



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 1363–1369



<http://france.elsevier.com/direct/CRAS2A/>

Géosciences de surface (Hydrologie–Hydrogéologie)

Sur l'origine par altération du substratum schisteux de la minéralisation chlorurée des eaux d'une nappe côtière sous climat semi-aride (Chtouka-Massa, Maroc)

Samira Krimissa^{a,b,*}, Jean-Luc Michelot^b, Lhoussaine Bouchaou^c, Jacques Mudry^a,
Youssef Hsissou^c

^a Équipe d'accueil n° 2642, « Déformation – Écoulement – Transfert », faculté des sciences, université de Franche-Comté, 16, route de Gray, 25030 Besançon cedex, France

^b FRE CNRS–UPS « OrsayTerre », université Paris-Sud, bât. 504, 91405 Orsay cedex, France

^c Laboratoire de géologie appliquée et de géo-environnement, faculté des sciences d'Agadir, BP 28/S, 80000 Agadir, Maroc

Reçu le 19 avril 2004 ; accepté le 18 août 2004

Présenté par Ghislain de Marsily

Résumé

Des analyses chimiques et isotopiques des eaux ont été utilisées, conjointement à des analyses pétrographiques et chimiques des roches, pour déterminer l'origine des ions chlorure dans les eaux souterraines de la nappe de Chtouka-Massa (Maroc). Il apparaît que la formation schisteuse qui constitue le substratum de la nappe étudiée est à l'origine des fortes teneurs en Cl^- mesurées dans certaines eaux souterraines. Dans ces schistes, une partie du chlorure est probablement contenue dans les biotites, et passe en solution lors de l'altération de ces minéraux. Toutefois, l'exceptionnelle richesse en chlorure de ces schistes est difficile à expliquer sans admettre qu'ils contiennent aussi des minéraux chlorurés de type évaporitique. *Pour citer cet article : S. Krimissa et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

About the origin of chloride in groundwater from a coastal aquifer under semi-arid climate (Chtouka-Massa, Morocco). The origin of chloride ions in groundwater from the Chtouka-Massa plain (Morocco) was studied by using chemical and isotopic analyses of water, and petrographic and chemical analyses of rocks. It appears that the schist formation, which forms the basement of the studied aquifer, is the main source of the high Cl^- concentrations in groundwater. In these schists, chloride is, for a part, probably contained in biotites, and is released into groundwater through the weathering of these minerals.

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : Samira_krimissa@yahoo.fr (S. Krimissa), michelot@univ.u-psud.fr (J.-L. Michelot), lbouchaou@yahoo.fr (L. Bouchaou), jacques.mudry@univ-fcomte.fr (J. Mudry), hsissou@yahoo.fr (Y. Hsissou).

However, the exceptionally high chloride contents of these schists are difficult to explain if one does not assume that they also contain evaporitic-type minerals. *To cite this article: S. Krimissa et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : eau souterraine ; chlorure ; aquifère côtier ; schistes ; altération ; composition chimique ; isotopes stables ; Maroc

Keywords: chloride; groundwater; coastal aquifer; schists; weathering; chemical composition; stable isotopes; Morocco

1. Introduction

Plusieurs études hydrogéochimiques récentes [1,5,7,12] sur les aquifères côtiers du pourtour méditerranéen confirment que les eaux souterraines y accusent des salinités de plus en plus élevées. Ces études montrent que l'intrusion de l'eau de mer, liée à une exploitation intensive de l'aquifère, est souvent impliquée dans la salinisation des eaux souterraines côtières. Cependant, dans certains cas, elles mettent également en évidence une contribution importante d'autres phénomènes : la dissolution d'évaporites, le retour à l'aquifère d'eau d'irrigation concentrée en surface par évaporation ou, plus rarement, la remobilisation d'eau marine piégée lors d'intrusions marines anciennes, parfois même contemporaine du dépôt des sédiments constituant l'aquifère. Si cette liste comprend les sources de salinisation les plus fréquentes, elle n'est cependant pas exhaustive, comme en témoigne le cas présenté ici : celui d'un aquifère sédimentaire côtier marocain reposant sur des formations schisteuses. Il a été remarqué que les teneurs élevées en chlorures se limitent presque exclusivement aux forages ayant atteint ces formations schisteuses. Dans l'objectif de préciser l'origine des chlorures, nous avons donc procédé à des prélèvements d'eau sur les forages concernés pour mesurer les teneurs en éléments majeurs, en bromures et en isotopes stables de la molécule d'eau, ainsi qu'à un échantillonnage des roches issues de ces mêmes forages, pour analyses chimiques élémentaires et étude pétrographique sur lames minces.

