THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Ecologie Fonctionnelle

Présentée et soutenue par :

Mme SARA EL MRISSANI

le mardi 7 mars 2023

Titre :

Dynamique des éléments traces métalliques et des terres rares dans les phases dissoutes et sédimentaires du bassin versant du Sebou (Maroc)

Ecole doctorale :

Sciences de l'Univers de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Unité de recherche :

Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (LEFE)

Directeurs de Thèse :

MME ANNE PROBST

MME SOUAD HAIDA

Rapporteurs :

M. LAHCEN BENAABIDATE, FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES

M. OLIVIER RADAKOVITCH, IRSN

Membres du jury :

MME AICHA BEN MOHAMMADI, UNIVERSITE IBN TOFAIL, Présidente

M. JEAN-LUC PROBST, TOULOUSE INP, Invité

MME ANNE PROBST, TOULOUSE INP, Membre

MME SOUAD HAIDA, UNIVERSITE IBN TOFAIL, Membre

M. MOUSSA BOUNAKHLA, CNESTEN, Invité

M. WOLFGANG LUDWIG, UNIVERSITE DE PERPIGNAN, Membre

Remerciements

Ma gratitude et mon respect s'adressent à mes deux établissements au Maroc Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences au Maroc et L'Institut National Polytechnique de Toulouse en France où j'ai pu faire cette thèse en cotutelle grâce au financement du programme PHC-Toubkal.

Mes premiers remerciements s'adressent à deux grandes dames qui m'ont illuminées la route tout au long de cette merveilleuse aventure, mes directrices de thèse Mme Souad Haida responsable côté Marocain des Projets O'Sebou et PHC Toubkal, et Mme Anne Probst. Je ne les remercierai jamais assez pour tout le savoir, qu'elles ont partagé avec moi. Ni la distance ou encore moins leurs multiples engagements, ne les empêchaient de répondre présentes quand j'avais besoin d'elles. En plus de leurs professionnalismes, Mme Anne Probst et Mme Souad Haida, sont deux personnes avec de belles âmes. Je vous dis donc un grand Merci d'être là, d'avoir cru en Moi et de m'avoir soutenu jusqu'au bout.

Je souhaite exprimer mes remerciements à M. Jean Luc-Probst, responsable, côté Français des Projets O'Sebou et PHC Toubkal, pour son accueil au Laboratoire LEFE et de m'avoir facilité le déroulement de mes séjours en France. Je le remercie aussi pour le savoir et les conseils qu'il a pu partager avec moi tout au long de nos séances de travail et de sortie de terrains au Maroc. Malgré son état de santé, il a bien voulu siéger à ce jury de thèse en tant qu'invité, je lui souhaite un prompt rétablissement.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude aux Pr Olivier Radakovitch, Pr Lahcen Benaabidate et Pr Wolfgang Ludwig d'avoir accepté de rapporter ce travail et de siéger dans le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Pr Aicha Benmohammadi d'avoir accepté aimablement d'examiner ce travail et de présider le jury de thèse. J'adresse mes vifs remerciements à Mr Moussa Bounakhla de l'honneur qu'il me fait en acceptant d'évaluer ce travail en tant que membre invité.

Ce travail a pu voir le jour grâce au concours financier de deux grands projets PHC-Toubkal, Campus France, projet N° 18/69 et observatoire O'SEBOU. Je tiens à remercier à remercier Campus France pour le financement du PHC Toubkal N° 18/69 et l'Agence de l'eau Artois Picardie (France) ainsi que l'Agence du Bassin Hydraulique du Sebou pour le projet O'SEBOU.

Je souhaite aussi remercier le Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN Kenitra-Maroc) d'avoir pris en charge l'analyse des cations majeurs et des éléments traces métalliques des échantillons de l'eau. Un spécial remerciement pour Mr Moussa Bounakhla, Directeur de Recherche au CNESTEN, pour sa gentillesse, pour ses conseils et pour toutes les facilitées qu'il m'a attribué malgré ses multiples tâches.

Je remercie l'Agence du Bassin Hydraulique du Sebou, pour toutes informations et facilités mises à notre disposition pour le bon déroulement de la présente thèse.

Mes remerciements vont aussi à mes amis et personnels du Laboratoire Ressources Naturelles et Développement Durable (Kenitra-Maroc) et à ceux du Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (Toulouse -France).

Un grand et spécial merci pour Annick Corrège, Virginie Payre, Corinne Pautot et Marie-José Tavella, pour leurs gentillesses et assistances qu'ils m'ont apportés durant mes séjours au laboratoire Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (Toulouse - France).

Pour terminer, et avec beaucoup d'émotion je remercie de tout cœur mes parents, mon frère, mes sœurs, mes amies, ma belle-famille. Je ne sais comment remercier mon mari et confident Mohamed El Amine Cherkaoui, de m'avoir encouragé, supporté et aidé jusqu'au bout de ce long voyage.

A ma petite Nour, Ma LUMIERE, merci d'être là, au cours des moments difficiles de ma thèse, tu m'as été d'un grand secours sans le savoir. Ton sourire me donne l'énergie de soulever des montagnes. Je t'aime mon petit CŒUR.

A tous mes Professeurs, amis, parents et famille Je vous aime tous….

Dédicace

Je dédie ce travail

Aux soleils de ma vie … Mama Latifa et Baba Abdou

Salam

Aux plus merveilleux beaux-parents de l'univers

Khalti Fatima et Âmi Ahmed

A mes frères et sœurs … Yassine, Fatima-zohra,

Mariam, Hajar,

Abder Rahim et Abde Lah

A la lumière de ma vie … Ma fille Nour

A l'amour de ma vie … mon mari Amine

Résumé

Le changement climatique, illustré notamment par de longs épisodes de sécheresse, affecte en particulier les bassins de climat semi-arides dont les ressources en eau sont limitées et plus vulnérables aux problèmes de contamination naturelle et/ou anthropique. Le bassin versant carbonaté du Sebou, situé en zone semi-aride, dispose d'un tiers des ressources en eaux de surface du Maroc qui sont de plus en plus menacées par la dégradation de leur qualité en rapport avec la forte pression anthropique, les sécheresses et les aménagements hydrauliques.

Nos recherches menées sur ce bassin ont consisté à déterminer l'origine, le comportement et le devenir des éléments traces métalliques (ETM, dont les terres rares) dans les eaux et les sédiments du Sebou, et à quantifier les flux dissous d'éléments majeurs et traces et des matières solides exportés à l'aval du système fluvial. Pour cela, un suivi spatial amont-aval des eaux et des sédiments du Sebou au niveau de 10 stations a été réalisé, sous différentes conditions hydrologiques contrastées (hautes eaux, et basses eaux), ainsi qu'un suivi hebdomadaire à la station exutoire durant une année hydrologique. Le pH, la conductivité électrique (CE) et la température ont été mesurés in situ, et les échantillons d'eaux et de sédiments ont été analysés au laboratoire pour déterminer la composition chimique des éléments majeurs, des éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), des terres rares (REE), ainsi que la granulométrique et la teneur en carbone organique particulaire (COP) des sédiments. Des extractions simples à l'EDTA et l'HCl ont été effectuées sur les sédiments en vue de déterminer la fraction non-résiduelle des ETM.

Les eaux de surface drainant le bassin versant sont caractérisées par un fort pouvoir tampon et un pH alcalin (pH moyen = 8.15) et une conductivité élevée (moyenne = 965 $\mu S.cm^{-1}$) mais variable, en lien avec l'influence de l'altération des formations carbonatées du bassin. La composition chimique des eaux est généralement dominée par les chlorures et le sodium, avec un faciès géochimique qui varie d'une station à l'autre en fonction de la nature lithologique dominante.

L'intensité de la contamination anthropique en ETM du compartiment sédimentaire, la disponibilité des métaux et leurs facteurs de contrôle, ont été évalués à l'aide d'une combinaison d'indices géochimiques et d'analyses statistiques multi-factorielles. Dans l'ensemble des stations considérées, la contamination est relativement modérée pour l'ensemble des ETM, excepté pour certains métaux (Cr, Zn, Cu et Pb) qui sont plus enrichis au niveau des stations de la région de Fès. Les éléments traces métalliques d'origine naturelle comme As sont liés aux carbonates, ou comme Co et Ni, aux argiles, aux oxydes de Fe et aux apports évaporitiques. Les éléments partiellement d'origine anthropique tels que Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, sont liés au phosphore, aux oxydes, et/ou au COP, révélant leur source anthropique (déchets industriels, domestiques et d'origine agricole) et/ou leur contrôle par les composantes des sédiments.

Les concentrations totales en REE des sédiments les plus importantes sont observées à l'aval des barrages, soulignant le piégeage des terres rares dans la faction fine, ainsi que dans les régions fortement influencées par les apports évaporitiques. Le profil de distribution des terres rares (REE) normalisé par rapport aux roches du Sebou indique un léger enrichissement en LREE par rapport aux HREE, et présente un profil de distribution des REE non uniforme selon les stations, et plus ou moins aplatie, avec une anomalie positive en Ce. Les terres rares sont principalement d'origine naturelle et leur fractionnement est contrôlé par la taille et la nature des minéraux des particules. Les terres rares légères (LREE) ont une affinité pour la fraction très fine (les limons fins et les argiles ≤ 20 µm) et sont contrôlées par les oxydes de Fe et d'Al, alors que les terres rares lourdes (HREE) sont préférentiellement liées à la silice et aux limons grossiers ($20 \leq LG \leq 63$µm).

Le cadmium, le cuivre et le plomb sont les métaux des sédiments les plus extractibles à l'EDTA. Bien qu'il soit faiblement enrichi dans les sédiments, le cadmium a été identifié comme un élément à risque

en raison de sa grande disponibilité. La relation entre l'enrichissement d'origine anthropique et la disponibilité de certains métaux (Cd, Pb, Zn) a révélé un risque de mise en solution de ces ETM en cas de baisse du pH de la rivière. Concernant les terres rares, ce sont les terres rares moyennes (MREE) qui sont les plus extractibles et les proportions en REE labiles varient d'une station à l'autre en fonction de la teneur en carbone organique particulaire des sédiments.

Le suivi temporel des eaux à la station exutoire a permis de mettre en évidence l'influence de la lithologie, des conditions hydriques et des lâchers de barrages sur la qualité et la composition géochimique des eaux. Cela est illustré par une contribution relative plus importante en période de basses eaux des eaux drainant les formations évaporitiques et des eaux de nappe (notamment en l'absence des lâchers de barrages), alors qu'en hautes eaux, ce sont plutôt les minéraux carbonatés qui influencent le plus la composition des eaux en éléments majeurs et traces. Les conditions hydro-climatiques (allongement des périodes sèches), ainsi que la construction des barrages ont un rôle considérable sur le transport de la matière solide et liquide. Ainsi, pour la période 2018-2019 les flux de matières solides à l'exutoire du Sebou ont été divisés par 3 et les exportations d'éléments majeurs ont diminué de 72% par rapport au cycle hydrologique 1997-1998.

Mots clés : Bassin versant carbonaté, fleuve Sebou, éléments majeurs et traces métalliques, indices de contamination, fraction labile, terres rares, flux dissous et solides

Abstract

Climate change, illustrated by long periods of droughts, particularly affects basins with a semi-arid climate whose water resources are limited and more vulnerable to natural and/or anthropogenic contamination. The Sebou carbonate basin, located in a semi-arid zone, contains one third of Morocco's surface water resources, which are subject to increasing deterioration of their quality due to strong anthropogenic pressure, climate change and hydraulic structures.

The investigations carried out in this basin aimed to determine the origin, behavior and availability of trace metal elements (TME, including rare earths, REE) in the waters and sediments of the Sebou, and to quantify the fluxes of dissolved major and trace elements and of solids exported downstream from the fluvial system. For this purpose, a spatial upstream-downstream monitoring of the Sebou River waters and sediments on 10 stations was carried out, under different contrasting hydrological conditions (high water and low water), as well as a weekly monitoring at the outlet station during one hydrological year. Hydrogen potential, electrical conductivity and temperature were measured *in situ*, and water and sediment samples were analyzed in the laboratory to determine the chemical composition of major elements, trace metals (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) and REE, sediment particle size and particulate organic carbon (POC) content. Simple EDTA and HCl extractions were performed on the sediments to determine the non-residual fraction of TME.

The waters draining the watershed are characterized by a high buffering capacity, an alkaline pH (average pH = 8.15) and a high conductivity (average = 965 $\mu S.cm^{-1}$) which varies, mainly due to carbonate dissolution in the basin. Chloride and sodium generally dominate the chemical composition of water, with a geochemical facies that varies from one station to another depending on the dominant lithological nature.

The intensity of contamination of the sedimentary compartment by anthropogenic TME, the availability of metals and their controlling factors, were assessed combining geochemical indices and multi-factorial statistical analyses. In all the stations studied, the contamination is relatively moderate for all the TMEs, except for some metals (Cr, Zn, Cu and Pb), which are more enriched in the stations from the Fez area. The TME of natural origin, such as As are linked to carbonates, or like Co and Ni to clays, Fe oxides and evaporitic contributions. Elements of anthropogenic origin such as Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, are linked to phosphorus, oxides, and/or POC, showing their anthropogenic source (industrial, domestic and agricultural wastes) and/or their control by sediment components.

The highest total REE concentrations in sediments are observed downstream of dams, highlighting the trapping of REE in the fine faction, and also in areas strongly influenced by evaporite inputs. The rare earth distribution (REE) profile normalized to the Sebou bedrocks indicates a slight enrichment in LREE compared to HREE, and shows a non-uniform REE distribution profile between stations, and relatively flattened, with a positive Ce anomaly. Rare earths are mainly of natural origin and their fractionation is controlled by the size and nature of the particle minerals. Light rare earths (LREE) have an affinity for the very fine fraction (fine silts and clays ≤ 20 µm) and are controlled by Fe and Al oxides, whereas heavy rare earths (HREE) are preferentially linked to silica and coarse silts ($20 \leq LG \leq 63$µm).

Cadmium, copper and lead are the most EDTA-extractable metals in sediments. Although Cd is sparsely enriched in sediments, it has been identified as a risk element due to its high availability. The relationship between anthropogenic enrichment and the availability of certain metals (Cd, Pb, Zn) revealed a risk of dissolution of these TME in case of a decrease in pH in the river. Concerning rare earths, the medium rare earths (MREE) are the most extractable and the proportion of labile REEs vary according to particulate organic carbon content of the sediments.

The temporal monitoring of the waters at the outlet station has shown the influence of lithology, water conditions and dam releases on the quality and geochemical composition of the waters. This is illustrated by a greater contribution during low water periods from waters draining evaporite formations and from groundwater (especially in the absence of dam releases), whereas during high water periods, carbonate minerals have the greater influence on the composition of the water in terms of major and trace elements. Hydroclimatic conditions (longer dry periods), and the construction of dams have a considerable impact on the transport of solid and dissolved matters. Thus, for the period 2018-2019 the flux of suspended

matter at the Sebou outlet has been divided by 3 and the exports of major elements have decreased by 72% compared to the hydrological cycle of 1997-1998.

Keywords : Carbonate basin, Sebou river, major and trace metal elements, contamination indices, labile fractions, rare earths, dissolved and solid fluxes.

Table des matières

Résumé .....

Abstract II

Liste des figures IX

Liste des Tableaux XV

Liste des sigles et acronymes XIX

Introduction générale 20

Chapitre I : Etat de l'art 29

Introduction 30

I. Notion et caractéristique d'un bassin versant 30

II. Définition des éléments traces métalliques 33

III. Origines des éléments traces métalliques 34

1. Origines naturelles 35

2. Origines anthropiques 37

IV. Caractéristiques des éléments traces métalliques étudiés et impacts sur l'écosystème aquatique et la santé humaine 39

1. Arsenic (As) 39

2. Cadmium (Cd) 40

3. Cobalt (Co) 40

4. Cuivre (Cu) 41

5. Chrome (Cr) 42

6. Nickel (Ni) 43

7. Plomb (Pb) 44

8. Zinc (Zn) 45

9. Terres rares 45

V. Distribution et spéciation des éléments traces métalliques dans les systèmes fluviaux 48

1. Phase dissoute 49

2. Phase sédimentaire 50

2.1. Définition des sédiments 50

2.2. Granulométrie des sédiments 52

3. Facteurs de contrôle et spéciation des éléments traces métalliques dans les rivières. 54

3.1. Compartiments sédimentaires 55

3.1.1. Les argiles 55

3.1.2. Les sulfures 56

3.1.3. Les calcites 57

3.1.4. Les (oxy)-hydroxydes 58
3.1.5. La matière organique 58
3.2. Paramètres physico-chimiques 59
3.2.1. Potentiel hydrogène (pH) 59
3.2.2. Potentiel d'oxydo-réduction (Eh) 61
3.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC) 62
4. Processus d'interactions entre phase solide-phase liquide 62
Conclusion 65
Chapitre II : Zone d'étude et Méthodologie 66
A. Présentation générale du Bassin versant du Sebou 67
I. Caractéristiques environnementales du bassin versant du Sebou 67
1. Situation géographique 67
2. Géomorphologie et réseau hydrographique 68
2.1. Aspects géomorphologiques 68
2.2. Réseau hydrographique 69
3. Géologie et Couverture pédologique 70
3.1. Contexte géologique 70
3.2. Pédologie 72
4. Végétation 73
5. Climat 74
6. Ressources en eau 80
6.1. Les eaux souterraines 80
6.2. Les eaux de surface et le régime hydrologique 83
6.3. Influence des barrages 86
II. Activités anthropiques 88
1. Population 88
2. Activités industrielles et artisanales 89
3. Activités agricoles 89
4. Sources de pollution dans le bassin versant du Sebou 90
Conclusion 94
B. Matériels et Méthodes 95
I. Choix des stations d'étude 95
II. Fréquence d'échantillonnage : 96
III. Protocole d'échantillonnage : 98
1. Eaux de surface 98
2. Sédiments de fond 98

3. Roche 98
IV. Préparation et conditionnement des échantillons 99
1. Eaux 99
2. Sédiments 99
3. Roches 100
V. Techniques analytiques 102
1. Eaux de surface : 102
1.1. Mesure des paramètres physico-chimiques 102
1.2. Dosage de l'Alcalinité 102
1.3. Dosage des Anions 102
1.4. Dosage de la Silice 103
1.5. Dosage des cations majeurs et des éléments traces métalliques 103
2. Sédiments de fond 103
2.1. Analyse granulométrique 103
2.2. Analyse élémentaire C/N 103
2.3. Analyse de la concentration totale en éléments majeurs, traces métalliques et des terres rares 104
2.4. Extraction de la phase labile 105
VI. Méthode de calcul d'indicateurs 106
1. Calcul de la balance ionique 106
2. Indices de contamination des sédiments 106
VII. Traitement des données 110
Chapitre III : Composition chimique en éléments majeurs et traces métalliques de la phase dissoute et flux de matière dans le bassin versant du Sebou 111
Introduction 112
A- Composition chimique des éléments majeurs et traces métalliques dissous et flux de matière transportés à l'exutoire du BVS 114
I. Variation temporelle des éléments majeurs et traces métalliques dissous à l'exutoire du Sebou 114
1. Paramètres physicochimiques : 114
1.1. La température (T°) 114
1.2. Le potentiel hydrogène (pH) 115
1.3. La conductivité électrique (CE) 115
2. Concentration, comportement et origine des éléments majeurs dissous dans les eaux du Sebou à l'exutoire S6 117
2.1. Calcul de la balance ionique 117
2.2. Composition chimique des eaux en éléments majeurs 118

2.3. Variation temporelle de la composition chimique des eaux du Sebou à la station S6 : 123

2.4. Comportement et sources d'apports des éléments majeurs dissous 127

2.4.1. Relation concentration-débit 127

2.4.2. Relation Concentration –conductivité électrique 130

2.4.3. Relations cations-anions 133

2.5. Indice de saturation 134

3. Comportement des éléments traces dans les eaux du Sebou à la station S6 138

3.1. Composition géochimique en éléments traces métalliques 138

3.2. Variation temporelle de la concentration en éléments traces métalliques à l'exutoire du bassin Sebou 139

3.3. Relation entre les concentrations en éléments traces métalliques, en éléments majeurs et les paramètres physico-chimiques 142

II. Flux de matières exportés à l'exutoire du Sebou 146

1. Flux de matières solides 147

2. Flux de matières dissoutes 149

B. Variation spatiale des éléments majeurs et traces métalliques dans les eaux du Sebou et de ses affluents 154

I. Paramètres physico-chimiques 154

1. Température (T) 154

2. Potentiel hydrogène (pH) 154

3. Conductivité électrique 155

II. Composition chimique en éléments majeurs dans le bassin versant du Sebou 157

1. Variation spatio-temporelle de la concentration des éléments majeurs dissous dans le bassin versant du Sebou. 157

2. Etat de saturation des eaux 160

III. Concentration et origine des éléments traces métalliques de la phase dissoute du Sebou et de ses affluents 162

1. Concentrations en ETM 162

2. Origine des ETM et facteurs de contrôle 164

Conclusion 168

Chapitre IV : Géochimie des éléments majeurs et traces métalliques dans les roches et les sédiments 170

Introduction 171

I. Composition granulométrique 173

II. Carbone organique particulaire (COP) et rapport C/N 176

III. Caractéristiques géochimiques des sédiments et des roches du bassin versant du Sebou 176

1. Composition géochimique en éléments majeurs 176
2. Les éléments traces métalliques dans les roches et les Sédiments du Sebou 180
IV. Intensité de la contamination métallique 185
1. Enrichissement des sédiments en éléments traces métalliques 185
2. Intensité de contamination : 188
3. Degré de contamination 189
V. Origines et facteurs de contrôle des ETM dans les sédiments du Sebou 190
VI. Disponibilité et toxicité des éléments traces métalliques : 196
1. Indice de risque écologique potentiel (RI) 196
2. Concentration Labile des ETM dans les sédiments du bassin versant du Sebou. 197
2.1. Extraction à l'EDTA 198
2.2. Extraction à HCl 201
Conclusion 204
Chapitre V : Distribution et origine des terres rares dans les roches et sédiments fluviaux du bassin versant du Sebou 206
Introduction : 207
I. Concentration et variabilité saisonnière des terres rares 209
II. Distribution des terres rares normalisées et anomalies 213
III. Origines des REE et facteurs de contrôle du fractionnement 224
IV. Distribution des REE dans la phase résiduelle des sédiments 234
Conclusion 240
Conclusion générale et perspectives 243
Références bibliographiques 254

Liste des figures

Figure 1. Dessin simplifié d'un bassin versant. Source : https://www.obvsaguenay.org/territoire/ 30

Figure 2. Distinction entre bassin versant réel et bassin versant topographique. D'après Roche (1963) *Source : https://echo2.epfl.ch/e-drologie/chapitres/chapitre2/chapitre2.html.* 31

Figure 3. Terres rares (cadre rouge) dans le tableau périodique de Mendeleïev 46

Figure 4. Diagramme de Hjulström : relation entre la taille des particules et la vitesse du courant (Jaud, 2011). 52

Figure 5. Diagramme triangulaire pour classification des sédiments en fonction de leur texture (Shepard, 1954). 53

Figure 6. Structure des minéraux argileux (Schulz & Zabel, 2000) 56

Figure 7. Adsorption des éléments traces métalliques cationiques sur les oxy-hydroxydes de fer en fonction du pH (Sigg et al., 2001). 60

Figure 8. Principales interactions des éléments traces métalliques à l'interface solide/liquide (modifié d'après Manceau et al. 2002). 64

Figure 9. Carte de localisation du Bassin hydraulique du Sebou (Nord-Ouest du Maroc). 67

Figure 10. Carte hypsométrique du bassin hydraulique du Sebou (les données numériques d'élévation ont été obtenues à partir de la mission SRTM (Shuttle Radar Data Topography Mission) de la navette spatiale Endeavour de la NASA (Jarvis et al., 2008). 69

Figure 11. Carte géologique du bassin hydraulique Sebou extraite de la carte géologique du Maroc (1/1000000) réalisée par : M. Saadi, E.A. Hilali, M. Bensaïd, A. Boudda, M. Dahmani, Ministère de l'Energie et des Mines, Direction de la Géologie. (1985). *Source :* (El Mrissani et al., 2021). 72

Figure 12. Carte pédologique du bassin hydraulique du Sebou. (Source : Agence Nationale des eaux et forêt, Maroc). 73

Figure 13. Régime annuel moyen des pluies par mois, pour la période 1970 – 2015, à la station hydrométrique Machraâ Bel Ksiri située en aval du bassin hydraulique du Sebou. 75

Figure 14. Carte des précipitations du bassin hydraulique du Sebou. (Source : ABHS ; https://www.abhsebou.ma/presentation-du-bassin/eaux-de-surface/) 76

Figure 15. Variabilité interannuelle des précipitations sur le Bassin du Sebou à la station de de Mechra Bel Ksiri pour la période 1981-2000 (Trait d'union en bleu représente la moyenne interannuelle) 76

Figure 16. Evolution interannuelle de la pluviométrie au niveau du bassin du Sebou, à Mechra Bel Ksiri (a), Azib Soltan (b) et M'jara (c), avec les indices centrés réduits des hauteurs de pluie et les totaux pluviométriques annuels pondérés (d'après Bahin et al., 2017). 78

Figure 17. Réseau hydrographique du bassin hydraulique du Sebou avec localisation des stations de jaugeage de l'Agence Hydraulique du Sebou. 79

Figure 18. Moyenne mensuelle des températures au Moyen Atlas (Ifran, El Hajeb, Sefrou), au niveau de la plaine de Saïs, (Meknès, Fès) (1988-2018) (Kanga, 2020) et dans la plaine du Gharb (Mechraâ Bel Ksiri « MBK ») (2012-2014) (Bahin, 2018) 80

Figure 19. Carte des principales unités hydrogéologique du bassin hydraulique du Sebou. Le pointillé rouge sépare la partie fluviale (zone d'étude) de la partie estuaire du bassin hyraulique Sebou. (Carte réalisé à la base de la carte des nappes du Sebou (ABHS, 2015)..... 81

Figure 20. Evolution interannuelle des débits du Sebou au niveau des station Mechraâ Bel Ksiri (a) et Azib Es Soltane (b) et de l'Ouergha à la station M'jara (c) avec les indices centrés réduits des hauteurs de débit et les totaux de débit annuels pondérés de 1939 à 2007 (Bahin et al., 2017)..... 85

Figure 21. Evolution des flux d'eau moyen drainés au cours de trois périodes (1940/1972 ; 1973/1995 ; 1996/2006) au niveau des stations de jaugeage : Azib Soltan sur le moyen Sebou (AES), M'Jara (MJ) sur l'Ouergha et Machraâ Bel Ksiri (MBK) sur le bas Sebou (Bahin, 2018). 88

Figure 22. Carte de localisation des unités industrielles et des principales décharges du bassin du Sebou..... 93

Figure 23. Carte de localisation des stations d'échantillonnage dans le bassin hydraulique du Sebou (Nord-Ouest du Maroc)..... 96

Figure 24. Schéma simplifié résumé des types et fréquence et élément d'échantillonnage 97

Figure 25. Schéma simplifié des étapes de préparation des échantillons eaux (effectuées au Maroc) et des sédiments (effectuées en France). ETM : Eléments Traces Métalliques, REE : Terres Rares..... 101

Figure 26. Variation temporelle (a) : de la température, (b) : du potentiel hydrogène, et (c) : de la conductivité électrique en regard du débit à la station S6 du Sebou durant la période d'échantillonnage mai 2018- mai 2019. Mesures (T, pH et CE) effectuées moyennant un kit multi-paramètres. Débit estimé moyennant la courbe de tarage de la station de jaugeage « Mechraâ Bel Ksir », dite station S6 dans la présente étude, en attribuant les hauteurs d'eaux instantanées à chaque mesure des paramètres..... 116

Figure 27. Comparaison du débit moyen mensuel entre les périodes 1997-1998 (Haida, 2000), 2013-2014 (Bahin, 2018) et 2018-2019 (présente étude), au niveau de la station S6. 117

Figure 28. Valeurs des erreurs relatives de la balance ionique calculée pour les échantillons d'eau prélevés durant le cycle hydrologique 2018-2019 à la station exutoire S6 du bassin versant du Sebou..... 118

Figure 29. Gamme de concentrations et ordre d'abondance des anions (a) et des cations (b) majeurs dans les eaux du Sebou à la station aval S6. Les concentrations sont exprimées en log ($meq.l^{-1}$)..... 120

Figure 30. Proportions relatives des éléments majeurs des eaux du Sebou à la station S6 en périodes de crue et d'étiage 2018-2019. (a) et (c) pourcentages de différents cations par rapport à la somme des cations ($meq.l^{-1}$) durant les périodes de crue et d'étiage, respectivement. (b) et (d) pourcentages des différents anions par rapport à la somme des anions ($meq.l^{-1}$) durant les périodes de crue et d'étiage, respectivement..... 122

Figure 31. Diagramme de piper de la composition géochimique (meq.l^{-1}) des eaux du Sebou à la station S6 durant le cycle hydrologique 2018-2019 comparée aux données de la période 1996-1998 (Haida, 2000). 123

Figure 32. Variation temporelle du débit liquide et des éléments majeurs des eaux du Sebou à la station S6 au cours du cycle hydrologique 2018-2019. 126

Figure 33. Relations débit-concentration des éléments majeurs ((a) : Ca^{2+}, (b) : HCO_3^-, (c) : Mg^{2+}, (d) : SO_4^{2-}, (e) : Na^+, (f) : Cl^-, (g) : K^+, (h) : NO_3^-) dissous dans les eaux du Sebou à la station S6 ; (n =50). En rouge sont représentés des outlayers (attribuer, comme précédemment discuter, à des rejets ponctuels au moment des crues) non pris en considération dans la relation C/Q. 129

Figure 34. Relation entre la charge dissoute totale (TDS) et la conductivité électrique (CE) pour la période d'échantillonnage 2018-2019 à la station S6 (n= 50 ; p <0.001). Les chiffres correspondent aux numéros de prélèvement des échantillons par ordre chronologique. 131

Figure 35. Relation (a) : CE-débit (Q) et (b) : TDS-débit (Q), comparativement aux courbes théoriques respectives pour les échantillons d'eaux prélevés durant la période mai 2018 - mai 2019 à la station S6 (n= 50 ; p <0.001). Les chiffres correspondent aux numéros de prélèvement des échantillons par ordre chronologique (identifiés dans la figure 32). 131

Figure 36. Relation entre les concentrations des éléments majeurs (meq.l^{-1}) dissous et la conductivité électrique dans les eaux du Sebou à la station S6 pendant la période de prélèvement 2018-2019 ; (n= 50 ; p<0.05). 132

Figure 37. Relation entre les ions (cations et anions) des eaux du Sebou à la station exutoire (S6) ; (n= 50 ; p<0.001). 134

Figure 38. Boites à moustache des indices de saturation des minéraux carbonatés (Aragonite, Calcite et Dolomite) et évaporitiques (Gypse Halite, Sylvite et Anhydrite) des eaux du Sebou à l'exutoire (S6). 136

Figure 39. Relation de l'indice de saturation par rapport aux minéraux carbonatés (a, c, e) et par rapport aux minéraux évaporitiques (b, d, f) avec la charge ionique totale ($\sum Z$) des eaux du Sebou à l'exutoire ; (n= 50 ; p<0.05). Les groupes de points bleu et orange représentent respectivement les échantillons aux concentrations élevées et faibles, discutés dans la section 2.4.2. 137

Figure 40. Boîtes à moustache des concentrations en ETM des eaux du Sebou en conditions de basses eaux (BE, $\bar{x}_{BE}$ = 33 $m^3.s^{-1}$) et de hautes eaux (HE, $\bar{x}_{HE}$ = 156 $m^3.s^{-1}$) à l'exutoire du Sebou. 141

Figure 41. Relations entre (a) : les concentrations du Co dissous (µg.g^{-1}) et IS-Halite et (b) entre les concentrations de As dissous (µg.g^{-1}) et IS-calcite. Echantillons prélevés en majorité : en période de basses eaux 2018 (cercle orange), entre octobre et novembre (cercle bleu) et entre janvier et mai 2019 (cercle vert). 143

Figure 42. Flux spécifique solide (T.km^{-2}.an^{-1}) exporté à l'exutoire du Sebou avant et après l'installation du Barrage Al Wahda au cours de 3 périodes : 1940-1970 (ORMVAG, 1996), 1997-1998 (Haida, 2000) et 2018-2019 (cette étude). 149

Figure 43. Flux d'éléments majeurs dissous exportés dans deux conditions hydrologiques différentes (hautes eaux et basses eaux) durant le cycle hydrologique 2018-2019 à l'exutoire du bassin Sebou 151

Figure 44. Evolution mensuelle du total des flux d'éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cr, Pb, Cu, Zn, Ni, Fe, Sr) dissous exportés par le fleuve Sebou à la station exutoire durant la période de prélèvement (2018-2019). 153

Figure 45. Variation spatio-temporelle de la température (a), du potentiel hydrogène (b) et de la conductivité électrique (c) des eaux du Sebou et de ses affluents durant les quatre campagnes d'échantillonnages (C1 : hautes eaux, Mars 2018) ; C2 : basses eaux, Juillet 2018 ; C3 : basses eaux, Avril 2019 ; C4 : basses eaux, Juillet 2019). 156

Figure 46. Proportions moyennes de la composition chimique des eaux du bassin versant du Sebou au niveau des chaque station d'échantillonnage (% par rapport à la somme totale des ions en meq.l-1). (n= 4 par station à l'exception de S3 et S4 (n=2)). 159

