

Licence en sciences et techniques Eau & Environnement

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

Apport des analyses chimiques et minéralogiques à l'étude de la qualité des eaux : Cas de la vallée d'Azegour

Réalisés par : IGIRANEZA Fleury et JOSEPH Rose Viviane

Soutenu le : 30 Juin 2021

Devant le jury composé de :

Encadrant : Pr ABDELFATTAH Benkaddour FSTG Marrakech

Examinateur : Pr ELAMARI Khalid FSTG Marrakech

Année universitaire 2020-2021

Dédicaces et Remerciements

Au grand Dieu de l'univers

De nous avoir donné la force, la détermination, la santé, l'intelligence afin de pouvoir réussir dans nos études.

A nos familles

Symbole de dévouement et de courage, nous ne cesserons jamais assez de vous exprimer notre gratitude pour vos efforts, encouragements, patiences, soutiens et amours durant ce parcours.

Nous implorons Dieu dans sa bonté infinie de procurer une bonne santé et de vous accorder une longue vie afin que vous puissiez partager la joie de notre réussite.

A nos encadrants

Nos sincères remerciements s'adressent à nos encadrants **Pr Abdelfattah BENKKADOUR** et **Pr Khalid ELAMARI** pour avoir dirigé notre projet de fin d'étude. Merci pour vos conseils, vos directives, votre disponibilité à toute heure afin que ce travail soit une réussite.

Aux différents membres de la direction

Nous tenons à vous remercier pour vos multiples tâches, vos qualités humaines, votre sens de responsabilité, votre professionnalisme durant notre parcours.

A nos professeurs

Merci pour votre patience, nous avons eu la chance de vous avoir dans cette partie de notre vie, vous resterez à jamais dans nos cœurs.

A nos amis et collègues

Vous avez été à nos côtés durant ce long parcours, nous avons partagé des moments extraordinaires avec vous et nous espérons que ces moments puissent rester dans nos cœurs. Vous nous avez conseillé, encouragé. Un remerciement spécial à vous tous.

Comment ne pas vous remercier Ayoub BAYOUSSEF, Said OUBAHA, Soukaina Darmal, Camara OUSSEMANE car vous avez contribué afin que ce travail soit réalisé. **Mots clés :** eaux de surfaces, paramètres physique-chimique, minéralogies, contamination, Azegour Marrakech.

Résumé

Les eaux de surface de la vallée d'Azegour constituent l'une des principales ressources de la région, elles sont utilisées pour différents usages (alimentation, irrigation, élevage,....). C'est dans ce contexte que des échantillons des eaux de la vallée d'Azegour ont été soumis à des analyses physico-chimiques afin de contrôler la qualité de l'eau et par la suite établir la relation entre ses faciès chimiques et la lithologie de la zone drainée par des analyses minéralogiques sur les sédiments alluvionnaires. Par la même vérifier l'impact de la mine sur l'oued.

L'analyse des données a été effectuée par le programme Excel pour l'analyse chimique et High score pour les analyses minéralogiques.

AgNO ₃	: Nitrate d'Argent
BaSO ₄	: Sulfate de Baryum
BI	: Balance Ionique
CAC	: Centre d'Analyse et de Caractérisation
DMA	: Drainage Minier Acide
DRX	: Diffraction des Rayons X
ICP-AES	S: Spectrométrie d'Emission Atomique du Plasma à Couplage Inductif
KCrO4	: Chromate de Potassium
NaSO ₄	: Sulfate de Sodium
NO	: Monoxyde d'azote
NO ₂	: Dioxyde d'azote
pН	: Potentiel d'Hydrogène
TAC	: Titre Alcalimétrique Complet
ТН	: Dureté
XRF	: Fluorescence des Rayons X

Liste de figures

Figure 1 : situation géologique de la zone d'Azegour sur la carte du Maroc (Goumih, 2014)
Figure 2 : Géologie d'Azegour (Goumih 2014)
Figure 3 : Carte d'échantillonnage des eaux de surface et des sédiments alluvionnaires
Figure 4 : Représentation schématique et photomètre utilisé pour déterminer les émissions des ions en
sodium et potassium 11
Figure 5 : Matériels utilisés au laboratoire de Géosciences, Géoenvironnement, Génie civil et l'atelier
des lames minces utilisés dans la préparation des échantillons14
Figure 6 : Etapes de préparation des échantillons solides
Figure 7 : Appareil utilisé pour la DRX au Centre d'Analyse et de Caractérisation (CAC) 17
Figure 8 : Evolution de la température le long des eaux de surface de la Vallée d'Azegour (samedi
13Mars 2021)
Figure 9 : Evolution de la conductivité dans les eaux de surface de la vallée d'Azegour (13 Mars
2021)
Figure 10 : Variation de la turbidité dans les sites prélèvements 22
Figure 11 : Evolution des ions sodiums dans les différents points de prélèvement
Figure 12 : Teneur en potassium des sites des eaux de surface de la vallée d'Azegour
Figure 13 : Répartition du calcium dans eaux de surfaces le long de la vallée d'Azegour
Figure 14 : Répartition du magnésium dans les eaux de surface de la vallée d'Azegour
Figure 15 : Répartition de bicarbonate des différents sites de prélèvement des eaux de surface de la
vallée d'Azegour
Figure 16 : Evolution des ions Sulfates dans les eaux de surfaces de la vallée d'Azegour
Figure 17 : Teneur en chlorure repartie le long des eaux de surface de la vallée d'Azegour 29
Figure 18 : Projection des résultats des analyses des eaux de surface de a vallée d'Azegour (samedi 13
Mars 2021) sur le diagramme de Piper
Figure 19: (a, b, c, d, e, f, g, h, i, g) Analyse minéralogique des sédiments alluvionnaires par DRX de

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Température et conductivité des eaux prélevées au niveau de l'oued lors de la missie	on de
terrain (samedi 13 Mars 2021)	9
Tableau 2 : Résultats des différentes analyses chimiques des liquides	19
Tableau 3 : Analyses chimiques des eaux et leurs balances ioniques (BI)	19
Tableau 4: turbidité mesurée dans les sites de prélèvement	20
Tableau 5 : composition chimique élémentaires de chaque échantillon	36
Tableau 6 : Composition chimique en métaux lourds des échantillons liquides	36
Tableau 7 : Composition en métaux lourds dans les échantillons solides	37