2. Aperçu géologique et hydrogéologique

Le bassin de Massa, situé dans le Sud-Ouest du Maroc (Fig. 1), s'étend sur environ 1500 km². D'une épaisseur moyenne de 80 m, le réservoir aquifère est formé par des dépôts quaternaires essentiellement continentaux, de natures très variées. On y rencontre

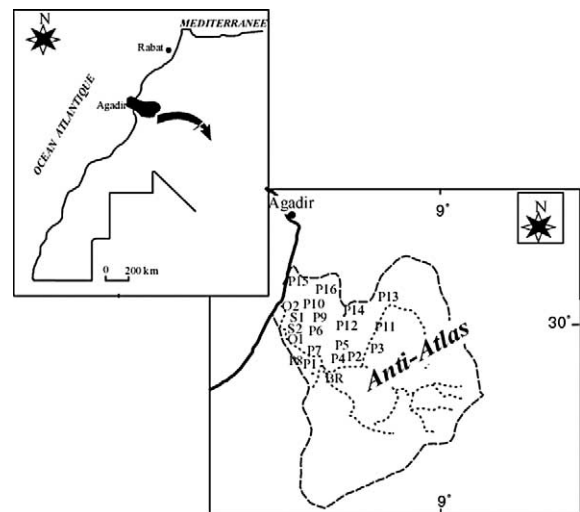


Fig. 1. Localisation du site expérimental.

Fig. 1. Location of the experimental site.

notamment des marnes, des calcaires marneux, des dépôts conglomératiques et alluvionnaires, des calcaires lacustres et des formations dunaires. L'ensemble repose sur un substratum schisteux imperméable d'âge Acadien. Le sens général des écoulements dans l'aquifère est est-ouest à E-NW, depuis la chaîne montagneuse de l'Anti-Atlas à l'est, qui constitue une aire importante de recharge, vers l'océan Atlantique à l'ouest et la nappe du Souss au nord, qui constituent les exutoires naturels de la nappe. Les valeurs de transmissivité varient entre $10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, selon la nature lithologique de l'aquifère, et notamment son argilosité.

3. Prélèvements et analyses

Vingt et un échantillons d'eau ont été prélevés. Ces prélèvements ont concerné onze puits qui atteignent le substratum schisteux et dont les eaux présentent

des salinités élevées, six puits et deux sources à faible salinité, ainsi que des eaux de surface (oued). Ces dernières, ainsi que les eaux peu salées, ont été prélevées à des fins de comparaison.

L'ensemble des prélèvements a fait l'objet d'analyses physico-chimiques et isotopiques. Les paramètres chimiques et physiques non conservés (température, pH, conductivité électrique et alcalinité) ont été mesurés sur le terrain au moment du prélèvement (Tableau 1). Les analyses chimiques (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+) ont été effectuées au laboratoire de géologie appliquée et de géo-environnement de l'université d'Agadir. Les analyses isotopiques (teneurs en oxygène 18 et en deutérium de l'eau) ont été réalisées au Centre national de l'énergie, des sciences et des techniques nucléaires de Rabat (CNESTEN). Les résultats sont reportés en notation conventionnelle δ , en part pour mille de variation par rapport au standard international V-SMOW [8]. Les incertitudes analytiques sont de 0,1‰ pour l'oxygène 18 et de 1‰ pour le deutérium.

Huit échantillons de schistes, provenant de cinq des puits qui les atteignent, ont fait l'objet d'analyses chimiques élémentaires et d'analyses pétrographiques. Les analyses chimiques élémentaires ont été effectuées sur roche totale par fluorescence X au CNESTEN et ont concerné à la fois des roches saines et des roches altérées. L'analyse pétrographique a été effectuée sur lames minces au laboratoire de géologie appliquée et de géo-environnement de l'université d'Agadir.

