des particules

véhiculées par les rivières vers l'océan semblent surtout contrôlées par le facteur granulométrique. En effet, le simple mécanisme de tri fluvial et estuarien, en affinant les particules de l'amont vers l'aval, peut être responsable de l'enrichissement relatif en métaux liés à ces particules.

• Dans le bassin de l'Adour, si la distribution des teneurs en Rb, Cr et Ni est également régie par le facteur granulométrique, il semblerait par contre, que pour Zn, Pb et Cu, tous les mécanismes convergent vers leur enrichissement progressif du continent à l'océan :

— enrichissement par fixation dans les horizons organiques des milieux pédologiques très développés,

— enrichissement par tri mécanique des particules, minérales et organiques dans les milieux fluvial et estuarien,

— enrichissement d'origine anthropique des milieux fluvial et estuarien en polluants qui se fixeraient préférentiellement sur les particules fines organiques déjà naturellement riches en métaux.

Le zinc, le plomb et le cuivre ont un comportement différent dans le bassin de l'Adour et dans le bassin du Souss. La phase organique domine dans l'Adour alors que la phase minérale domine dans le Souss. Les éléments Ni, Rb et Cr sont quant à eux principalement transportés par la phase alumino-silicatée résiduelle.

La distribution de ces éléments en transit vers la mer est principalement contrôlée par les facteurs hydrodynamiques.