Sommaire

I. INTRODUCTION GENERALE	1
II.PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE	3
1) Cadre Géologique	3
2) Minéralisation et matières exploitées	4
III. MATERIEL ET METHODES	7
1) Méthodologie et conditions de prélèvement	7
2) Echantillonnage et mesure <i>in-situ</i>	7
IV. ANALYSES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES	9
1) Analyses chimiques de l'eau	9
2) Analyses chimiques et minéralogiques des solides	13
3) Analyses des métaux lourds	15
V. INTERPRETATION DES RESULTATS	19
1)Paramètres physico-chimiques des eaux	19
2)Analyse minéralogique par la diffraction des rayons X	
3) Analyse chimique par Fluorescence des Rayons X	35
4) Analyse des métaux lourds des échantillons solides et liquides	
VI. CONCLUSION GENERALE	

I. INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des eaux de surface pour les différents usages (alimentation, irrigation, élevage, construction etc....) reste une pratique courante et ancienne au Maroc.

La détérioration de la qualité de ces eaux de surface peut-être provoquée par les activités humaines, industrielles et minières.

La qualité d'une eau est définie par des paramètres physico-chimiques, biologiques ainsi que l'usage de cette eau d'après l'organisation mondiale de la santé (OMS).

De plus en plus, l'exploitation minière affecte les ressources en eau douce par la pollution liée aux décharges des déchets miniers.

Les déchets miniers peuvent avoir de graves impacts sur l'environnement tels que le Drainage Minier Acide (DMA), la contamination par le métal et filtration, la pollution par des produits chimiques, l'érosion et la sédimentation si ces rejets sont abandonnés sans aucune mesure préventive pour l'environnement. La dépollution peut prendre des siècles même après leur fermeture.

La contamination par les métaux lourds (Cu, Zn, Pb, As, Cd,...) et par l'excès des éléments majeurs (Ca, Mg, SO₄, Na, K...) peut être due à la lithologie de la zone drainée par l'eau en grande partie aux déchets miniers. Ces produits peuvent être parfois toxiques pour l'eau et le sol. Cependant beaucoup de temps est nécessaire afin de pouvoir effectuer une étude approfondie de ces impacts

Les analyses physico-chimiques des eaux et des sols, restent des outils incontournables pour caractériser les teneurs en éléments chimiques qu'ils contiennent. Ceci permettrait de détecter d'éventuels impacts sur l'environnement.

Le présent travail de recherche s'est inscrit dans le cadre de notre stage de fin d'études de Licence Sciences et Techniques option Eau et Environnement. Il a pour but de contrôler la qualité physico-chimique des eaux de l'oued Azegour afin de déterminer son faciès par la même identifier un potentiel impact de la mine sur celle-ci.

Pour mener à bien cette étude, il faut caractériser les eaux de surface de la vallée d'Azegour ainsi que les roches susceptibles d'interagir avec ces eaux. Les roches drainées par l'eau de la vallée peuvent être représentées par les sédiments alluvionnaires. Les sédiments alluvionnaires sont ainsi caractérisés chimiquement et minéralogiquement. L'ensemble des analyses permettra d'établir la relation entre la qualité de la roche et les eaux de surface et même l'impact de la mine d'Azegour, à travers son para genèse, sur ces eaux.

Ce rapport comporte 3 parties:

- La première partie est dédiée à la présentation de la zone d'étude.
- La deuxième partie est consacrée aux paramètres étudiés et les méthodes d'analyses auxquels il a été fait appel.
- La troisième partie est consacrée aux résultats ainsi que leurs interprétations

PARTIE1 :

PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

II.PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

1) Cadre Géologique

La commune rurale marocaine Azegour, est située dans le Haut Atlas. Elle est à environ 65km au SW de Marrakech et à 15km du village d'Amizmiz.

Elle est limitée à l'Est par le Haut Atlas Central et à l'Ouest par le Haut Atlas Occidental (fig.1).





Les couches géologiques sont formées d'un pluton granitique (granite et diorite Quartzique) calcoalcalin (Amenzou et Badra, 1996) ou alcalin (Ait Ayyad, 2000) intrusif dans des séries plissées et métamorphiques d'âge cambrien et ordovicien (zone centrale de la chaine hercynienne de la meseta occidentale (fig.2).



Figure 2 : Géologie d'Azegour (Goumih 2014)

Cette figure montre un développement du métamorphisme de contact amélioré par le pluton granitique et qui a transformé quelques roches :

- ✓ des schistes en schistes à andalousites et tachetés
- ✓ des roches carbonatées en calcaires siliceux, cornéennes micacées, calcaires à wollastonite cornéennes à grenat (grénatites ou skarns dans lesquelles sont confinées les minéralisations en molybdénite, scheelite et chalcopyrite, (Ibouh et al, 2011).

A la périphérie, des formations du Crétacé transgressif viennent en discordance au-dessus.

2) Minéralisation et matières exploitées

La région d'Azegour comprend le zinc(Zn), le plomb (Pb) qui sont des éléments très importants qui existent sous forme minérale. Dans la minéralisation, le cobalt (Co),

l'uranium(U), le nickel(Ni), l'argent(Ag) et le bismuth(Bi) sont des éléments accessoires présent en impureté (Ibouh et al, 2011). Au niveau d'Azegour :

- Le molybdène sous forme de molybdénite(MoS₂) exploité entre1930-1946,
- Le cuivre sous forme de chalcopyrite (CuFeS₂) exploité depuis 1941
 et abandonné en 1971,
- Le tungstène sous forme de scheelite (CaWO₄) découvert et exploité en 1950,
- Le fer sous forme de silicates de métamorphisme (grenat, pyroxène, etc.) qui constituent les roches minéralisées et aussi sous forme de sulfures comme la pyrite en particulier et rarement d'arséniures.