4. Résultat et discussions

4.1. Analyses isotopiques de l'eau

Les teneurs en isotopes lourds des eaux prélevées (Fig. 2) permettent de mettre en évidence une influence de l'évaporation et/ou d'un mélange avec de l'eau de mer pour quatre échantillons seulement. En effet, les points représentatifs de ces échantillons, relativement riches en isotopes lourds, sont situés nettement sous la droite mondiale des eaux météoriques (DMM, [2]). Les échantillons concernés sont ceux de l'oued Massa (O1 et O2), ainsi que ceux collectés dans les puits P6 et P7, dont les eaux sont peu salées. En revanche, les points représentatifs des eaux les plus

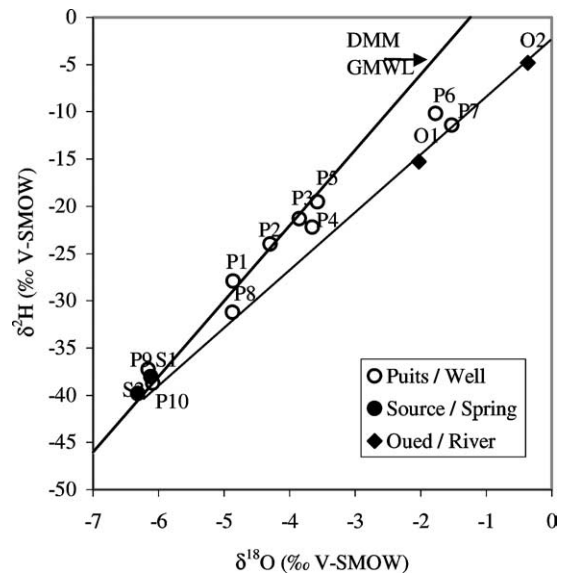


Fig. 2. Relation $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ (‰ V-SMOW).

Fig. 2. Relationship $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ (‰ V-SMOW).

salées se situent pratiquement sur la DMM, leur composition isotopique ne témoignant donc, ni d'une participation d'eau de mer, ni d'une évaporation marquée.

4.2. Analyses chimiques de l'eau

L'ensemble des paramètres physico-chimiques analysés sur les eaux montre de très larges variations : les écarts types sont parfois du même ordre de grandeur que la moyenne. La conductivité électrique varie entre 515 et 13 610 $\mu\text{S cm}^{-1}$, en relation avec les teneurs en sels dissous (entre 357 et 7028 mg l^{-1}).

Le faciès chimique des eaux de puits est, quelle que soit la teneur en sels dissous, de type chloruré sodique. En revanche, ce faciès est de type bicarbonaté sodique et magnésien pour les eaux de source.

Le calcul des indices de saturation par rapport aux espèces minérales non silicatées les plus communes montre que, pour l'ensemble, les eaux sont à saturation par rapport à la calcite et à la dolomite et restent sous-saturées vis-à-vis du gypse et, bien sûr, de la halite.

La Fig. 3 met en relation les teneurs en Na^+ et en Cl^- pour les différents prélèvements d'eau. Sont également reportées sur cette figure les droites représentant la dilution de l'eau de mer (droite 1 : pente 0,86) et la dissolution de la halite (droite 2 : pente 1). Elle