Figure 47. « Boites à moustache » des concentrations totales ($mg.l^{-1}$) en éléments majeurs dissous dans les eaux du Sebou et ses affluents, durant la période de basses eaux (boites bleues) et de hautes eaux (boites roses). Les concentrations sont exprimées en « Log ». 160

Figure 48. Cartes factorielles pour les composantes CP1-CP2 (**a**) et CP1- CP3 (**b**), correspondant à la moyenne des concentrations totales des éléments majeurs et traces métalliques dissous et du potentiel hydrogène (pH) dans les eaux du Sebou et de ses affluents ; (**c** , **d**) correspondent respectivement aux stations d'échantillonnage associées aux mêmes composantes. 166

Figure 49. Classification de Shepard des sédiments du bassin versant du Sebou (fraction ≤ 2 mm). 173

Figure 50. Proportion moyenne de la distribution granulométrique des sédiments collectés dans le bassin du Sebou durant la saison du printemps (bleu) et d'été (rouge). Diagramme Ternaire : (a) fraction totale ≤2000 µm (Sable, 2000-63 µm ; Limon, 63-2 µm ; Argile, ≤2 µm) ; (b) fraction fine ≤ 63 µm (Limon Grossier, 63-20 µm ; Limon fin 20-2 µm ; Argile, ≤2 µm). .. 175

Figure 51. Diagramme ternaire des principaux oxydes : Silicate (SiO_2), Oxydes de Al et Fe (Al_2O_3+Fe_2O_3) et les cations (CaO+MgO+K_2O+Na_2O) dans les sédiments du Sebou (carrés roses : présente étude ; cercles bleus, Haida, 2000) et de la moyenne des roches analysées (point marron, cette étude). 179

Figure 52. Variation spatiale des concentrations moyennes totales de As, Cd, Co, (a : échelle logarithmique) et du Cr, Cu, Ni, Pb et Zn (b) dans les sédiments du Sebou et de ses affluents. 183

Figure 53. Boites à moustaches des concentrations totales ($\mu g.g^{-1}$) des éléments traces métalliques dans les sédiments du Sebou et de ses affluents. Les concentrations sont exprimées en Log, sauf pour Cd (printemps : boites bleues et été : boites roses) 184

Figure 54. Comparaison entre le facteur d'enrichissement (FE) des éléments traces métalliques dans les sédiments du Sebou et ses affluents normalisés aux matériaux de référence : (a) UCC (Upper Continental Crust ; Wedepohl (1995)) ; (b) roches mères locales (BR) du Sebou (vert) et de la Tafna (mauve) (Benabdelkader et al., 2018). Les cercles et les étoiles représentent

respectivement les *outliers* et *extra-outliers.* Les lignes pointillées vertes et oranges indiquent les seuils d'enrichissements 1.5 et 5, respectivement. 187

Figure 55. Indice de géoaccumulation avec le matériel de référence : du Sebou (Boite à moustache vert : BR Sebou) et de la Tafna (Boite à moustache mauve : BR Tafna) (Benabdelkader et al., 2018). 188

Figure 56. Degré de contamination (CD) moyen par station, normalisé avec le matériel de référence local (cercle) et celui de la Tafna (losange) (Benabdelkader et al., 2018). 190

Figure 57. Relation entre la concentration totale de Pb ($\mu g.g^{-1}$) et le carbone organique particulaire (% COP) des sédiments du bassin versant du Sebou. N = 32 ; $p < 0.001$. 192

Figure 58. Plans factoriels pour les composantes CP1-CP2 (**a**) et CP1- CP3 (**b**), considérant la moyenne des concentrations totales des éléments majeurs et traces métalliques, le pourcentage du COP, et les proportions d'argile (Clay), limons fin (FS) et limon grossier (CS) dans les sédiments du BVS ; (**c**,**d**) correspondent aux stations d'échantillonnage associées aux mêmes composantes, respectivement. 194

Figure 59. Risque écologique potentiel (RI) moyen par station, normalisé avec la roche mère locale (BR-Sebou). 197

Figure 60. Relations entre les concentrations totales ($\mu g.g^{-1}$) de Cr avec les oxydes d'Al (%) (a) et les oxydes de Fe (%) (b). n= 14 ; $p < 0.001$. 200

Figure 61. Relation entre le facteur d'enrichissement (EF) et la fraction labile extraite à EDTA ($\mu g.g^{-1}$) pour Pb et Zn. n= 14, $p<0.01$. 201

Figure 62. Ordre d'abondance de la concentration moyenne des REE dans les roches locales du Sebou. Comparaison avec les concentrations moyennes des REE dans les matériaux de référence de la Tafna (Benabdelkader et al., 2019), du PAAS (Taylor & McLennan, 1985) et des roches carbonatées (Turekian & Wedepohl, 1961)..... 211

Figure 63. Variation saisonnière de la concentration des REE dans les sédiments du Sebou Boite représentée par des boites à moustache discriminées selon les trois groupes de REE (LREE à gauche (a), MREE au centre (b) et HREE à droite (c)). Vert : Printemps ; rouge : été. 211

Figure 64. Profils de distribution des concentrations moyennes par station des terres rares normalisées par les roches du PAAS (a), de la Tafna (b) et du Sebou (c). La ligne en trait d'union rouge représente le seuil à « 1 » d'enrichissement ou d'appauvrissement..... 216

Figure 65. Relations entre les valeurs moyennes des campagnes par station du ratio $(La/Yb)_N$ et (a) la fractions très fine (limon fins + argiles ≤ 20 µm) ; (b) la fraction grossière ($20 <$ limons grossiers ≤ 63 µm). N = 10 ; $p < 0.01$ 218

Figure 66. Profils de distribution des concentrations moyennes (par station et par saison) des terres rares normalisées par rapport aux roches du Sebou. (a) : printemps, (b) : été. 219

Figure 67. Profils de distributions des terres rares (REE) dans les sédiments du bassin versant du Sebou normalisés par la concentration moyenne : (a) des roches calcaires et dolomies, et (b) des roches marneuses, prélevées au niveau du bassin versant du Sebou. 223

Figure 68. Relations entre les concentrations en lanthane (La) et les éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn). N= 26 ; p < 0.05 ; En rouge sont exclus des équations les « Outliers ; n = 8 » des ETM présents dans les stations A1, S3, A3 et S4, toutes saisons confondues. 227

Figure 69. Plan factoriel des composantes CP1-CP2 (a) considérant la concentration totale moyenne des terres rares, le ratio La/Yb normalisé par la roche mère locale (La_Yb), le pourcentage des éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Mn, P), le carbone organique particulaire (COP) et les pourcentages des fractions granulométriques (Arg : Argiles ; LF_Arg : Limon Fins + Argiles ; LG : Limons Grossiers) dans les sédiments du BVS. (b) Correspond aux stations d'échantillonnage associées aux mêmes composantes..... 231

Figure 70 *:* Plan factoriel des composantes CP1-CP2 (a) considérant la concentration totale moyenne des terres rares, des ETM (As, Co, Cd, Co, Cr, Ni, Pb et Zn) et le pourcentage du carbone organique particulaire (COP) dans les sédiments du BVS. (b) Correspond aux stations d'échantillonnage associées aux mêmes composantes..... 233

Figure 71. Profils de distribution des concentrations moyennes relatives (%) des terres rares (REE) extraites par EDTA par station de prélèvement. 236

Figure 72. Relation de corrélation entre les proportions labiles (%) du Gadolinium (Gd) et celles des ETM (Cu, Pb). n = 12 ; p<0.05..... 238

Figure 73. Relation de corrélation entre le Facteur d'enrichissement (FE) du Gadolinium (Gd) et celui des ETM (Cu, Pb). n= 12 ; p<0.05 239

Liste des Tableaux

Tableau I. Concentration des éléments traces métalliques dans différents types de roches sédimentaires et magmatiques (Turekian & Wedepohl, 1961). 36

Tableau II. Sources anthropiques de certains éléments traces métalliques (Monaci & Bargagli, 1997 ; Sparks, 1998)..... 38

Tableau III. Principales classes granulométriques des sédiments et leur surface spécifique (d'après Jackson (1979). 54

Tableau IV. Variation des zones de conditions du potentiel redox dans le compartiment eau-sédiment (d'après Reddy et al., 1986) 61

Tableau V. Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux (d'après Förstner & Wittmann, 1983 ; Morel, 1996)) 62

Tableau VI. Bilan des principales nappes du bassin du Sebou..... 82

Tableau VII. Description des grands barrages du royaume marocain. Source : les grands barrages du royaume www.water.gov.ma ; https://www.abhsebou.ma/presentation-du-bassin/eaux-souterraines/ 87

Tableau VIII. Evolution de la population (nombre d'habitants) du bassin du Sebou (ABHS, 2011)..... 89

Tableau IX. Inventaire des types d'industries situées sur le bassin du Sebou 92

Tableau X. Coordonnées Lambert Conique conforme (m) (GCS_Merchich ; Nord_Maroc) des stations d'échantillonnage identifiées sur la figure 23. 95

Tableau XI. Types et coordonnées Lambert Conique conforme (m) (GCS_Merchich ; Nord_Maroc) des roches mères échantillonnées. 99

Tableau XII. Valeurs ($\mu g.g^{-1}$) du TEL et PEL des éléments As, Cd Cr, Cu, Pb et Zn déterminées dans le Canadien Sediment Quality Guidelines 110

Tableau XIII. Composition chimique des eaux superficielles du Sebou dans la station S6 au cours du cycle hydrologique 2018-2019 (valeur minimale (Min), maximale (Max), écart type (σ) et moyenne ($\bar{X}$), n=50), comparée à la composition chimique moyenne des eaux au cours des cycles hydrologiques (a) 1996-1998 (Haida, 2000) et (b) 2012-2014 (Bahin, 2018)..... 120

Tableau XIV. Indice de saturation des minéraux carbonatés (Aragonite, calcite, dolomite,) et évaporitiques (Gypse, Halite, Sylvite) pour les eaux du Sebou à la station S6 ; (n = 50). 136

Tableau XV. Concentrations en ETM des eaux du Sebou à la station S6 au cours de l'année hydrologique 2018-2019, de la Tafna (Benabdelkader, 2019), des rivières la Gascogne (N'Guessan, 2008) et des rivières naturelles du monde (Meybeck & Helmer, 1989) ; Norme marocaine des eaux destinées à l'irrigation (Ministère de l'eau, 2007) ; ITD (%) : indice de transport dissous établie par Martin & Meybeck, (1979). CNRM : concentrations des rivières naturelles du monde. 139

Tableau XVI. Comparaison des concentrations en éléments traces métalliques dans les eaux du Sebou à la station exutoire en fonction des conditions hydrologiques : hautes eaux et basses

eaux, à l'aide du test de Mann Whitney U. Les valeurs soulignées sont les valeurs significativement différentes (n= 50 ; p<0.05). ; U : la somme des moyennes ; Z : classement moyen de chaque élément par rapport aux autres. 140

Tableau XVII. Matrice de corrélation de Spearman (r) entre les concentrations en éléments majeurs et traces métalliques dissous, et les paramètres physico-chimique (pH, Conductivité électrique (CE)) et le débit instantané des eaux prélevées au niveau de la station (S6). En gras : r ≥ 0.5 ; N = entre 10 et 50 (selon la limite de détection des éléments), * p < 0.05, ** p < 0.01. 145

Tableau XVIII. Composition chimique moyenne ($\bar{x}$) des éléments majeurs dissous, du flux dissous ($t.an^{-1}$) et du flux spécifique ($t.km^{-2}.an^{-1}$) des différents éléments exportés par le Sebou à l'exutoire au cours des cycles hydrologiques 2018-2019 (a) de la présente étude (mesures hebdomadaires des concentrations (n = 50) et du débit) , 2013-2014 (b) Bahin, (2018) et 1997-1998 (c) Haida (2000). 150

Tableau XIX. Concentrations moyennes et flux dissous (1) : totaux et (2) : spécifiques des éléments traces métalliques exportés par le Sebou à l'exutoire durant la période d'étude (2018-2019). (Mesure hebdomadaire des concentrations (n = 50) et du débit)..... 152

Tableau XX. Composition chimique des eaux superficielles des eaux du Sebou et de ses affluents prélevées durant les quatre campagnes d'échantillonnages (valeur minimale (Min), maximale (Max), moyenne ($\bar{x}$), médiane (Méd) et écart type (σ), n=50), comparée à la composition chimique moyenne des eaux (a) : du bassin versant de la Tafna (Benabdelkader, 2018) et (b) : WWRC : Word Water River Concentration (Meybeck & Helmer, 1989)..... 157

Tableau XXI. Indice de saturation moyen des eaux du Sebou et de ses affluents par rapport aux minéraux carbonatés (Aragonite, Calcite, Dolomite,) et évaporitiques (Gypse, Halite, Anhydrite) ; (n = 4 par station sauf S3 et S4 n = 2). 161

Tableau XXII. Indice de saturation des eaux du Sebou et de ses affluents par rapport aux minéraux carbonatés (Aragonite, Calcite, Dolomite,) et évaporitiques (Gypse, Halite, Anhydrite) prélevés en périodes d'hautes eaux (Campagne 1, Mars 2018, à l'exception des stations S3 et S4) et basses eaux (moyenne des campagnes 2, 3 et 4, avec n = 3 par station sauf pour S3 et S4 n = 2)..... 162

Tableau XXIII. Concentrations en ETM de la phase dissoute du Sebou (n= 36) comparées à celles de la Tafna (a) (Benabdelkader, 2019), de la Gascogne (b) (N'Guessan, 2008) et d'autres rivières naturelles du monde (Meybeck & Helmer, 1989). Concentrations moyennes en ETM des eaux de la station S3 (Aval de Fès) de la présente étude comparées aux résultats de Hayzoun et al., (2015) (d). (Minimale : Min ; maximale : Max ; moyenne : $\bar{x}$; médiane : méd. ; écart-type : σ)..... 163

Tableau XXIV. Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) : pourcentage de variance pour chaque composante et coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes. En gras : coefficient de corrélation > 0.5) 165

Tableau XXV. Concentration des éléments majeurs ($mg.g^{-1}$) : minimum (min), maximun (max), moyenne ($\bar{x}$), médiane (med), écart-type (σ). (a) : Cette étude ; (b) : Haida (2000) ; (c) : Benabdelkader et al., (2018) ; (d) : Upper Continental Crust (Wedepohl, 1995). 177

Tableau XXVI. Composition minéralogique des argiles dans les sédiments du BVS échantillonnés sur les stations Machraâ Bel Ksiri, Azib Soltane et M'jara (Haida, 2000), qui correspondent dans la présente étude aux station S6 amont de S5 et amont de A4, respectivement. 178

Tableau XXVII. Concentration des éléments traces métalliques ($\mu g.g^{-1}$) : minimum (min), maximun (max), moyenne ($\bar{x}$), médiane (med), écart-type (σ). (a) : Cette étude ; (b) : (Benabdelkader et al., 2018) ; (c) : (Haida, 2000) ; (d) : (Azzaoui, 1986) ; (e) : (Smith et al., 1996) ; (f) (Hayzoun et al., 2014) ; (g) : (Amri et al., 2007) ; (h) : (Wedepohl, 1995). 181

Tableau XXVIII. Matrice de corrélation de Spearman entre les concentrations totales d'éléments majeurs, traces métalliques et du COP (en excluant les valeurs aberrantes). En gras : $r > 0.5$; N=27 ; ** : $p<0.01$; * : $p<0.05$. 191

Tableau XXIX. Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) : pourcentage de variance pour chaque composante et coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes. En gras : coefficient de corrélation > 0.5). 193

Tableau XXX. Concentrations moyennes de la fraction labile des ETM ($\mu g.g^{-1}$) et proportion moyenne par rapport à la concentration totale (%) dans les sédiments : Extraction à l'EDTA pour les échantillons prélevés en 2018 et à l'HCl pour certaines stations (S2, A1, S3, S4, S6). 199

Tableau XXXI. Concentrations minimales (Min), maximales (Max), médianes (Méd), moyennes ($\bar{x}$), écart-types (σ), et somme des concentrations ($\sum$) des terres rares (REE) par station de prélèvement dans les sédiments du bassin versant du Sebou (n=34) dans (a) : la présente étude. Concentrations moyennes des REE dans les sédiments prélevés dans (b) : la station S6 en 1996 par (Haida, 2000), et (c) : le bassin de la Tafna (Algérie, Benabdelkader et al., 2019) ; Concentrations moyennes des REE dans les roches du (a) : bassin du Sebou (n=5), (c) : bassin de la Tafna, (d) : le PAAS (Taylor & McLennan, 1985) et (e) : carbonates (g) (Turekian & Wedepohl, 1961). 210

Tableau XXXII. Matrice de corrélation de Spearman entre les concentrations totales des différentes REE des sédiments du bassin versant du Sebou, toutes saisons et stations confondues (r, $N = 34$, $p < 0.01$) 213

Tableau XXXIII. Valeurs moyennes ($\bar{x}$) par station (toutes les campagnes) des anomalies (Ce* et Eu*) et du fractionnement entre les terres rares légères et lourdes $(La/Yb)_N$, légères et moyennes $(La/Sm)_N$, et les terres rares moyennes et lourdes $(Sm/Yb)_N$ dans les sédiments, normalisées par rapport aux concentrations moyennes des roches mères locales du bassin du Sebou. Min = Minimum et Max = Maximum. 217

Tableau XXXIV. Valeurs moyennes des ratios de fractionnement entre les terres rares légères et lourdes $(La/Yb)_N$, légères et moyennes $(La/Sm)_N$, moyennes et lourdes $(Sm/Yb)_N$ dans les sédiments, normalisées par rapport aux concentrations moyennes des roches mères locales du bassin du Sebou, par station selon les saisons de prélèvement. 220

Tableau XXXV. Valeurs moyennes ($\bar{x}$) par station des anomalies en Ce* et Eu* dans les sédiments du bassin de Sebou durant les deux saisons d'échantillonnages « printemps » et « été ». Min = Minimum et Max = Maximum. 221

Tableau XXXVI. Coefficients de corrélation de Spearman entre les concentrations totales ($\mu g.g^{-1}$) des terres rares (REE) et des éléments traces métalliques (ETM). En gras : $r \geq 0.5$; ** : $p<0.01$; * : $p<0.05$; n=34. 225

Tableau XXXVII. Matrice de l'analyse en composante principale (ACP) après rotation (coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes), valeurs propres et % de la variance de chaque composante. N = 34 ; $p < 0.05$. 230

Tableau XXXVIII. Concentrations moyennes de la fraction labile des REE ($\mu g.g^{-1}$) extraite à l'EDTA et les proportions moyennes par rapport à la concentration totale (%) dans les sédiments de chaque station échantillonnée en 2018, toutes campagnes confondues. $\bar{x}$ = moyenne ; σ = Ecart-type. 235

Tableau XXXIX. Coefficients de corrélation de Spearman entre les proportions labiles des REE et les concentrations totales du calcium (Ca) et du carbone organique particulaire (COP). En gras : $r > 0.5$; N= 34 ; ** : $p<0.01$ 237

Liste des sigles et acronymes

ABHS : Agence du Bassin Hydraulique

ACP : Analyse en composante Principale

BE : Basses Eaux.

CD : Degré de Contamination

CE : Conductivité Electrique

CEC : Capacité d'Echange Cationique

CF : Facteur de Contamination

CNRM : Concentrations des Rivières Naturelles du Monde

COP : Carbone Organique Particulaire

EDTA : Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid

Eh : Potentiel oxydo-réduction

ET : Eléments Traces

FAO : Food and Agriculture and Organization

FE : Facteur d'Enrichissement

HE : Hautes Eaux

HCl : Acide chlorhydrique

HREE : Terres rares lourdes

Igeo : Indice de géo accumulation

LEFE : Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement

LF : Limons Fins

LG : Limons Grossier

LREE : Terres rares légères

MBK : Mechraâ Bel Ksiri

MES : Matière En Suspension

MOD : Matière Organique Dissoute

MREE : Terres rares moyennes

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

ONU : Organisation des Nations Unies

PAAS : Post-Archéen Australien Shale

pH : Potentiel hydrogène

REE : Terres rares

RI : Indice de risque écologique potentiel

SARM : Service d'Analyses des Roches et des Minéraux

SQG : Sediment Quality Guideline

UCC : Upper Continental Crust

WWRC : Word Water River Concentration

Introduction générale

Introduction

L'eau est un élément naturel, essentiel et indispensable à toutes formes de vie sur la planète terre. La surface de la terre est recouverte de 71% d'eau avec seulement 3% d'eau douce. L'usage de ces eaux a augmenté de six fois durant les cent dernières années et dont le taux continue d'accroître depuis 1980 (environ 1 % par an) (AQUASTAT, 2010). Ceci est dû, en premier lieu, au développement démographique, économique et industriel. À l'échelle mondiale, 69% des eaux prélevées sont consommées par le secteur agricole (95 % pour certains pays en voie de développement) (FAO, 2011), 19 % par le secteur industriel et 12% partagés entre les municipalités et les ménages (ONU, 2021).

La disponibilité et l'accès aux ressources en eaux imposent un réel défie à l'échelle mondiale. En effet, environ 2 milliards de la population mondiale habitent dans des pays soumis à un stress hydrique (ONU-Eau, 2020), 4 milliards vivent dans des régions gravement affectées par le manque d'eau (Mekonnen & Hoekstra, 2011) et environ 1.6 milliards d'habitants ne disposent pas d'infrastructure pour accéder aux ressources hydriques (Rockström et al., 2007).

Le changement climatique exacerbe d'avantage la situation de l'approvisionnement en eau, en particulier dans les régions touchées par le stress hydrique. Durant la période 2009-2019, les épisodes de sécheresse ont touché 100 millions de la population mondiale, ce qui a causé la mort de plus de 2 000 personnes, et a provoqué des pertes économiques estimées à plus de 10 milliards de dollars E.U. (CRED, 2020).

En plus des problèmes liés à la pénurie d'eau et aux changements climatiques, les activités anthropiques ont engendré l'altération de la qualité des ressources hydriques et une diminution quantitative par leur surexploitation. Au niveau mondial, 30 % des principaux systèmes aquifères s'épuisent (Richey et al., 2015) par prélèvement excessifs des eaux pour irriguer les terrains agricoles (Burek et al., 2016). La gestion des effluents d'origine agricole, riche en éléments nutritifs et de substances chimiques, représente l'un des défis les plus sérieux pour le maintien de qualité des ressources en eau (Marthe et al., 2015 ; Yalin, 1972). En effet, environ 80 % des eaux usées générées par les activités ménagères et industrielles sont rejetées dans les milieux récepteurs sans aucun traitement préalable, ce qui engendre des risques sanitaires à l'homme et une atteinte aux écosystèmes aquatiques (ONU, 2021). L'organisation mondiale de la santé affirme que les eaux polluées sont à l'origine de transmission d'environ 80% des maladies, dont les diarrhées aiguës provoquant ainsi le décès d'environ 2.2 millions de

personnes, spécialement chez les enfants de moins de cinq ans (OMS, 2002). Chez les animaux, 12% des oiseaux et 24% des mammifères connectés aux eaux douces sont considérés comme menacés (UNWWAP, 2003).

Les effluents produits par divers secteurs anthropiques (industriels, agricoles, miniers, domestiques …) produisent d'importantes quantités d'effluents riches en micropolluant, notamment : les éléments traces métalliques (ETM) (Barton & Schmitz, 2009 ; Sin et al., 2001).

La contamination des ressources en eaux, par les ETM relève une préoccupation majeure à l'échelle mondiale en raison de leur toxicité, leur abondance et leur persistance (Armitage et al., 2007). Les concentrations naturelles des ETM, retrouvées dans les systèmes fluviaux (eaux et sédiments), peuvent être issues de l'altération physico-chimique des roches, des éruptions volcaniques et du transport éolien (Benamar et al., 1999 ; Mantei & Foster, 1991). Toutefois ces teneurs naturelles sont grandement influencées par les déchets solides, liquides et gazeux issus des activités anthropiques d'origines différentes : industrielles (agroalimentaires, métallurgiques, cimenterie, combustion fossile …) et agricoles (fertilisation, traitement phytosanitaire). Les substances chimiques des effluents d'origine anthropique, rejetés dans les rivières sans aucun traitement préalable, constituent un réel danger pour la vie aquatique (Hayzoun et al., 2015).

Certains éléments traces sont indispensables au développement des animaux et des végétaux et leur carence peut entrainer des perturbations du métabolisme de ces êtres vivants. Ces éléments sont qualifiés de micronutriments ou d'oligo-éléments, on y trouve : le fer (Fe), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le zinc (Zn) (Kozicet al., 2003 ; Kozlova et al., 2009). Cependant, à de fortes doses, ces éléments peuvent se révéler nocifs et toxiques pour les êtres vivants. D'autres éléments, comme le mercure (Hg), le cadmium (Ca), l'arsenic (As) et le plomb (Pb) sont potentiellement toxiques et dangereux pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques, malgré leur affinité avec les groupes (–NH) et (–SH) (Juste, 1989 ; Sigg et al., 2006).

Dans les cours d'eau, les ETM sont transportés sous forme particulaire, dissoute ou colloïdale (Guégen & Dominik, 2003). La spéciation des ETM est contrôlée par la nature et la concentration des matières en suspension et des ligands (organiques et inorganiques) de la solution, le flux métallique, les processus de dissolution/précipitation et d'adsorption/désorption, ainsi que par les différents paramètres physico-chimiques du milieu (Ollivier et al., 2011 ; Sigg et al., 2006).

Ces éléments ont une grande affinité avec la fraction fine des sédiments constituée de différents compartiments physico-chimiques hétérogènes tels que : les (oxy)-hydroxyde de fer et de manganèse, la matière organique, les argiles, les carbonates, la silice et la faction minérale résiduelle (Power & Chapman, 1992 ; Probst, 1986 ; Saeedi et al., 2004 ; Yigiterhan et al., 2011). Les sédiments ont aussi la capacité de retenir, au cours du temps, de grandes quantités de métaux potentiellement toxiques (Birch, 2017 ; Singh et al., 2005 ; Wang & Li, 2011). Dans les bassins carbonatés, le caractère basique des cours d'eau favorise l'adsorption des ETM dans les sédiments ce qui limite leur disponibilité. Toutefois, et même dans un tel contexte, l'accumulation des ETM dans les sédiments n'est pas définitive. En effet, une modification des conditions physico-chimiques des rivières, tels que le potentiel d'oxydoréduction, l'oxygène dissous ou le pH, peut provoquer la libération des ETM dans l'écosystème aquatique, et augmenter le risque de leur biodisponibilité (Banks et al., 2012 ; Hassimi et al., 2019). Une fois libérés dans la colonne d'eau, les ETM représentent un risque pour l'écosystème aquatique de part de leur toxicité, persistances et capacité à se bio-accumuler dans les organismes vivants (Ternengo et al., 2018).

Dans la région méditerranéenne, le développement démographique, économique et industriel a augmenté la pression sur les ressources hydriques en quantité et en qualité. La pollution métallique, générée par les activités anthropiques, affectent la qualité des apports dissous et solides fluviaux et estuariens dans différentes régions : En France (Gassama et al., 2021 ; Radakovitch et al., 2008), en Algérie (Benabdelkader et al., 2018 ; Laribi et al., 2017), en Italie (Marziali et al., 2021), en Tunisie (Ayari et al., 2021 ; Khelifi et al., 2022) , au Portugal (Couto et al., 2014 ; Nunes & Ferreira Da Silva, 2003 ; Couto et al., 2014), en Espagne (Casas et al., 2003 ; Martínez-Guijarro et al., 2019) et au Maroc (Barakat et al., 2012 ; Haddout et al., 2021 ; Kouali et al., 2022 ; Nassiri et al., 2021 ; Rodríguez-Barroso et al., 2009).

Le Maroc est un pays méditerranéen situé, au nord-ouest du continent africain caractérisé par un climat méditerranéen subhumide au nord, et aride au sud et au sud-est de l'Atlas (Berkat & Tazi, 2004). Les précipitations annuelles du royaume sont estimées en moyenne à environ 140 milliards m^3 (50 à 100 milliards m^3 en années sèches et 300 à 400 milliards m^3 en années humides), seuls 17 milliards de m^3 en années moyennes correspondent aux ressources en eau mobilisées. Ces eaux sont réparties entre eaux de surface (13 milliards de m^3) et eaux souterraines (4 milliards de m^3) (MEM, 2013). Ces eaux de surfaces sont en grande partie sont régularisées par des barrages avec 9.7 milliards de m^3 contre 3.3 milliards de m^3 exportées vers l'Océan Atlantique et la Méditerranée (MEM, 2013).

Le stockage des ressources en eaux au Maroc est sensiblement affecté par les épisodes de sécheresses avec une hausse significative de la température (plus que 1.5°C sur la période 1982 – 2020), et une diminution des précipitations d'environ 20% (sur la période 1960-2018) (Bouhamidi et al., 2022).

Les réserves hydriques cumulées derrière les barrages ont subi une baisse considérable allant de 62% en 2018, à 25,8% en 2022 (Bouhamidi et al., 2022).

Le régime d'écoulement dans ces zones semi-aride est irrégulier, avec une alternance de longues périodes sèches et de courtes périodes humides caractérisées par des crues éclairs très intenses.

Le bassin du Sebou abrite l'un des plus importants réseaux hydrographiques du pays et exposé à une forte pression démographique soit 5.6 millions d'habitants (15% de la population marocaine). Les ressources en eaux de surface et souterraines, représentent respectivement 33% et 20% des réserves hydriques du Maroc (Lamhasni et al., 2013). Toutefois, suite à une surexploitation et au développement des activités anthropiques dans la région, ses eaux ont subi une forte dégradation de leur qualité (ABHS, 2014 ; Perrin et al., 2014).

Plusieurs études se sont intéressées à la qualité physico-chimique et biologique des eaux et des sédiments du fleuve Sebou et ses affluents (Bissassa, 2023 ; Bouh et al., 2021 ; Bounakhla et al., 1998 ; Bounouira et al., 2018 ; Cheggour et al., 2005 ; De Waele et al., 2004 ; Dra et al., 2019 ; El Kihel, 2003 ; Haddout et al., 2016 ; Hassimi et al., 2019 ; Hayzoun et al., 2015 ; Garnier, et al., 2014 ; Ouammou, et al., 2014 ; Lamhasni et al., 2013 ; Ouali Lalami et al., 2010 ; Perrin et al., 2014 ; Wariaghli et al., 2013). Ces travaux effectués en particulier dans la zone de la ville de Fès et en zone estuarienne, ont mis en évidence l'importance des apports anthropiques dans la modification de la qualité des eaux du Sebou et dont les résultats révèlent une situation préoccupante de l'état de ce cours d'eau.

Les études réalisées dans la zone de Fès indiquent que les concentrations les plus importantes en éléments traces (Cr, Cu, Zn, Pb) sont particulièrement générées par les activités industrielles notamment les tanneries et les dinanderies situées au niveau de l'ancienne Médina de Fès (Azzaoui et al., 2002 ; Derwich et al., 2012 ; Hayzoun et al., 2015). Le lessivage des déchets ménagers dispersés autour des cours d'eau ainsi que des sols riches en intrants agricoles (en particulier les produits phytopharmaceutiques et les engrais) contribue aussi à l'apport de certains métaux dans les cours d'eau comme démontré par Azzaoui et al., 2002 et Perrin et al., 2014 pour le cas du Cu, Pb et Zn.

La charge polluante engendrée par ces activités, en particulier quand les rejets se font directement dans les cours d'eau sans aucun prétraitement, a complètement détruit les écosystèmes aquatiques des cours d'eau du Sebou (Fekhaoui & Pattee, 1993 ; Khamar et al., 2000 ; Koukal et al., 2004 ; Perrin et al., 2014). L'activité socio-économique de la ville de Fès a fait aussi que les teneurs en éléments chimiques dissous (ex : P, NO_3, Fe, Cr, Cu) des eaux du Sebou dépassent les normes marocaines d'eau potable (Azzaoui et al., 2002 ; Derwich et al., 2012 ; Perrin et al., 2014). Des recherche bactériologiques du fleuve Sebou en aval de Fès, effectuées par Hayzoun et al. (2014), révèlent que les niveaux de pollutions bactériologiques sont très élevés et dépassent les seuils recommandés par l'O.M.S.. De plus, l'eau du fleuve Sebou étant utilisée pour l'irrigation des cultures, de graves problèmes de santé peuvent survenir (Perrin et al., 2014).

En zone estuarienne, des études ont révélé qu'en plus des contributions lithiques (Azzaoui et al., 2002 ; Foudeil et al., 2013), les concentrations élevées en Fe, Mn, Zn, Cr, V et Pb, proviennent probablement de sources agricoles (zone du Gharb lotis en terrains agricoles), domestiques et industrielles, comme les sucreries, les papeteries, les huileries, les cimenteries, l'industrie de textile et le trafic maritime (ABHS, 2011 ; Bouh et al., 2021 ; Bounakhla et al., 1998 ; Bounouira et al., 2018 ; Haddout et al., 2016 ; Laissaoui et al., 2013).

Grâce à des indices de contamination géochimique, certains auteurs ont mis en évidence une contamination modérée à importante des sédiments en ET, en particulier au niveau de la zone de Fès (Bissassa, 2023 ; Bouh et al., 2021 ; Bounouira et al., 2018 ; Foudeil et al., 2013 ; Haddout et al., 2021 ; Hayzoun et al., 2014). Toutefois ces indices ont été estimés en normalisant par des matériaux de références internationales comme l'Upper Continental Crust (UCC) ou par les sédiments les moins concentrés en ET dans la zone d'étude, ce qui peut mener à des conclusions erronées, étant donné que ces matériaux ne reflètent pas la caractéristique géochimique du bassin (Benabdelkader et al., 2018 ; Birch, 2017 ; N'Guessan et al., 2009).