PARTIE 2 :

PARAMETRES ETUDIES ET METHODES D'ANALYSES

III. MATERIEL ET METHODES

Cette Partie est consacrée à la méthodologie et condition de prélèvement, aux différentes mesures prises lors de la mission.

1) Méthodologie et conditions de prélèvements

Afin de déterminer la qualité physico-chimique et minéralogique de l'eau et des sédiments alluvionnaires, une mission de terrain a été effectuée le samedi 13 mars 2021 dans le but de :

- Relever les caractéristiques de l'oued exploité par la population (Localisation par GPS, mesure des paramètres tels que la température et la conductivité de l'eau).
- Prélever un nombre d'échantillons d'eau référencés : Az21-W1, Az21-W2, Az21-W5, Az21-W6, Az21-W9
- Relever un nombre de sédiments alluvionnaires référencés : Az21-S1, Az21-S2, Az21-S3, Az21-S4, Az21-S5, Az21-S6, Az21-S7, Az21-S8, Az21-S9.

2) Echantillonnage et mesure in-situ

Les prélèvements ont été sélectionnés de façon précise et bien repartie le long de la vallée de l'amont vers l'aval (Az21-S9 à Az21-S1 ; Az21-W9 à Az21-W1).

Les échantillons Az21 W1 (petit oued) et Az21W2 (oued principal) sont prélevés dans une zone de confluence de deux oueds, AzW5 et AzW6 zone de petite rivière environ 2km en amont en plein affleurement de granites des premiers échantillons, Az21W9 prélevé en amont à côté du pont. A côté chaque échantillon liquide a été prélevé les échantillons solides.

Les échantillons solides ont été collectés dans des sacs en plastique hermétiquement fermés en quantité importante puis transportés avec précautions et stockés au laboratoire.

La localisation des sites de mesure des échantillons est établie à l'aide du logiciel ArcGIS en tenant compte des coordonnées relevées à l'aide d'un GPS lors de la mission de terrain (Fig.3)



Figure 3 : Carte d'échantillonnage des eaux de surface et des sédiments alluvionnaires.

Deux paramètres ont été mesurés in-situ sur les différents échantillons liquides :

La température (T $^{\circ}$ C), qui permet de donner une idée sur la minéralisation c'est dire température est élevée plus la minéralisation plus il y a des sels dissous, une idée sur le type d'écoulement de l'eau. (Tableau 1).

La conductivité, qui permet de caractériser l'eau, elle est élevée si la quantité des sels dissous est importante. (Tableau 1)

Echantillon	Température en ∘C	Conductivité en µS /cm
Az21-W1	14,5	675
Az21-W2	13,9	580
Az21-W5	16,6	589
Az21-W6	15,2	530
Az21-W9	21,8	407

Tableau 1 : Température et conductivité des eaux prélevées au niveau de l'oued lors de la mission de terrain (samedi 13 Mars 2021)

IV. ANALYSES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES

Les analyses chimiques et minéralogiques de tous les échantillons ont été effectuées dans différents laboratoires de l'Université Cadi Ayyad dans le but de connaitre leurs contenus en éléments majeurs et traces, ainsi que le statut de ces éléments dans les solides.

Les analyses des éléments majeurs (Sodium, Potassium, bicarbonate, sulfate et chlorure), ont été effectuées au laboratoire de Géo-ressources, Géoenvironnement et Génie civil(L3G) au Département des Sciences de la Terre. Les analyses du Calcium, Magnésium et des métaux lourds ont été réalisées au Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech.

Les analyses minéralogiques par la Diffraction des Rayons X(DRX) ont été effectuées au Centre d'Analyse et Caractérisation (CAC) de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech. Celles par la Fluorescence des Rayons X(XFR) au Laboratoire de Chimie des Matériaux de et l'Environnement de la FSTGM.

1) Analyses chimiques de l'eau

Les cinq échantillons d'eau étudiés sont soumis aux analyses selon différentes méthodes suivantes :

Turbidité

Elle dépend des particules en suspension présentes dans l'eau (organique ou minérale,).Elle permet de donner des informations visuelles sur l'eau. Après l'avoir homogénéisée, l'eau de

chaque échantillon est passée au turbidimètre. Ce dernier envoie un rayon lumineux à travers l'échantillon et mesure la quantité de lumière qui traverse l'eau par rapport à la quantité de lumière réfléchie par les particules en suspension.

> Alcalinité

L'alcalinité c'est la somme des éléments capables de capter les ions H⁺.

Cette alcalinité représente la somme des concentrations en ions bicarbonates (HCO_3^{-}) et carbonates $(CO_3^{-})^{-}$. La mesure est faite par la méthode volumétrique consistant en un titrage avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) . Au fur et à mesure du titrage le potentiel d'hydrogène (pH) diminue. Un premier point d'équivalence est observé quand l'échantillon contient des carbonates, et le pH est observé aux alentours de 8,3, il correspond à la transformation des ions carbonate en bicarbonate. Alors l'alcalinité est mesurée au deuxième point d'équivalence où le bicarbonate se transforme en acide carbonique aux environs d'un pH=4,3 c'est le titre alcalimétrique complet ou (TAC). (TOUTANT et JAY, 2013).

Le protocole d'analyse se déroule comme suit :

Dans un bécher a été introduit 25 ml de chaque échantillon puis a été ajouté une à deux gouttes phénolphtaléine, puisqu'il n'y avait pas de coloration rose, alors le pH est <8,3 donc la concentration en ions CO_3^{2-} est nulle. Alors quelques gouttes de méthyle orange ont été ajoutées dans ce même volume et la solution est titrée avec du H₂SO₄ a 0.02N à l'aide de la burette jusqu'au changement de la coloration. Le volume de H₂SO₄ versé est noté pour pouvoir déterminer avec le TAC, qui correspond à la concentration en ions HCO₃⁻.

TAC= $[H_2SO_4]$ *MmHCO₃-*vH₂SO₄/v eau

> Sodium et potassium

Le sodium et le potassium sont dosés à l'aide de la photométrie d'émission à flamme. Il consiste à chauffer les ions métalliques afin de capter les émissions lumineuses qui proviennent de leur état excité à l'aide d'un détecteur. Ainsi, un système avec un gaz vecteur

emporte l'échantillon nébulisé dans une flamme où a eu lieu le processus d'excitation ainsi est déterminée l'émission pour chaque échantillon (Rodier et al, 2009).