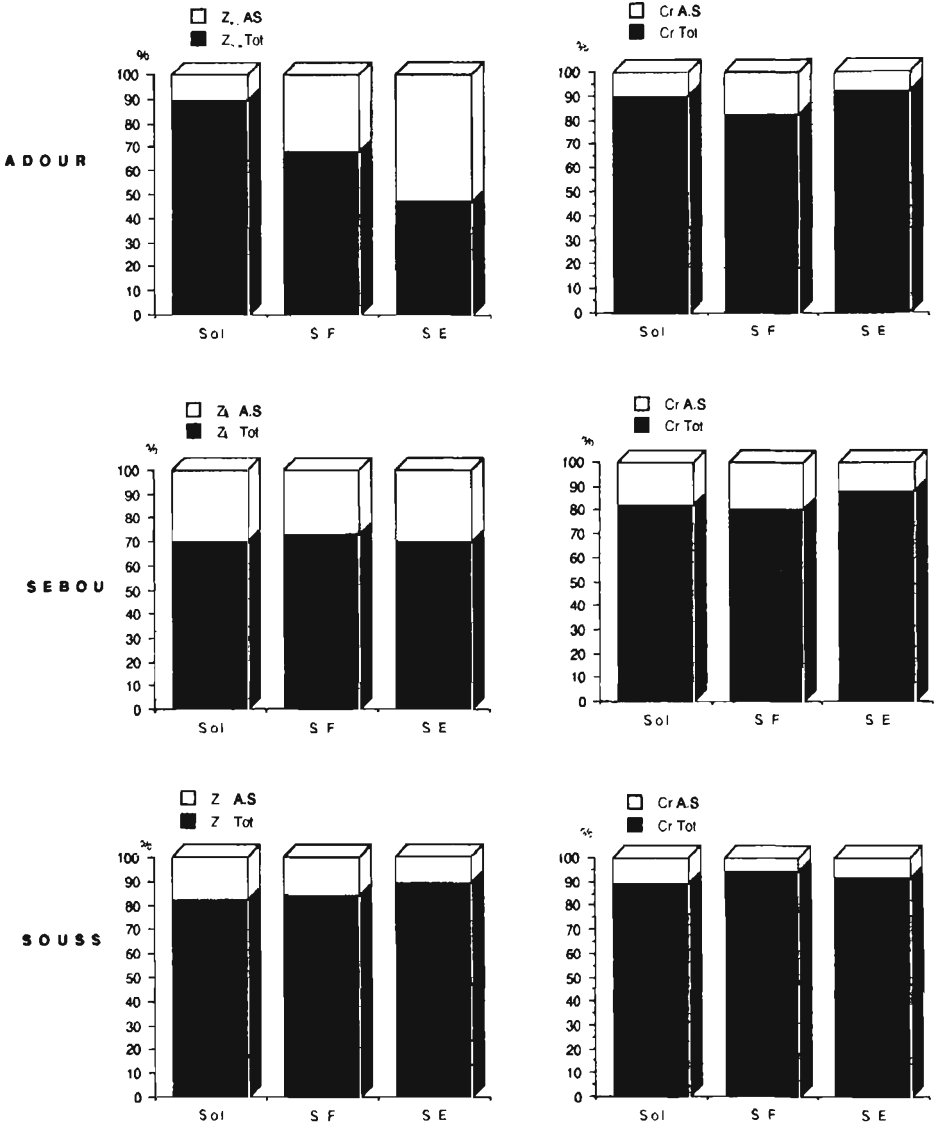


Fig. 5. - Quantités relatives de Zn et Cr liés à la fraction « acido-soluble ». Comparaison dans les 3 bassins.

Fig. 5. - Relative quantities of "acido-soluble" Zn and Cr. Comparison in the 3 drainage basins.

miques et par les changements physico-chimiques intervenant dans le milieu estuarien. Les estuaires ont-ils un rôle de pièges de ces métaux ou au contraire une fonction mobilisatrice ? Nous ne prétendons pas répondre à cette question en ce qui concerne les estuaires marocains, nous tenterons néanmoins d'analyser leur comportement par comparaison à d'autres systèmes estuariens.

II SCHÉMA GÉNÉRAL DU COMPORTEMENT DES MÉTAUX DANS LE MILIEU ESTUARIEN

La littérature récente abonde en études des métaux dans les estuaires (Forstner et Wittman, 1979, Boust, 1981, Jouanneau, 1982...). Elle montre que les métaux, qu'ils soient d'origine naturelle ou d'origine anthropique, sont principalement amenés dans les estuaires sous forme particulaire, c'est-à-dire associés aux matières en suspension (MES). Il a été également noté une décroissance amont-aval des teneurs en métaux associés aux sédiments et aux MES dans divers estuaires de la zone tempérée. Cette décroissance a été attribuée partiellement ou en totalité soit à des mélanges de particules plus ou moins riches en métaux (Martin *et al.*, 1976 ; Etcheber *et al.*, 1977 ; Bewers et Yeats, 1981), soit à la solubilisation des métaux particuliers apportés par les fleuves (Latouche *et al.*, 1982). Ces mises en solutions seraient provoquées par des processus physico-chimiques liés à l'accroissement de la salinité. Il semblerait cependant que

la solubilisation intervienne plutôt dans les estuaires bien ou partiellement mélangés des zones tempérées. Au contraire, dans la plupart des estuaires des zones tropicales et dans certaines zones deltaïques, la concentration des métaux particuliers ne semble pas sérieusement modifiée par leur transit dans ces interfaces (Eisma *et al.*, 1978 ; Martin *et al.*, 1981).

Ce comportement différent des éléments métalliques, peut s'expliquer par le temps de résidence des suspensions fluviales dans l'estuaire. Plus ce temps sera long, plus grand sera l'appauvrissement de la charge métallique des particules expulsées en mer.

Dans l'estuaire du Loukkos, dans le nord marocain (Snoussi, 1984) nous avons noté une décroissance amont-aval uniquement pendant la période d'étiage (fig. 6). Durant cette période, les apports fluviaux sont très faibles, et les particules estuariennes, ayant séjourné longtemps dans un milieu à gradient physicochimique bien marqué, sont appauvries en métaux.

En crue, le transit vers l'aval étant particulièrement rapide sous ce type de climat, il ne se produit pas de réelle modification géochimique ; seul un mélange entre particules fluviales riches en métaux et les particules estuariennes plus pauvres peut avoir lieu.

La remontée des teneurs au niveau de l'embouchure pourrait être attribuée à un mélange avec les particules organiques marines ou côtières plus chargées en métaux.