Avant la construction des barrages, et en raison du taux élevé d'érosion, le flux spécifique des sédiments du fleuve Sebou atteignait 995 t $km^{-2}an^{-1}$ (Snoussi et al., 2002). Ce flux important (l'un des taux les plus élevés d'Afrique) est probablement dû au fait que le bassin hydrographique du Sebou est caractérisé par des montagnes jeunes, couvert par une couverture végétale réduite, des roches sédimentaires érosives étendues, ainsi que par des précipitations irrégulières et souvent de type orageuse (Snoussi et al., 2002). Toutefois, l'aménagement du bassin par la mise en place d'importants réservoirs, comme le Barrage Al Wahda en 1996 (3 714 m^3, sur l'affluent Ouergha) et Idriss 1er en 1973 (1 186 m^3, sur l'affluent Inaouen), ont

contribué considérablement à la réduction significative des flux liquide et sédimentaire de 70 et 95%, respectivement (Haida et al., 2004 ; Snoussi et al., 2002).

Une étude diachronique des séries climatiques et hydrologiques dans le bassin du Sebou (Bahin, 2018) montre que le climat a connu de fortes fluctuations interannuelles avec une succession de périodes humides et sèches sur la période 1939 - 1979, suivi d'une baisse générale des précipitations sur tout le bassin à partir des années 80. Ces fluctuations ont été aussi observées pour les débits avec une chute considérable des apports liquides à l'exutoire du bassin, après construction du barrage Al Wahda. Cette réduction des apports liquides a entraîné des déficits hydrologiques allant de 40 à 90% sur le Sebou et sur l'Ouergha, respectivement.

Une connaissance plus approfondie du comportement de ces contaminations le long du Sebou et ses affluents permettrait d'identifier l'origine et les facteurs de contrôle des éléments traces métalliques ainsi que leur devenir dans le milieu en considérant la disponibilité de ces contaminants à l'échelle du bassin dans son ensemble et dans des conditions hydrologiques contrastées. Ainsi, dans ce contexte, certaines questions se posent :

- Quelle est l'influence des conditions hydrologiques sur la composition géochimique des eaux fluviales du Sebou ?
- Quel est le flux de la matière solide et dissoute transportée à l'échelle d'une année ?
- Quelles sont l'origine et les facteurs de contrôle des éléments traces métalliques (y compris les terres rares) dans le Sebou ?
- Quelle est la disponibilité des métaux accumulés dans les sédiments et le risque de transfert vers la colonne d'eau ?

Pour répondre à ces questions, les travaux de cette thèse, effectuée en cotutelle entre l'université Ibn Tofail, Kenitra (Maroc) et l'Institut Nationale Polytechnique de Toulouse (France), dans le cadre du programme PHC-Toubkal, projet N° 18/6, ont pour objectifs , à l'échelle temporelle, d'évaluer l'influence des conditions hydrologiques sur la composition géochimique des eaux fluviales du Sebou et de quantifier les flux solides et dissous dans des conditions hydrologiques contrastées, ainsi que d'étudier, à l'échelle spatiale, le comportement et l'origine des éléments chimiques majeurs et traces métalliques dans le bassin du Sebou, de hiérarchiser les facteurs de contrôle et la disponibilité de ses éléments. Il s'agit donc dans ce travail de thèse de :

⇨ Caractériser et quantifier les concentrations en éléments majeurs et traces métalliques (ETM y compris les REE) dans les sédiments et les eaux du bassin versant du Sebou ;

- ⇨ Identifier les variations temporelles, caractériser les apports fluviaux et quantifier le flux de la matière transportée à l'exutoire au cours d'une année hydrologique ;
- ⇨ Evaluer les variations spatiale et saisonnière des éléments majeurs et traces métalliques dans les eaux et les sédiments ;
- ⇨ Appréhender la qualité des sédiments, leur contamination et leur enrichissement en ETM ;
- ⇨ Déterminer l'origine et les facteurs de contrôle des éléments majeurs et traces métalliques dans les eaux et les sédiments ;
- ⇨ Quantifier la fraction labile en ETM et évaluer les risques de toxicité potentiels de ces éléments au niveau de l'écosystème aquatique.

Le manuscrit s'articule en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse des connaissances fondamentales sur les éléments-traces métalliques dans les écosystèmes fluviaux en précisant leur origine, leur caractéristiques et propriétés, les risques de toxicité, leur domaine d'utilisation ainsi que les facteurs de contrôle.

Le deuxième chapitre décrit le cadre physiographique ainsi que les contraintes socio-économiques exercées sur les ressources hydriques de la zone d'étude. Ensuite, ce chapitre aborde le protocole d'échantillonnage, la préparation des échantillons et les techniques analytiques. Il se termine par une description détaillée des outils d'analyse spatiale et statistique utilisés pour l'exploitation des résultats analytiques.

Le troisième chapitre est divisé en deux parties :

- **La première partie** concerne les résultats du suivi temporel effectué au niveau de la station exutoire « S6 » durant une année hydrique (2018-2019). Dans cette partie sont discutés : la variabilité temporelle des paramètres physico-chimiques ainsi que la concentration, le comportement et l'origine des éléments majeurs dissous. Ensuite, cette partie présente la composition géochimique et les variations temporelles des ETM dissous ainsi que leurs relations avec les majeurs et les paramètres physicochimiques. A la fin, des calculs ont été effectués quantifiant le flux de la matière (dissoute et particulaire) transporté par les apports fluviaux du Sebou ;
- **La deuxième partie aborde** le comportement spatial et saisonnier des éléments majeurs et traces métalliques à l'échelle de la partie fluviale du bassin versant du Sebou. Cette partie discute les variations des paramètres physicochimiques, des concentrations en éléments majeurs et traces métalliques dans la phase liquide en fonction des conditions

hydrologiques et identifie l'origine et les facteurs de contrôle des ETM dissous dans le fleuve Sebou et ses affluents.

Le quatrième chapitre est consacré à étudier le comportement des ETM dans les sédiments de la partie fluviale du bassin du Sebou. Pour ce faire, la composition granulométrique et la teneur en carbone organique particulaire ont été déterminées. Ensuite, la composition chimique en éléments majeurs et traces métalliques et la variabilité saisonnière ont été discutées. Le chapitre a aussi permis d'identifier l'intensité de la contamination métallique, l'origine et les facteurs de contrôle des ETM. Enfin, les concentrations labiles et les risques de disponibilité en ETM ont été discutés à la fin de ce chapitre.

Le cinquième chapitre discute, et de façon chronologique, les concentrations totales des REE dans les sédiments et les roches du bassin de Sebou, les anomalies et la distribution des profils des REE, l'origine et les facteurs de contrôle du fractionnement des REE, et enfin les proportions de la fraction labile des REE dans les sédiments.

Les principaux enseignements tirés de cette étude et les perspectives futures sont présentés dans la conclusion générale, à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I : Etat de l’art

Introduction

Les éléments traces métalliques sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biogéochimiques. L'objectif de ce travail est de déterminer l'origine naturelle et/ou anthropique des éléments traces métalliques, leurs caractéristiques, les facteurs de contrôle et la distribution de ces éléments dans les différents compartiments d'un bassin versant. En fait, le risque associé aux propriétés des éléments traces métalliques à contaminer les phases solides et dissoutes transportées par les rivières dépendent de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental et de la possibilité de transfert entre ces deux compartiments.

I. Notion et caractéristique d'un bassin versant

Un bassin versant est une unité géographique désignant la totalité d'un territoire topographique drainé par un cours d'eau et ses affluents. Les limites d'un bassin versant sont définies par des frontières naturelles, appelée ligne de partage des eaux, ou ligne de crête. On parle alors de bassin versant topographique. Les eaux de précipitation ruissellent du point le plus haut jusqu'au cours d'eau principal, transportant avec elles des éléments en suspension ou dissous. Du fait du relief, ces exportations suivent le sens des pentes et convergent vers un même point nommé exutoire (lac, mer ou océan) (Fig. 1).



Figure 1. Dessin simplifié d'un bassin versant. *Source : https://www.obvsaguenay.org/territoire/*

Cependant, lorsqu'un sol perméable est situé sur un substratum perméable, le partage des eaux entre bassins versants ne correspond pas toujours à la ligne de partage effective des eaux souterraines. En effet, l'écoulement souterrain peut parfois drainer les eaux du bassin topographique à l'extérieur de ce dernier. Dans ce cas, en plus de la topographie, il faut aussi prendre en considération la géologie du bassin pour déterminer ses limites (Laborde, 2009). On parle alors, de bassin versant réel (Fig. 2). Cette distinction entre bassin versant topographique et réel est particulièrement importante en région karstique. De plus, il est aussi nécessaire de tenir compte des influences anthropiques relatives aux déviations des eaux du système ou aux aménagements. En effet, le ruissellement de surface peut être modifié par la présence d'apports latéraux et de barrières artificiels tels que les barrages, les réseaux d'eaux usées ou potables, les routes, chemins de fer, drainages, pompages ou dérivations artificielles.

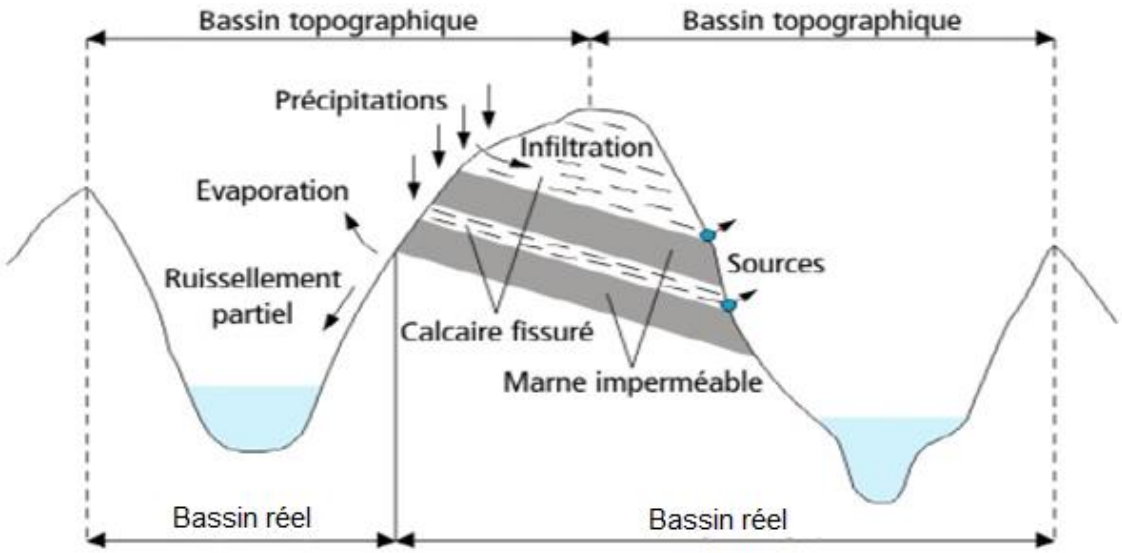

Figure 2. Distinction entre bassin versant réel et bassin versant topographique. D'après Roche (1963) *Source : https://echo2.epfl.ch/e-drologie/chapitres/chapitre2/chapitre2.html.*

Lorsque le cours d'eau d'un bassin versant atteint la mer ou l'océan, on parle d'**exoréisme**. Inversement, un bassin versant est dit **endoréique** lorsque l'écoulement n'atteint pas la mer. Ce dernier est observé dans les zones arides où l'évaporation due aux fortes chaleurs diminue l'écoulement de surface et empêche le cours d'eau d'atteindre la mer.

Dans un bassin versant, le réseau hydrographique correspond à l'ensemble des cours d'eau naturels ou artificiels, pérennes ou saisonnières, qui contribuent à l'écoulement amont-aval.

La superficie d'un bassin versant représente l'espace délimité entre les crêtes topographiques. Elle peut être mesurée par l'utilisation d'un planimètre, ou mieux encore, par une technique de digitalisation, exprimée généralement en km². La taille d'un bassin contrôle fortement la production spécifique des matériaux solides (Tardy, 1986a). En effet, les petits bassins ont une plus grande production en raison d'une pente plus marquée et une capacité de rétention des particules solides plus faible qu'observé dans les grands bassins.

Parmi les facteurs de contrôle du comportement et la différenciation du réseau hydrographique d'un bassin hydrographique, on peut citer :

La topographie par la forme et le relief du bassin versant influence fortement l'hydrologie fluviatile. En effet, une forme allongée peut favoriser la diminution de l'intensité de l'écoulement et l'augmentation de sa durée, contrairement à une forme éventail, où les cours d'eau ont un écoulement plus rapide liés au temps d'acheminement plus cours. L'écoulement est aussi influencé par le relief et principalement la pente. Quatre types de pentes peuvent être distingués :

- *La pente orographique* favorise l'élévation des masses d'air en mouvement au-dessus des reliefs et provoque la condensation de l'humidité qu'elles contiennent.
- *LA pente topographique* influence l'écoulement des eaux superficielles et hypodermiques. Elle accélère le ruissellement sur les versants et détermine, en partie, le temps de réponse du cours d'eau aux impulsions pluviométriques. Elle peut être lue sur des cartes topographiques ou sur un substrat numérique M.N.T (Model Numérique de Terrain).
- *La pente hydrographique (*ou profil en long du cours d'eau*)* contrôle la vitesse d'écoulement d'un cours d'eau. Elle peut être mesurée sur la carte ou sur le terrain par un nivellement de précision, exprimée généralement en $m.km^{-1}$.
- *La pente stratigraphique* conditionne l'acheminement des eaux infiltrées pour l'alimentation des nappes souterraines et détermine la direction de leur écoulement.

La géologie avec les structures tectoniques (les failles de chevauchement, de décrochement, d'extension, les plis-failles et les plis etc…) et la nature lithologique (calcaire, marne, grès, sables, granite, granite, calcaire, argile, schiste, basalte…) du substratum, influencent la composition géochimique, l'infiltration et l'écoulement des eaux de surface et souterraine. Un bassin à substratum imperméable présente des crues violentes et rapides comparé à un bassin à substratum perméable, soumis à une même intensité de pluies.

Le sol dont les paramètres physiques (texture, stabilité, porosité) peuvent influencer l'écoulement après des averses. En effet, un sol lourd et compact (ex : sols argileux) peu perméable est plus vulnérable au ruissellement (Revel, 1982), alors qu'un sol meuble (hydromorphes lessivé ou acide), est plutôt à pouvoir filtrant. La texture joue, aussi, un rôle important dans le phénomène de percolation des eaux à travers un profil pédologique.

Le climat dont la température et les précipitations jouent un rôle important dans l'altération des roches mères et le transport des produits d'altération tout au long du bassin. L'écoulement des eaux est plus important pendant les périodes pluvieuses à l'origine des hautes eaux et des épisodes de crues.

Activités humaines modifient continuellement le trajet naturel du réseau hydrographique et empêchent dans certains cas la circulation des eaux superficielles ou souterraines. Parmi ces activités on peut citer : la construction des barrages, l'aménagement urbain (parking, trottoirs, routes, constructions…), le défrichage, le pâturage et l'exploitation des eaux destinées à la consommation (agricole, industrie, eaux potable). Les rejets liquides et solides de certaines activités anthropiques, peuvent modifier la qualité physico-chimique des cours d'eaux

II. Définition des éléments traces métalliques

Les éléments traces métalliques constituent 0.6% de la croute terrestre, avec des concentrations qui ne dépassent pas les 0.1% (Alloway, 1995 ; Baize, 1997). Les nomenclatures de ces éléments telles que métaux lourds « ML», éléments traces métalliques « ETM » ou encore éléments traces « ET » ont été souvent discutées par la communauté scientifique. En effet, certains de ces éléments ne sont pas particulièrement lourds (comme le cadmium (Cd) et le zinc (Zn)), alors que d'autres ne sont pas tous des métaux, comme l'arsenic (As) qui est un métalloïde dont les propriétés physico-chimiques sont entre celles d'un métal et d'un non-métal. Pour simplifier, l'expression éléments traces métalliques « ETM» sera utilisée pour définir au sens large, les éléments traces métalliques et métalloïdes (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) et les terres rares (rare earth elements « REE»).

Dans l'environnement, les éléments traces métalliques peuvent être : sous forme soluble, colloïdale, particulaire, inclus dans les réseaux cristallins des minéraux, adsorbés sur les hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, piégés dans les résidus des végétaux et dans les carcasses des animaux, complexés aux molécules organiques, ou associés aux argiles.

Comme les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na,…), les éléments traces métalliques sont, aussi, impliqués dans les cycles biogéochimiques en interaction avec les différents réservoirs naturels (lithosphère, atmosphère, hydrosphère et biosphère (Nriagu & Pacyna, 1988).

De par leurs propriétés spécifiques (de bons conducteurs d'électricité et de chaleur), ils sont amplement utilisés dans diverses industries (énergie, électronique, minier, sidérurgie, cimenterie, métallurgique, tannerie, textile, etc…). Certains de ces éléments (Cu, Zn, Mg, Mn, Co, notamment) sont considérés, à de faibles doses, comme indispensables pour le développement des organismes vivants (Hommes, animaux et végétaux). D'autres, comme le cadmium (Cd), le mercure (Hg), et le plomb (Pb), n'ont pas de fonction biologique et présentent des risques d'écotoxicité, même à de très faibles teneurs (Baize, 1997). En effet, à une certaine dose, les éléments traces métalliques sont considérés comme des micropolluants toxiques prioritaires que l'on peut retrouver dans l'environnement et qui peuvent causer des maladies cancérigènes, cardiovasculaires, neurologiques, digestives ou autres. Pour ces raisons, il est important d'étudier leur comportement et de surveiller leurs concentrations dans la colonne d'eau, mais aussi dans les sédiments vu la grande affinité de ces éléments avec les différents compartiments de la fraction fine, notamment : les argiles, la matière organique, les oxydes de fer et de manganèse et les carbonates (Leleyter & Probst, 1999).

III. Origines des éléments traces métalliques

Dans la nature, les éléments traces métalliques sont principalement des éléments, liés entre eux ou bien à d'autres éléments (soufre, oxygène …). Les concentrations naturelles, retrouvées dans les eaux de surface et dans les sédiments, sont majoritairement liées à l'altération physique et chimique des formations lithologiques, mais aussi aux éruptions volcaniques, aux transports éoliens et aux apports atmosphériques (Gaillardet et al., 2003 ; Mather, 2015). Toutefois, ces teneurs naturelles peuvent être fortement influencées par les activités anthropiques. Les substances chimiques, riches en micropolluants métalliques, générées par ces activités présentent un réel danger pour la vie aquatique, spécialement lorsque qu'ils sont rejetés dans les milieux récepteurs (sols, rivières, océans, airs …) sans aucun prétraitement.

1. Origines naturelles

Tous les sols et les sédiments contiennent des concentrations naturelles en éléments traces métalliques. Leur seule présence n'est donc pas un indicateur d'une pollution. La teneur naturelle présente dans les sédiments, résulte exclusivement des processus d'altération des roches et des sols, et porte le nom de « fond géochimique » de milieu naturel (Baize, 1997 ; Chandesris et al., 2013). D'origine sédimentaire, métamorphique ou magmatique, chaque type de roche contient des éléments traces métalliques (métalloïdes, métalliques, terres rares) dont les concentrations sont liées aux conditions de sa genèse. Dans les roches sédimentaires, les éléments traces métalliques sont plus abondants dans les roches riches en argiles par rapport aux roches gréseuses et carbonatées. Dans les roches magmatiques, ces éléments sont plus concentrés dans les roches basiques que dans les roches acides (Tab. I) (Kabata-Pendias, 2000 ; Turekian & Wedepohl, 1961). Ainsi, l'altération physique et chimique permettra de libérer ces composants chimiques et leur transfert dans les différents compartiments des milieux aquatiques.

L'altération physique modifie la roche sous l'action d'agents naturels comme les écarts de température (responsable de la dilatation et de la contraction des roches) et les pentes (action de la gravité). L'action des masses de glacier, la transformation de l'eau et les transformations minéralogiques conduisent à une augmentation du volume et de la pression de la roche (Brahic et al., 1999). Le produit de cette altération est l'apparition de particules plus petites, ayant plus de surface exposée à l'air et à l'eau, plus mobiles et plus vulnérables à l'altération chimique. Ensuite, la libération des éléments traces métalliques piégés dans les minéraux primaires, s'opère par des réactions chimiques faisant intervenir le CO_2 atmosphérique et l'eau, principaux agents de l'altération chimique (Nahon, 1991). En plus de ces réactions, la décomposition de la matière organique peut générer des substances organiques pouvant acidifier les eaux et contribuer à la dissolution et à la décomposition des roches par érosion chimique (Semhi et al., 2000).

Tableau I. Concentration des éléments traces métalliques dans différents types de roches sédimentaires et magmatiques (Turekian & Wedepohl, 1961).

		Roches sédimentaires (mg.kg^{-1})			Roches magmatiques (mg.kg^{-1})				
		Carbonates	Grès	Schistes	Ultrabasiques	Basaltes	Granites riche en calcium	Granites faible en calcium	Syénites
ETM	As	1.00	1.00	13.00	1.00	2.00	1.90	1.50	1.40
	Cd	0.035	-	0.30	-	0.22	0.13	0.13	0.13
	Co	0.10	0.30	19.00	150.00	48.00	7.00	1.00	1.00
	Cr	11	35.00	90.00	1600.00	170.00	22.00	4.10	2.00
	Cu	4.00	-	45.00	10.00	87.00	30.00	10.00	5.00
	Ni	20.00	2.00	68.00	2000.00	130.00	15.00	4.50	4.00
	Pb	9.00	7.00	20.00	1.00	6.00	15.00	19.00	12.00
	Zn	20.00	16.00	95.00	50.00	105.00	60.00	39.00	130.00
Terres rares	La	-	30.00	92.00	-	15.00	45.00	55.00	70.00
	Ce	11.50	92.00	59.00	-	48.00	81.00	92.00	161.00
	Pr	1.10	8.80	5.60	-	4.60	7.70	8.80	15.00
	Nd	4.70	37.00	24.40	-	20.00	33.00	37.00	65.00
	Sm	1.30	10.00	6.40	-	5.30	8.80	10.00	18.00
	Eu	0.20	1.60	1.00	-	0.80	1.40	1.60	2.80
	Gd	1.30	10.00	6.40	-	5.30	8.80	10.00	18.00
	Tb	0.20	1.60	1.00	-	0.80	1.40	1.60	2.80
	Dy	0.90	7.20	4.60	-	3.80	6.30	7.20	13.00
	Ho	0.30	2.00	1.20	-	1.10	1.80	2.00	3.50
	Er	0.50	4.00	2.50	-	2.10	3.50	4.00	7.00
	Tm	0.04	0.30	0.20	-	0.20	0.30	0.30	0.60
	Yb	0.50	4.00	2.60	-	2.10	3.50	4.00	7.00
	Lu	0.20	1.20	0.70	-	0.60	1.10	1.20	2.10

En plus de la lithologie, l'érosion éolienne, les embruns marins et les feux de forêts sont aussi des sources naturelles pouvant influencées la concentration des ETM dans l'environnement (Allen et al., 2001). Les éruptions volcaniques représentent également une source non négligeable d'éléments traces métalliques dans l'atmosphère et à la surface de la terre (Brahic et al., 1999 ; Oppenheimer et al., 2003). En général, les éruptions volcaniques génèrent dans le monde une moyenne annuelle entre 18 800 et 27 000 t.an^{-1} de Cu, entre 3 200 et 4 200 t.an^{-1} de Pb, de 800 à 1 400 t.an^{-1} de Cd et 1 000 t.an^{-1} de Hg dans l'atmosphère. Une fois en circulation, les ETM se dispersent dans tous les compartiments du globe terrestre (Allen et al., 2001).

Dans l'atmosphère, les éléments traces métalliques sont principalement adsorbés sur la phase particulaire des aérosols (Garnaud et al., 2001), à l'exception du mercure qui se retrouve sous

état gazeux (Witt et al., 2010). Le temps de leur transport dépend de la taille des particules auxquelles, ils sont liés.

2. Origines anthropiques

Les concentrations les plus importantes en ETM sont généralement issues des activités humaines, (industries, pratiques agricoles, déchets domestiques, exploitation minière …). Les ETM peuvent aussi provenir des apports atmosphériques issus des émissions gazeuses générées par les activités anthropiques (aérosols et particules de la combustion fossile, la cimenterie, le chauffage, l'incinération, la pulvérisation des produits phytosanitaires, le trafic routier, l'abrasion des pneus et des freins …). A cause de ces apports, les ETM sont aujourd'hui dispersés dans tout le globe terrestre, même dans les régions les plus éloignés comme les sommets de l'Himalaya (Jeelani et al., 2022 ; Sundriyal et al., 2020 ; Tripathee et al., 2016) et les pôles (Bolt et al., 2020 ; Gerringa et al., 2021 ; Jensen et al., 2021 ; Toscano et al., 2005).

Grâce à leurs propriétés physiques, les éléments traces métalliques sont largement employés dans plusieurs industries (Tab. II), notamment dans les nouvelles technologies. L'arsenic et le cadmium par exemple, sont employés dans l'industrie pétrolière et la métallurgie. Le cuivre est utilisé dans l'industrie électrique (enroulements des moteurs, fils, transformateurs, dynamos) et la métallurgie, le nickel dans la fabrication et la galvanisation de l'acier inoxydable, le chrome dans la protection du bois, les colorants, et les tanneries, le plomb dans les alliages et les batteries automobiles et le zinc dans la galvanisation des aciers.

En agriculture « moderne » et intensive, des intrants agricoles sont utilisés pour améliorer la qualité du sol et assurer la fertilisation des cultures. Toutefois, l'usage massif des produits chimiques induit à la pollution des sols cultivés et des eaux (souterraines et de surfaces) par divers polluants, notamment les éléments traces métalliques.

Pour les sols, des amendements à base de carbonates de calcium sont utilisés pour lutter contre l'acidité des sols. Ces amendements contiennent des quantités considérables et naturelles d'éléments traces métalliques (Zn, Cr, As, Cd, Pb, Fe, Sr et Mn) (Senesi et al., 1999).

Pour les cultures, des produits fertilisants (ou engrais) sont appliqués pour assurer aux plantes les éléments nutritifs nécessaires pour leur croissance et développement. Ces produits contiennent également des concentrations en éléments traces métalliques, en particulier les engrais phosphatés. En plus du phosphore, ces derniers, disposent des teneurs en ETM qui varient selon le type de roches mères utilisées pour produire l'engrais (Li et al., 2020). Le

cadmium (Cd) est l'élément le plus préoccupant, où il peut affecter significativement la composition géochimique des sols qui sont habituellement moins concentrés en cet élément. En effet, un apport de 50 kg d'engrais phosphaté par hectare peut amener un apport de 70 $mg.kg^{-1}$ de Cd dans l'environnement.

Les produits phytosanitaires, appliqués sur les plantes, par pulvérisation foliaire ou par fertigation, génèrent une pollution métallique dans l'environnement. En effet, la composition chimique de ces produits contient des concentrations en éléments traces métalliques comme c'est le cas de l'arsenate de plomb (As, Pb) (Franck et al., 1976), des fongicides à bases de cuivre (Cu) (Berriau, 2012) et des herbicides à bases de glyphosate (As, Cr, Co, Pb, Ni) (Defarge et al., 2018).

Tableau II. Sources anthropiques de certains éléments traces métalliques (Monaci & Bargagli, 1997 ; Sparks, 1998)

Éléments	Sources anthropiques
Arsenic (As)	Industrie minière et pétrolière, pesticides, déchets chimiques, métallurgie, sidérurgie, protection du bois, énergie
Cadmium (Cd)	Industrie pétrolière et chimique, décharges industrielles, déchets miniers engrais, piles, colorants, métallurgie, sidérurgie, huiles lubrifiantes, huiles diesel, pneus, boues d'épuration, insecticides, batteries, combustion du charbon et de l'huile, incinération des déchets.
Cobalt (Co)	Energie (charbon), métallurgie, transport, déchets (batteries)
Cuivre (Cu)	Industrie minière et chimique, métallurgie, déchets domestiques et industriels, textile, pièces de moteur en mouvement, usure des garnitures de freins, fongicides et insecticides, engrais phosphatés, caoutchouc, boues d'épuration
Chrome (Cr)	Additif des eaux de refroidissement, fabrication de l'acier inox, colorants, tannerie, protection du bois sidérurgie, transport, agriculture, énergie, déchets
Nickel (Ni)	Industrie minière et chimique, fabrication de l'acier et d'alliages carburant diesel et échappement de véhicule, huile de lubrification, batteries de stockage
Plomb (Pb)	Industries minière, pétrolière et chimique, métallurgie, plomberie, charbon, essence, colorants, batteries béton, fabrication de piles, insecticides, boues d'épuration
Zinc (Zn)	Plomberie, vulcanisation du caoutchouc et de l'usure des pneus, huile de moteur, graisse, galvanisation, pesticides, engrais phosphatés, déchets domestiques et industriels boues d'épuration, fluide de transmission, batteries, combustion du charbon, incinération et combustion du bois

IV. Caractéristiques des éléments traces métalliques étudiés et impacts sur l'écosystème aquatique et la santé humaine

1. Arsenic (As)

L'arsenic (As) est un métalloïde chalcophile (forte affinité avec le soufre). Il est de numéro atomique 33 et de poids molaire égal à 74.92 $g.mol^{-1}$. Il est le 51ème élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration moyenne de 1.8 $\mu g.g^{-1}$ qui peut atteindre des teneurs plus élevées dans les formations phosphatées, calcaire ou dans les schistes (Burnol et al., 2006). On retrouve l'arsenic incorporé dans plus de 200 minéraux dont les plus répandus sont l'arsénopyrite (FeAsS), l'orpiment (As_2S_3), la scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$), le réalgar (AsS), la pharmacolite ($CaHAsO_4$) et l'énargite (Cu_3AsS_4) (Burnol et al., 2006). L'oxydation de ces minéraux aboutit à la libération de l'arsenic dans l'environnement. Dans les eaux naturelles, l'arsenic se présente sous plusieurs états de valence (+5, +3, 0, -3). Les formes oxydées : arsénite (AsO_3^{3-}) et l'arséniate (AsO_4^{3-}) sont les plus toxiques (Brown et al., 1999 ; Burnol et al., 2006). En milieux aqueux, les oxy-anions de l'arsenic sont fortement contrôlés par le pH et le potentiel redox. L'arséniate est plus dominant dans les milieux à potentiels oxydants et à pH alcalins, tandis que l'arsénite prédomine pour des milieux plus réducteurs. Par ces formes ioniques, l'arsenic peut être adsorbé sur les sédiments. L'arséniate s'adsorbe plus sur les surfaces minérales et il est ainsi plus immobile et moins toxique que l'arsénite (Burnol et al., 2006 ; Frost & Griffin, 1977 ; Korte & Fernando, 1991).

L'arsenic est utilisé dans le traitement du bois, dans les industries du verre, du cristal et des batteries électriques, dans les cartouches et les munitions des armes (additifs au plomb), dans les lasers des imprimantes et des photocopieuses, dans les pigments de peinture, dans les matériaux semi-conducteurs (alliages de l'arsenic et d'indium (InAs) ou du gallium (GaAs)). L'arsenic atmosphérique d'origine anthropique dérive principalement de la fumée provenant de la combustion de produits fossiles (pétroles et charbons) et des industries de production d'oxyde d'arsenic (As_2O_3).

L'arsenic est principalement assimilé par voie digestive (80 %) et son élimination se fait principalement par voie urinaire (70%) sous forme de mono- et diméthylées. Sa forme organique est moins toxique que l'inorganique et son niveau de toxicité augmente selon son degré d'oxydation (As(V) < As(III) < As(O)) (Callender, 2003).

L'intoxication chronique causée par l'arsenic, se traduit par une alopécie et une polynévrite douloureuse, une mélanodermie, ainsi que par une hyperkératose des mains et des pieds. Il est

un facteur à risque de cancer de la peau, des reins, des poumons, et de la vessie et d'autres maladies cardio-vasculaire et respiratoire (Smith et al., 1992 ; Yu et al., 2006).

2. Cadmium (Cd)

Le Cadmium (Cd) est un élément chimique malléable, ductile et très fusible. Il possède le numéro atomique 48 et un poids molaire de 112.40 $g.mol^{-1}$. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre varie entre 0.15 et 0.20 $\mu g.g^{-1}$ (Adriano, 2001). Dans la nature, le cadmium est généralement associé au zinc. Il est plus présent dans les roches sédimentaires riches en sulfures, carbones et phosphates (Baize, 1997). On le retrouve sous forme de sulfure de zinc (ZnS, la sphalérite), de carbonate ($ZnCO_3$, smithsonite) et de sulfure (CdS, $Cd(OH)_3^-$, la greenockite).

Dans les eaux naturelles, le cadmium est fortement contrôlé par le pH du milieu. L'ion libre Cd^{2+} prédomine à des pH inférieurs à 8. Au-dessus de 8, le cadmium précipite sous forme de $CdCO_3$ (Hem, 1972). Il est adsorbé, à des pH élevés, sur la surface des argiles, des hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que sur des carbonates.

Le cadmium est principalement utilisé dans la fabrication des batteries Ni-Cd, des colorants (jaunes et rouges), des produits phytosanitaires (fongicides, insecticides et engrais phosphatés), des stabilisants du PVC (polychlorure de vinyle) et la protection d'acier contre la corrosion.