Le mode de fonctionnement et l'appareil utilisé pour la détermination des émissions correspondent à la figure 4 :

Le protocole d'analyse se déroule comme suit :

Afin de quantifier la présence des ions Na^+ et K^+ dans l'échantillon d'eau, un ensemble de solution étalon de concentrations connu, a été préparé au préalable puis aspiré à l'aide du nébuliseur de l'appareil qui les transforme en un fin brouillard et l'appareil affiche l'émission de chaque solution étalon. Il en est de même pour les échantillons à analyser.

Les courbes d'étalonnage des concentrations sont établies en fonction des émissions des solutions étalons. A l'aide des équations (Y=aX+b) de ces courbes, sont déterminées les différentes concentrations de Na et K dans chaque échantillon.



Figure 4 : Représentation schématique et photomètre utilisé pour déterminer les émissions des ions en sodium et potassium

> Sulfate

Le dosage des sulfates a été effectué par néphélométrie. La précipitation de sulfate de

baryum(BaSO₄) insoluble est proportionnelle à la quantité de sulfate dans l'eau.

$$BaCl_2 \longrightarrow Ba^{2+} + {}_2Cl^{-}$$
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$$

Le chlorure de baryum(BaCl₂) est stabilisé à l'aide d'une solution de tween 20 puis les suspensions homogènes sont mesurées au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 650nm.

Les réactifs nécessaires à cette technique sont : la solution de BaCl₂ Stabilisé à l'aide du tween 20 de l'acide chlorhydrique (HCl) au 1/10, de l'eau distillée ainsi que des étalons de sulfate de sodium(NaSO₄) dont les concentrations sont connues

Le protocole d'analyse se déroule comme suit :

Dans une série de fioles numérotées a été introduit une solution étalon de SO_4^{2-} correspondant à chacun, 1ml de HCl, 5ml de BaCl₂ stabilisée et on complète avec de l'eau distillée pour un total de 45ml. Chaque fiole est agitée et laissée au repos pendant 15 min puis agitée de nouveau. La lecture de l'absorbance est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre. Un témoin est préparé dans les mêmes conditions ne contenant aucune solution étalon SO_4^{2-} mais de l'eau distillée. La courbe d'étalonnage des absorbances mesurées est établie en fonction de leurs concentrations des étalons. (Rodier et al, 2009).

Après avoir établie la courbe d'étalonnage, la préparation des échantillons d'eau à analyser est faite en ajoutant dans chaque fiole 39ml de chaque échantillon ,1ml de HCl et 5 ml de la solution BaCl₂ puis agitées et mises au repos 15 min puis lire leurs absorbances au spectromètre et se reporter à la courbe d'étalonnage afin de déterminer la concentration des sulfates en mg/l contenus dans chaque échantillon. Pour les absorbances supérieure à 123nm une dilution est effectuée jusqu'à trouver une valeur inférieure à 123nm

> Chlorure

La méthode de Mohr est utilisée pour déterminer les chlorures dans l'eau. Pour les doser, une solution titrée de nitrate d'argent(AgNO₃) en présence de chromate de potassium (KCrO₄) est utilisée. Les ions Ag + vont réagir avec les ions Cl- en donnant une précipité blanc, après

consommation totale de Cl- les ions Ag+ qui restent réagissent avec les ions chromates (CrO_4^{2-}) pour donner un précipité rouge.

 $Cl^{-} + Ag + \quad \longleftrightarrow \quad AgCl$

 $CrO4_{2\text{-}} + {}_2Ag^+ {\longleftrightarrow} Ag_2CrO_4$

Protocole

Les réactifs utilisés sont : une solution de nitrate d'argent à 0,1N, une solution de chromate de potassium à 10% et 100ml de chaque échantillon à analyser.

Après avoir introduit100 ml d'eau à analyser dans un bécher, deux à trois gouttes de KCrO4 ont été ajoutées puis à l'aide d'une burette la solution de AgNO₃ est versée jusqu'à l'apparition de la teinte rouge. Le volume d'AgNO₃ versé est utilisé pour calculer la teneur en chlorure exprimé en mg chlorure /l d'eau.

[Cl⁻]=V_{AgNO3}*10*3,55

Dureté

La Dureté totale d'une eau (TH) est liée directement à la somme des concentrations en ion calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) dans l'eau. Le TH augmente souvent avec l'éloignement de la source. Pour déterminer la teneur en Ca^{2+} et Mg^{2+} la méthode de spectrométrie d'émission atomique au plasma à couplage inductif (ICP-AES) a été utilisé.

2) Analyses chimiques et minéralogiques des solides

Avant de passer les échantillons aux différentes analyses la préparation est faite de la manière de la manière suivante (fig.5) :

- Tamisage à 1.5ml, séchage et quartage de chaque échantillon pour obtenir un échantillon représentatif qui va être soumis aux analyses.
- Pulvérisation au laboratoire des lames mince afin de réduire d'avantage leur taille dans le but de s'assurer que les minéraux recherchés se présentent sous la forme de particules dont chacune constitue une seule espèce minérale.

Avant de procéder à l'échantillonnage, tout matériel servant au prélèvement et à la préparation des échantillons est nettoyé de façon adéquate avant le prélèvement de l'échantillon et pendant chaque technique de préparation dans le but de limiter toutes contaminations possibles



Figure 5 : Matériels utilisés au laboratoire de Géosciences, Géoenvironnement, Génie civil et l'atelier des lames minces utilisés dans la préparation des échantillons

Les analyses chimiques des sédiments alluvionnaires ont été réalisées par Fluorescence X(XFR) pour les éléments majeurs (Ca, Mg, K, Al, Fe) et la spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES) pour les éléments en trace (Cu, Pb, Mo, Zn)

Il s'agit de La Spectrophotométrie fluorescente X(XRF) et la diffraction des rayons X

La XFR est une méthode d'analyse élémentaire globale qui permet d'identifier et de déterminer la proportion de la majorité des éléments chimiques dans un échantillon.