Tableau 1
Données physico-chimiques et isotopiques sur les eaux souterraines

Table 1
Physicochemical and isotopic data of groundwater

	T (°C)	pH	σ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	mg l ⁻¹									‰ V-SMOW)	
				HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Br ⁻	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
P1	23,40	6,5	3650	138	888	66	58	1,6	240	46	206	2,9	-4,86	-27,90
P2	23,20	6,0	13610	207	4276	176	1	19,4	1600	446	301	12,2	-4,30	-24,00
P3	24,60	6,2	4970	171	1236	270	27	4,8	564	329	25	3,5	-3,85	-21,30
P4	23,90	6,7	5440	195	1556	108	92	8,0	690	469	27	4,4	-3,65	-22,20
P5	24,10	6,9	7340	276	2437	224	86	10,2	710	328	289	7,0	-3,57	-19,56
P6	24,00	7,2	1100	125	178	56	5	6,7	95	33	32	0,6	-1,77	-10,20
P7	24,00	7,0	1182	150	178	62	3	6,9	104	21	49	0,7	-1,52	-11,40
P8	20,20	8,0	2550	153	525	96	46	3,4	287	63	33	1,7	-4,87	-31,20
P9	22,90	7,6	1288	196	192	68	21	3,4	109	12	57	0,4	-6,16	-37,30
P10	23,60	7,5	2120	277	462	90	17	5,0	245	66	41	1,3	-6,09	-38,70
P11	22,1	6,8	8020	450	2040	280	301	18	659	440	375		-6,21	
P12	24,1	7,4	3710	179	905	105	54	5,6	364	180	51			
P13	23,6	7,37	3420	306	781	200	45	2,5	470	140	83		-3,32	-21,8
P14	24,0	7,0	3000	258	675	125	33	9,2	254	133	108		-3,86	
P15	25,0	7,4	2780	300	424	209	102	11	227	35	39			-28,7
P16	26,2	7,2	1100	357	249	44	22	10,5	57	137	51			
S1	23,10	7,7	1157	377	162	46	25	2,6	74	88	51	0,6	-6,12	-38,00
S2	24,70	8,0	1193	333	178	66	16	3,0	75	98	56	0,6	-6,32	-39,80
O1	19,70	8,1	515	174	71	15	4	2,7	45	22	23	0,3	-0,37	-4,80
O2	18,80	7,9	11220	482	3181	320	3	1,2	1580	185	228	11,6	-2,03	-15,30

T : température/temperature ; σ : conductivité électrique/electrical conductivity.

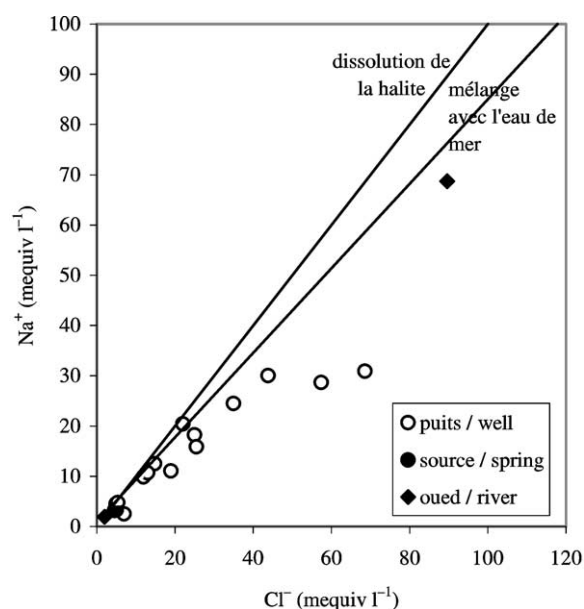


Fig. 3. Relation Na⁺/Cl⁻.

Fig. 3. Relationship Na⁺/Cl⁻.

montre que les teneurs en chlorure et en sodium sont liées linéairement, mais selon une troisième droite avec une pente très inférieure (0,4) aux deux premières, suggérant l'existence d'une source de chlorure différente.

L'existence de cette source est confirmée par la Fig. 4, qui met en relation le rapport Br⁻/Cl⁻ et la concentration en Cl⁻ des échantillons d'eau et sur laquelle est reportée également la droite représentant le rapport Br⁻/Cl⁻ marin ($3,5 \times 10^{-3}$ [9]). La quasi-totalité des points dessine une tendance entre (1) un pôle caractérisé par une faible teneur en chlorures et un rapport Br⁻/Cl⁻ ou égal un peu supérieur à celui de l'eau de mer et (2) un pôle chloruré, avec un rapport Br⁻/Cl⁻ significativement plus faible ($2,8 \times 10^{-3}$ à $2,9 \times 10^{-3}$) que celui de l'eau de mer. Le seul échantillon qui ne s'inscrit pas dans cette tendance est l'un des échantillons d'eau de l'oued, qui possède à la fois une teneur en chlorure relativement élevée et un rapport Br⁻/Cl⁻ marin : cet échantillon a été prélevé dans une partie de l'oued influencée par la marée. Le rapport Br⁻/Cl⁻ de type marin du premier pôle (eaux à