Ayant un rayon ionique similaire, le cadmium (Cd) rentre en compétition avec le calcium (Ca) pour les sites de liaisons des branchies des mollusques et des poissons, ce qui engendre de nombreux dérèglements enzymatiques et physiologiques (Baldisserotto et al., 2005). Il affecte aussi la croissance des phytoplanctons. Le cadmium peut causer une augmentation de la tension, une fragilité osseuse, des douleurs articulaires ainsi qu'un dysfonctionnement des systèmes hépatique, gastro-intestinal, rénal, et reproductif (Baque, 2006 ; Chiffoleau et al., 2001; Genchi et al., 2020).

3. Cobalt (Co)

Le cobalt est un élément métallique de numéro atomique 27, poids molaire 58.93 $g.mol^{-1}$, et une densité de 8.9 $g.cm^{-3}$. Il est le 30ème élément le plus abondant de la croûte terrestre. Sa concentration est plus élevée dans les roches magmatiques basiques ou ultrabasiques (100 à 200 $\mu g.g^{-1}$) mais reste faible dans les roches acides (1 à 5% $\mu g.g^{-1}$) et sédimentaires (0.1 à 20% $\mu g.g^{-1}$) (Juste et al., 1995 ; Kabata-Pendias, 2000).

Les principaux minéraux du cobalt sont l'érythrite ($Co_3(AsO_4)_28H_2O$), la cobaltite (CoAsS) et Skuttérudite ($(Co,Ni)As_{3-x}$). L'altération de ces minéraux libère du Co^{2+} et Co^{3+}. L'état divalent est plus stable que l'état trivalent et il est fortement complexé par les oxydes de fer et de manganèse, la matière organique et les argiles (Baize, 1997). Suite aux processus d'adsorption, le Co est moins disponible sous forme soluble, néanmoins, sa forme chélate organique est plus mobile dans le sol et facilement disponible pour les plantes (Juste et al., 1995).

Dans l'industrie, le cobalt est utilisé dans la fabrication des batteries rechargeables, le superalliage, les catalyseurs, la céramique, etc. (Audion et al., 2014).

Le cobalt est un oligo-élément essentiel dans le métabolisme des êtres vivants. Il a un rôle dans la constitution de la vitamine B_{12} ainsi que dans la synthèse des acides gras, l'ADN, l'ARN et dans la production de l'énergie (Audion et al., 2014 ; Maurya et al., 2019). Dans le corps humain, le cobalt est généralement accumulé dans le foie et éliminé par les urines. A des doses élevées, le cobalt devient cytotoxique et induit la nécrose et l'apoptose cellulaire (Pizon et al., 2013).

4. Cuivre (Cu)

Le cuivre est de numéro atomique 29, de masse molaire de 63.54 $g.mol^{-1}$ et a une densité de 8.93 $g.cm^{-3}$ (Vinot, 2004). Il est le 26ème élément en abondance dans la lithosphère avec une concentration moyenne comprise entre 45 et 70 $\mu g.g^{-1}$ (Alloway, 1995). Dans les roches, le cuivre a une affinité avec les sulfures, le cadmium, le plomb et le zinc. Généralement, on retrouve le cuivre sous forme de bornite (Cu_5FeS_4), chalcopyrite ($CuFeS_2$), covellite (CuS), chalcocite (Cu_2S), cuprite (Cu_2O) ou ténorite (CuO). Dans les bassins versants carbonatés, les concentrations en cuivre sous forme dissoute sont contrôlées par les processus d'adsorption du Cu^{2+} sur la surface des minéraux carbonatés ($CaCO_3$) (Dudley et al., 1978, 1991).

Dans les milieux aqueux, le cuivre peut prendre différentes formes en fonction du pH. Ainsi à pH neutre, il est sous forme d'ion Cu^{2+}, à pH < 6 sous forme de $Cu(CO_3)_2^{2-}$, à 7 <pH< 8 sous forme $CuCO_3$ et à pH>8, il est complexé sous forme dihydroxide de cuivre (Callender, 2003 ; Millero, 1975). Cette forme complexée est liée à des ligands organiques très stables (acides humiques et fulviques, acides phénoliques, polysaccharides, peptides, protéines,) et inorganiques comme HCO_3/CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^-, Cl^-….

Grâce à sa résistance à la corrosion, sa ductilité, ses capacités antifongiques et sa conductibilité thermique et électrique, le cuivre est employé dans plusieurs procédés industriels (Fjällborg &

Dave, 2003). Il accompagne le cadmium, l'aluminium, le zinc, le plomb et le nickel dans les activités métallurgiques des métaux non ferreux (Baize, 1997), par exemple : le bronze (avec l'étain), le monel et le constantan (avec le nickel), le laiton (avec le zinc), etc. Il est aussi utilisé dans l'industrie électrique (enroulements des moteurs, fils, transformateurs, dynamos), dans les équipements industriels, dans la plomberie, dans la chaudronnerie, dans l'automobile, dans les fongicides et dans les combustions du fuel fossile (Bisson et al., 2005 ; Gady, 2000). On le retrouve aussi dans les boues des stations d'épuration, les amendements organiques et le compost d'ordures ménagères (Duchaufour, 1991).

Bien que le cuivre ait un rôle important dans le métabolisme des êtres vivants, il devient toxique lorsque sa concentration dépasse les limites de toxicité (Miquel, 2001). Pour de nombreux organismes aquatiques la teneur limite est très basse (environ 5 ppm).

En milieux aquatiques, les ions libres du cuivre (Cu^{+} et Cu^{2+}) sont les plus toxiques. Le cuivre agit sur les réactions de la photosynthèse et affecte l'absorption du carbone inorganique par la plante (Shioi et al., 1978). Chez les poissons, la toxicité en cuivre entraine une perturbation des lipides membranaires et la formation d'espèces réactives de l'oxygène (Oliveira et al., 2008 ; Ouro-Sama, 2019). Chez l'Homme, l'assimilation du cuivre peut se faire par toutes les voies spécialement par absorption gastro-intestinale (Bisson et al., 2005 ; Gady, 2000). Les symptômes de toxicité sont : l'anémie profonde, le vomissement, la léthargie et la rhabdomyolyse (Bisson et al., 2005).

5. Chrome (Cr)

Le chrome est un élément métallique de numéro atomique 24, de poids molaire 51.99 $g.mol^{-1}$, point de fusion 1900 °C et d'une densité de 7.15. Il est le 7ème élément le plus abondant sur la terre et le 21ème dans la croûte terrestre (concentration moyenne comprise entre 100 et 200 $\mu g.g^{-1}$) (Barnhart, 1997). Il est rencontré principalement dans les roches ultras basiques (dunites, serpentites, péridotites) et basique avec des concentrations de l'ordre du pourcent, alors que dans les roches granitiques et sédimentaire, il se trouve en teneurs de trace.

Le chrome dispose de trois degrés d'oxydation (II, III, et IV) avec une dominance de la forme trivalente (Cr^{3+}) et hexavalente (Cr^{6+}). La forme trivalente (Cr^{3+}) est très stable. Sa mobilité devient faible au-delà d'un pH de 4.5 et précipite totalement à partir d'un pH de 5.5 (Burnol et al., 2006). Dans l'environnement aqueux, le chrome existe sous forme Cr^{3+} et $Cr(OH)^{2+}$ en milieu acide et sous forme de $Cr(OH)_{3(aq)}$ et $Cr(OH)_4^-$ en milieu neutre et basique. La forme

hexavalente (Cr^{6+}) est généralement rencontrée sous forme d'ion chromate $HCrO_4^-$ à pH < 6.5 ou CrO_4^{2-} à pH > 6.5.

Le chrome est utilisé en métallurgie dans la fabrication des pigments et dans le traitement du bois et du cuir. Le chrome à degré d'oxydation III joue un rôle essentiel dans le métabolisme des glucides et des lipides chez l'homme (Anderson, 1989), contrairement à la forme VI qui est plutôt toxique (Gómez & Callao, 2006). La toxicité au chrome se fait par inhalation en s'attaquant aux muqueuses du nez et de la bouche, aux voies respiratoires menant parfois à un cancer (Deere et al., 2022 ; Lee et al., 1989 ; Popper et al., 1992).

6. Nickel (Ni)

Le nickel est de numéro atomique 28, de poids molaire 58.68 $g.mol^{-1}$ et d'une densité de 8.9 $g.cm^{-3}$. Il est le 24ème élément le plus dominant de la croute terrestre. Sa concentration varie entre 20 et 40 $mg.kg^{-1}$ dans les roches sédimentaires et dépasse 100 $mg.kg^{-1}$ dans les roches volcaniques (Juste et al., 1995). Il a une large affinité géochimique, et considéré comme chalcophile et sidérophile. Il peut être lié aux phosphates, aux carbonates et aux silicates. Ses principaux minéraux sont : la breithauptite (NiSb), la millérite (NiS) et la nicolite (NiAs) (Gonnelli & Renella, 2013). Les minéraux du nickel sont considérablement moins solubles que ceux des autres métaux (Golightly, 1981). Il s'adsorbe sur les argiles, la matière organique et sur les oxydes de fer et de manganèse. En milieu aqueux, il existe seulement à l'état d'oxydation divalent Ni(II).

En industrie, le nickel est utilisé dans la manufacture des batteries nickel-cadmium, des composants électroniques, la galvanisation et la fabrication de l'acier inoxydable. Dans l'environnement, les principales sources du nickel sont les minerais, la combustion du charbon, les boues d'épuration, et l'incinération des déchets (Bisson et al., 2005).

A des quantités de traces, le nickel intervient dans la synthèse de l'uréase, la vitamine B12, la méthionine et le folate. Il peut entrainer des risques toxiques sur les organismes à fortes concentrations (Kozlova et al., 2009 ; Rooney et al., 2007). La toxicité en nickel peut provoquer une anémie, une inflammation des muqueuses nasales et peut même avoir des effets cancérigènes sur le système respiratoire.

7. Plomb (Pb)

Le plomb est un élément naturel de couleur gris bleuâtre appartenant à la famille des cristallogènes. Il présente un numéro atomique de 82, un poids molaire égal à 207.2 $g.mol^{-1}$ et une densité de 11.3. C'est le 36ème élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration moyenne comprise entre 10 et 20 $\mu g.g^{-1}$. Il est concentré dans les gisements de sulfures principalement sous forme de galène (PbS) (Aakame, 2015). On le retrouve dans l'anglésite ($PbSO_4$) ainsi que sous forme de carbonate (cérusite ($PbCO_3$) et de phosphate (pyrophosphite).

Les sols acides sont généralement moins enrichis en plomb que les sols alcalins (Baize, 1997). Dans la phase liquide, la concentration du plomb est plus faible que dans les sols et les sédiments, avec un rapport de 1:6 selon Rodier et al. (1996). Le plomb existe sous deux états de valence : Pb(II) et Pb(IV) et inter-agit avec les argiles, les sulfates, les hydroxydes, les carbonates, les phosphates et la matière organique (Shafer et al., 1997). Dans les eaux acides ($pH<6$), le plomb est associé au sulfates, tandis qu'à un pH supérieur à 6, soit il s'adsorbe à la surface des argiles, soit il précipite sous forme de carbonate de plomb ($PbCO_3$), soit il est complexé par des hydroxydes ($Pb(OH)_2$) (Burnol et al., 2006).

Bien que l'usage du plomb dans les carburants ait été interdit, il reste encore utilisé dans plusieurs procédés industriels tels que : l'enrobage des câbles, les alliages, la production des batteries pour l'automobile, les pigments, les munitions de guerre ou de chasse, le verre ainsi que les protections atténuant les effets des rayons gamma et des rayons X.

Le plomb n'a aucun rôle biologique et est considéré comme un poison fort et cumulatif pour les végétaux, les animaux et l'Homme (Bliefert & Perraud, 2007). Chez les plantes, il est soit absorbé par les racines, soit par les stomates des feuilles et empêche, ainsi, la synthèse de la chlorophylle. Chez les êtres vivants animaux, le plomb s'introduit par voie orale et cutanée (Miquel, 2001) et est, principalement, éliminé par voie urinaire (environ 75% du plomb absorbé) (Nriagu, 1978).

L'intoxication au Pb conduit à de nombreuses pathologies souvent sévères comme les troubles vasculaires, digestifs et rénales, l'augmentation de la tension artérielle ainsi que des dommages du système nerveux (Cotran et al., 1990). Il peut aussi causer la stérilité chez les femmes ainsi que de sérieux problèmes pour le fœtus (Goyer, 2001).

8. Zinc (Zn)

Le zinc (Zn) est un élément de numéro atomique 30, poids molaire 65.37 et d'une densité de 7.14 $g.cm^{-3}$. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre varie entre 70 et 132 $mg.kg^{-1}$. On le retrouve dans les roches magmatiques (40 à 120 $mg.kg^{-1}$) ainsi que dans les sédiments argileux et schisteux (80 à 120 $mg.kg^{-1}$) (Baize, 1997). Les sources naturelles du zinc sont l'altération des roches (56%) et les éruptions volcaniques (22%) (Phelan et al., 1982).

Le zinc se présente généralement sous forme de sphalérite (sulfure), de calamine (silicate), de smithsonite (carbonate), de franklinite (zinc, manganèse, oxyde de fer) et peut être lié à d'autres métaux tels que le plomb et le cuivre (Baize, 1997).

Dans les milieux aquatiques, on retrouve le zinc sous sa forme ionique Zn^{2+} à des pH<8 et sous sa forme précipitée $ZnCO_3$ (smithsonite) à pH >8 (Hem, 1972 ; Stumm & Morgan, 1996). Dans des conditions acides, le zinc est complexé avec les sulfates et peut précipiter sous forme de sels sulfatés (Salvarredy-Aranguren, 2008 ; Swedlund & Webster, 2001).

L'apport anthropique du zinc dérive de plusieurs procédés industriels tels que les traitements de minerais, galvanisation des aciers (47% du zinc exploité au monde), du secteur de l'automobile, l'équipement industriel et les électroménagers. Il est utilisé aussi en agriculture comme élément fertilisant dans les engrais, spécialement, dans les sols à teneur élevé en calcaire. Les activités urbaines génèrent aussi des rejets contenant du zinc comme le trafic routier, les dépotoirs sauvage et l'incinération des ordures.

Le zinc est un oligo-élément essentiel, toutefois son assimilation en grande quantité engendre des toxicités. Chez l'Homme, ces intoxications se manifestent par des nausées, des troubles dans le système gastro-intestinale, des modifications hématologiques et d'autres troubles métaboliques (Teck, 2018 ; Vimercati et al., 2020).

9. Terres rares

Les terres rares (Rare Earth Elements, REE) désignent une série d'éléments appartenant au groupe III B du tableau périodique (Fig. 3). Ces derniers regroupent le Scandium (^{21}Sc), l'Yttrium (^{39}Y) et les quinze lanthanides. Classés par ordre croissant de leur numéro atomique de 57 à 71, ces éléments sont : lanthanum (La), cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), promethium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutetium (Lu).

Dans la nature, ces éléments ne sont pas aussi rares puisqu'ils se trouvent à des concentrations plus élevées que d'autres métaux. Le cerium et l'yttrium sont respectivement les 25ème et 30ème des métaux les plus abondants dans la croûte terrestre, soit plus abondants que l'or, l'argent et le platine (Rudnick & Gao, 2003 ; Schijf, 1992). Néanmoins, les REE sont très inégalement distribuées à la surface du globe et seuls certains gisements sont exploitables (Rudnick & Gao, 2003), d'où leur désignation comme « rare ».

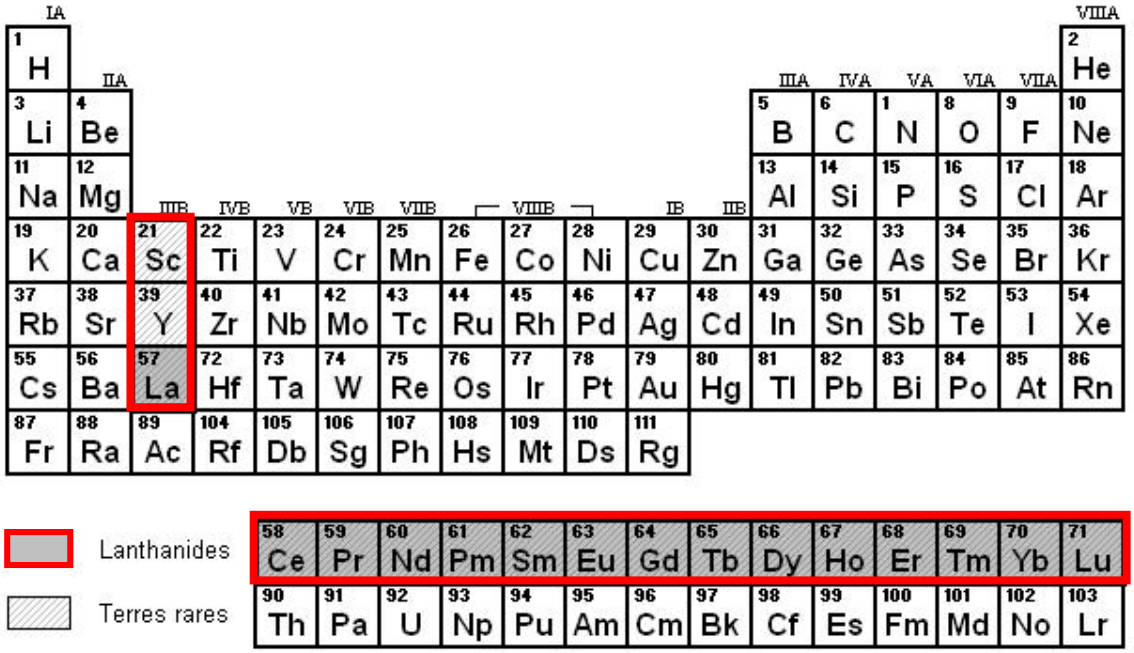

Figure 3. Terres rares (cadre rouge) dans le tableau périodique de Mendeleïev

Aujourd'hui, plus de 270 minéraux contiennent, dans leur structure cristalline, des REE mais très peu d'entre eux peuvent être exploités commercialement, comme par exemple : le bastnasite, la monazite, le xénotime, le loparite et le parisite (Rudnick & Gao, 2003).

Les terres rares sont des éléments plutôt tendres, ductiles, malléables et hautement électropositifs. Ils existent en grande partie sous un degré d'oxydation trivalent (McLennan, 1989b ; Wood, 1990a). Le rayon ionique de ces éléments décroît progressivement à mesure que le rayon atomique augmente, aussi l'abondance des lanthanides dans la croûte terrestre évolue à l'inverse de leur masse atomique, soit de 26 ppm pour le lanthane (Z_{La} = 57) à 0.34 ppm pour le lutétium (Z_{Lu} = 71) (Kabata-Pendias, 2000). Ils représentent des caractéristiques physico-chimiques similaires sauf pour le prométhium (Pm) qui ne possède pas d'isotope stable. Ce dernier est le produit de fission de l'uranium (^{238}U) et de désintégration alpha de l'europium (^{151}Eu) (Belli et al., 2007). Malgré leur similitude, les REE peuvent être fractionnées

différemment par des processus naturels tels que l'érosion chimique et la sédimentation (Laveuf et al., 2008) ou anthropique (activité agricole via les engrais phosphatés selon Martin et McCulloch (1999)). D'une façon générale, les REE sont généralement divisées en deux sous-groupes :

- Les terres rares légères (LREE : Light Rare Earth Elements) : allant du lanthanum (^{57}La) au ^{63}EU ;
- Les terres rares lourdes (LREE : Heavy Rare Earth Elements) : allant du gadolinium (^{64}Gd) au lutetium (^{71}Lu).

Elles peuvent aussi être regroupées en trois sous-groupes (Borrego et al., 2004 ; Yang et al., 2002 ; Zhang et al., 1998) :

- Les terres rares légères (LREE : Light Rare Earth Elements) : allant du lanthanum (^{57}La) au neodymium (^{60}Nd) ;
- Les terres rares moyennes (MREE : Medium Rare Earth Elements) : allant du samarium (^{62}Sm) jusqu'au (^{65}Tb) ;
- Les terres rares lourdes (HREE : Heavy Rare Earth Elements) : allant du (^{66}Dy) au lutetium (^{71}Lu).

Parmi ces terres rares, deux éléments sont stables à des états d'oxydation différentes par rapport aux autres terres rares (Leybourne et al., 2000 ; Wang and Liang, 2016 ; McLennan, 1989; Kabata-Pendias et Pendias 1991). Ces éléments sont :

- Le Cerium (Ce) : Oxydation tri et tétravalente (+3 et +4) ;
- L'Europium (Eu) : Oxydation di et trivalente (+2 et +3).

Par ailleurs, la variation du degré d'oxydation de ces deux éléments (Ce et Eu) induit le changement de leur comportement géochimique qui peut se traduire par des anomalies positives ou négatives. Ces anomalies peuvent être calculées par les relations suivantes (McLennan, 1989b) :

$$Eu^* = Eu_N / (Sm_N * Gd_N)^{1/2} \; ; \quad N = \text{normalisé}$$

$$Ce^* = Ce_N / (2La_N + Nd_N) + 2/3$$

Des valeurs >1 ou < 1 de ces ratios indiquent des anomalies positives ou négatives, respectivement.

Ces métaux aux propriétés exceptionnelles (électroniques, magnétiques, optiques, et catalytiques) sont utilisés dans la fabrication de produits de la haute technologie (aéronautique, automobile, technologie de l'information, etc.). A l'échelle de l'économie mondiale, les REE sont qualifiées, aujourd'hui, comme des métaux stratégiques. Les terres rares sont également utilisées comme traceurs géochimiques pour identifier les processus de dépôt des sédiments et leurs origines (Delgado et al., 2012 ; Prego et al., 2009 ; Taylor & McLennan, 1985), le transfert des précipitations atmosphériques aux eaux de surface, leur origine et fractionnement entre phases liquide et solide, (Aubert et al. 2001, 2002) et leur distribution au sein des sols dans les bassins versants (Aubert et al. 2004), le transfert des eaux souterraines (Dia et al., 2000), la circulation des eaux de mer (Lecuyer et al., 2004) et l'altération (Aubert et al., 2001) et l'érosion (Zhang et al., 2001) des sols.

La mobilité des REE dans les environnements aquatiques est contrôlée par le pH du milieu (Cao et al., 2001), les oxydes de fer, les carbonates, la matière organique (Leleyter & Probst, 1999), et la fraction fine des sédiments (Benabdelkader et al., 2019 ; Caetano et al., 2013).

Les terres rares ne sont pas essentielles pour les organismes vivants et leur extraction et leur traitement peuvent entrainer un risque d'écotoxicité (Bergsten-Torralba et al., 2020 ; N'Guessan, 2008). Bien que la toxicité des REE ait été très peu étudiée, certains travaux ont pu révéler que l'inhalation de ces éléments peut provoquer des lésions granulomateuses, une pneumonie aiguë ou une pneumoconiose dans les poumons (Haley, 1991). Dans le sang, les REE ioniques sont très vite transformées en REE colloïdales (phosphates, hydroxydes), formes absorbées par le système réticulo-endothélial du foie (Ksendal, 1993).

V. Distribution et spéciation des éléments traces métalliques dans les systèmes fluviaux

Dans les cours d'eau des rivières, les éléments traces métalliques sont répartis entre phase dissoute et particulaire. La forme dissoute correspond aux ions hydratés, associés aux colloïdes de taille comprise entre 1 nm et 1 µm, ou complexés avec les ligands organiques et/ou inorganiques. La forme particulaire est, par contre, liée aux particules solides en suspension dans les eaux ou aux sédiments de fond, adsorbés ou incorporés dans le réseau cristallin des minéraux. Toutefois, les éléments traces métalliques ne sont pas figés dans chacune des phases, ils peuvent migrer d'un compartiment à l'autre selon les conditions physico-chimiques (pH, degré d'oxydation, température, teneur en oxygène dissous et potentiel redox) et les conditions biogéochimiques du milieu.

1. Phase dissoute

Dans un bassin versant, l'altération chimique des roches du bassin est une composante principale de la qualité hydrogéochimique des eaux de surface. La composition chimique de la phase dissoute comprend les éléments majeurs comme le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^{+}), le potassium (K^{+}), les chlorures (Cl^{-}), les sulfates (SO_4^{2-}), les bicarbonates (HCO_3^{-}) et dont les concentrations varient du $g.l^{-1}$ au $mg.l^{-1}$. Les nitrates, les phosphates et la silice (sous forme SiO_2 ou H_4SiO_4) montrent souvent des concentrations plus faibles (du $mg.l^{-1}$ au $\mu g.l^{-1}$). Cette composition chimique est complétée par les éléments traces métalliques (ETM) dont les concentrations sont beaucoup plus faibles par rapport aux sédiments et varient du $ng.l^{-1}$ au $\mu g.l^{-1}$.

Les éléments traces métalliques dissous ont une affinité spécifique pour les ligands organiques (oxalate, substances humiques, sidérophores, …) et inorganiques (Cl^{-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, OH^{-}). Le cuivre et le plomb par exemple, présentent une affinité plus élevée pour la matière organique dissoute (MOD) que le cadmium, le nickel et le zinc (Pandey et al., 2000 ; Weng et al., 2002). Les éléments traces métalliques sont présents dans la colonne d'eau sous forme dissoute (ions libres) ou colloïdales (Kennish, 2002), et subissent des interactions physiques, chimiques et biologiques avec le sédiment, ce qui influence leur spéciation géochimique (Stumm & Morgan, 1996). Les particules en suspension (MES), les organismes vivants comme le zooplancton et le phytoplancton, ainsi que les colloïdes, sont responsables de la séquestration des ETM dissous dans le sédiment. Les colloïdes présents dans les eaux naturelles peuvent être de nature minérale (oxy-hydroxydes de Fe/Al) ou organique (biopolymères ou des micromolécules), ou bien souvent associés (Pédrot et al., 2008). Du fait de leur charge de surface, les colloïdes sont très réactifs avec les métaux et la fraction organique peut contribuer à la stabilité de la fraction minérale (Buffle, 1988).

La spéciation des ETM dans la solution est conditionnée par les paramètres physicochimiques de la solution (la concentration des ligands, le pH, la dureté, les forces ioniques, le potentiel redox, la teneur en oxygène et la concentration en carbone organique). Ces paramètres influencent la mobilité des ETM, leur biodisponibilité et leur risque de toxicité potentiel vis-à-vis des organismes vivants. Plus l'ETM est sous sa forme d'ion libre, plus il présente un risque potentiel d'écotoxicité (Lofts et al., 2004).

Les concentrations des ETM sont fortement contrôlées par le pH du milieu aquatique en raison de la compétitivité de ces ions avec les protons (H^{+}) pour la complexation avec les ligands de

la solution. Ainsi une acidification de l'eau s'accompagne d'une libération des ETM non organiques (libre et complexé avec les ligands inorganiques et les hydroxydes du milieu).

En raison de leurs propriétés physico-chimiques, les ETM ont plus d'affinité avec la phase particulaire (sédiments) qu'avec la phase dissoute (Luoma & Rainbow, 2008). De nombreux processus biogéochimiques (gouvernés par l'activité microbiologique) peuvent induire des gradients de concentration, de part et d'autre de l'interface eau-sédiment, entrainant des flux diffusifs vers la colonne d'eau ou vers les sédiments.

2. Phase sédimentaire

2.1. Définition des sédiments

Les sédiments fluviaux sont définis comme des dépôts continentaux constitués par la réunion d'un ensemble de particules de diverses tailles et d'origines différentes (Berteau et al., 1993), notamment :

- *Origines exogènes :* provenant de l'action de l'érosion mécanique des sols et des roches superficielles du bassin versant liée au ruissellement superficielle ou à l'action éolienne (Gounou, 2008) ;
- *Origines endogènes :* correspond aux productions autochtones d'origine organique telle que les débris des végétaux et les cadavres des animaux, ou d'origine minérale résultant de la précipitation des éléments chimiques dissous lors du changement des conditions physico-chimiques lié par ex. au drainage des évaporites et des carbonates (Ramaroson, 2008) ;
- *Origines anthropiques :* dérivant des activités humaines (rejets domestiques, agricoles, industrielles).

Toutes ces particules constituent une matrice complexe très hétérogène composée : d'eaux interstitielles (jusqu'à 90 %) (Négrel & Rigollet, 2011), de matériaux organiques (Diab, 2016) et inorganiques (argiles, oxydes et hydroxydes, carbonates, sulfures …) (Power & Chapman, 1992). La composition géochimique des sédiments est constituée principalement d'éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Ti, K, Na …) dont les concentrations dépendent fortement de la nature lithologique du bassin versant, d'éléments nutritifs (N, P, K, SO_4, carbone organique …) et d'éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, terres rares, …) d'origine naturelle et ou anthropique.

Les sédiments confèrent à certains organismes vivants un substrat de vie et une source d'alimentation (Förstner, 2004). Ils ont aussi la capacité d'immobiliser pendant de longues périodes des substances dangereuses en les adsorbants sur divers compartiments sédimentaires. Cependant, sous certaines conditions de pH et de potentiel redox, ces éléments peuvent être remobilisés dans la colonne d'eau, constituant ainsi une véritable menace pour l'environnement riverain (Förstner, 2004).

A l'échelle des rivières, le transport et le dépôt des sédiments dépend de la taille des particules érodées et de la vitesse des cours d'eau (Fig. 4). De l'érosion jusqu'à la sédimentation, ces processus sont fortement conditionnés par :

- Les propriétés des roches et des sols : à savoir leur nature, dureté, densité, stabilité des agrégats (Asadi et al., 2011 ; Leguédois & Bissonnais, 2004 ; Mahmoodabadi & Sajjadi, 2016) ;
- Le climat : l'altération des roches et le transport des matériaux solides et dissous sont fortement contrôlés par le ruissellement dont le débit dépend de l'intensité et de la fréquence des pluies (Ramade, 1998) ;
- La taille et les caractéristiques physiographiques du bassin versant : la superficie du bassin (Tardy, 1986b), la couverture végétale du sol (Issa et al., 2006 ; Ouyang et al., 2010) ainsi que le niveau des pentes (Mahmoodabadi & Sajjadi, 2016) influencent l'intensité et la vitesse du ruissellement;
- L'activité anthropique : les apports solides issus de divers secteurs d'activités (urbaines, agricoles et industrielles) ainsi que l'installation des barrages influent considérablement sur les flux et le transfert des particules solides jusqu'à l'exutoire du bassin versant (Tardy, 1986b).

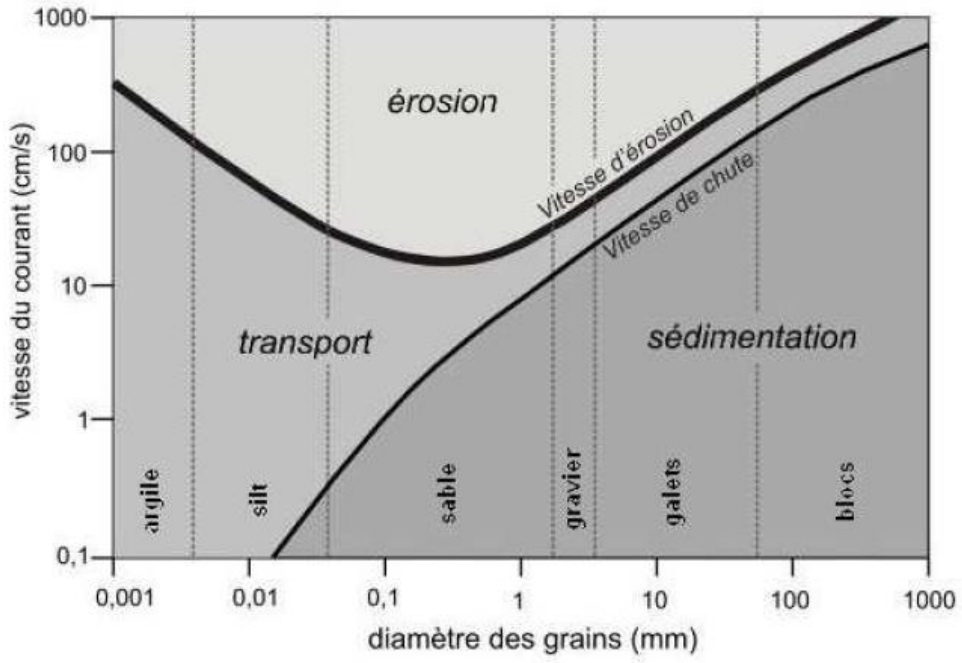

Figure 4. Diagramme de Hjulström : relation entre la taille des particules et la vitesse du courant (Jaud, 2011).

Les sédiments déposés sont soumis à un ensemble de processus physiques et biogéochimiques qui vont assurer leur transformation en roches sédimentaires.

La diagenèse précoce se déroule beaucoup plus rapidement dès le dépôt des sédiments (Berner, 1980) et correspond à un ensemble de processus physico-chimiques qui affectent les couches superficielles des sédiments, entrainant la fixation des ETM (Achard, 2013).

Les réactions diagénétiques à l'interface eau-sédiment sont essentiellement contrôlées par des facteurs biologiques (minéralisation de la matière organique), physiques (diffusion, advection, bioturbation) et chimiques (oxydo-réduction, précipitation, complexation, dissolution, sorption, désorption, précipitation). L'oxydation du carbone organique par l'oxygène, les nitrates, les oxydes de fer, de sulfate ou de manganèse, est l'une des principales réactions de la diagenèse précoce. La microfaune aquatique peut être un agent accélérateur de la dégradation de la matière organique, comme par exemple l'action des bactéries sur les réactions de sulfato-réductions impliquées dans la formation de la pyrite (FeS_2).