On place l'échantillon sous un faisceau de rayon X, les atomes qui constituent l'échantillon passent de leur état fondamental à leur état excité sous l'effet des rayons X. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire des rayons X caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de savoir la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon et aussi leur concentration massique.

3) Analyses des métaux lourds

L'analyse ICP-AES des métaux lourds a été effectuée afin de déterminer les proportions en cuivre (Cu), Zinc (Zn), Plomb (Pb), Fer(Fe) aussi bien dans les eaux de surface que les sédiments alluvionnaires. L'analyse devant se faire sur des solutions, les échantillons solides ont été amenés à être soumis à une étape préalable de digestion pour les dissoudre complètement.

La Détermination des éléments par ICP-AES se base sur la capacité à séparer un spectre d'émission complexe selon les différentes longueurs d'ondes qui le constituent. Ceci se fait en mesurant l'intensité lumineuse de chaque longueur d'onde caractéristique de chaque élément avec une sensibilité et une résolution suffisante. Le passage de l'échantillon dans le plasma va exciter les électrons des couches externes. D'après Bellot-Gurlet (1998), les rayonnements des transitions entre couche externe sont typiquement compris entre l'ultraviolet (170nm) et la limite du visible (780nm).

Le protocole d'analyse se déroule comme suit :

Une quantité de 0,5g de chaque échantillon a été prélevée dans des béchers, puis mouillée avec 5ml de l'eau déionisée et placée sous la hôte. 10ml d'acide nitrique concentré a été ajouté dans les béchers, le tout est agité puis couvert. Quelques minutes le chauffage sur la plaque chauffante est démarré pendant une dizaine de minutes jusqu'à la disparition des fumés rouges de mono et dioxyde d'azote (NO, NO₂). Après ils ont été retirés de la plaque par la suite refroidis pendant 10mn. Ensuite 10 ml de d'acide chlorhydrique (HCl) ont été ajoutés à l'aide de la burette puis laissés réagir 5mn avant de les chauffer pendant 30mn. Retirés et refroidis à nouveau pendant 5mn, le liquide condensé sur le verre de montre ainsi que les parois sont rincés à l'eau distillée pour les faire tomber à l'intérieur. Les échantillons sont ramenés à sec sur la plaque à mesure que l'intensité de celle-ci diminue. Ils sont retirés et refroidis encore pendant 5mn. Ensuite 10ml de HCL sont ajoutés puis 50ml de l'eau déionisée tout en lavant les parois du bécher et laisser agiter. Les béchers sont chauffés à nouveau pendant 5 à 10mn pour faire décoller du fond les sels précipités et les dissoudre à nouveau. Ensuite les retirer et les refroidir encore 5 min avant de les transvider dans les fioles jaugées. Pour jauger les solutions l'eau déionisée est ajoutée jusqu'au trait de la fiole puis les fioles sont agitées et les solutions sont transvasées dans les tubes pour la lecture a ICP-AES (Fig. 6).



a) Peséeb) Ajout des solutionsc) Echantillons prêts pour ICP-AESFigure 6 : Etapes de préparation des échantillons solides

Les analyses minéralogiques en vue de déterminer les minéraux qui composent les sédiments alluvionnaires ont été réalisés par Diffraction des Rayons X (DRX).

L'appareil utilisé pour la DRX est un diffractomètre type SmartLab (Fig.7).

La DRX est une technique qui caractérise les matériaux cristallisés, elle est effectuée afin de quantifier la minéralogie. Les faisceaux des rayons X sont envoyés sur l'échantillon dans lesquels ils sont déviés par les atomes, ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. La DRX permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais dont les arrangements diffèrent. Cette technique repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics qui permettent d'identifier les formes cristallines présentes dans l'échantillon à partir de la position, la largeur, et l'intensité des pics. L'analyse est effectuée que sur des poudres cristallines après avoir broyé les échantillons de roches stériles avec le pulvérisateur au laboratoire des lames minces afin d'atteindre une granulométrie fine (<3mm).

L'identification des minéraux est réalisée à l'aide de l'analyse *Rieveld* (Taylor et Hinzak, 2001)



Figure 7 : Appareil utilisé pour la DRX au Centre d'Analyse et de Caractérisation (CAC)

PARTIE 3 :

ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

V. INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Paramètres physico-chimiques des eaux

Les différentes analyses ont été effectuées dans les normes afin de limiter toute contamination possible. Des mesures de répétabilités et de reproductibilités ont été effectuées afin d'avoir des résultats les plus fiables. Les calculs de la balance ionique pour chaque échantillon ont été réalisés pour vérifier la qualité de ces analyses.

échantillon	Na ⁺	\mathbf{K}^+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO3 ⁻	SO 4 ²⁻	Cl-
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Az21-W1	43,66	2,2	100,2	21,6	195	168,4	42,6
Az21-W2	14,29	3,7	80,6	26,7	200	139,9	31,9
Az21-W5	21,71	3,7	63	33,9	219,6	87,3	39,05
Az21-W6	8,73	2,2	80,4	18,6	195,2	121,3	17,7
Az21-W9	6,88	2,2	63,7	11,5	170,8	60,1	17,7

Tableau 2 : Résultats des différentes analyses chimiques des liquides

Balance ionique

La balance ionique permet de vérifier la fiabilité des analyses chimiques effectuées.

BI= Σ (Cations - Anions / Cations + Anions)*100

Les résultats montre que les échantillons Az21-W1, Az21-W5, Az21-W6, Az21-W9 ont une BI<5% dans ce cas les analyses sont considérées de bonnes qualités, seul l'échantillon Az21-W2 présente une 10>BI>5% dans ce cas elle est acceptable ce qui est due aux excès de cations au niveau de l'échantillon AZ21-W2.