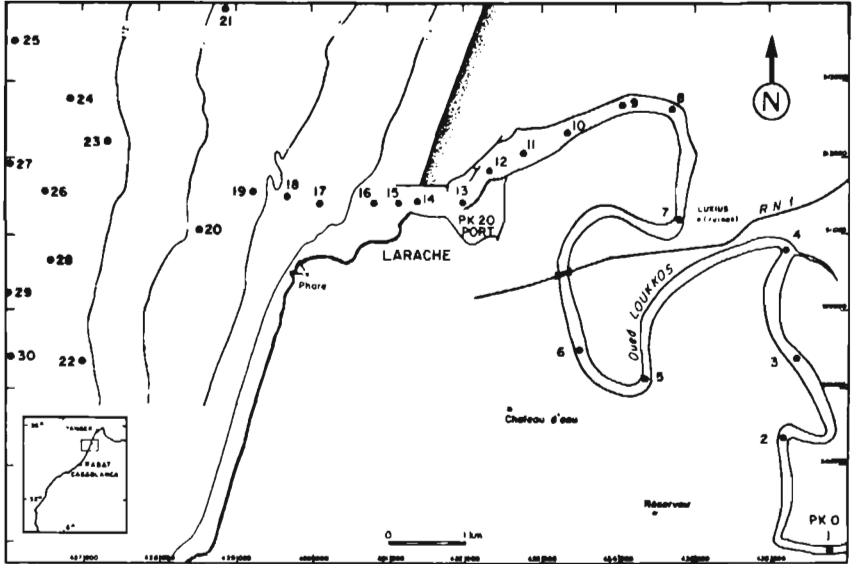


Fig. 6a. – Localisation des stations de prélèvements dans l'estuaire du Loukkos et du proche plateau.

Fig. 6a. – Location of the samples stations in the Loukkos estuary and the inner shelf.

Ce schéma a été retrouvé dans d'autres estuaires du Maroc (Sebou, Tensift et Sous).

Dans les estuaires des zones à saisons contrastées, les modalités de transfert des métaux varient selon la saison :

— **en étiage**, la prédominance des réactions de solubilisation des métaux liés à la fraction particulaire facilite l'évacuation de ces derniers en mer.

— **en crue**, l'estuaire fonctionne principalement comme une zone de transit pour le matériel particulaire fluviatile.

En définitive, les facteurs hydrodynamiques, à savoir principalement le

débit fluvial et l'amplitude de la marée, conditionnent en premier chef le rôle de piège ou de relais des estuaires vis à vis des polluants métalliques.

BIBLIOGRAPHIE

- Bewers J.M., Yeats P.A., 1981. Behaviour of trace metals during estuarine mixing. In: *River inputs to ocean system*. Edit. publ. ONU, New York, p. 103-115.
- Bourg A., 1983. *Chemical speciation and reactivity of dissolved elements in estuaries*. Oceanis, vol. 9, 7, p. 515-581.
- Boust D., 1981. *Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords*. Thèse 3^e cycle. Univ. Caen. 207 p.
- Duinker J.C., 1983. *Effects of particule size and density on the transport of*

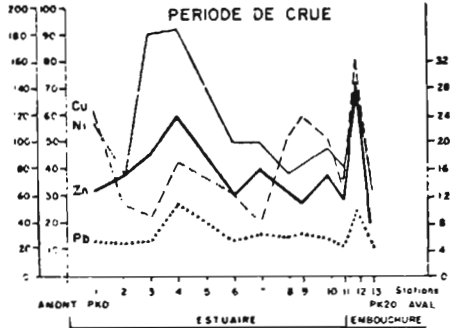
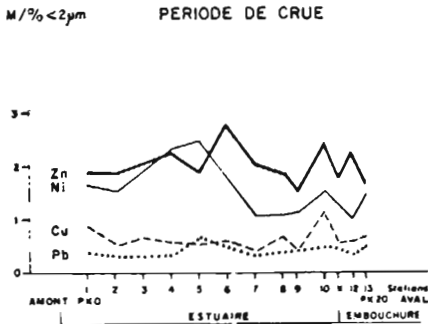
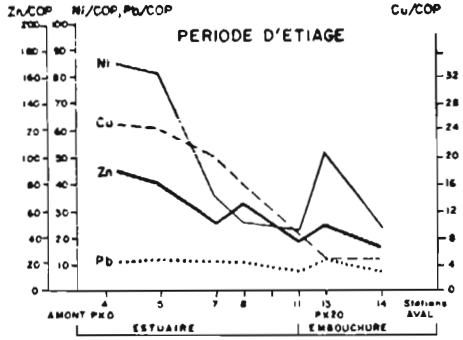
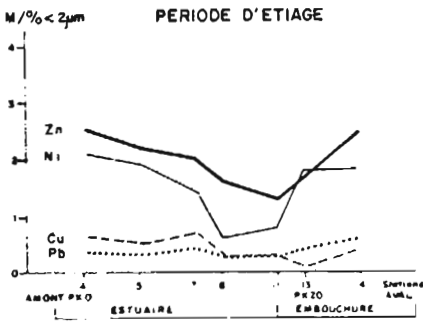