2.2. Granulométrie des sédiments

La granulométrie des sédiments est définie par la taille des particules (Collinson, 1996 ; Miall, 1996) dont le ratio entre les fractions fines et grossières dépend de la nature de la roche, de la

topographie du bassin et de la distance parcourue (Hadley & Shown, 1976). En effet, plus la pente diminue plus les particules grossières vont sédimenter, tandis que les plus fines vont transiter plus vers l'aval (Haida, 2000). Selon leur taille, la fraction minérale des sédiments détritiques peut être regroupée en trois principales classes (Blott & Pye, 2001 ; Chamley, 1988) :

- **Les rudites** (Ø > 2 mm) : comprenant les graviers fins < les cailloux < les galets < les blocs.
- **Les arénites** : comprenant les sables grossiers (2000-200 µm) et les sables fins (200-63µm) ;
- **Les lutites** : comprenant les limons grossiers (20-63µm), les limons fins (20-2µm) et les argiles (≤ 2µm).

La texture des sédiments peut être définie moyennant le triangle texturales proposé par Shepard, (1954), en se basant sur les différentes proportions granulométriques relatives aux sables, limons et argiles (Fig. 5).

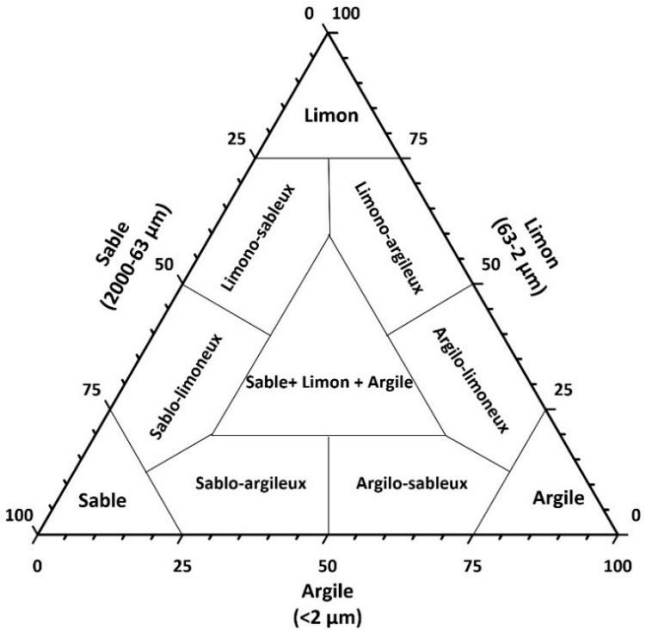

Figure 5. Diagramme triangulaire pour classification des sédiments en fonction de leur texture (Shepard, 1954).

La taille des particules joue un rôle fondamental dans la capacité de rétention des éléments traces métalliques par les sédiments (Probst et al., 1999). En effet, la fraction fine (≤ 63µm) est caractérisée par une grande cohésion des particules et une charge électronique élevée lui

procurant un grand pouvoir d'adsorption des contaminants métalliques et de complexation avec la matière organique (Geffard, 2001). Cette fraction, composée d'argiles et de limons, est dotée d'une surface spécifique très élevée (Tab. III), jouant un rôle important dans les phénomènes de rétention et du transport des ETM au sein des systèmes fluviaux (Evans, 1989). En revanche, les minéraux grossiers (> 63 µm) ont une faible propriété de cohésion et une surface d'adsorption plus faible et donc, généralement, les contaminants leur sont peu associés(Wacila, 2012).

Tableau III. Principales classes granulométriques des sédiments et leur surface spécifique (d'après Jackson (1979).

Sous –classe	Taille granulométrique (µm)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$ poids sec)
Argiles	0.5	4.52
	1	2.26
	2	1.13
Limons	4	0.57
	62	0.036
Sables	2000	0.00113

3. Facteurs de contrôle et spéciation des éléments traces métalliques dans les rivières.

Au niveau des systèmes aquatiques, les éléments traces métalliques se répartissent entre les deux phases dissoute et solide ayant des propriétés géochimiques différentes (Luoma & Rainbow, 2008) avec possibilité d'échange au cours du temps (Buffle, 1988).

La spéciation des ETM est conditionnée par les processus de sorption, notamment l'adsorption-désorption et par les processus de précipitation-dissolution-coprécipitation (Tessier et al., 1996b).

Afin de mieux comprendre le comportement des ETM au sein des systèmes fluviaux, il est important de connaître les différents facteurs qui influencent leur distribution, mobilité, spéciation et disponibilité, notamment, les compartiments sédimentaires et les paramètres physicochimiques du milieu aquatique.

3.1. Compartiments sédimentaires

3.1.1. Les argiles

D'un point de vue granulométrique, les argiles sont définies comme des matériaux très fins dont la taille ne dépasse pas 2 µm, et d'un point de vue minéralogique, on les définie comme étant des minéraux aluminosilicates hydratés($nSiO_2Al_2O_3$, mH_2O) (Brahic et al., 1999). Ces minéraux en feuillets « phyllosilicates » sont composés d'une alternance de couches ***Tétraédriques,*** composées de silice $[SiO_4]^{4-}$ (T), et de couches ***Octaédriques,*** composées d'hydroxyde d'alumine ($[Al(OH)_6]^{3-}$ (O)). Leur espace interfoliaire est occupé par divers cations compensateurs tels que Ca^{2+}, Na^+ et K^+. Les minéraux argileux sont différenciés par la distance réticulaire (épaisseur du feuillet et de l'espace interfolliaire) et par la structure des feuillets. On y trouve (Fig. 6) :

- **Les kaolinite**s ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) : leurs feuillets sont d'une épaisseur d'environ 7 Å et elle sont constituées d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T-O), neutre et sans substitution dans les couches ;
- **Les illites** ($K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$: l'épaisseur de leurs feuillets est d'environ 10 Å, et elles sont composées d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (T-O-T) ;
- **Les chlorites** $(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$) : ce sont des minéraux à 14 Å, à structure de type (T-O-T) dont les espaces interfoliaires sont riches en Mg et OH.

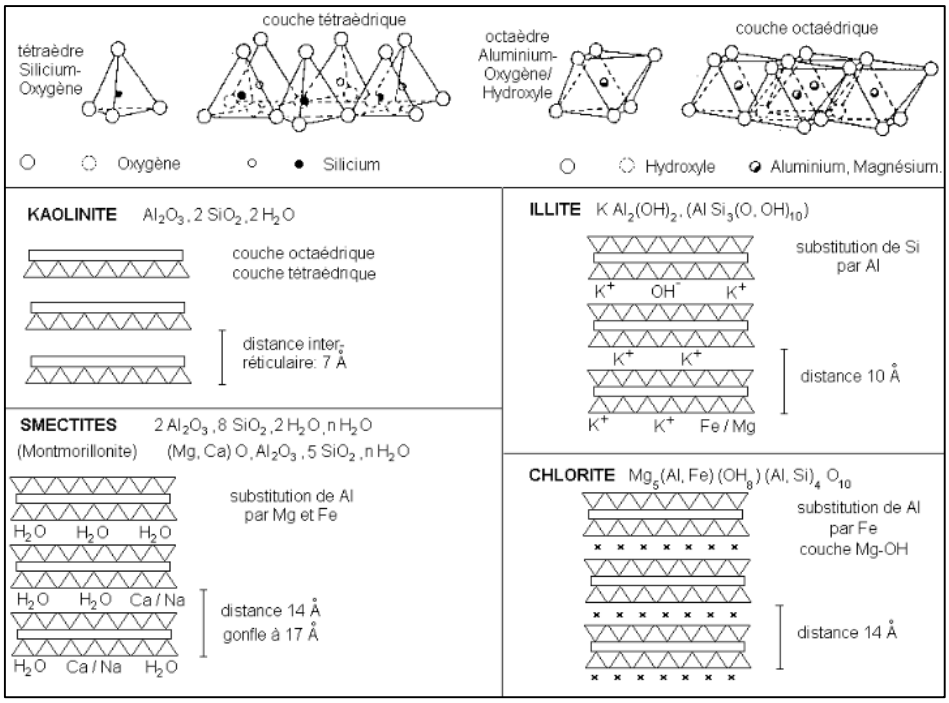

Figure 6. Structure des minéraux argileux (Schulz & Zabel, 2000)

Les surfaces des argiles sont chargées négativement dues, principalement, aux substitutions des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} dans les structures tétraédriques, tandis que dans les couches octaédriques la substitution se produit entre les ions Al^{3+} et les ions divalents comme Fe^{2+} et Mg^{2+}. Ces charges négatives favorisent la fixation et le transport des cations dissous dans la phase liquide aussi bien dans les surfaces des minéraux argileux que dans les espaces interfoliaires (Gounou, 2008). Grâce à leur structure en feuillet et leur taille très fine, les argiles sont dotées d'une surface spécifique très élevée, comprise entre 5 et 800 $m^2.g^{-1}$ (Marot, 1998). Ainsi, de par leur structure, leurs propriétés électriques et surfaces spécifiques, les minéraux argileux présentent une grande affinité avec les éléments traces métalliques (Alves Martins et al., 2015 ; Wang & Li, 2011).

3.1.2. Les sulfures

Les sulfures sont des composés chimiques résultant de la combinaison du soufre avec un autre élément chimique (généralement les métaux) (Aubert et al., 1978). Parmi les sulfures inorganiques, deux classes sont distinguées, à savoir : 1) les acides volatiles sulphides (AVS) qui sont instables, volatiles, facilement rédoxydables, mal cristallisés ou amorphes et se constituent principalement des sulfures de manganèse (MnS) et de fer (FeS) (Rickard & Morse,

2005) ; (2) les sulfures de chrome réductibles (CRS), qui sont réfractaires, plus stables, et constitués essentiellement de la pyrite et du soufre élémentaire (Billon et al., 2002).

Dans les écosystèmes riverains, la formation des sulfures est fortement conditionnée par les conditions d'oxydo-réduction du milieu. En effet, dans les milieux aérobiques, et au niveau des interfaces eau-sédiment, le soufre est oxydé et se présente sous forme de sulfates (SO_4^{2-}), tandis qu'en milieu anoxique, les sulfates sont réduits en sulfure d'hydrogène par certaines bactéries sulfato-réductrices (Aubert et al., 1978). Le sulfure d'hydrogène est très impliqué dans les processus de fixation des métaux dans les sédiments, soit par adsorption sur des minéraux sulfatés comme la pyrite (FeS_2), la pyrrhotite (FeS), et la greigite (Fe_3S_4) ou soit en précipitant directement sous forme de sulfure métallique, tels que CdS, HgS PbS, ZnS (Charriau et al., 2011 ; Morse & Luther, 1999). En fait, bien que les sulfures précipitent habituellement avec le fer (réaction 1), celui-ci peut être substitué par les métaux divalents comme Cd^{2+} , Mn^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+}, formant ainsi des sulfures métalliques (MS – réaction 2) (Huerta-Diaz et al., 1998 ; Rosso, 2006).

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow FeS + 4H_2O \quad (1)$$

$$M^{2+} + FeS_{(s)} \rightarrow MS + Fe^{2+} \quad (2)$$

Sous des conditions anoxiques, les sulfures métalliques sont très insolubles, même dans les milieux très acides, limitant ainsi la disponibilité des métaux dans l'eau. Par contre, dans les milieux aérés, ces minéraux, comme la pyrite par exemple, s'oxydent et libèrent des sulfates et des (oxy)-hydroxydes qui à leur tour peuvent adsorber des ETM de la phase dissoute (Isaure, 2001).

3.1.3. Les calcites

En milieu aquatique, les carbonates peuvent être d'origine biologique et ou résultent de divers processus physico-chimiques. Ils sont constitués d'un groupe de 130 espèces minérales, amplement dominé par la dolomite $CaMg(CO_3)_2$(s), la calcite ($CaCO_3$), la rhodochrosite ($MnCO_3$) et la sidérite ($FeCO_3$) (Sigg et al., 2006). Ils ont un caractère tampon et leur dissolution contrôle partiellement le pH (Blanchard, 2000). Dans les sédiments, les carbonates possèdent des surfaces sur lesquelles les ETM peuvent être fixés. Cette fixation peut faire intervenir un ensemble de processus chimiques simultanés, comme la complexation, la co-précipitation (Crocket & Winchester, 1966) et la sorption (Davis et al., 1987 ; Dietrich et al.,

2016). Parmi les minéraux carbonatés, la calcite par exemple, présente une forte affinité avec les métaux divalents comme Cd, Zn, Co et Ni (Zachara et al., 1991). Le cadmium dispose d'une très grande affinité avec le calcium due à leurs rayons ioniques presque similaire (0.095 nm et 0.1 nm, respectivement). Selon le pH du milieu et les teneurs en Cd, cette similitude induit une substitution du Ca dans les minéraux carbonatés par Cd, formant ainsi du carbonate de cadmium ($CdCO_3$ et $CaCO_3$-$CdCO_3$) (McBride, 1980 ; Papadopoulos & Rowell, 1988). Des processus de co-précipitation peuvent aussi être observés entre la calcite et Zn et ou Cu (Vansimaeys, 2011). Ces propriétés permettent aux minéraux carbonatés de jouer un rôle important dans la disponibilité des ETM dans les rivières et de contrôler leurs flux au niveau des interfaces eau-sédiment.

3.1.4. Les (oxy)-hydroxydes

Dans l'environnement, les (oxy)-hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium sont particulièrement présents dans les argiles (fraction ≤ 2), mais ne sont pas des phyllosilicates (Aubert et al., 1978 ; Sposito, 1984). Ces derniers sont formés par oxydation des cations Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, suite à des processus biotiques et/ou abiotiques, contrôlés par les conditions de pH du milieu (Förstner & Wittmann, 1983). Ces ions oxydés forment ensuite des amas solides insolubles de formes cristalline ou amorphe appelés (oxy)-hydroxydes.

Les oxydes de manganèse sont moins présents que les oxydes de fer mais ont un rôle très important en raison de leur affinité pour les ETM (Gadde & Laitinen, 1974). Pour les oxydes d'aluminium, la forme la plus abondante est la gibbsite ($Al(OH)_3$) (Alloway, 1995).

Les groupes O et OH de ces minéraux agissent, selon le pH du milieu, comme des bases faibles ou des acides faibles (Sigg et al., 2006 ; Stumm & Morgan, 1996) provoquant à la surface des particules des réactions de substitution entre les ions H^+ et les ions métalliques (Tessier et al., 1985). En raison de leurs charges négatives et de leur grande surface spécifique, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse constituent les principales phases porteuses des ETM dans les sédiments (Gheju et al., 2016 ; Tessier et al., 1996b ; Wang & Li, 2011).

3.1.5. La matière organique

La matière organique des sédiments est composée de résidus d'origine animale ou végétale et de leurs produits de dégradation. Elle est généralement composée d'un mélange de biopolymères (les polysaccharides, protéines, les acides aminés et les lipides) dotés d'une

structure simple, et de géopolymères (substances humiques) (Carstea et al., 2009 ; Schulten & Leinweber, 2000 ; Zhao, 2011).

Dans les sédiments, la fraction organique est prédominée par les substances humiques (MacCarthy, 2001) définies en trois classes en fonction de leur solubilité: *les acides humiques* solubles en milieu alcalin, *les acides fulviques* solubles en milieu acide et alcalin et *les humines* qui sont insolubles (MacCarthy, 2001). Dans les eaux douces, environ 40 à 80% de la matière organique est composée d'acides fulviques, alors que les acides humiques n'y représentent qu'environ 5 à 10% (Audry et al., 2006).

Les substances humiques sont les composés organiques qui contrôlent le plus les ETM (Audry, 2003). Tout comme les argiles, ces substances sont dotées d'une surface spécifique très élevée dépassant les 1000 $m^2.g^{-1}$. Elles peuvent réagir directement avec les métaux, formant ainsi des complexes organo-métalliques hétérogènes plus ou moins stables, ou bien indirectement par association aux particules minérales (oxy-hydroxydes et/ou des argiles), formant des agrégats organo-minéraux (Charriau et al., 2011 ; Seda et al., 2016). Parmi les cations métalliques divalents, les matières humiques ont une affinité préférentielle pour Cu, Ni et Zn (Sigg et al., 2006).

Les conditions de pH, de potentiel redox ainsi que la composition ionique des eaux interstitielles influent fortement sur la spéciation et la mobilité des ETM, soit en les piégeant dans les sédiments, soit, en les libérant dans la colonne d'eau (Audry et al., 2010 ; Canavan et al., 2007). En effet, la minéralisation de la matière organique et la réduction des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, entraînent une libération des métaux, comme As et Co, qui peuvent précipiter avec les sulfures après réduction des sulfates dans la zone anoxique (Lesven et al., 2008).

3.2. Paramètres physico-chimiques

3.2.1. Potentiel hydrogène (pH)

Dans l'environnement naturel, le potentiel hydrogène (pH) joue un rôle important dans le comportement des éléments chimiques (Salomons & Förstner, 1984 ; Sigg et al., 2006). Dans la colonne d'eau des rivières, les valeurs du pH sont principalement liées à l'origine des eaux (pluie, fonte des neiges, nappe, source, eaux de surface, sub-surface …), à la nature des formations lithologiques drainées, aux processus biologiques (minéralisation de matière organique, respiration, photosynthèse, oxydation des sulfures), et aux apports d'origine anthropique (les pluies acides, les déchets solides et les effluents industriels et/ou domestiques,

lessivage des produits phytosanitaires…) (Miller & Orbock Miller, 2007). Dans les sédiments, les variations du pH sont liées aux activités biologiques, comme par exemple la réduction des nitrates, et la production d'acides organiques ou encore l'oxydation des sulfures en sulfate. Pour un pH relativement neutre à basique ($6.5 \leq pH \leq 8.5$), les eaux de rivière sont contrôlées par le pouvoir tampon (en particulier CO_3^{2-} , HCO_3^- et CO_2), permettant de maintenir le pH à un niveau stable (Sigg et al., 2006).

Les phénomènes d'adsorption/désorption et précipitation/dissolution des ETM sont fortement conditionnés par les teneurs du pH (Hong et al., 2011 ; Hong & Reible, 2014). En effet, en milieu acide, les ETM cationiques adsorbés sur les surfaces des argiles, par la matière organique, et les oxydes de fer et de manganèse, auront plus tendance à se désorber ou à se dissoudre, par compétition avec les protons (Förstner et al., 1989) (Fig. 7). Par contre, en milieu basique, c'est plutôt les phénomènes d'adsorption ou de précipitation qui se produisent (Sigg et al., 2006). Les ETM peuvent ensuite se solubiliser de nouveau par compétition avec les OH^- en solution. De nombreux ETM se trouvent également sous forme d'oxydes anioniques. Leur solubilité est opposée à celle des cations où ils tendent plus à être adsorbés/précipités quand le pH diminue.

En plus de son influence directe sur les ETM, le pH peut aussi influencer la concentration des éléments traces métalliques via son action sur les phases porteuses. En effet, plus le pH est faible, plus la dissolution des oxydes et la solubilisation des minéraux carbonatés, sulfurés et silicatés augmente (Du Laing et al., 2009), tandis que les pH élevés provoquent la minéralisation des composés organiques.

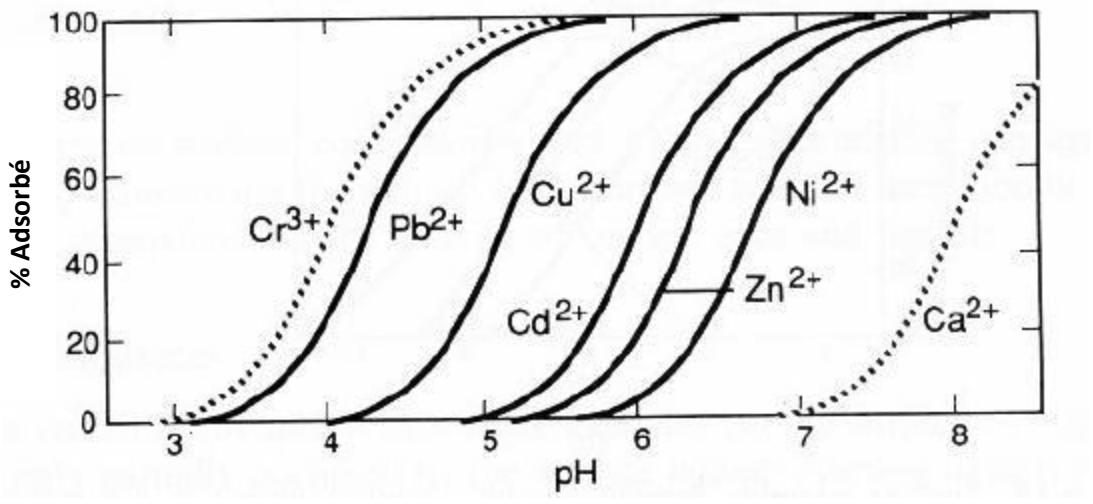

Figure 7. Adsorption des éléments traces métalliques cationiques sur les oxy-hydroxydes de fer en fonction du pH (Sigg et al., 2001).

3.2.2. Potentiel d'oxydo-réduction (Eh)

Le potentiel d'oxydoréduction (noté aussi Eh, et exprimé en volts (V)) mesure l'aptitude du milieu à l'oxydation ou à la réduction. Il est contrôlé en partie par le pH et les teneurs d'oxygène du milieu. La variation des états d'oxydation/réduction dans la colonne d'eau et dans les sédiments affecte fortement la dynamique des espèces chimiques (Atkinson et al., 2007 ; Miao et al., 2006 ; Popenda, 2014). Dans les eaux des rivières naturelles, le potentiel redox varie de (-800) mV à (+1200) Mv (Brown et al., 1999), alors que dans les sédiments, il évolue entre (-300) mV et (+500) (Patrick & DeLaune, 1977).

Dans les sédiments, les composantes les plus sensibles aux conditions d'oxydo-réduction sont les sulfures et les oxy-hydroxydes métalliques. Généralement, en l'absence de sulfures, les conditions réductrices, en milieu anoxique, favorisent la solubilisation des oxydes et hydroxydes de Fe et de Mn et ainsi que les ETM qui y sont adsorbés, complexés ou coprécipités (Butler, 2011 ; Davranche & Bollinger, 2000 ; Devallois, 2009). Inversement, sous les conditions d'oxydation, la solubilité et la mobilité des ETM diminue.

Dans la matrice sédimentaire, les conditions d'oxydo-réduction sont généralement influencées par l'intensité de l'activité microbiologique (Sigg et al., 2006). En effet, les changements du potentiel redox se produisent lors des étapes prédéfinies et contrôlées par la valeur d'Eh, la présence de l'oxygène et les réactions biochimiques des systèmes (dégradation de la matière organique, dénitrification, réaction d'oxydoréduction) (Reddy et al., 1986) (Tab. IV).

Tableau IV. Variation des zones de conditions du potentiel redox dans le compartiment eau-sédiment (d'après Reddy et al., 1986)

Eau	Zone de réduction d'oxygène	
Profondeur des sédiments ↓	Zone de réduction d'oxygène Eh = 330 Mv	Respiration aérobique
	Zone de réduction des nitrates Zone de réduction Mn4+ Eh = 100 – 300 Mv	Respiration aérobique facultative
	Zone de réduction de Fe 3+ Eh = 10 -100 Mv	
	Zone de réduction des sulfates Eh =20 -100 Mv	Respiration anaérobique
	Zone de réduction de méthane Eh = 200 Mv	

3.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (exprimé en meq.100g $^{-1}$) représente la capacité maximale des cations échangeables que les particules adsorbantes peuvent retenir à un pH donné. Elle est d'autant plus importante quand les charges négatives à la surface des particules sont élevées. Elle dépend fortement de la quantité de matière organique, des oxydes et des argiles (Du Laing et al., 2002). L'échange des métaux cationiques entre les argiles et la solution varie d'un minéral argileux à un autre selon la structure des feuillets et la surface spécifique (Tab. V). Les kaolinites, par exemple, disposent de peu de site d'échanges, situés dans la zone de rupture latérale des feuillets. Par conséquent, elles ont une surface spécifique et une CEC plus faible, contrairement aux vermiculites et aux smectites où les cations inter-foliaires disposent plus de sites libres et sont facilement échangés.

Tableau V. Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux (d'après Förstner & Wittmann, 1983 ; Morel, 1996))

Minéral	Surface interne ($m^2.g^{-1}$)	Surface externe ($m^2.g^{-1}$)	Surface totale ($m^2.g^{-1}$)	CEC ($meq.100g^{-1}$)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

4. Processus d'interactions entre phase solide-phase liquide

Dans les eaux de rivières, les éléments traces métalliques peuvent être sous forme dissoute, facilement assimilable par les organismes vivants, et particulaire liés à la phase solide (Baize, 1997 ; Citeau, 2004).

Grâce à leurs propriétés physicochimiques, les particules solides en suspension et les sédiments de fond sont considérés comme des réceptacles pouvant immobiliser les ETM en solution, ou les libérer. Dans les sédiments, les ETM sont liés aux différents compartiments de la matrice sédimentaire comme la fraction minérale (la silice, les argiles, oxy-hydroxyde, les carbonates, les phosphates) et la fraction organique (substance humique et fulvique) (Baize, 1997 ; Citeau, 2004). Dans la fraction dissoute, les ETM peuvent être sous forme d'ions libres ou bien complexés et leur distribution selon ces différentes formes constitue sa **spéciation chimique** (Stumm & Morgan, 1996)**.**

La connaissance de la spéciation d'un élément est d'une grande importance puisqu'elle permet de comprendre son comportement et de prédire sa biodisponibilité et sa toxicité pour les organismes aquatiques (Buffle, 1988 ; Tessier & Turner, 1996). Les fractions échangeables et solubles sont considérées comme étant facilement et directement biodisponibles. Les éléments liés aux autres fractions (carbonate, oxydes, phosphates sulfates..) ne libèrent partiellement les ETM, que lorsque les conditions de pH et du potentiel redox le permettent (Zhong et al., 2011). Ainsi, la spéciation, la biodisponibilité et la mobilité des ETM au niveau des différents compartiments des rivières, sont conditionnées d'une part, aux conditions physico-chimiques du milieu (pH, Eh, alcalinité, CEC…), et d'autre part, aux processus complexes intervenant à l'interface eaux-particules, définis par le terme générique « sorption ». Parmi ces processus, on trouve (Fig. 8) :

- L'adsorption-désorption : L'adsorption représente le processus le plus important de contrôle des ETM (ions libres ou molécules) dissous à la surface d'un substrat solide (sédiments ou MES) sans formation d'une molécule tridimensionnelle (Sposito, 1989). Ce processus réversible permet la remise en solution des ETM par désorption (Warren & Haack, 2001). La phase solide de piégeage des ETM peut correspondre aux argiles (smectites, illites …), à la matière organique, aux carbonates, aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, aux phosphates ou aux sulfures. Plusieurs facteurs contrôlent ce processus d'adsorption, notamment le pH, la charge, la concentration des cations majeurs concurrents, le site d'échange disponible, l'aire d'adsorption etc.

- La précipitation, la co-précipitation et la dissolution : La précipitation est le passage d'une espèce chimique de l'état dissous, à l'état solide induisant la formation d'une phase solide ou bien l'augmentation de la surface d'un solide existant (Sposito, 1989). En milieu aquatique naturel, les ETM précipitent particulièrement sous forme de sulfures, d'hydroxydes, et de carbonates, mais aussi sous forme de phosphates et de silicates (Evans, 1989). Néanmoins, les ETM sont souvent présents à des teneurs faibles dans la solution, et plus concentrés dans la phase solide par adsorption, et aussi par co-précipitation suite à leur incorporation aux minéraux majeurs. Les principales phases mises en jeu dans les processus de co-précipitation sont les carbonates et les oxy-hydroxydes (Sposito, 1989).

- L'échange ionique : Ce processus consiste en la substitution d'un ion présent à la surface d'un solide par un ETM présent en solution. L'affinité des ions métalliques avec les sites d'échange est plus importante suite à l'augmentation de leur charge et à la diminution de leur diamètre hydraté (Förstner & Wittmann, 1983). La fixation des ions par échange ionique s'accompagne toujours d'une désorption de quelques ions présents sur le solide afin de conserver l'électroneutralité de la surface. Les éléments traces métalliques impliqués dans ce genre de réaction sont très mobiles.

- La complexation : Ce processus met en jeu des liaisons ioniques ou covalentes avec des ligands organiques (acides carboxyliques, acides humiques, protéines, …) et inorganiques (OH^-, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}). Elle est difficilement réversible et très sélective impliquant que seules les liaisons entre éléments chimiques ayant une configuration électronique adaptée sont possibles (Sigg et al., 2001).

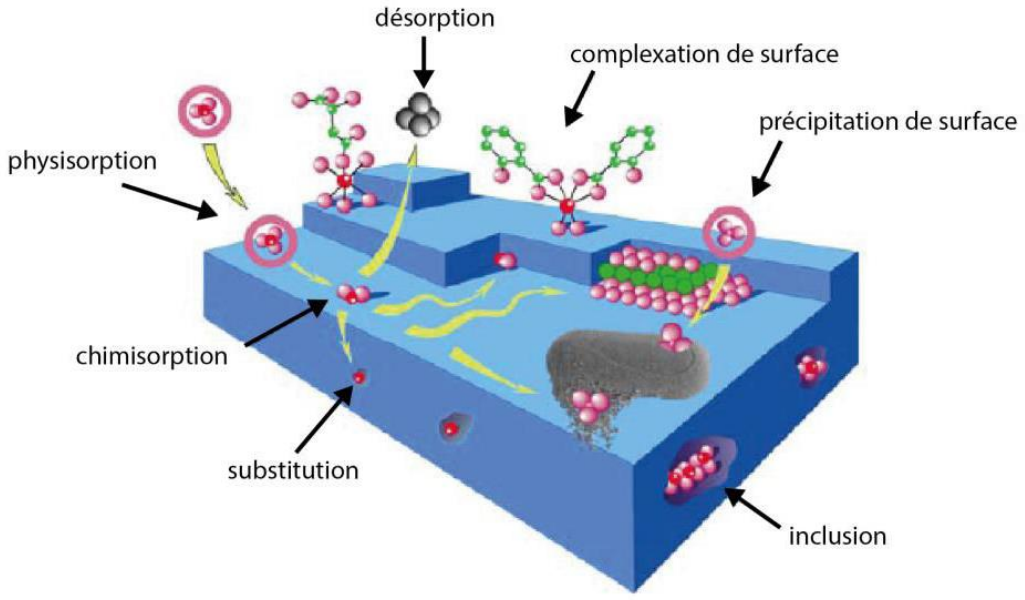

Figure 8. Principales interactions des éléments traces métalliques à l'interface solide/liquide (modifié d'après Manceau et al. 2002).

Conclusion

Dans un bassin versant, les éléments traces métalliques peuvent être : sous forme soluble, colloïdale et particulaire. Certains de ces éléments (Cu, Zn, Mg, Mn, Co, notamment) sont considérés, à de faibles doses, comme indispensables pour le développement des organismes vivants (Cu, Zn, Mg, Mn, Co), d'autres n'ont aucune fonction biologique et présentent des risques d'écotoxicité, même à de très faibles doses (Pb, Hg, Cd).

La composition géochimique des eaux et des sédiments de rivière est fortement influencée par la lithologie du bassin versant. Toutefois, les activités anthropiques (industrielles, ménagères, agricoles, artisanales…) peuvent libérer de nombreuses substances chimiques à travers des rejets (solides, liquide, gazeux) modifiant considérablement les concentrations naturelles. Parmi ces éléments, on trouve les éléments traces métalliques sous forme dissoute et particulaire. La spécificité physicochimique des ETM leur attribue une plus grande affinité pour les compartiments sédimentaires, notamment : les argiles, les oxydes, les sulfates, les phosphates, les carbonates et la matière organique. La spéciation des ETM dans ces différents compartiments est fortement contrôlée par plusieurs processus, notamment l'adsorption, la précipitation et la complexation. Toutefois, des processus inverses peuvent se produire (désorption, dissolution, échange ionique…) selon les conditions physico-chimiques du milieu (pH, potentiel redox, liaison ionique et oxygène dissous), favorisant ainsi la mobilité des ETM ainsi que leur disponibilité. Il est donc très important de connaitre comment ces éléments traces métalliques se comportent dans des bassins versants carbonatés sous conditions hydro-climatiques différentes.

Chapitre II : Zone d’étude et Méthodologie

A. Présentation générale du Bassin versant du Sebou

Dans cette première partie du chapitre sera présenté le bassin versant du Sebou dans son contexte naturel et socio-économique. Toutefois, il est à souligner que dans ce travail, la zone d'étude concerne seulement la partie fluviale, qui s'étend du haut Sebou (le moyen atlas) jusqu'à la ville de Mechraâ Bel Ksiri sur une superficie de 26,200 km² (Fig. 9). Afin d'éviter toute influence des eaux saumâtres sur nos objectifs d'étude, la station hydrométrique de la ville de Mechraâ Bel Ksiri sera désignée comme exutoire des apports fluviaux du Sebou, désignée ci-après par la station S6.

I. Caractéristiques environnementales du bassin versant du Sebou

1. Situation géographique

Le bassin versant du Sebou (BVS) est localisé au Nord-Ouest du Maroc entre les méridiens 4° et 7° Ouest et les parallèles 33° et 35° Nord et occupe une superficie de 40 000 km² (soit environ 6% de la superficie du pays). Le fleuve Sebou prend naissance au Moyen Atlas et parcours environ 500 km avant de rejoindre l'Océan Atlantique (Fig. 9).