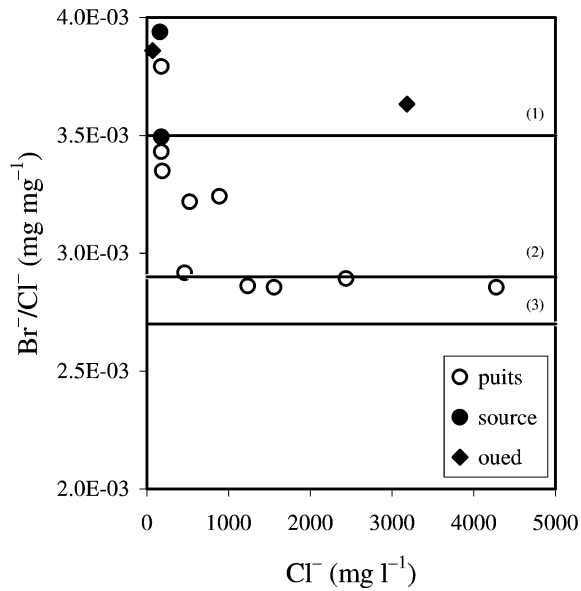


Fig. 4. Br^-/Cl^- en fonction de Cl^- . (1) : Rapport Br^-/Cl^- marin ; (2) et (3) : rapports Br^-/Cl^- des roches.

Fig. 4. Br^-/Cl^- versus Cl^- . (1): Marine Br^-/Cl^- ratio; (2) and (3): Br^-/Cl^- ratio in rocks.

faible teneur en Cl^-) peut être lié au lessivage des aérosols et des embruns marins [3]. Celui du second pôle est inférieur au rapport marin, tout en restant largement supérieur au rapport d'une halite marine primaire (5×10^{-4} [5]), ce qui permet d'exclure une participation significative par intrusion d'eau de mer et par dissolution d'évaporites marines à la minéralisation chlorurée des eaux. Ce pôle étant représenté par les eaux des puits qui atteignent les schistes, il est logique de mettre ses caractéristiques en rapport avec les mesures réalisées sur ces roches.

4.3. Analyses chimiques des schistes

Les analyses chimiques sur roches montrent que les teneurs en chlorures dans les schistes étudiés sont très élevées, pouvant atteindre 40 000 ppm pour les roches saines (Tableau 2). Avec l'altération, les teneurs en chlorures diminuent rapidement, pour ne plus dépasser 700 ppm pour les roches les plus altérées.

Cette richesse des schistes en chlorures peut être à l'origine des teneurs élevées des eaux captées dans cette formation. Cette hypothèse est renforcée par la bonne corrélation entre les teneurs en chlorures des

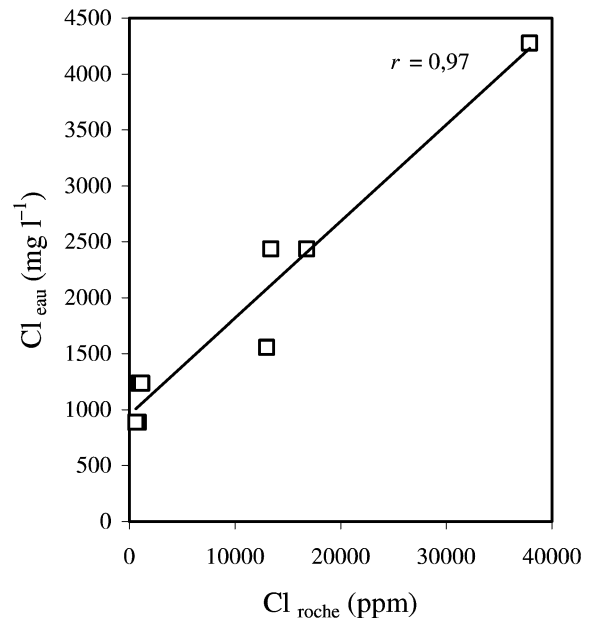


Fig. 5. Relation $\text{Cl}(\text{eau})/\text{Cl}(\text{roche})$.

Fig. 5. Relationship $\text{Cl}(\text{water})/\text{Cl}(\text{rock})$.

eaux et celles des roches prélevées aux mêmes endroits (Fig. 5). Elle est confirmée par les valeurs du rapport Br^-/Cl^- déterminées sur les schistes, entre $2,7 \times 10^{-3}$ et $2,9 \times 10^{-3}$. Cette gamme, reportée sur la Fig. 4, correspond bien aux rapports Br^-/Cl^- des eaux les plus chlorurées.