Tableau 3 : Analyses chimiques des eaux et leurs balances ioniques (BI)

Echantillon	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg^{2+}	HCO ₃ -	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	BI %
	meq /L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	
Az21-W1	1,9	0,06	5	0,9	3,2	3,5	1,2	0,38
Az21-W2	0,6	0,1	4	2,2	3,3	3,5	0,9	5,5
Az21-W5	0,9	0,1	3,1	2,8	3,6	1,8	1	3,75
Az21-W6	0,4	0,06	4	1,6	3,2	2,5	0,5	1,14
Az21-W9	0,3	0,06	3,2	0,9	2,8	1,2	0,5	0,44

Tableau 4: turbidité mesurée dans les sites de prélèvemen

Echantillon	Turbidité (NTU)
Az21-W1	0,76
Az21-W2	102
Az21-W5	0,8
Az21-W6	378
Az21-W9	169

Les résultats des analyses chimiques des eaux de surface sont reportés sur les graphiques des figures 8 à 17.



a) La température

Figure 8 : Evolution de la température le long des eaux de surface de la Vallée d'Azegour (samedi 13Mars 2021)

L'étude de la température a montré une variation au niveau des différents sites, comprise entre 16,6°C et 21,6°C. Soit une diminution de l'amont de Az21-W9 vers l'aval à Az21-W1 alors de l'amont vers l'aval la température devrait augmenter, au niveau de Az21-W5 une brusque augmentation cela peut être due à la confluence entre l'oued principal ou été Az21-W6 et l'oued auquel il a été prélevé, et une diminution à Az21-W2 est due aussi à l'arrivée d'un petit oued dans l'oued principal.

b) La conductivité

La conductivité électrique est un indicateur de la minéralisation globale des eaux qui dépend de la concentration des ions et de la température.



Figure 9 : Evolution de la conductivité dans les eaux de surface de la vallée d'Azegour (13 Mars 2021)

La valeur maximale de conductivité est observée ou niveau du site Az21-W1 (675 μ S /cm) et la valeur minimale au niveau du site Az21-W9 (407 μ S/cm). Ceci s'explique par l'augmentation de la conductivité de l'amont vers l'aval. On constate une diminution au niveau de Az21-W2 (580 μ S/cm) elle est peut être due à l'arrivée du petit oued dans l'oued principal.

C) Turbidité





Les valeurs des turbidités ne dépassent pas 400 NTU, seul l'échantillon Az21-W6 présente une forte turbidité de 378 NTU cela s'explique par l'excès des particules en suspension dans l'eau, pour les échantillons Az21-W1 et Az21-W5 une turbidité très faible due aux faibles des particules en suspension dans l'eau.

d) Sodium



Figure 11 : Evolution des ions sodiums dans les différents points de prélèvement

Les teneurs en sodium varient environ 7mg/l d'AZ21-W9 à 4mg/l d'AZ21-W1.Ces concentrations augmentent de l'amont vers l'aval, elles atteignent 22 mg/L d'AZ21-W5 mais diminue à 14 mg/l d'AZ21-W2 du fait qu'il y a une confluence du petit oued qui arrive dans le principal et à la fin cela augmente la teneur qui atteint son maximum au niveau de Az21-W1.

e) Potassium



Figure 12 : Teneur en potassium des sites des eaux de surface de la vallée d'Azegour

La teneur en potassium n'est pas très importante pour tous les échantillons, elle est la même pour Az21-W9, Az21-W6, Az21-W1 soit 4 mg/l, mais elle augmente un peu de 4 mg/l pour Az21-W2 et Az21-W5 quand l'eau des affluents se mélangent à l'oued principal.

f) Calcium



Figure 13 : Répartition du calcium dans eaux de surfaces le long de la vallée d'Azegour La concentration du calcium augmente de l'amont vers l'aval elle est comprise entre 63 mg/l d'Az21-W5 et 100 mg/l d'Az21-W1, le petit oued qui arrive dans le principal est moins riche en calcium avec une concentration de 63 mg/l d'Az21-W5 tout comme en amont (Az21-W9).elle atteint son maximum à l'aval de 100 mg/l d'Az21-W1.

g) Magnésium



Figure 14 : Répartition du magnésium dans les eaux de surface de la vallée d'Azegour La concentration en magnésium est faible à l'amont (AZ21-W9) de 12 mg/l, à Az2-W5 une augmentation de 34 mg/l puis diminution d'Az21-W5 à Az21-W1 de 22 mg/l

h) Bicarbonate



Figure 15 : Répartition de bicarbonate des différents sites de prélèvement des eaux de surface de la vallée d'Azegour

Les eaux de surface de la vallée présentent une forte concentration en bicarbonate, la réparation du varie entre 195mg/l de Az21-W9 et 220 mg/l de Az21-W5.

i) Sulfate



Figure 16 : Evolution des ions Sulfates dans les eaux de surfaces de la vallée d'Azegour La présence des ions Sulfates dans les eaux peuvent provenir principalement dans de la dissolution du gypse ou de l'oxydation des sulfures.

L'analyse des résultats des échantillons montre au départ un appauvrissement des teneurs de sulfates Az21-W9 de 60 mg/l et un enrichissement important au niveau d'Az21-W1de 168 mg/l ce qui semble indiqué que le taux d'oxydation en aval est plus important.



Figure 17 : Teneur en chlorure repartie le long des eaux de surface de la vallée d'Azegour Les teneurs en chlorure varient de 18mg/l d'Az21-W9 à 42 mg/l Az21-W1 elles augmentent de l'amont jusqu'à atteindre 39 mg/l de AZ21-W5 puis diminue de 32 mg/ld'Az21-W2 et remonte jusqu'au maximum en aval.

De tous ces résultats on remarque que

Les échantillons prélevés dans les eaux de surface de la vallée d'Azegour présentent des différentes concentrations le long de l'oued principal et au niveau des deux affluents où ont été prélevé Az21-W2 et Az21-W5, cette variation s'observe pour tous les paramètres car ils varient en fonction de la minéralisation, du type d'écoulement, du temps ect...

Le diagramme de Piper permet une représentation des éléments majeurs (Cations, Anions) de plusieurs analyses sur le même graphique, il permet de déterminer et de comparer les différents faciès chimiques de chaque analyse. La projection de ces résultats d'analyse sur le diagramme de Piper montre que tous les échantillons correspondent à un seul faciès chimique le bicarbonaté-calcique et sulfato-magnésien.