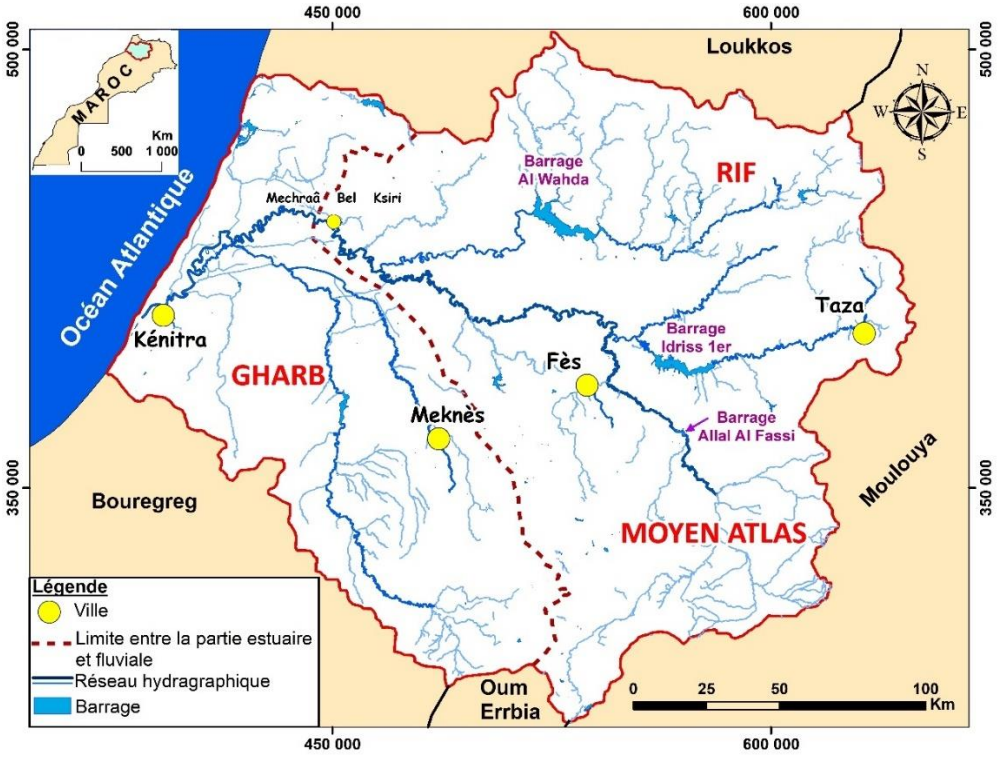

Figure 9. Carte de localisation du Bassin hydraulique du Sebou (Nord-Ouest du Maroc).

2. Géomorphologie et réseau hydrographique

2.1. Aspects géomorphologiques

Le bassin du Sebou, situé sur une demi-cuvette, est caractérisé par une grande diversité géomorphologique (Fig. 10) : au Nord, la chaine du Rif (10 000 km²) ; au Sud-Est, le versant Sud de la chaine du Moyen Atlas (13 000 km²) ; au Sud, la Meseta marocaine (3 000 km²) ; dans la partie centrale, la plaine du Saïs ; à l'Est, le couloir Fès-Taza (4 000 km²) ; et enfin à l'Ouest, la plaine du Gharb (10 000 km²) (ABHS, 2014).

La chaîne de montagne du Rif culmine à 2400 m avec des altitudes qui baissent graduellement vers le sud (300 à 400 m). Les formations Rifaines se différencient par des pentes très raides ainsi que par une structure géologique particulièrement complexe dotée de nappes de charriage empilées les unes sur les autres. La rivière d'Ouergha, un des principaux affluents du Sebou, parcours le Prérif à travers des vallées très encaissées (Haida, 2000).

Au Sud-Est, le bassin versant du Sebou est limité par le moyen atlas culminant à 2800 m. Il se présente sous forme de plateaux étagés dominés par des formations calcareuses-dolomitiques fortement karstifiées, ainsi que par des chaines plissées qui protègent le bassin des influences sahariennes (Haida, 2000).

La plaine alluviale du Gharb, située au Nord-Ouest du bassin, est encadrée par les collines Prérifaines (au Nord), par le plateau central (au Sud-Est) et par les dunes littorales dont l'altitude dépasse généralement 10 m (à l'Ouest, sur la côte atlantique). Cette plaine se présente sous forme d'une cuvette basse dont la majeure partie se trouve à 10 m au-dessous du niveau de la mer (Haida, 2000).

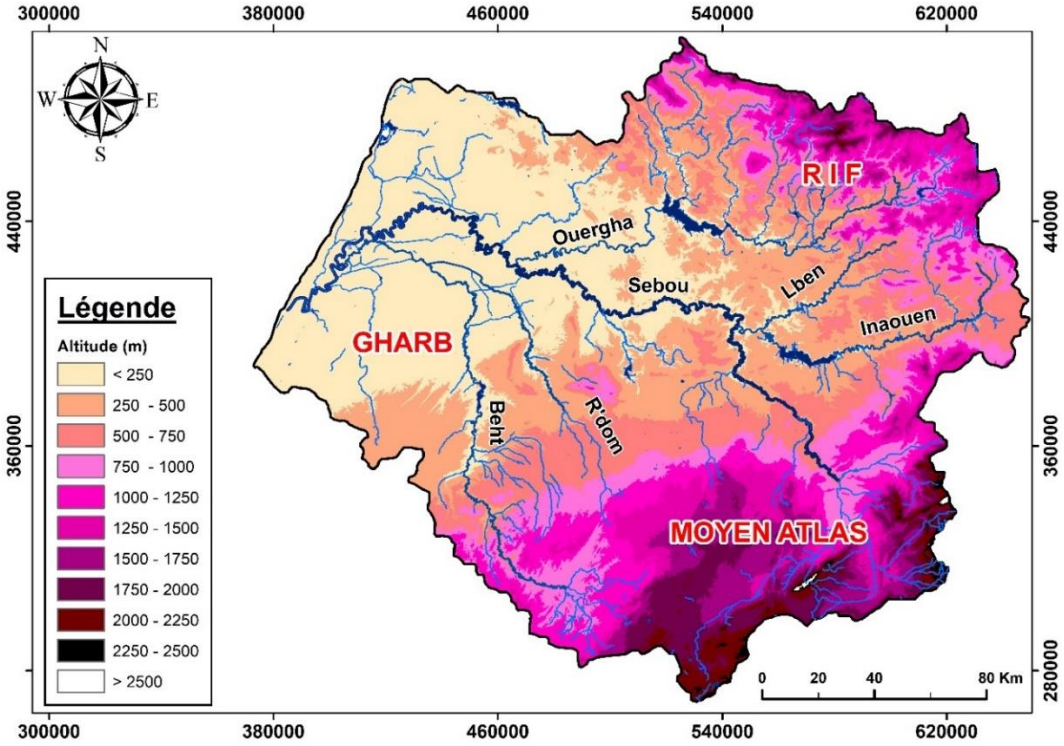

Figure 10. Carte hypsométrique du bassin hydraulique du Sebou (les données numériques d'élévation ont été obtenues à partir de la mission SRTM (Shuttle Radar Data Topography Mission) de la navette spatiale Endeavour de la NASA (Jarvis et al., 2008).

2.2. Réseau hydrographique

Le Sebou prend naissance dans le Moyen Atlas au niveau de la rivière Guiguou et se jette dans l'Océan Atlantique après avoir reçu les apports de plusieurs affluents en provenance du Moyen Atlas (Rivières Zlou, Fès et Mikkes), du Rif et Prérif (Inaouen, Lebène et Ouergha) et du plateau central (Beht et R'dom). Les affluents du Sebou coulent généralement dans le sens SSE-NNO, à l'exception de la rivière de Fès qui coule de l'Ouest à l'Est.

D'un point de vue hydrologique, le bassin du Sebou peut être subdivisé (de l'amont vers l'aval) en cinq ensembles (ABHS, 2014) :

- Le Haut Sebou (6 000 km²) : Doté d'une longueur de 133 km, le cours supérieur du fleuve Sebou coule dans les gorges étroites et profondes creusées dans les calcaires karstiques du Causse moyen atlasique, recevant des débits provenant de plusieurs sources, comme l'Aïn Sebou et l'Aïn Timedrine. Dans ce tronçon, la pente moyenne du Sebou ne dépasse pas 0.07%.

- Le moyen Sebou (5 400 km²) : Dans cette partie du bassin, le Sebou coule dans une vallée alluviale avec une pente très faible (0.003 à 0.008%). Il reçoit les apports de l'affluent de Fès venant du plateau tabulaire du Moyen Atlas ainsi que ceux de l'Inaouen (5 200 km²) drainant une vallée alluviale qui constitue la frontière entre les domaines Rifain et Atlasique.
- Le bassin d'Ouergha (7 300 km²) : drainé par la rivière d'Ouergha (120 km), l'un des principaux affluents du Sebou. Ses principaux affluents sont les rivières : Ras Ouergha, Guezzaz, Asfalou, Sra, Amzez, Sahela, Aoudour, Aoulai et Aoudiar. La longueur de ces cours d'eau varie entre 50 et 100 km. Les pentes de leurs bassins versant est faible au niveau de la confluence (0,02 et 0.04 %) alors qu'elles sont plus importantes en amont, de l'ordre de 10 à 20 %.
- Le bas Sebou (6 000 km²) : caractérisé par un chenal instable et insuffisant pour supporter les débits de crue. Après sa confluence avec l'Ouergha, le Sebou parcourt 237 km avant d'atteindre l'Océan. Le cours inférieur du Sebou serpente à travers la plaine du Gharb et reçoit les apports des affluents R'Dat et Beht. Sans la présence de nombreux méandres, le Sebou n'aurait que 85 km avant d'atteindre son embouchure.
- Le bassin du Beht (9 000 km²) : drainé par la rivière Beht qui rejoint le Sebou dans la plaine du Gharb. Son principal affluent est la rivière de R'dom.

3. Géologie et Couverture pédologique

3.1. Contexte géologique

Le bassin versant du Sebou se caractérise par une structure géologique complexe et diversifiée (Fig. 11). La variation d'altitude entre l'amont et l'aval du bassin permet de distinguer trois grands ensembles géomorphologique : le Haut, le Moyen et le Bas Sebou (Snoussi et al., 2002).

Le haut Sebou fait partie des chaînes de l'Atlas, massif montagneux qui s'étend du Nord-Est au Sud-Ouest. Il est limité au nord par le couloir sud-Rifain (plaine de Fès-Meknès et vallée d'Inaouen), au Sud par la vallée de la haute Moulouya, à l'Est par la vallée de la moyenne Moulouya et à l'Ouest par la Meseta Marocaine. Le Moyen Atlas est caractérisé par des formations calcaro-dolomitiques du Lias, affectées par une intense érosion karstique (Dridri & Fedan, 2001). On y retrouve aussi des formations basaltiques résultant de l'activité volcanique du Quaternaire (Haida, 2000).

Au Nord du bassin versant du Sebou, le moyen Sebou intègre le domaine géologique Alpin du Nord d'Afrique, au niveau des montagnes Rifaines et Prérifaines. Ces formations géologiques correspondent aux flyschs d'âge tertiaire. Ce sont principalement des schistes alternés avec des marnes à éléments quartziques et gréseux. Les collines et les rides Prérifaines sont recouvertes englobées par les marnes bleues friables d'âge Miocène, très érodables, alors que les marnes blanches, marno-gréseuses et les marno-calcaires sont plus compactes et imperméables, favorisant ainsi le ruissellement. La fraction argileuse provenant principalement des apports latéraux est dominée par les minéraux argileux de type smectites, avec des faciès détritiques montrant localement des proportions importantes d'illite (Dridri & Fedan, 2001).

Le bassin du Saïs et le couloir Fès-Meknès (compris entre le Moyen Atlas et les chaînes du Rif) sont constitués de formations calcaires du Lias à remplissage principalement Tertiaire et Quaternaire perméables. Des évaporites, correspondant à des montées en diapir du Trias gypseux et salifère, affleurent au Prérif principalement dans la région de Jbel Tissa et Jorf El Melh (Haida, 2000).

Le bas Sebou est constitué de formations permo-triasiques et primaires imperméables. Il parcourt la plaine du Gharb sur une distance de 225 km avant de rejoindre l'Océan atlantique. Cette plaine est constituée d'alluvions argilo-sableuses récentes d'âge Miocène et recouvertes de sédiments fins transportés par le fleuve Sebou et ses affluents pendant le Quaternaire.

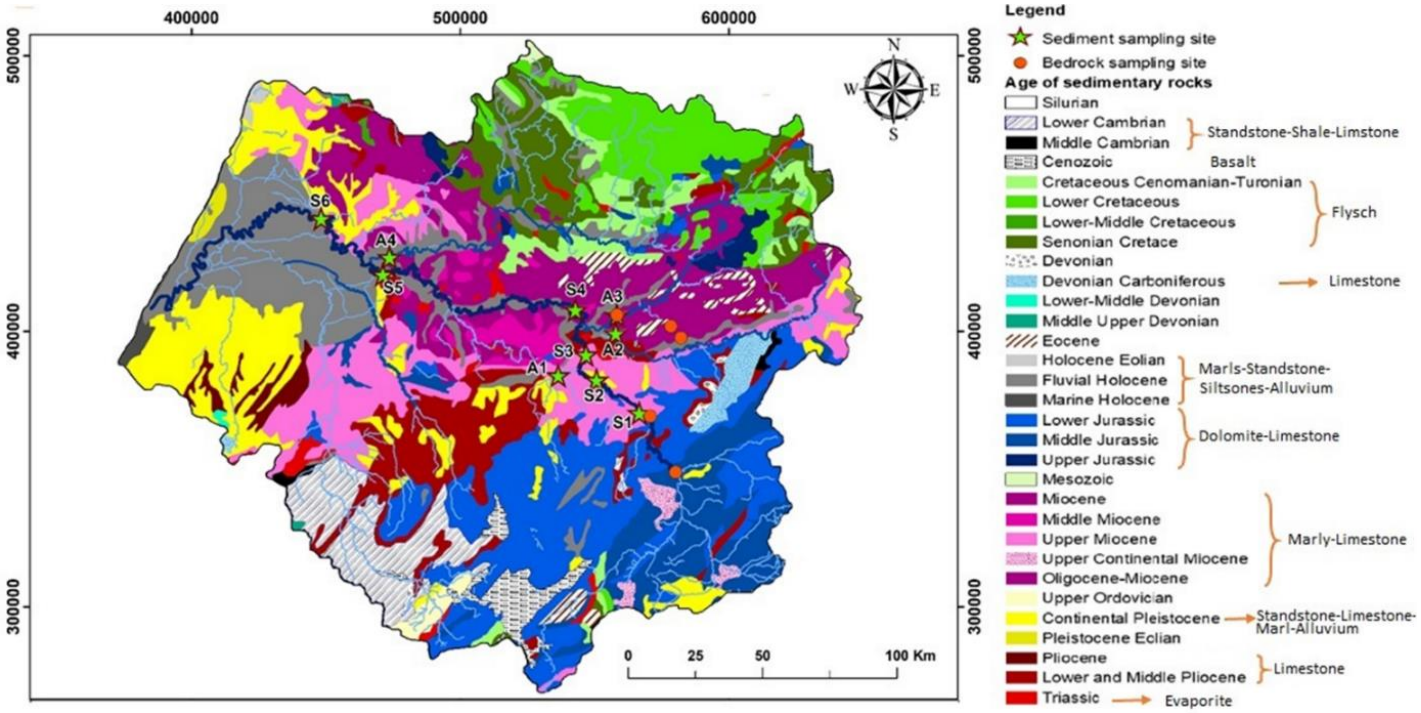

Figure 11. Carte géologique du bassin hydraulique Sebou extraite de la carte géologique du Maroc (1/1000000) réalisée par : M. Saadi, E.A. Hilali, M. Bensaïd, A. Boudda, M. Dahmani, Ministère de l'Energie et des Mines, Direction de la Géologie. (1985). *Source :* (El Mrissani et al., 2021).

3.2. Pédologie

Grâce à sa lithologie bien diversifiée, le bassin versant du Sebou se caractérise par une couverture pédologique très variée (Fig. 12). Dans le Rif et le Prérif, les sols sont pauvres et peu développés. Les sols des vallées et des versants à fortes pentes sont développés sur des marnes argileuses. Ils sont respectivement de type vertisols hydromorphes (El Kihel, 2003) et des sols peu évolués d'érosion. Ce sont des sols assez riches en calcaires (entre 15 et 30% de calcium (Ca)) à textures argileuses (contenant plus de 50% d'argile).

Au niveau du Moyen Atlas, on retrouve des rendzines dolomitiques, des sols peu évolués d'érosion sur pentes très raides, et des sols calcaires contenants plus de 40% de Ca, développés sur des marnes calcaires.

Le long des cours d'eau (au niveau des terrasses) est couvert de sols peu évolués d'apport, développés sur des matériaux de textures argileuses ou limoneuses, riches en calcaires.

La plaine du Gharb est caractérisée par la présence des vertisols moins hydromorphes caractérisés par une structure motteuse en surface et prismatique en profondeur. Les sols de la forêt « Maâmora » sont constitués d'une couverture de sable reposant sur un niveau argilo-sableux ancien, où on y identifie la présence de concrétions ferrugineuses.

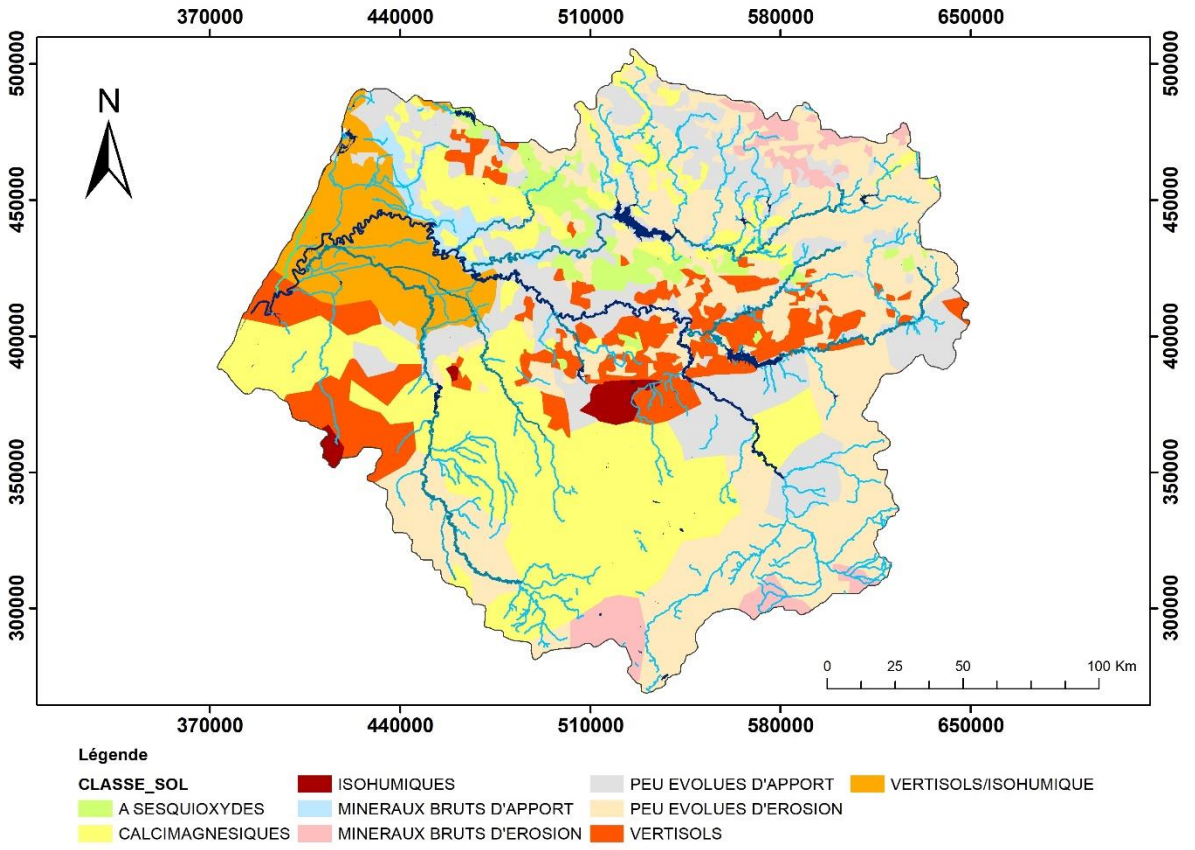

Figure 12. Carte pédologique du bassin hydraulique du Sebou. (Source : *Agence Nationale des eaux et forêt, Maroc).*

4. Végétation

Les forêts occupent une superficie de 1 200 000 ha dans le bassin versant du Sebou (ABHS, 2015). Elles sont situées dans le Gharb (forêt de la Maâmora), le Moyen Atlas et dans les sommets du Rif. Ces forêts sont constituées principalement de chêne-verts, de chêne liège, de cèdres, de thuyas et de matorrals. Elles ont un rôle important dans l'approvisionnement en bois de feu pour les populations riveraines, la réduction de l'érosion, l'envasement des barrages et offrent un espace important pour le pâturage.

Dans les zones basses du bassin versant se développent une végétation saisonnière, intense et de courte durée. Ces végétations sont organisées en associations végétales. Les plantes les plus rencontrées sont : *Scirpus Maritimus, Ammi visnaga, Scolymus maculatus* et *Silybum marianum* (ORMVAG, 1997). Ces plantes ont une grande tolérance aux conditions humides, aux sols lourds et aux teneurs élevées en sel d'où leur importante extension.

Les lits majeurs des cours d'eau du Sebou sont relativement salés. On y trouve une végétation hétérogène principalement peuplée par : *Suaeda fruticosa, Polypogon Monspeliensis, Hordeum Maritimum, Cynodon Dactylor* et *Plantago Cornopus* (ORMVAG, 1997).

Cependant, la végétation naturelle du Sebou, notamment les forêts, subit continuellement, durant ces 10 dernières années, un défrichement au profit de l'agriculture et de l'urbanisme.

5. Climat

De par sa situation géographique, ouvert sur l'Océan Atlantique à l'Ouest, proche de la méditerranée au Nord et dominé par une dépression aride au Sud-Est, le bassin versant du Sebou est doté d'un climat de type méditerranéen à influence océanique et qui devient plus continental à l'intérieur du bassin. Il est caractérisé par la présence de deux saisons contrastées : une saison humide généralement d'Octobre-Novembre à Mai et une saison sèche de Mai-Juin à Septembre (Fig. 13), à l'exception des années très sèches, caractérisées par une période humide très courte (de Février à Avril avec quelques petites averses durant les mois de Décembre et Janvier). En automne et en hiver, les pluies tombent sur une durée de 50 jours dans les plaines, et d'environ 80 jours dans les zones montagneuses.

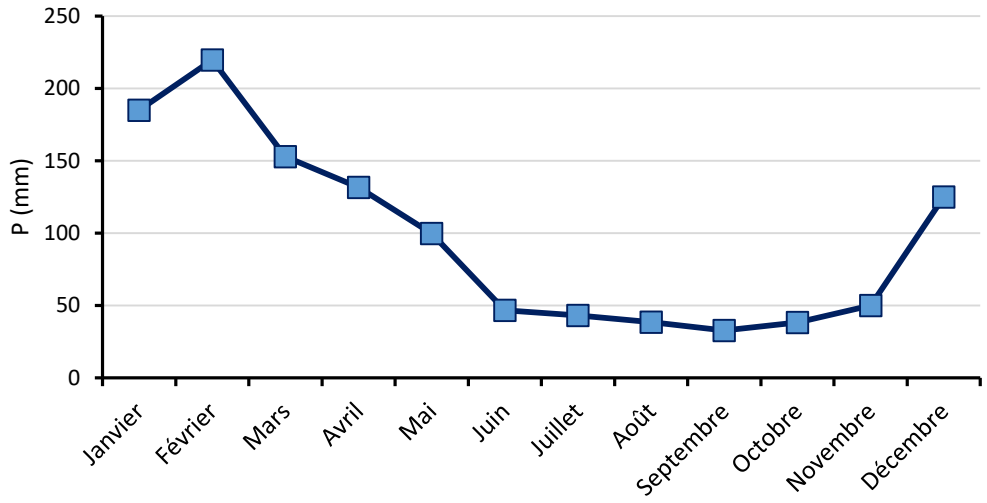

Figure 13. Régime annuel moyen des pluies par mois, pour la période 1970 – 2015, à la station hydrométrique Machraâ Bel Ksiri située en aval du bassin hydraulique du Sebou.

Les précipitations sont mal réparties dans le temps et dans l'espace avec d'importantes variations interannuelles (Haida, 2000 ; Bahin et al., 2017). La moyenne annuelle des pluies sur la période 1973-2008 est de 600 mm.an^{-1}. Les valeurs minimales (400-550mm) sont observées dans les régions du haut Sebou, du moyen Sebou et dans les vallées du Beht. Elles deviennent plus importantes (500-600mm) dans les zones côtières (Gharb) et dépassent largement les 1 000 mm sur les reliefs du Rif (Fig. 14).

En plus des variations spatiales et saisonnières, les précipitations au niveau du bassin versant du Sebou montrent également des variations interannuelles significatives (Fig. 15). D'après des études réalisées sur des données pluviométriques et des débits (Bahin et al., 2017 ; Debrach & Bidault, 1938 ; Haida, 2000), l'alternance entre périodes normales, humides et sèches n'obéit qu'aux règles du hasard. Par ailleurs, l'absence de variations cycliques dans le climat marocain avait été déjà constatée par Debrach et Bidault (1938). On peut donc dire en terme plus simple que la pluviométrie d'une année ne dépend aucunement de celle des années précédentes.

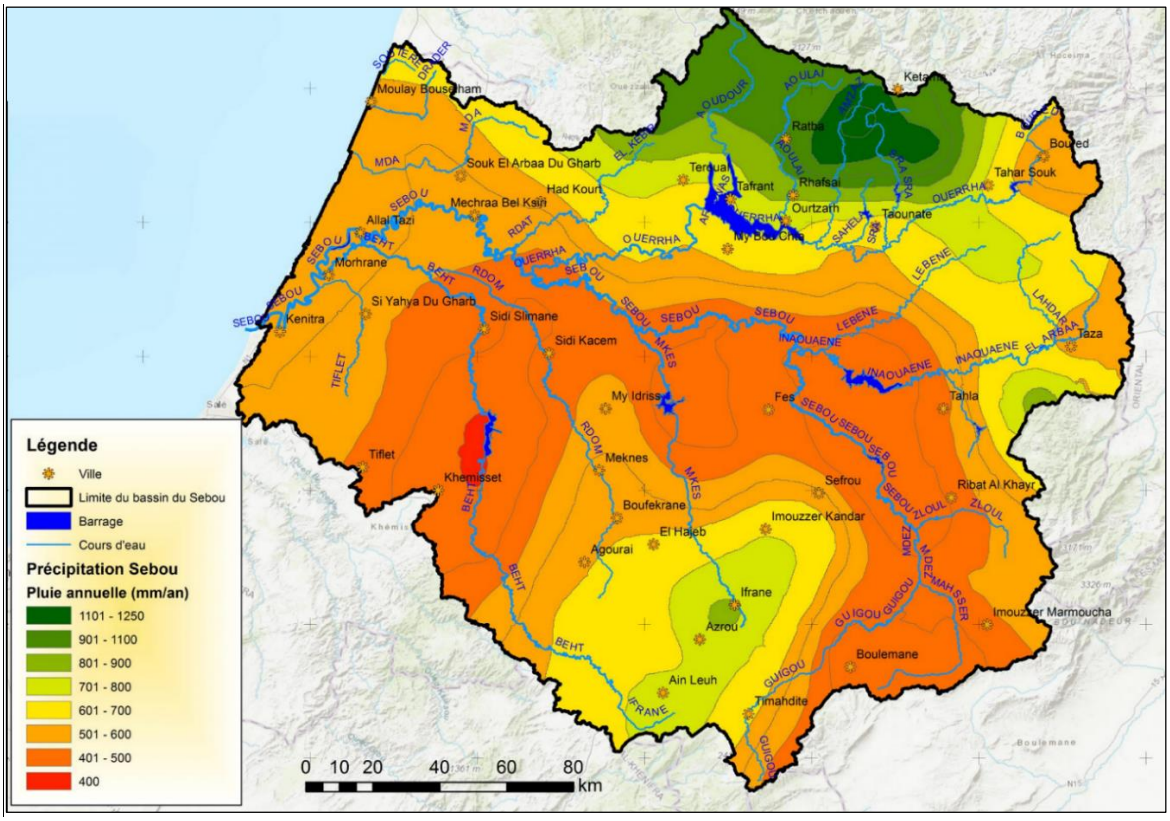

Figure 14. Carte des précipitations du bassin hydraulique du Sebou. (Source : ABHS ; https://www.abhsebou.ma/presentation-du-bassin/eaux-de-surface/)

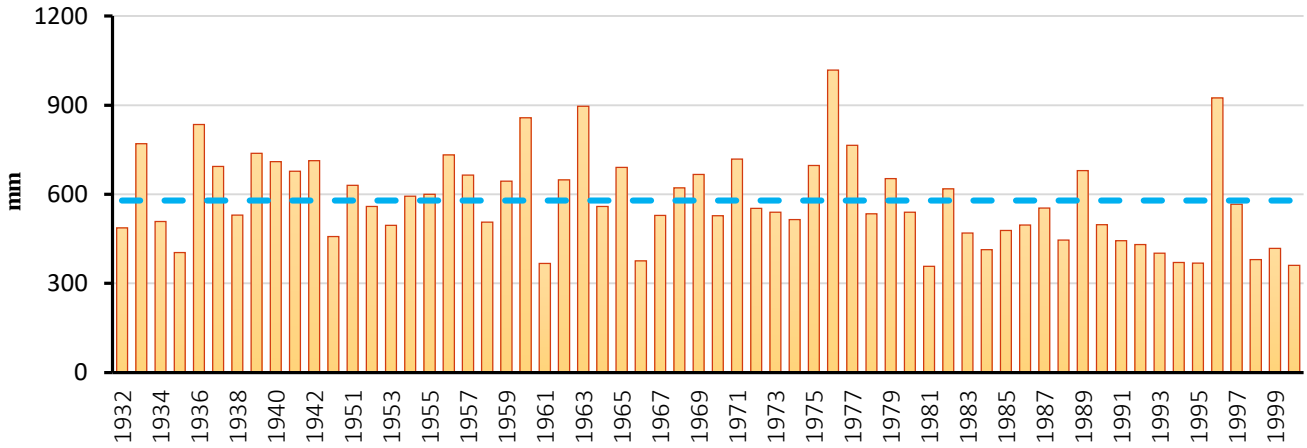

Figure 15. Variabilité interannuelle des précipitations sur le Bassin du Sebou à la station de de Mechra Bel Ksiri pour la période 1981-2000 (Trait d'union en bleu représente la moyenne interannuelle)

Moyennant l'indice de Nicholson et le Filtre Passe Bas de Hanning d'ordre 2 (Soro et al., 2011), Bahin et al. (2017) ont mis en évidence la variabilité des précipitations au niveau du bassin versant du Sebou par l'exploitation des données pluviométriques obtenues sur la période 1960-2015, prélevées au niveau des stations hydrométriques d'Azib Soltan et Machraâ Bel Ksiri situées sur le fleuve Sebou, et la station M'jara située sur l'affluent d'Ouergha (Fig. 16 et 17). De ces calculs, Bahin et al. (2017) ont montré au niveau des trois stations que les précipitations indiquent une alternance de périodes sèches et humides généralement similaire, cependant, la durée et l'intensité des pluies diffèrent d'une station à une autre (Fig. 16). Au niveau des stations Machraâ Bel Ksiri (Fig. 16a) et M'jara (Fig. 16c), une période autour de la normale a été observée entre 1959 et 1979, caractérisée par l'alternance d'années sèches et humides sur des périodes qui ne dépassent pas 3 ans consécutifs, suivi d'une période exceptionnellement sèche de 1980 à 1995, et enfin d'une période de nouveau autour de la normale de 1996 à 2015 (Bahin et al., 2017). Sur le moyen Sebou à Azib Soltan (Fig. 16b), les précipitations ont connu une alternance entre année sèche et humide sur la période de 1962-2014 avec une période sèche (1980-1990) moins importante que celle observée à Mechraâ Bel Ksir (Bahin et al., 2017).