Tous ces faits convergent donc pour montrer que le chlorure et le bromure en solution dans les eaux souterraines captées dans les forages qui atteignent les schistes ont pour origine les schistes eux-mêmes, ce qui conduit à de nouvelles questions : sous quelle(s) forme(s) les chlorures peuvent-ils être présents dans ces schistes et quelles sont les modalités de leur transfert vers les eaux souterraines ?

Une première hypothèse, la plus simple, repose sur l'hydrolyse de minéraux potentiellement riches en chlorure [10,11], notamment l'altération de la biotite, dont les groupements hydroxyles peuvent être substitués, peu ou prou, par des ions chlorure [4,6]. Cette altération s'accompagnerait de la libération d'autres ions, en particulier du potassium. La très bonne corrélation entre les teneurs en chlorure et les teneurs en potassium des schistes étudiés (Fig. 6) est en faveur de cette hypothèse. Ceci est par ailleurs confirmé par l'examen pétrographique sur lames minces. En effet,

Tableau 2
Analyses chimiques des schistes

Table 2
Chemical analyses of the schists

	Altération	Cl (ppm)	Br (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Sr (ppm)
P5 Elmers	peu altérée	13 400	38,9	19 800	57 300	125
P5 Elmers	pas altérée	16 800	48,2	21 200	37 900	123
P2 Qsebt	pas altérée	37 900	106,2	25 300	45 300	147
P3 Qsebt nord	altérée	922	2,63	14 900	4170	72,4
P3 Qsebt nord bis	altérée	1180	3,2	15 400	3490	76,4
P4 Ait oumribt	pas altérée	13 000	37	16 300	37 200	1090
P1 Tibouzar	altérée	866	2,41	17 900	3020	75,6
P1 Tibouzar (altérée)	altérée	639	1,73	12 600	3300	68,1

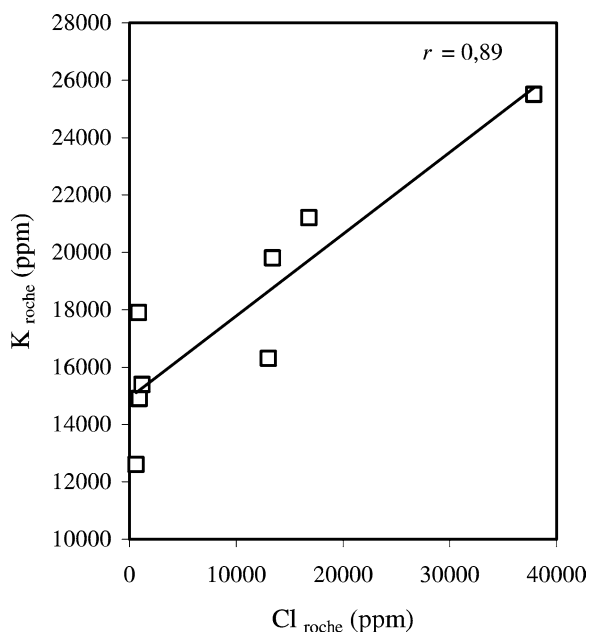


Fig. 6. Relation K/Cl au niveau de la roche.

Fig. 6. K/Cl relationship in rock.

les coupes réalisées montrent que les roches schisteuses étudiées se divisent en deux types, tous deux de texture granolépido-blastique, avec un passage progressif de l'un à l'autre : schistes sains et schistes altérés. Les compositions minéralogiques de ces deux types de schistes sont très proches, mais la présence de l'altération est manifeste. (1) La chlorite est la

phase minérale la plus abondante, surtout au niveau des roches altérées. Elle se présente sous forme de paillettes fortement développées et souligne parfois la phase minérale ancienne. Il s'agit de chlorite faiblement colorée, avec un pléochroïsme vert clair/vert foncé. (2) La biotite se présente en paillettes de tailles variées, sans orientation préférentielle. En lumière naturelle, ces biotites montrent un centre brun et une bordure verte, avec un pléochroïsme intense et des inclusions ferrugineuses opaques disposées le long des clivages. Il s'agit bien de biotites en voie de chloritisation.