Dans le diagramme des cations, il y a une augmentation des proportions en Mg et Ca, quant au diagramme des anions les bicarbonates sont progressivement augmentés.



Figure 18 : Projection des résultats des analyses des eaux de surface de a vallée d'Azegour (samedi 13 Mars 2021) sur le diagramme de Piper.

Analyse minéralogique par la diffraction des rayons X

Une analyse par DRX a été effectuée sur les sédiments alluvionnaires de l'oued de la vallée d'Azegour référencés Az21-W1, Az21-W2, Az21-W3, Az21-W4, Az21-W5, Az21-W-, Az21-W7, Az21-W8, Az21-W9. Les résultats sont présentés dans les figures suivantes (fig8a, b, c, d, e, f, g, h, i.).













Figure 19 : (a, b, c, d, e, f, g, h, i, g) Analyse minéralogique des sédiments alluvionnaires par DRX de l'oued d'Azegour

Cette figure montre des ressemblances entre les minéralogies des sédiments prélevés

Il s'agit principalement d'une composition à quartz(SiO₂), de la calcite (CaCO₃), de la Chlorite (Fe,Mg,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH), de la muscovite (KAl₂[(OH,F)₂AlSi₃O₁₀]), de l'albite (NaAlSi₃O₈), de la dolomie (CaMg(CO₃)), de la biotite (K,Mg,Fe)₃(OH)₂(SiAlO₁₀), de l'actinote (Ca₂(Mg,Fe)₅SiO₂₂(OH)₂) et de clinochlore (Mg,Al)₃Mg₃[Si₃AlO₁₀(OH)₂](OH)₆.

Les résultats montrent également que certains minéraux présents dans certains échantillons en amont disparaissent au cours du temps puis réapparaissent tel que la vermiculite. Ceci s'explique par l'altération de ces minéraux et /ou la transformation en d'autre minéraux après altération. Certains minéraux comme le quartz, la calcite ne sont ni transformés ni altérés, ils sont présents dans tous les échantillons ceci s'explique par la présence de granite dans la géologie de la région.

2) Analyse chimique par Fluorescence des Rayons X

Les résultats d'analyses par XRF des sédiments alluvionnaires sont présentés dans le tableau (tableau5)

Echantillon	Composition, %						
	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	
Az21-S1	35	9,26	6,58	2,7	6,4	1,07	
Az21-S2	32.05	6,6	3,4	2,5	10,2	1,01	
Az21-S3	36.36	8,7	3,6	3,3	8,3	1,13	
Az21-S4	31,05	5,9	3,2	3,5	9,3	0,9	
Az21-S5	31,5	5,7	2,3	2,8	12,4	1,05	
Az21-S6	33,45	6,32	2,7	3,14	10,55	1,14	
Az21-S7	36,8	8,4	3,32	2,16	7,3	1,17	
Az21-S8	22,18	4.54	2,5	1,6	11,14	0,9	
Az21-S9	33,02	7,4	3,2	3,3	9,5	1,06	

Tableau 5 : composition chimique élémentaires de chaque échantillon

Le tableau regroupe les différents teneurs en élément massique des éléments chimiques dans les échantillons. On constate que le silicium constitue un élément majeur pour chaque échantillon donc cela s'explique par la présence des granites dans la zone étudiée, puis vient l'aluminium et le calcium qui sont présents en quantité considérable, le fer et le magnésium en une petite quantité et à la fin le potassium en quantité très faible.

3) Analyse des métaux lourds des échantillons solides et liquides

Les analyses des métaux lourds ont été effectuées sur les échantillons liquides et solides afin de déterminer leurs proportions. Les résultats sont repartis dans les tableaux (6et 7)

Echantillon	mg/l Composition					
	Mo	Cu	Zn	Pb		
Az21-W1	0	0,39	0	0		
Az21-W2	0	0,4	0	0		
Az21-W5	0	0,4	0	0		
Az21-W6	0	0,37	0	0		
Az21-W9	0	0	0	0,4		

Tableau 6 : Composition chimique en métaux lourds des échantillons liquides (ICP-AES).

Les résultats ont montré que les échantillons ne présentent ni molybdène ni zinc, les échantillons Az21-W1, Az21-W2, Az21-W5, Az21-W6, contiennent une petite quantité de cuivre alors que le Az21-W9 qui a été prélevé en amont n'en contient pas cela s'explique que le cuivre provient de la mine, le plomb est présent seulement dans l'échantillon Az21-W9 prélevé en amont ne provient pas de la mine.

Echantillon	Composition, mg/l					
	Мо	Cu	Zn	Pb		
Az21-S1	0	0,57	1,8	0		
Az21-S2	0	0,5	1,05	0		
Az21-S3	0	0,53	0	0		
Az21-S4	0	0,55	0	0,15		
Az21-S5	0	0,51	0	0		
Az21-S6	0	0,48	0	0		
Az21-S7	0	0,52	0	0		
Az21-S8	0	0,67	0	0		
Az21-S9	0	0,46	0	0		

Tableau 7 : Composition en métaux lourds dans les échantillons solides (ICP-AES)

Les résultats montrent que les échantillons solides ne contiennent pas de molybdène, la proportion en cuivre prélevé en amont AZ21-S9 est de 0,46 mg/l augmente vers l'aval Az21-S1 à 0,57mg/l on peut conclure qu'il provient de la mine, le zinc se retrouve uniquement dans AZ21-S1 et Az21-S2, le plomb se retrouve seulement dans Az21-S4 a 0,2mg/l.

Ces valeurs respectent les normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour les analyses des échantillons liquides.

Ces valeurs sont : pour le Cu < 2 mg/l, le Zn < 3 mg/l par contre le Pb est supérieur à 0.01 mg/l donc ne respecte pas les normes de l'OMS.

VI. CONCLUSION GENERALE

Lors de ces analyses, différentes méthodes ont été effectuées. Les résultats ont montrées pour les analyses chimiques de l'eau l'évolution de chaque paramètre (turbidité, conductivité, température, alcalinité, dureté, sulfate, chlorure, sodium, potassium) de l'amont vers l'aval, la relation entre les faciès chimiques de l'eau et la lithologie de la zone.