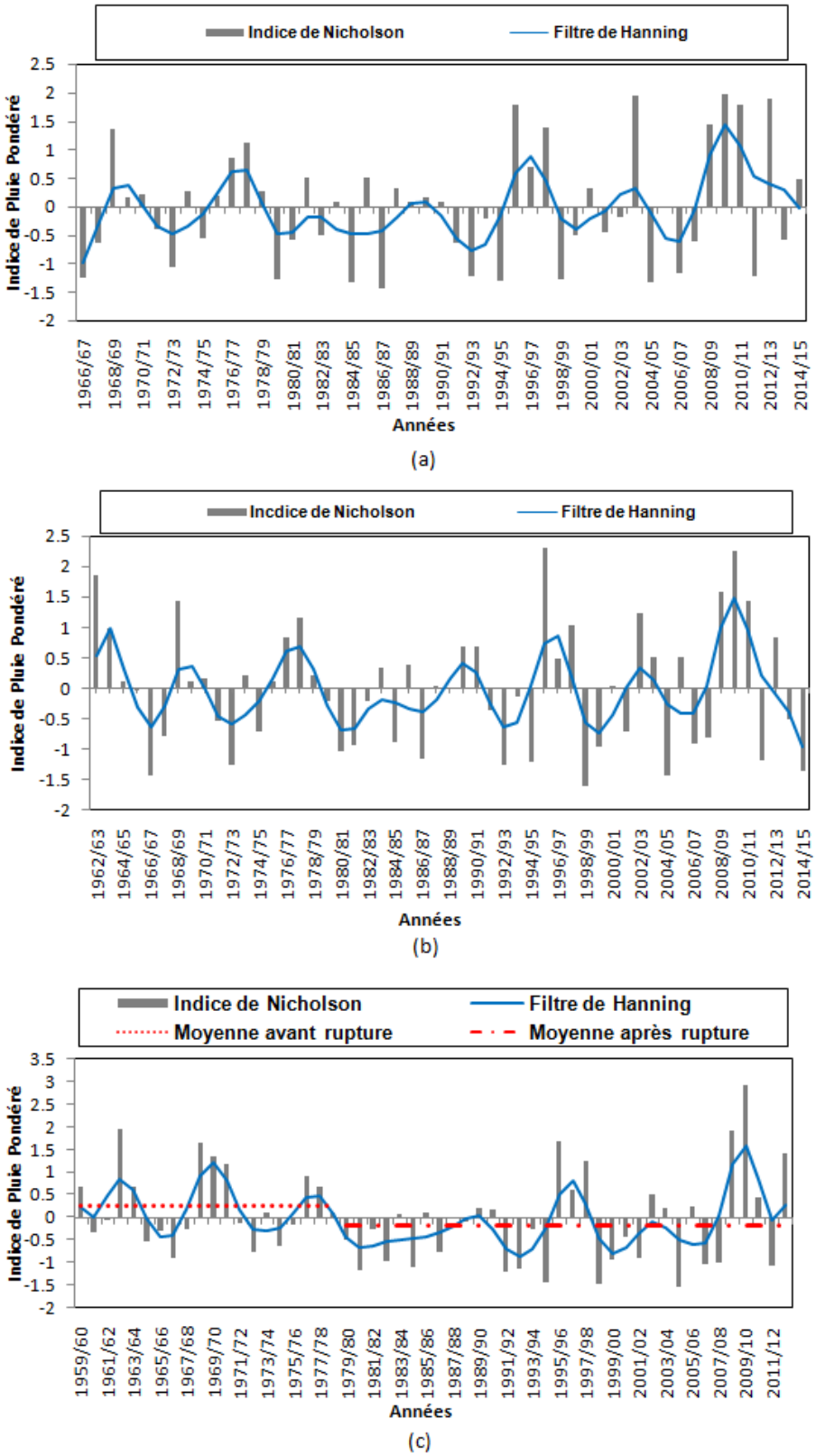

Figure 16. Evolution interannuelle de la pluviométrie au niveau du bassin du Sebou, à Mechra Bel Ksiri (a), Azib Soltan (b) et M'jara (c), avec les indices centrés réduits des hauteurs de pluie et les totaux pluviométriques annuels pondérés (d'après Bahin et al., 2017).

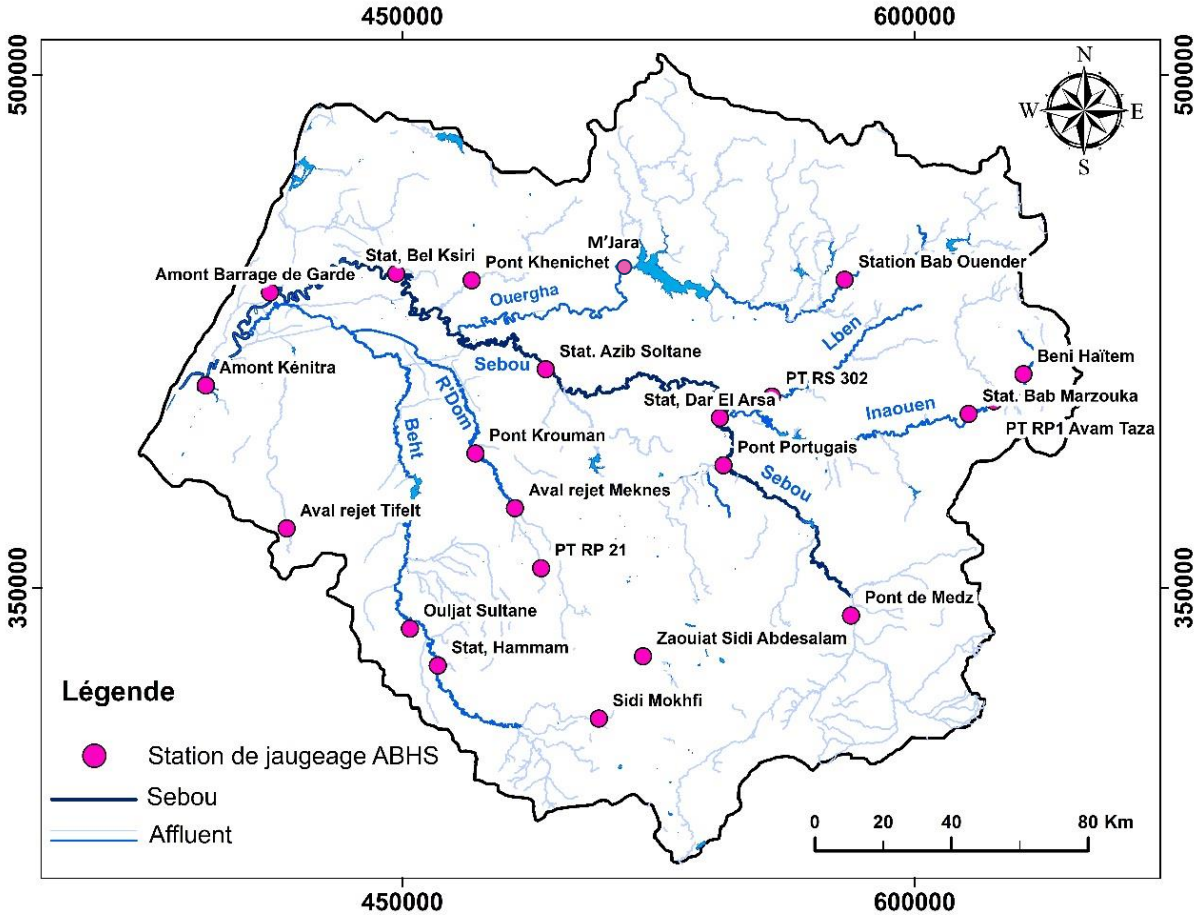

Figure 17. Réseau hydrographique du bassin hydraulique du Sebou avec localisation des stations de jaugeage de l'Agence Hydraulique du Sebou.

Les températures moyennes mensuelles varient entre 6°C (Ifrane dans le Moyen Atlas) et 28°C (au niveau de la plaine du Saïss « Fès-Meknès»). Les valeurs minimales sont enregistrées en Décembre-Janvier et les maximales en Juillet-Août (Fig. 18).

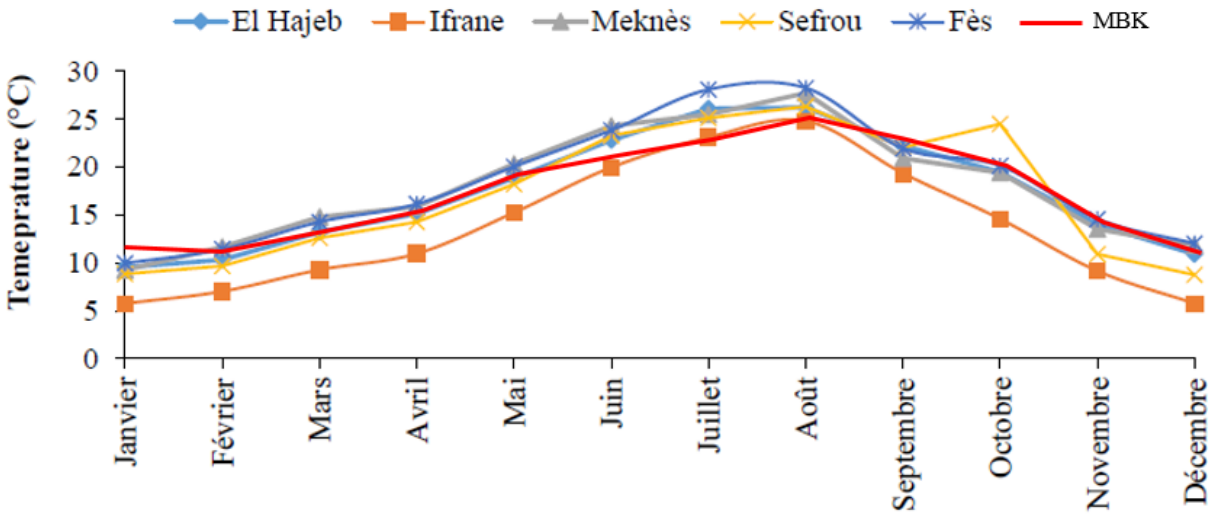

Figure 18. Moyenne mensuelle des températures au Moyen Atlas (Ifran, El Hajeb, Sefrou), au niveau de la plaine de Saïs, (Meknès, Fès) (1988-2018) (Kanga, 2020) et dans la plaine du Gharb (Mechraâ Bel Ksiri « MBK ») (2012-2014) (Bahin, 2018)

En hiver, on observe une alternance entre des périodes froides et tièdes (parfois chaudes, assez fréquentes durant ces dernières années suite aux changements climatiques), bien que les températures basses ne soient jamais absentes.

En été, les variations de température sont plus homogènes. Deux types de situations sont observées : un beau temps aux températures élevées ou modérées le jour mais avec un refroidissement la nuit d'une part, et un temps chaud aux températures très élevées le jour sans refroidissement nocturne, d'autre part. Des vents très chauds et secs « Chergui » et « Sirocco » soufflent entre Juin et Septembre dont les températures varient entre 45°C et 50 °C.

Toutes ces variations aussi bien des pluies que des températures sont principalement liées à l'effet de l'altitude et aux influences des vents d'origine continentale et océanique.

6. Ressources en eau

6.1. Les eaux souterraines

Les nappes du Sebou contiennent d'importantes réserves par rapport au patrimoine hydrique du pays (environ 20% du potentiel national). Sur la zone étudiée, ces ressources en eau, estimées à 800 $Mm^3.an^{-1}$, s'écoulent dans plusieurs unités hydrogéologiques dont les plus importantes sont : le système aquifère du Saïs (nappes de Fès-Meknès), le système aquifère du Gharb

(nappes du Gharb) , la nappe de la Maâmora, la nappe de Bou Agba, la nappe du Causse du Moyen Atlas, la nappe du Moyen Atlas Plissé, les nappes du Couloir Fès-Taza, la nappe de Dradère- Souière et la nappe de Taza (ABHS, 2014) (Fig. 19).

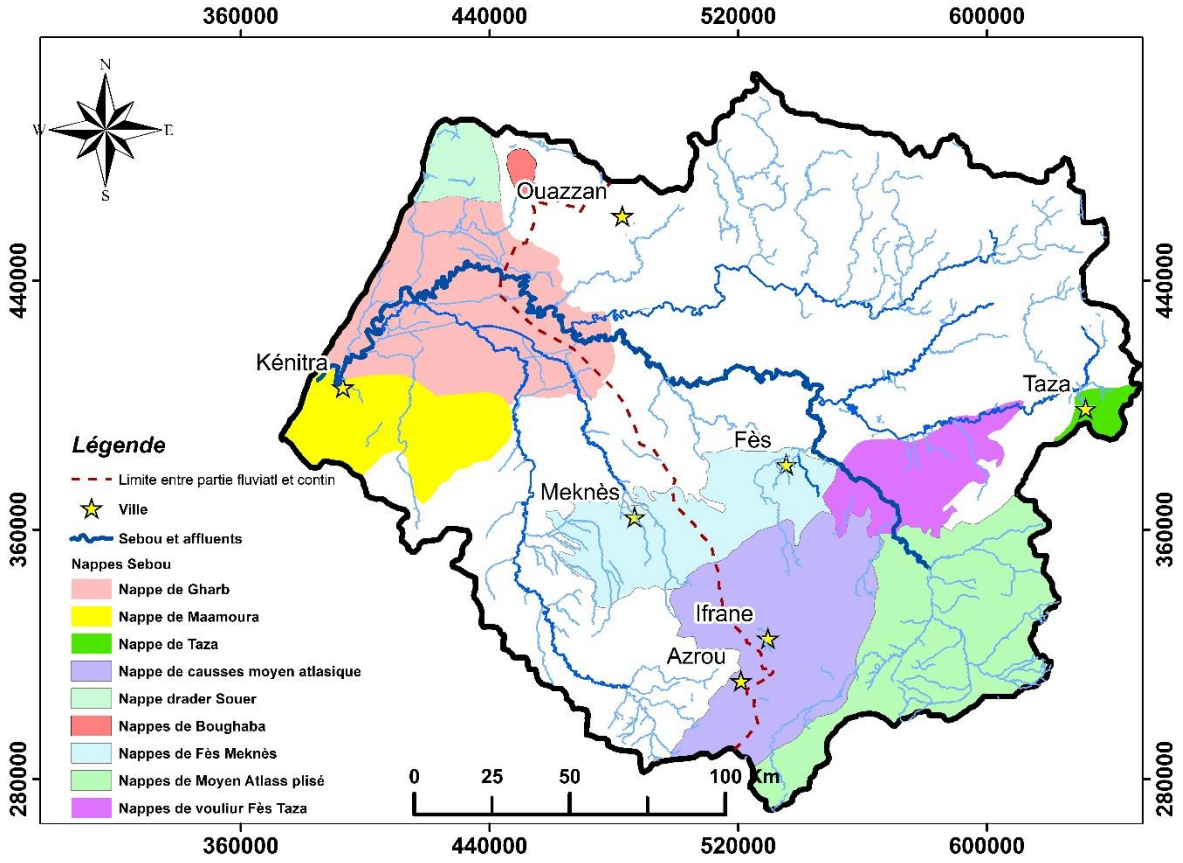

Figure 19. Carte des principales unités hydrogéologique du bassin hydraulique du Sebou. Le pointillé rouge sépare la partie fluviale (zone d'étude) de la partie estuaire du bassin hyraulique Sebou. (Carte réalisé à la base de la carte des nappes du Sebou (ABHS, 2015).

En comptabilisant les différentes entrées (infiltration des eaux pluviales et d'irrigation, déversement des nappes …) et sorties (irrigation, alimentation en eau potable et industrielle, drainages des sources et des rivières, écoulement vers l'océan…), le bilan des eaux souterraines global du bassin est déficitaire d'un volume d'environ de 75,5 $Mm^3.an^{-1}$ (Tab. VI).

Les nappes du Saïs (Fès-Meknès) sont les plus surexploitées avec un bilan de -100 $Mm^3.an^{-1}$ suivi de loin par les nappes du Gharb et de la Maâmora, avec respectivement un bilan de -37 $M.m^3.an^{-1}$ et -12 Million $m^3.an^{-1}$.

Tableau VI. Bilan des principales nappes du bassin du Sebou

Nappe	Superficie (km^2)	Entrées ($Mm^3.an^{-1}$)		Sorties ($Mm^3.an^{-1}$)		Bilan ($Mm^3.an^{-1}$)
De la Maâmora (libre)	1900	-Infiltration des eaux pluviales -Retour d'irrigation	150 10	-Ecoulement vers la mer -Déversement vers le Gharb -Drainage par l'oued Beht -Prélèvements AEP -Prélèvements par l'industrie -Prélèvements agricoles	10 38 7 42 25 50	-12
Nappe du Gharb	4000	-Infiltration des eaux pluviales -Infiltration par lits des oueds -Déversement de la nappe Maamora -Retour d'irrigation	80 60 38 46	-Eco**u**lement vers la mer -Prélèvements AEP urbain -Prélèvements AEP rurale -Prélèvements agricoles	13 14 2 232	-37
Système aquifère du Saïs (Fès-Meknès)	2200	-Infiltration de la pluie -Alimentation profonde à partir du Causse du Moyen-Atlas -Retour des eaux d'irrigation	104.5 101 36	-Prélèvements agricole -Prélèvements AEP -Drainage des sources -Drainage des oueds	160 100 47 34.5	- 100
Nappe de Bou Agba	65	-Recharge	3	Prélèvements AEPI Irrigation	3 1	-1
Causses moyens Atlasiques	4600	-Infiltration des eaux de pluie -Abouchement avec la nappe du Lias -Retour d'irrigation	661.5 20 9	-Prélèvement AEP -Prélèvements agricoles -Autres Prélèvements -Drainage des sources -Drainage eaux superficielles -Drainage souterrain	22 42.1 9.4 170 254.3 162.4	30.5
Nappe du Moyen Atlas Plissé	4200	-Infiltration des eaux de pluie	286	Prélèvements AEP et agricoles -Drainage des sources	20 266	0
Nappe du couloir Fès-Taza	1200	-Infiltration des eaux de pluie -Alimentation par le Moyen Atlas	105 47	-Sortie vers le champ captant de Fès, les sources et la plaine de Saïs -Prélèvements AEP -Prélèvements agricoles	94.6 6.6 6.8	44
Nappe de Dradère Souiere	600	-Nappe de Dradère Souiere -Retour des eaux d'irrigation -Entrées au niveau des limites	103 1 7	-Prélèvements agricoles -Prélèvements AEP -Drainage des sources de l'oued Dradère -Drainage de l'oued Souiere -Ecoulement vers l'Océan -Écoulement vers les Merjas Zerga et Halloufa	21 1 10.7 9 22 47.3	0
Nappe de Taza	100	-Infiltration des eaux de pluie	12,8	-Sortie vers le Nord -Prélèvements AEP urbaine -Prélèvements AEP rurale -Prélèvements agricoles	X 10.8 0.2 0.5	1.3-X

AEP : Alimentation en eau potable ; AEPI : Alimentation en eau potable et industrielle
(Source : ABHS, https://www.abhsebou.ma/presentation-du-bassin/eaux-souterraines)

6.2. Les eaux de surface et le régime hydrologique

Le bassin versant du Sebou renferme un tiers des eaux superficielles du Maroc. Le fleuve Sebou présente en moyenne un débit annuel de l'ordre de 5 600 $Mm^3.an^{-1}$ maintenu grâce à ces principales sources : Ain Timadrine, Ain Ouaender et Ain Sebou (haut Sebou), ainsi qu'à ces principaux affluents (Fig. 17) : Inaouen (547 $Mm^3.an^{-1}$), Lben (108 $Mm^3.an^{-1}$), Ouergha (2 877 $Mm^3.an^{-1}$), et Beht (362 $Mm^3.an^{-1}$) (ABHS, 2014).

Les apports annuels en eau de surface du Sebou et de ses principaux affluents présentent une variabilité importante dans le temps et dans l'espace. L'Ouergha, par exemple, contribue pour 50% aux apports en eau dans le bassin versant, alors que le haut Sebou et le Beht ne contribuent que pour 13% et 7%, respectivement. Cependant, ces apports ont considérablement baissé suite à la pénurie des précipitations, aux usages multiples et croissants de l'eau et aux constructions des barrages (voir section 6.2). A titre d'exemple, le Sebou dans sa partie aval recevait de l'Ouergha environ 60 % de ses apports annuels avant la mise en service du barrage Al Wahda (1996).

Soumis aux influences d'un climat méditerranéen semi-aride, le Sebou se caractérise par un régime hydrologique très contrasté se traduisant par des variations saisonnières irrégulières avec une période de hautes eaux (Décembre et Mai) et une période de basses eaux (Juin-Novembre).

Les apports liquides les plus importants sont observés durant les périodes humides (soutenus par des crues intenses et des lâchers de barrages) avec un maximum observé en moyenne durant le mois de Février dans le moyen et le bas Sebou (Bahin et al., 2017) et entre Mars et Avril dans le Haut Sebou (Haida, 2000). En période d'étiage, ces apports sont très faibles de l'ordre de 18 à 27 % sur le fleuve Sebou, de 9 à 12% sur l'Ouergha, et de 3 à 10 % sur les autres affluents (Haida, 2000).

Le coefficient mensuel des débits calculés sur la période 1940 -1970, pour plusieurs stations de jaugeage (Haida, 2000), révèle l'existence de deux régimes hydriques distincts : un régime calme et régulier (coefficients de débits très faible, entre 4 à 8), observé dans les cours d'eau du Moyen Atlas, et un régime brutal et irrégulier (coefficients de débits très élevés, entre 14 à 19) observé dans la rivière Ouergha (Fig. 17), drainant les formations Rifaines (Haida, 2000). Cette variation spatiale du régime hydrique découle d'une part de l'irrégularité spatiale des précipitations, et d'autre part, de la diversité morphologique et lithologique du bassin. En effet,

en période d'étiage ou de sécheresse interannuelle, l'écoulement en amont du bassin est maintenu grâce aux systèmes karstiques présents dans le Moyen Atlas. Cependant, suite aux surexploitations des eaux et aux épisodes de sécheresses de plus en plus rapprochés, ces réserves risquent d'être à leur tour épuisé et asséché. L'influence de ces réserves se fait davantage sentir au niveau du moyen Sebou, dont le régime est fortement influencé par les apports de l'Inaouen (Fig. 17).

Au fil des années, la variabilité inter annuelle des apports liquides du Sebou décroît plus spécialement en aval du bassin. Entre les périodes 1939 et 2013, le débit varie entre 8 et 193 $m^3.s^{-1}$ dans le moyen Sebou (station Azib Soltan, Fig. 17), entre 0.1 et 237 $m^3.s^{-1}$ sur l'Ouergha (Station M'jara, Fig. 17) et entre 8 et 343 $m^3.s^{-1}$ dans le bas Sebou (station Machraâ Bel Ksir, Fig. 17), avec une moyenne inter-annuelle de 55, 66 et 125 $m^3.s^{-1}$, respectivement (Bahin, 2018). Les écarts importants entre les débits minimaux et maximaux témoignent de la forte variabilité inter annuelle du régime du Sebou.

Une étude réalisée sur la variabilité interannuelle des débits au niveau du bassin versant du Sebou montre un écoulement normal du fleuve Sebou au niveau des stations Mechraâ Bel Ksiri (Fig. 20a) et Azib Soltan (Fig. 20b), durant les périodes de 1939-1978 et 1939-1972 respectivement (Bahin et al., 2017). En 1973, la mise en service du barrage Idriss 1er a eu un effet considérable sur l'écoulement au niveau du moyen Sebou, engendrant un déficit d'environ 70 % (Bahin, 2018). Les apports de la station Mechraâ Bel Ksiri, située en aval du bassin, n'ont pas été affectés par ce changement de débit, étant donné que 50 % de ces apports proviennent des contributions de l'Ouergha. Toutefois, le débit à l'aval du Sebou (Mechraâ Bel Ksiri) et de l'Ouergha (M'jara ; Fig. 20c) a connu une diminution durant la période de sécheresse qui s'est étalé de 1979 à 2008 (Bahin et al., 2017). Ces diminutions sont devenues assez importantes depuis 1996, année de mise en service du barrage Al Wahda sur l'Ouergha, illustrées par un déficit hydrique d'environ 50% en aval du Sebou (station Mechraä Bel Ksiri) et jusqu'à 90% en aval de l'Ouergha (Bahin et al., 2017).

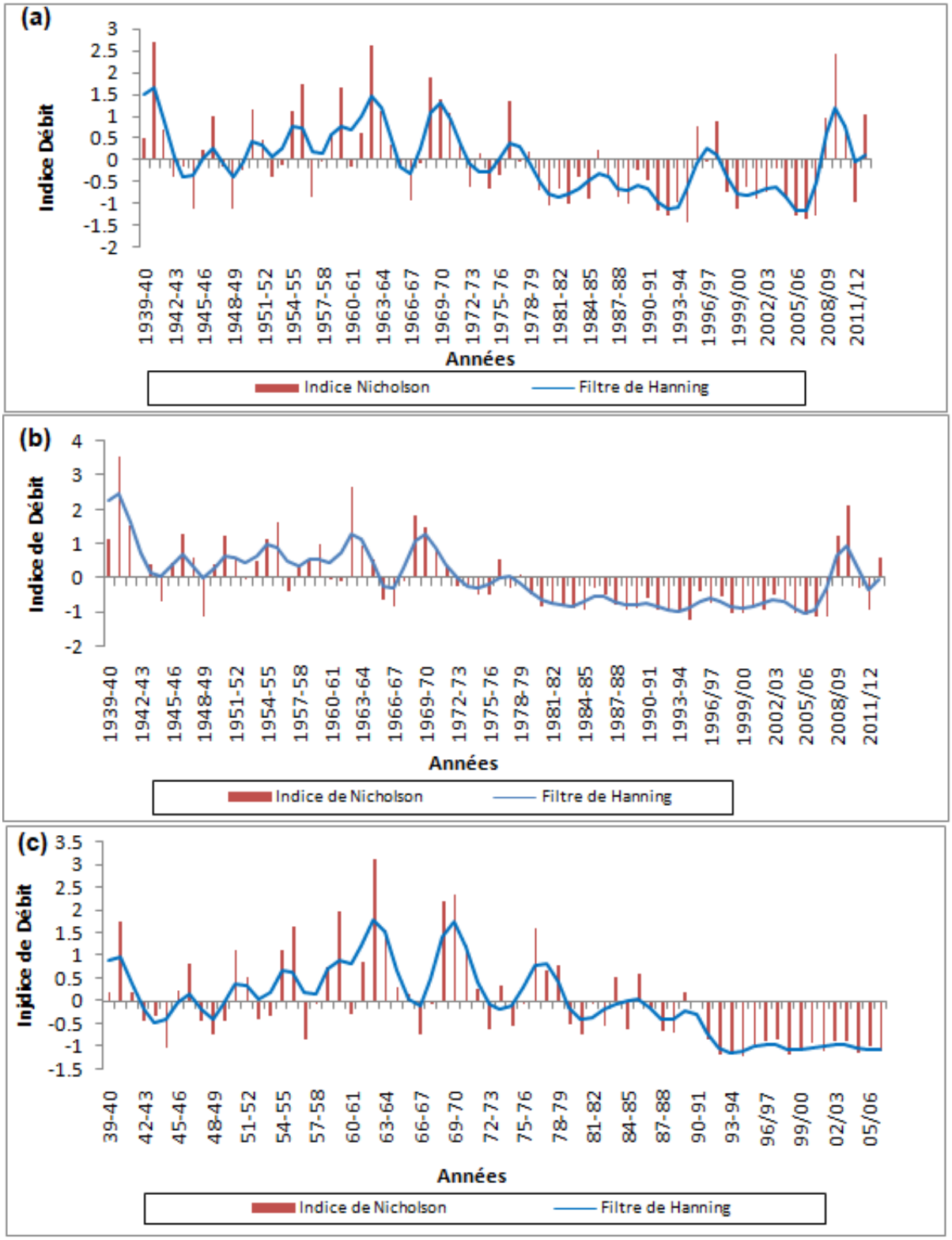

Figure 20. Evolution interannuelle des débits du Sebou au niveau des station Mechraâ Bel Ksiri (a) et Azib Es Soltane (b) et de l'Ouergha à la station M'jara (c) avec les indices centrés réduits des hauteurs de débit et les totaux de débit annuels pondérés de 1939 à 2007 (Bahin et al., 2017).

6.3. Influence des barrages

Depuis 1935, plusieurs barrages ont été construits sur les cours d'eau du bassin versant du Sebou : d'une part, en vue de réduire les débits maxima des crues et les risques d'inondation et à assurer une protection contre les crues dévastatrices, et d'autre part, afin de réguler le débit du fleuve en période d'étiage, et de mobiliser les ressources en eau. Pour ce faire, un ensemble de grands barrages a été mis en œuvre, à savoir : Allal Al fassi, Idriss 1er, Bab Louta, Asfalou, Bouhouda, Sahla, Al Wahda, Sidi Chahd, Ouljet Esoltan, El Kansra et le Barrage de Garde (Tab. VII).

Les principaux barrages situés dans notre zone d'étude sont (ABHS, 2011) :

-Barrage Allal Al Fassi *:* il contrôle un bassin versant de 5 400 km² dont les apports moyens sont de 750 Mm^3. Cette retenue permet l'alimentation du barrage Idriss 1er par les eaux du Sebou via la galerie de Matmata (longueur : 15.45 km ; débit maximum : 38 m^3.s^{-1} ; volume annuel de 600 Mm^3). Cette galerie débouche dans un bassin de compensation de 1.5 Million m^3 qui alimente une usine hydroélectrique. Ayant fixé le débit d'équipent de cette usine à 160 m^3.s^{-1}, à l'extrémité de la galerie, un bassin de compensation (de 1.5 Million m^3) a été aménagé dans le but de stocker momentanément un apport continu de 38 m^3.s^{-1} et de l'utiliser selon le besoin.

-Barrage Idriss 1er : la capacité du barrage est de 1186 Mm^3 arrivant, grâce à ses conditions topographiques, à régulariser 700 Mm^3.an^{-1} des apports de la rivière d'Inaouen, ainsi que 600 Mm^3.an^{-1} des apports du Haut-Sebou provenant de la dérivation du barrage Allal Al Fassi. Le barrage Idriss ***1er*** permet de fournir 830 Mm^3.an^{-1} d'eaux destinées à l'irrigation de 72 300 ha et une production d'énergie de 66 GWh.an^{-1}.

-Barrage Al Wahda : C'est le deuxième plus grand barrage d'Afrique, avec une capacité de stockage de 3 714 Mm3. Ce barrage joue un rôle capital dans l'irrigation de la plaine du Gharb (100 000 ha) et de la vallée du Bas Ouergha (15 000 ha), dans la protection de la plaine du Gharb contre les crues dévastatrices de la rivière Ouergha, ainsi que dans la production de l'énergie hydro-électrique (400 Gwh.an^{-1}).

Tableau VII. Description des grands barrages du royaume marocain. Source : les grands barrages du royaume www.water.gov.ma ; https://www.abhsebou.ma/presentation-du-bassin/eaux-souterraines/

Barrage	Année de mise en service	Rivière	Surface du bassin versant (km^2)	Capacité de la retenue (Mm^3)	Fonction	Superficie irrigable (ha)	Energie produite (Gwh)
Allal Al Fassi	1990	Sebou	5 400	81.5	E, AEPI, I	72 300	220
Idriss 1er	1973	Inaouen	3 300	1 186	E, I		66
Bab Louta	1999	Bousbâa	-	37	AEP	-	-
Asfalou	2000	Asfalou	560	320	I, E, PCE du barrage al Wahda, Ecrêtement des crues	-	30
Bouhouda	1998	Sra	-	55.5	Irrigation, AEP, PCE	3 000	-
Sahla	1994	Sahla	-	62	I, AEP	5 000	-
Al Wahda	1996	Ouergha	6 200	3,714	I, E, T, AEP Ecrêtement des crues	115 000	400
Sidi Chahed	1996	Mikkes	1 010	170	AEPI, I	-	-
Ouljet essoltan		BEHT	2 433	510	Protection contre les inondations, AEP, E, PCE du barrage Al Kansera	-	34
El Kansera	1935 (surélevé 1968)	Beht	4 500 km^2	297	I, AEPI, E	28 700	33
Barrage de garde	1991	Sebou	27 000	40	Barrage de garde et maintien du plan d'eau	110 000	370

I : Irrigation ; E : Energie ; AEP : alimentation en eau potable ; AEPI : alimentation en eau potable et industrielle ; PCE : protection contre l'envasement

Tous ces aménagements hydrauliques ont eu un effet considérable sur l'écoulement du fleuve, les flux liquides et solides, ainsi que sur la qualité physico-chimique des eaux du Sebou (Bahin, 2018 ; Haida, 2000 ; Snoussi, 1986).

En effet, durant la période 1940-1972, le débit moyen dans le bassin Sebou est quantifié : à 1 $Km^3.an^{-1}$, dans le moyen Sebou (station Azib Soltan, Fig. 17), à 1.73 $Km^3.an^{-1}$ dans le bassin

de l'Ouergha (Station M'Jara, Fig. 17), alors que dans le bas Sebou, le débit d'écoulement moyen correspond quasiment au cumul des apports de l'amont du bassin, soit environ 2.56 $Km^3.an^{-1}$ (Bahin et al., 2017) (Fig. 21).

De 1973 à 1995, le débit au niveau du moyen Sebou (station Azib soltan, Fig. 17) a considérablement diminué suite à la construction du barrage Idriss 1er en 1972 (sur la rivière d'Inaouen) coïncidant avec une longue période de sécheresse. Ceci a induit une réduction de 50% du débit dans le moyen Sebou (Station Azib Soltan Fig. 17) (Fig. 21). L'écoulement du Sebou a encore plus diminué en 1996 suite à la mise en service du barrage Al Wahda réduisant ainsi les contributions d'Ouergha à 80% (Bahin, 2018).