Fig. 6b. — Évolution amont-aval des teneurs en Zn, Ni, Cu, et Pb en période de crue et d'étiage du Loukkos.

Fig. 6b. — Upstream-downstream evolution of the ratios metal- % < 2 µm in the Loukkos estuary (low water and high water levels).

metals to the oceans. In: "Trace metals in sea water". Plenum Press, New-York, London.

Eisma D., Martin J.M., Thomas A.I., Van-der Gaast J.J., 1978. Suspended matter in the Zaïre estuary and the adjacent atlantic ocean. *Neth. Journ. Sea Res.*, Amsterdam, 12, 3/4, p. 382-406.

Etcheber H., Jouanneau J.M., Latouche C., 1977. Teneurs en Zn, Pb, Cu, Ni des suspensions de l'estuaire de la Gironde. Évolution amont-aval de novembre 1975 à août 1976. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*, Bordeaux, n° 22, p. 123-127.

Forstner U., Wittman G.T.W., 1979. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag. Edit., 473 p.

Jouanneau J.M., 1982. *Matières en suspension et oligo-éléments métalliques dans le système estuarien girondin : comportement et flux*. Thèse Doc. ès-Sciences, Univ. Bordeaux I, n° 732. 150 p.

Latouche C., Bertrand P., Etcheber H., Jouanneau J.M., 1982. Comportement des oligo-éléments métalliques dans les milieux de transition eaux douces/eaux salées; cas du Zinc dans l'estuaire de la Gironde. *Mém. Soc. Géol. Fr.*, Paris, 1, 44, pp. 155-160.

- Martin J.M., Burton J.D., Eisma D., 1981. *Rivers inputs to ocean systems*. United Nations ed., New-York. 348 p.
- Martin J.M., Meybeck M., Salvadori F., Thomas A., 1976. Pollution chimique des estuaires. État actuel des connaissances. *Rapp. Sci. et techn. CNEXO*, Brest, 22, p. 51-120.
- Saliot A., 1983. *Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien*. Océanis, vol. 9, fasc. 7, pp. 531-538.
- Snoussi M., 1984. Comportement du Pb, Zn, Ni et Cu dans les sédiments de l'estuaire du Loukkos et du proche plateau continental. (Côte atlantique marocaine). *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*, Bordeaux, n° 35, pp. 23-30.
- Snoussi M., 1988. Nature, estimation et comparaison des flux de matières issues des bassins versants de l'Adour (France), du Sebou et du Souss (Maroc). Impact du climat sur les apports fluviaux à l'Océan. *Mém. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*, n° 22, 459 p.
- Snoussi, M., Jouanneau J.M., Latouche C., 1990. Flux de matières issues de bassins versants des zones semi-arides (Bassin du Sebou et du Souss, Maroc). Importance sur le bilan global des apports d'origine continentale à l'Océan mondial. *Jour. of. Afric. Earth Sciences*, vol. 11, n° 1, pp. 45-55.
- Thorne L.T., Nickless G., 1981. The relation between heavy metals and particle size fractions within the Severn estuary (U.K.) intertidal sediments. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam, 19, p. 207-213.