Dans la minéralogie des échantillons solides a été trouvée en grande quantité la présence du quartz provenant des granites et la calcite provenant des calcaires de la région. A côté de ces minéraux ont été trouvés d'autres tels que la muscovite, dolomite, serpentine......

Certains métaux lourds comme le fer, le cuivre, le zinc présents dans les échantillons solides proviennent de la mine abandonnée et constituent donc un impact dans les eaux de surface de la vallée d'Azegour.

Références bibliographiques

- Abdellatif S., Hassan I., Hibti M., Touil A., (2012) Azegour, gite métasomatique à Cu, Mo, W (Haut Atlas Occidental) Vol9, p229
- Amenzou M., Badra L., (1986) Les granites d'Azegour et de Brikine (Maroc) :
 *implication génétique d'après la typologie des zircons.
- Ayyad A., (2000) Les mines de la meseta méridionale et du Haut Atlas occidentale, Vol9, p231.
- Bellot-Gurlet L., (1998) Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/AES) d'un verre naturel : l'obsidienne. Application à l'étude de provenance d'objets archéologiques p290.
- EIADNANI M., BOUGHROUS A., Yacoubi M., KHEBIZA, et al. (2006) Impact des rejets miniers sur la qualité physicochimique et biologique des eaux souterraines d'une zone minière dans la région de Marrakech(MAROC), Vol28, p71-82.
- El Ghazi A., (2012) Cartographie géologique et traitements des images satellitaires de la région d'Azegour (Haut Atlas de Marrakech), Master Université Cadi Ayyad-Faculté des sciences Sémlalia.
- Goumih A., (2014) Caractérisation environnemental des mines abandonnées da la région de Tensift, cas des sites miniers d'Azegour et d'Erdouz. Thèse Université cadi Ayyad Faculté Sciences et Techniques p165.
- Mater J., (2015) Qualité physicochimique des eaux de l'oued Seybouse (Nord-Est de l'Algérie) : Caractérisation et analyse en composantes principales. Envi.Sci 6(5) p1417-1425.
- Rodier J., Legube B., Merlet N.et col., (2009) L'analyse de l'eau, Ed. Dunod, 9^{ème}
 éd. 1526p.
- Taylor et Hinzak (2014) HYDRATATION ANALYSIS AND PHASE COMPOSITION OF CIMENT-BASED MATERIAL BY X-RAY DIFFRACTION/ RIETVELD METHOD USING AN EXTENNAL STANDARD, vol68, p46-52.
- **4** Toutant C., Jay V., TECHNIQUES La pollution des eaux(2013)



Listes des annexes

Température en °C	Echantillon
14,5	Az21-W1
13,9	Az21-W2
16,6	Az21-W5
15,2	Az21-W6
21,8	Az21-W9

Annexe 1 : Mesure de température des échantillons liquides

Annexe 2 : Mesure des conductivités des échantillons

Conductivité en µS /cm	Echantillon
675	Az21-W1
580	Az21-W2
589	Az21-W5
530	Az21-W6
407	Az21-W9

Annexe 3 : Présentation des résultats des différentes analyses chimiques des liquides

Echantillon	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ -	SO ₄ ²⁻	Cl [.]	BI %
	meq /L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	
Az21-W1	1,9	0,06	5	0,9	3,2	3,5	1,2	0,38
Az21-W2	0,6	0,1	4	2,2	3,3	3,5	0,9	5,5
Az21-W5	0,9	0,1	3,1	2,8	3,6	1,8	1	3,75
Az21-W6	0,4	0,06	4	1,6	3,2	2,5	0,5	1,14
Az21-W9	0,3	0,06	3,2	0,9	2,8	1,2	0,5	0,44

échantillon	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg^{2+}	HCO3 ⁻	SO 4 ²⁻	Cl.
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Az21-W1	43,66	2,2	100,2	21,6	195	168,4	42,6
Az21-W2	14,29	3,7	80,6	26,7	200	139,9	31,9
Az21-W5	21,71	3,7	63	33,9	219,6	87,3	39,05
Az21-W6	8,73	2,2	80,4	18,6	195,2	121,3	17,7
Az21-W9	6,88	2,2	63,7	11,5	170,8	60,1	17,7

Annexe 4 : Présentation des résultats des échantillons en meq/L et leur BI en %

Annexe 5 : Composition chimique élémentaires de chaque échantillon

Echantillon	Composition						
	%Si	%Al	%Fe	%Mg	%Ca	%K	
Az21-S1	35	9,26	6,58	2,7	6,4	1,07	
Az21-S2	32.05	6,6	3,4	2,5	10,2	1,01	
Az21-S3	36.36	8,7	3,6	3,3	8,3	1,13	
Az21-S4	31,05	5,9	3,2	3,5	9,3	0,9	
Az21-S5	31,5	5,7	2,3	2,8	12,4	1,05	
Az21-S6	33,45	6,32	2,7	3,14	10,55	1,14	
Az21-S7	36,8	8,4	3,32	2,16	7,3	1,17	
Az21-S8	22,18	4.54	2,5	1,6	11,14	0,9	
Az21-S9	33,02	7,4	3,2	3,3	9,5	1,06	











Echantillon	Composition mg/l				
	Мо	Cu	Zn	Pb	
Az21-W1	0	0,39	0	0	
Az21-W2	0	0,4	0	0	
Az21-W5	0	0,4	0	0	
Az21-W6	0	0,37	0	0	
Az21-W9	0	0	0	0,4	

Annexe 9 : composition en métaux lourds dans les échantillons liquides

Annexe 10 : Composition en métaux lourds pour les échantillons solides

Echantillon	Composition mg/l					
	Мо	Cu	Zn	Pb		
Az21-S1	0	0,57	1,8	0		
Az21-S2	0	0,5	1,05	0		
Az21-S3	0	0,53	0	0		
Az21-S4	0	0,55	0	0,15		
Az21-S5	0	0,51	0	0		
Az21-S6	0	0,48	0	0		
Az21-S7	0	0,52	0	0		
Az21-S8	0	0,67	0	0		
Az21-S9	0	0,46	0	0		