La chloritisation peut donc être à l'origine d'une partie du chlorure libérée par les schistes. Toutefois, il n'y a pas assez de chlore dans la biotite pour rendre compte d'une teneur de 40 000 ppm de Cl⁻ dans les schistes. Même si l'on considère une biotite particulièrement riche en chlore, comme par exemple la chloranite (KFe₃AlSi₃O₁₀Cl₂), une teneur en Cl de 40 000 ppm impliquerait que les schistes soient constitués pour plus du quart (270 g par kg de roche) de biotite, ce qui n'est pas le cas.

Le chlorure pourrait également se trouver sous forme dissoute dans la porosité de la roche. Cependant, cette porosité est faible, variant généralement entre 1 (schistes sains) et 10 % (schistes altérés), ce qui correspond à une teneur en eau de 0,005 à 0,05 l par kg de roche. Ce volume d'eau est insuffisant pour contenir 40 g de Cl⁻, compte tenu de la solubilité des sels chlorurés. Le même type d'objection s'oppose à l'hy-

pothèse qui situerait le chlorure sous forme dissoute dans des inclusions fluides piégées dans les minéraux des schistes.

Par élimination, il est donc vraisemblable qu'une grande partie du chlorure soit présente dans la roche sous forme solide, dans des minéraux évaporitiques chlorurés de type (Na, K, Ca, Mg) Cl et qui ont été préservés de la dissolution par la forte imperméabilité de la roche.

5. Conclusion

Bien que proches de la côte et sous climat semi-aride, les eaux de l'aquifère de Chtouka-Massa ne doivent leurs fortes teneurs en chlorure, ni à une intrusion marine, ni à une concentration sous l'effet de l'évaporation. Les indications livrées par les traceurs naturels et celles obtenues par une simple étude pétrographique s'accordent pour montrer que le chlorure en solution dans les eaux provient essentiellement des schistes singulièrement riches en cet élément qui constituent le substratum de l'aquifère.

Références

- [1] L.L. Calvache, A. Pulido-Bosh, Effects of geology and human activity on the dynamics of salt-water intrusion in three coastal aquifers in southern Spain, *Environ. Geol.* 30 (1997) 215–223.
- [2] H. Craig, Isotopic variations in meteoric waters, *Science* 133 (1961) 1702–1703.
- [3] R.A. Duce, E.J. Hoffman, Chemical fractionation at the air/sea interface, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 4 (1976) 187–228.
- [4] W.M. Edmunds, J.N. Andrews, W.G. Burgess, R.L.F. Kay, D.J. Lee, The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite, *Mineral. Mag.* 48 (1984) 407–424.
- [5] L. Fedrigoni, M. Krimissa, K. Zouari, A. Maliki, G.M. Zuppi, Origin of the salinisation and hydrogeochemical behaviour of a phreatic suffering severe natural and anthropic constraints an example from the Djebeniana aquifer (Tunisia), *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa* 332 (2001) 665–671.
- [6] R. Fuge, Chlorine–bromine, in: K.H. Wedepohl (Ed.), *Handbook of Geochemistry*, 1974, Chap. 2 et 3.
- [7] Y. Hsissou, J. Mudry, J. Mania, L. Bouchaou, P. Chauve, Utilisation du rapport Br/Cl pour déterminer l'origine de la salinité des eaux souterraines : exemple de la plaine du Souss (Maroc), *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa* 328 (1999) 381–386.
- [8] IAEA, Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements, TECDOC-825, IAEA, Vienna, 1980.
- [9] I. Morell, J. Medina, A. Pulido, R. Fernandez-Rubio, The use of bromide and strontium ions as indicators of marine intrusion in the aquifer of Torreblanca (Castellon, Spain), in: 9th Salt Water Intrusion Meeting, Delft, 12–16 May 1986, pp. 629–640.
- [10] D. Savage, M.R. Cave, A.E. Milodoski, Hydrothermal alteration of granite by meteoric fluid: an example from the Carnmenellis Granite, United Kingdom, *Contrib. Mineral. Petrol.* 96 (1987) 391–405.
- [11] L. Trotignon, M.-P. Turpault, The dissolution kinetics of biotite in dilute HNO₃ at 24 °C, in: Y.K. Kharaka, A.S. Maest (Eds.), *Water–Rock Interaction*, 1992, pp. 123–125.
- [12] A. Vengosch, E. Rosenthal, Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country, *J. Hydrol.* 156 (1994) 389–430.