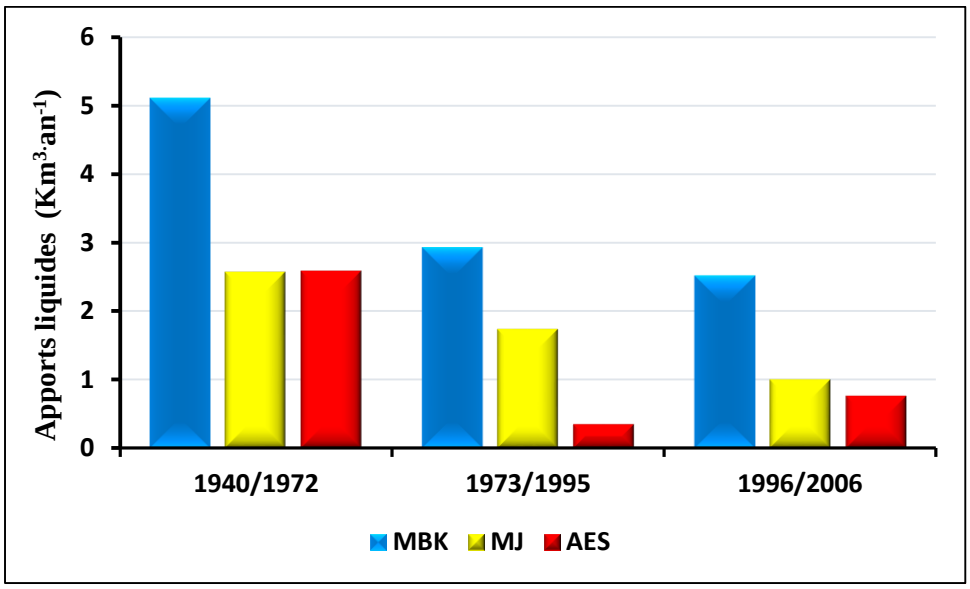

Figure 21. Evolution des flux d'eau moyen drainés au cours de trois périodes (1940/1972 ; 1973/1995 ; 1996/2006) au niveau des stations de jaugeage : Azib Soltan sur le moyen Sebou (AES), M'Jara (MJ) sur l'Ouergha et Machraâ Bel Ksiri (MBK) sur le bas Sebou (Bahin, 2018).

II. Activités anthropiques

1. Population

Le bassin du Sebou est le deuxième bassin le plus peuplé du Maroc. Il abrite environ 6.2 millions d'habitants, soit 21.3% de la population marocaine (recensement Général de la Population et de l'Habitat, 2004). Un taux d'accroissement de 2% a été enregistré entre la période 1994-2004 (contre 1,4% pour le Maroc) et il est prévu d'atteindre les 9 millions d'habitants à l'horizon 2030 (ABHS, 2011) (Tab. VIII). Le taux d'urbanisation dans le bassin

du Sebou (49%, avec 74 centres urbains) reste relativement faible par rapport à la moyenne nationale (55%). Trente pourcents de la population du bassin sont localisés dans la région du Saïs, principalement dans les villes impériales Fès et Meknès.

Tableau VIII. Evolution de la population (nombre d'habitants) du bassin du Sebou (ABHS, 2011)

	2004	2010	2015	2020	2025	2030
Population urbaine	3 073 045	3 441 243	3 778 905	4 131 278	4 550 204	4 970 439
Population rurale	3 241 986	3 431 416	3 597 703	3 752 512	3 913 983	4 083 984
Population totale	6 315 031	6 872 659	7 376 608	7 883 790	8 464 187	9 054 423
% de la population urbaine	49%	50%	51%	52%	54%	55%

2. Activités industrielles et artisanales

Sa situation géographique et grâce à ces ressources naturelles, le bassin du Sebou connaît un développement industriel très important notamment dans ses grands pôles urbains (Kenitra, Fès, Meknès) (Fig. 22). On y trouve les industries agro-alimentaires (conserves, huiles, produits laitiers, produits céréaliers, sucre…), les industries automobiles, les carrières (argile, sable, marbre, gravier), les cimenteries, les papeteries et les activités artisanales (tanneries, textile) situées pratiquement toutes dans le moyen et le bas Sebou (ABHS, 2014). La production annuelle de certaines de ces industries est assez importante par rapport à la production nationale. En effet, les usines de production de sucre (situées dans les villes de Meknès, Sidi Slimane et Mechra Bel Ksiri), les unités de trituration (Fès et Meknès) ainsi que les tanneries et les unités de textile (Fès, Meknès et Kenitra) représentent respectivement 50%, 65% et 60% de la production nationale (ABHS, 2011).

3. Activités agricoles

Loti de terrains agricoles fertiles et irrigués (plaines du Saïs et du Gharb), le bassin du Sebou est classé parmi les régions à fort potentiel agricole du pays. La superficie agricole utile (SAU) est évaluée à 1 873 000 ha (environ 20% du potentiel national) dont 357 000 ha sont irrigués (ABHS, 2015). Les cultures présentes dans le bassin sont dominées par les céréales (60%) suivies par les arbres fruitiers (14.4 %) , les légumineuses (6.6 %) , les cultures industrielles (betterave et canne à sucre, 4.2 %), les cultures oléagineuses (3.6 %), les cultures maraichères (3.1 %) et les cultures fourragères (1.7%) (ABHS, 2011). Dans le cadre de la stratégie nationale

du Plan Maroc Vert (2010-2020), des agriculteurs, notamment en zones sensibles (accidentées, accès en eau limité…), ont bénéficié d'aide financière agricole (Fond de développement agricole, FDA). Ces aides ont permis la reconversion (spécialement des cultures céréalières) vers des cultures à plus grandes valeurs ajoutées (olivier, amandier, figuier, caroubier, pistachier, grenadier, cerisier, néflier, pommier, poirier…). Cette stratégie vise à diminuer les taux d'érosions des sols dans le cadre de l'adaptation aux changements climatiques, et à améliorer le revenu de l'agriculteur.

4. Sources de pollution dans le bassin versant du Sebou

Bien que les activités industrielles et agricoles aient contribué au développement de l'économie locale et régionale, l'intensification de ces activités a fortement impacté la qualité des ressources hydriques du bassin du Sebou (ABHS, 2015).

Le volume total des eaux usées domestiques (urbaine et rurale) générées dans le bassin du Sebou est estimé à 102 $Mm^3.an^{-1}$ avec une charge polluante totale de : 63 647 T $DBO_5.an^{-1}$ (ABHS, 2015). Ces eaux sont à 86% rejetées directement et sans prétraitements dans les rivières (Sebou, R'Dom et Beht, dont la qualité est généralement mauvaise à très mauvaise) (ABHS, 2015) ou bien évacuées directement dans la nature et acheminées gravitairement dans des Chaâbats (réseaux de ruissellement) (ABHS, 2014). La ville de Fès produit à elle seule environ 40% de ces rejets (Hayzoun et al., 2015). Plusieurs études ont mis en évidence l'impact de l'activité industrielle de cette ville sur la qualité des eaux et des sédiments (Hayzoun et al., 2014 ; Koukal et al., 2004 ; Perrin et al., 2014).

Les principales activités industrielles polluantes sont les tanneries, les industries de textiles et de papier, dont les processus de production génèrent des effluents riches en chrome, cuivre, plomb, nickel et sulfures (Hayzoun et al., 2015). Les rejets liquides des industries agroalimentaires (huile, sucre, produits laitiers, abattoir etc…) provoquent une inhibition biologique de l'écosystème aquatique en raison de la forte concentration en matière organique (Tab. IX). La charge totale de la pollution organique d'origine industrielle dans le bassin est estimée à 20 Millions Équivalent Habitant (ABHS, 2015). A l'échelle de l'année, certaines industries effectuent des rejets d'effluent de façon périodique (de Décembre à Janvier : récolte et trituration des olives ; de Janvier à Juin : la canne à sucre ; de Mai à Juillet : betterave à sucre)

(ABHS, 2014). Durant ces périodes, des lâchés de barrage sont effectués pour diluer la charge polluante dans le fleuve Sebou.

Outre le secteur industriel, l'intensification et la mécanisation des pratiques agricoles ont induit à une surexploitation et à une dégradation des ressources en eaux. Chaque année, environ 224 722 $T.an^{-1}$ d'azote et 117 000 $T.an^{-1}$ de phosphate sont épandu dans les terrains agricoles du bassin, dont 900 T et 200 T sont lessivés, respectivement (ABHS, 2015). La concentration en nitrates analysée dans les nappes de Fès-Meknès et de la Maâmora atteint 154 $mg.l^{-1}$ et 73 $mg.l^{-1}$, respectivement, dépassant ainsi les normes de potabilité fixées par la FAO.

La quantité de pesticide épandu au niveau du bassin est estimée à 2 $kg.an^{-1}.ha^{-1}$ (ABHS, 2015). Selon une enquête réalisée par l'Agence du Bassin Hydraulique du Sebou (ABHS, 2014), les pesticides utilisés dans le bassin sont constitués de 138 variétés commerciales dont 60 fongicides (hétérocycles azotés et des carbamates), 42 insecticides (organo-phosphorés, des pyréthrinoides de synthèse, et des Organochlorés), 24 herbicides (aryloxyacétiques, des amino-phosphonates et des diphéryl-éthers.) et 12 acaricides.

La gestion des déchets solides pose un véritable défi. À l'exception des villes de Fès et de Meknès qui disposent d'une décharge publique contrôlée, les déchets solides sont soit collectés et transportés vers des décharges sauvages, soit regroupés arbitrairement sur des espaces vides formant ainsi des points noirs de lixiviation et d'exsudats (Fig. 22). Plusieurs de ces décharges sont localisées sur les lits ou en bordures des cours d'eau. La charge polluante en DBO_5 totale lessivée issues des déchets solides ménagers est estimée à 29 960 $T.an^{-1}$, soit 1.5 Equivalents Habitant (ABHS, 2015). Ces déchets sont composés principalement de matière organique (50% à 70%) à forte teneur en eau, de papier-carton (5% à 10%) et de plastique (6% à 8%) (ABHS, 2014). La contamination de la nappe par la matière organique et les métaux contenus dans les déchets, se fait par ruissellement et par percolation du lixiviat.

Tableau IX. Inventaire des types d'industries situées sur le bassin du Sebou

Type d'industrie	Production	Localisation	Agent polluant	Milieu récepteur
Papeterie	Pâte à papier	Sidi Yahya	Cd, Pb, Hg	Fleuve Sebou
	Papier	Kenitra		
		Meknès		
Tannerie et Artisanat	Cuire	Meknès	Cu, Cr	-
		Fès		Rivière de Fès
	Poterie Porcelaine Tapie Dinanderie	Fès	Cu, Cr, Pb, Ni Zn, Ag	Rivière de Fès
Textile	Tissus	Fès	Cr, Pb, Cu	Rivière de Fès
Agro-alimentaire	Lait	Kenitra	Matière organique	Fleuve Sebou
		Fès		Rivière de Fès
		Meknès		-
	Sucre	Sidi Allal Tazi		Fleuve Sebou
		Machraâ Bel Ksiri		
		Dar El Gueddar		Rivière de Beht
		Sidi Slimane		
		Fès		Rivière de Fès
	Huile	Fès		Rivière de Fès
		Taza		-
		Meknès		Rivière de Boufkrane
		Kenitra		Fleuve Sebou
		Sidi Kacem		-
	Conserve	Meknès		Rivière de
	Levure fraîche	Fès		Rivière de Fès
	Huile d'olive			
	Boisson			
	Eau Minéral			Fleuve Sebou
Cimenteries	Matériaux de construction	Fès	Pb	Rivière de Fès
		Meknès		Rivière de Boufkrane
Abattoir	Viande	Fès	Matière organique	Diffuse
		Meknès		
		Kénitra		
		Khmisset		
		Taza		
		Sidi Kacem		
Autres	Tubes en plastique	Fès	Cr, Cu, Zn, Ag	Rivière de Fès
	Equipement en Cu, béton, métal argenté et verre			
	Ampoules		Sn, Pb	Fleuve Sebou

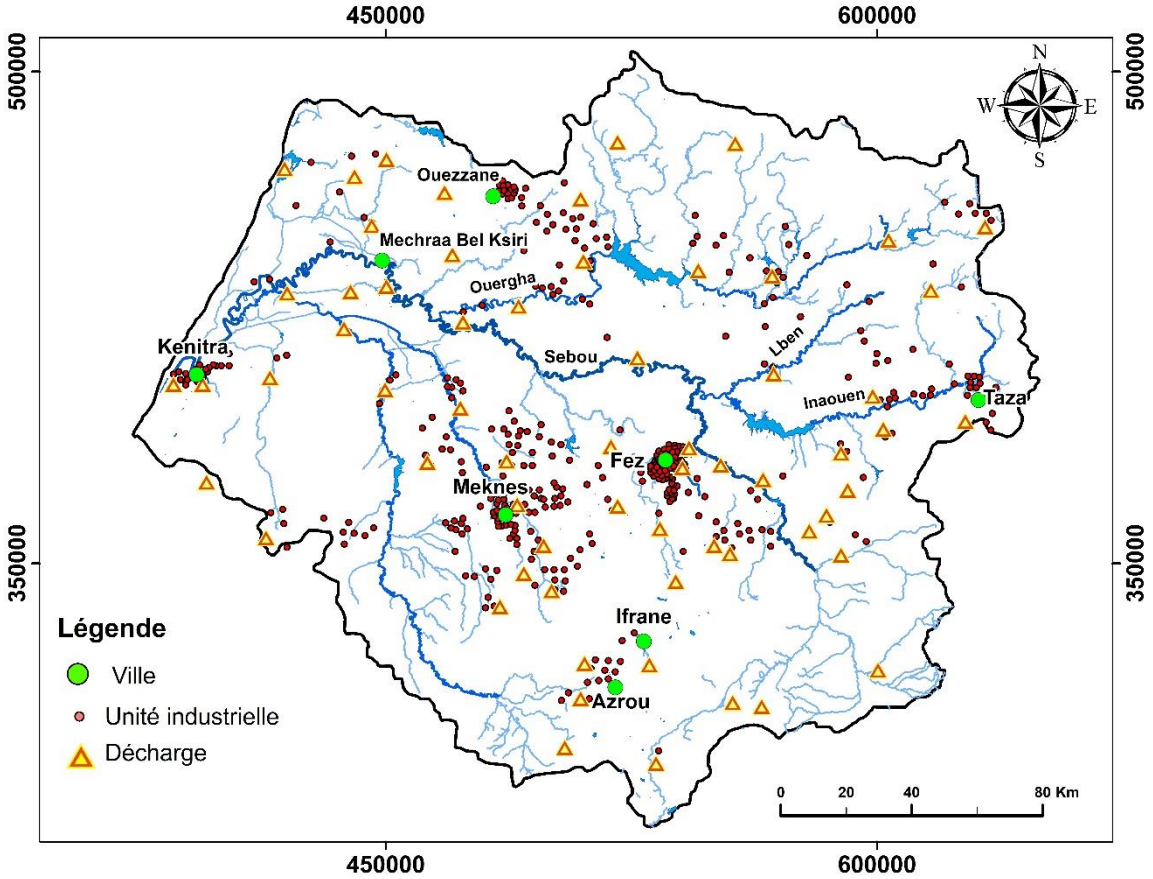

Figure 22. Carte de localisation des unités industrielles et des principales décharges du bassin du Sebou

L'ensemble de ces sources de pollution risque d'engendrer des impacts très importants sur la santé de l'Homme, l'environnement et sur l'équilibre des écosystèmes aquatiques. Les différents effluents et déchets solides (d'origine domestiques, agricoles et industrielles) ont provoqué (MEMEE, 2014):

- Une diminution de la qualité des eaux souterraines (nappes du Gharb et du Saïs) ;
- Un arrêt de fonctionnement des stations de traitement de l'eau potable (période de triturations des olives, Décembre-Février) ;
- Une baisse de la concentration (voire l'absence de concentration) en oxygène dissous (fleuve Sebou, aval de la ville de Fès) ;
- Une dégradation de la qualité du fleuve Sebou et de ses affluents (Fès, Ouergha, Beht, R'dom) sur des longueurs pouvant atteindre 50 km ;
- Une mortalité des poissons dans la retenue du barrage de Garde.

Conclusion

De par sa situation géographique, le bassin versant du Sebou est un bassin carbonaté caractérisé par une diversité géomorphologique, lithologique, pédologique ainsi que climatique. En effet, doté d'un climat méditerranéen semi-aride, le bassin du Sebou se caractérise par deux saisons : une saison humide et courte, marquée par des précipitations irrégulières aussi bien dans le temps (variations saisonnières et interannuelles) que dans l'espace (plus importantes en zones montagneuses que dans les collines et plaines), et une saison sèche et longue, caractérisée par des températures très élevées et qui varient dans l'espace en fonction de la morphologie du bassin. Ce climat très contrasté est dominé par une alternance de périodes sèches devenues de plus en plus longues, ce qui a contribué à une diminution des apports en eaux des différents cours d'eau du bassin

Le bassin du Sebou est doté d'une activité démographique et socioéconomique assez importante rendant ces ressources en eaux naturelles (sous-terraines et superficielles) plus vulnérables aux risques de surexploitation et de pollutions générées par les activités anthropiques (industrielles, agricoles, domestiques) exercées au niveau du bassin versant du Sebou.

Afin de préserver ces ressources en eau, d'assurer son approvisionnement, de favoriser l'irrigation des terres et d'éviter les risques d'inondation (en particulier dans la zone du Gharb), plusieurs constructions hydrauliques ont été mises en place au niveau du bassin du Sebou depuis 1935. Cependant, ces constructions ont eu un impact sur le régime hydrique des cours d'eau suite aux variations hydro-climatiques, sur le transfert des flux solides et liquides, ainsi que sur le débit écologique des rivières diminuant ainsi la capacité d'auto-épuration des eaux de rivières.

B. Matériels et Méthodes

I. Choix des stations d'étude

Afin de répondre aux questions de recherches et aux objectifs fixés dans cette étude portant sur le bassin fluvial du Sebou (cf. Fig. 23), le choix des stations d'observation et la fréquence de prélèvement (des eaux et sédiments) ont été déterminés selon la distribution spatiale du réseau hydrographique (Fleuve Sebou et ses principaux affluents), les conditions hydrologiques, la lithologie, les zones potentiellement contaminées et la localisation des stations de jaugeage suivies par l'Agence du Bassin Hydraulique du Sebou (ABHS).

En 2018, sur la base de ces variables, enquêtes et mission d'observation, huit stations (S1, S2, A1, A2, A3, S5, A4, S6) ont été sélectionnées sur le fleuve Sebou (code S, S1 a été prélevée au niveau du barrage Allal Al Fassi) et ses principaux affluents (Fès, Inaouen, Lben, Ouergha ; Code A) (Tab. X, Fig. 23). En 2019, en vue d'augmenter la densité des points d'observation sur le cours du Sebou, et pour contraindre l'influence des principaux affluents sur les propriétés hydrochimiques du Sebou, deux autres stations d'observations ont été ajoutées sur le cours d'eau principal du Sebou, à savoir les stations S3 (après la confluence de l'affluent Fès avec le Sebou) et S4 (après la confluence de l'affluent Inaouen avec le Sebou (Tab. X, Fig. 23).

Tableau X. Coordonnées Lambert Conique conforme (m) (GCS_Merchich ; Nord_Maroc) des stations d'échantillonnage identifiées sur la figure 23.

Stations de prélèvement (Code sur la carte)	Rivière	Coordonnées	
		X	Y
S1	Sebou	566 584	370 455
S2	Sebou	550 672	382 459
A1	Fès	536 411	384 115
S3	Sebou	546 776	391 553
A2	Inaouen	557 828	399 343
A3	Lben	558 284	405 932
S4	Sebou	542 805	407 853
S5	Sebou	471 148	420 740
A4	Ouergha	473 630	426 919
S6	Sebou	448 215	440 963

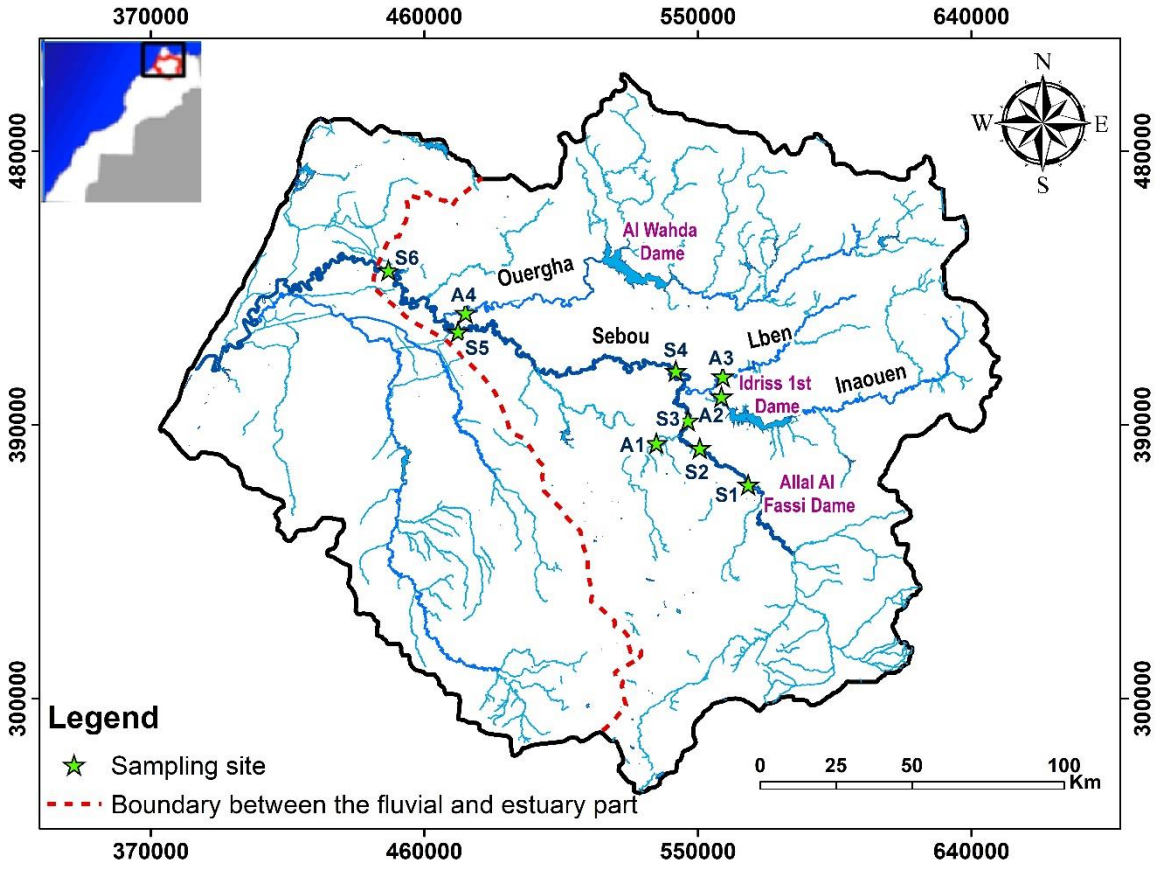

Figure 23. Carte de localisation des stations d'échantillonnage dans le bassin hydraulique du Sebou (Nord-Ouest du Maroc)

II. Fréquence d'échantillonnage :

Dans cette étude, deux fréquences d'échantillonnage ont été adoptées (Fig. 23) :

- ***Echantillonnage hebdomadaire*** (Prélèvement des eaux de surface) : Echantillonnage pendant une année hydrologique (2018-2019) au niveau de la ville Mechraâ Bel Ksiri, station exutoire du bassin versant fluvial du Sebou (Station S6 ; Fig. 23), en vue d'étudier la composition géochimique, le comportement physico-chimique des éléments majeurs et traces métalliques et de quantifier le flux de la matière dans les apports fluviaux du Sebou au niveau de son exutoire (S6).
- ***Echantillonnage spatial*** (Prélèvements des eaux et des sédiments de surface) : en 2018 et 2019, deux campagnes d'échantillonnage en période de printemps (Mars 2018 : Hautes eaux ; Avril 2019 : Basses eaux) et deux autres en période d'été (Juillet 2018 : Basses eaux ; Juillet 2019 : Basses eaux), ont été effectuées. Le débit au niveau de la station exutoire (S6, Fig. 23) pendant ces quatre campagnes a été de 486.5, 5.2, 50.1, et

24.1 $m^3.s^{-1}$, respectivement. L'année 2019 a été plus sèche que l'année 2018, ce qui explique les conditions hydrologiques très contrastées surtout en période de printemps. Le calcul de l'indice de Nicholson (IN = - 0.44) indique que le débit moyen de cette période d'étude (2018-2019 ; $\bar{x}_{débit}$ = 64.8 $m^3.s^{-1}$), mesuré au niveau de la station exutoire Mechraâ Bel Ksiri, était relativement faible par rapport à la moyenne de la période 1973-2013 ($\bar{x}_{débit}$ = 96.3 $m^3.s^{-1}$; σ = 72.4 $m^3.s^{-1}$; Fig.19 ; Bahin et al., (2017)).

L'échantillonnage de la roche a été effectué une seule fois afin de déterminer la composition géochimique de la lithologie locale.

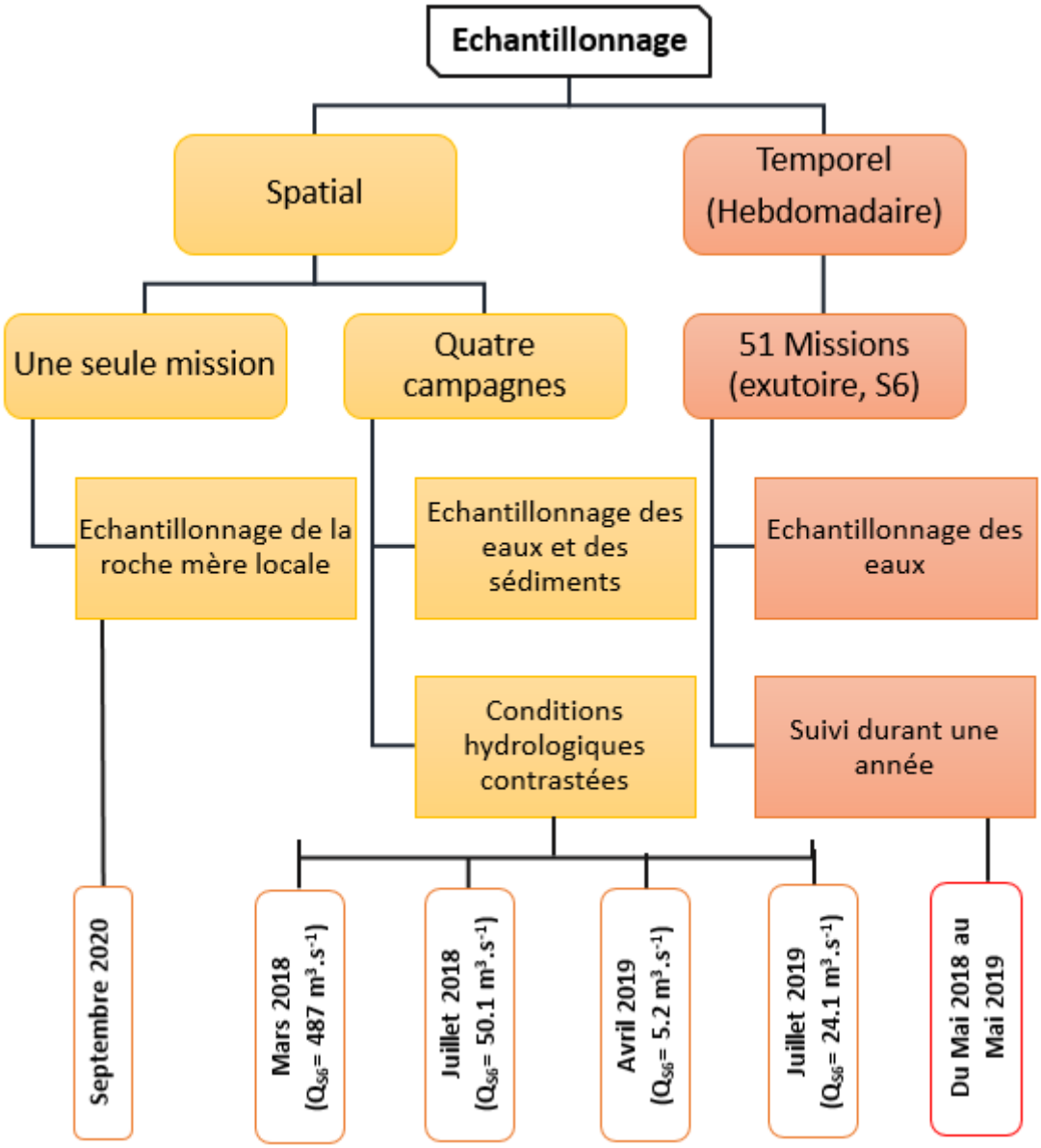

Figure 24. Schéma simplifié résumé des types et fréquence et élément d'échantillonnage

III. Protocole d'échantillonnage :

1. Eaux de surface

A l'aide d'un seau et d'une corde, les eaux de surface ont été prélevées au milieu de la rivière (à partir d'un pont) afin d'éviter de troubler la représentativité de la colonne d'eau. Le seau est en premier lieu rincé avec l'eau de la rivière. L'eau, ainsi échantillonnée, est mise dans deux bouteilles d'un litre (en polyéthylène) rincées préalablement par de l'eau ultra-pure, puis trois fois par l'eau de la rivière avant remplissage. Ces bouteilles sont ensuite étiquetées et conditionnées à 4°C dans des glacières et transportées au plus vite vers le laboratoire.

2. Sédiments de fond

Au bord de la rivière et dans des zones d'accumulation recouvertes d'eau, les sédiments (0-5 cm de surface) ont été prélevés dans deux petits pots à capuchon vissant de 250 ml (en polypropylène). Ces derniers sont tout d'abord rincés à l'eau de la rivière, puis remplis de sédiments. Les échantillons prélevés au niveau du barrage Alla Al Fassi ont été prélevés au bord du barrage sauf pour la première campagne (Mars, 2018) où l'échantillon a été prélevé sur des batardeaux du barrage (matière en suspension piégée en aval du barrage). Les échantillons prélevés sont mis dans des sacs en plastique de congélation, étiquetés, puis transportés au laboratoire.

3. Roche

Cinq types de roche mère les plus dominantes dans le bassin ont été ciblées et prélevés (Tab. XI) sur des affleurements. A l'aide d'un marteau, la partie supérieure en contact avec l'air a été enlevée avant prélèvement afin de minimiser le risque d'échantillonner la surface altérée. Les échantillons sont ensuite mis dans des sacs en plastique, étiquetés et transportés au laboratoire.

Tableau XI. Types et coordonnées Lambert Conique conforme (m) (GCS_Merchich ; Nord_Maroc) des roches mères échantillonnées.

Type de roche	Coordonnées	
	X	Y
Dolomie-calcaire	580 105	348 827
Calcaire	558 263	405 959
Marne	578 360	401 864
Marne-calcaire	582 147	397 646
Evaporite	570 667	369 180

IV. Préparation et conditionnement des échantillons

1. Eaux

Afin d'éliminer toutes matières en suspension pour analyser la phase dissoute, les échantillons d'eaux ont été filtrés à l'aide d'un appareil à filtration et des filtres Millipore (de porosité ≤ 0.22 µm). Avant chaque filtration, l'appareil de filtration est nettoyé avec de l'acide nitrique (HNO_3, 1N) et rincé abondamment avec de l'eau ultra-pure. Ensuite, une filtration avec l'eau de l'échantillon (dont le filtrat n'est pas récupéré) est effectuée pour rincer le filtre et l'appareil (cette opération permet d'éliminer les risques de dilution de l'échantillon par l'eau ultra-pure). Les filtrats sont ensuite récupérés dans des flacons en polyéthylène de 125 ml et 250 ml selon les paramètres à analyser. Les échantillons destinés à l'analyse des cations majeurs et des éléments traces métalliques sont acidifiés avec du HNO_3 (2%) (quantité suffisante pour atteindre pH<2) (Rodier et al., 2009). Cette opération permet d'éviter les précipitations et les phénomènes d'adsorption/désorption, ou d'autres réactions d'ordre biochimique. En attendant d'être analysé, les filtrats sont conservés dans un réfrigérateur à une température de 4°C.

2. Sédiments

Au retour au laboratoire, les échantillons de sédiments ont été séchés sur des boîtes de pétri dans une étuve (42°C, pendant 3 jours), mis dans des sachets en plastiques, étiquetés et stockés dans des boites cartonnées. Transporté ensuite au Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (LEFE, Toulouse, France), tous les échantillons ont été préparés selon le procédé suivant (Fig. 25) :

- Quartage des échantillons : Chaque échantillon a été quarté (divisé en quatre parties). Deux des quarts opposés ont été sélectionnés et mélangés. Le but de cette opération est d'homogénéiser les échantillons.
- Désagrégation : A l'aide d'un mortier en Agate, les particules ont été désagrégées délicatement, de telle façon à ce que les grosses mottes et les agglomérats soient dissociés sans que les particules subissent un écrasement.
- Tamisage : Tout échantillon désagrégé est tamisé dans une série de trois tamis en nylon, permettant ainsi de séparer l'échantillon en trois fractions : entre 2 000 et 200 µm (Sables grossiers), entre 200 et 63 µm (Sables fins) et inférieure à 63 µm (Limon + Argile).
- Pesage : Chaque fraction du sédiment piégée dans un niveau de tamis est mise dans des petits piluliers en plastique à l'aide d'une spatule en plastique et ensuite pesé dans une balance à haute précision (0,0001).

Avant de passer à l'échantillon suivant, le mortier et les tamis sont nettoyés avec l'acide Nitrique (HNO_3, 1N), ensuite rincés à l'eau milliQ et puis mis à sécher dans une étuve (pendant 2h, à 40 °C).

3. Roches

Les échantillons de roches ont été emballés dans des sacs en plastique et étiquetés. La préparation ainsi que l'ensemble des analyses ont été effectuées au SARM (Service d'Analyses des Roches et des Minéraux) du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) de Nancy, France (https://sarm.cnrs.fr/index.html/).

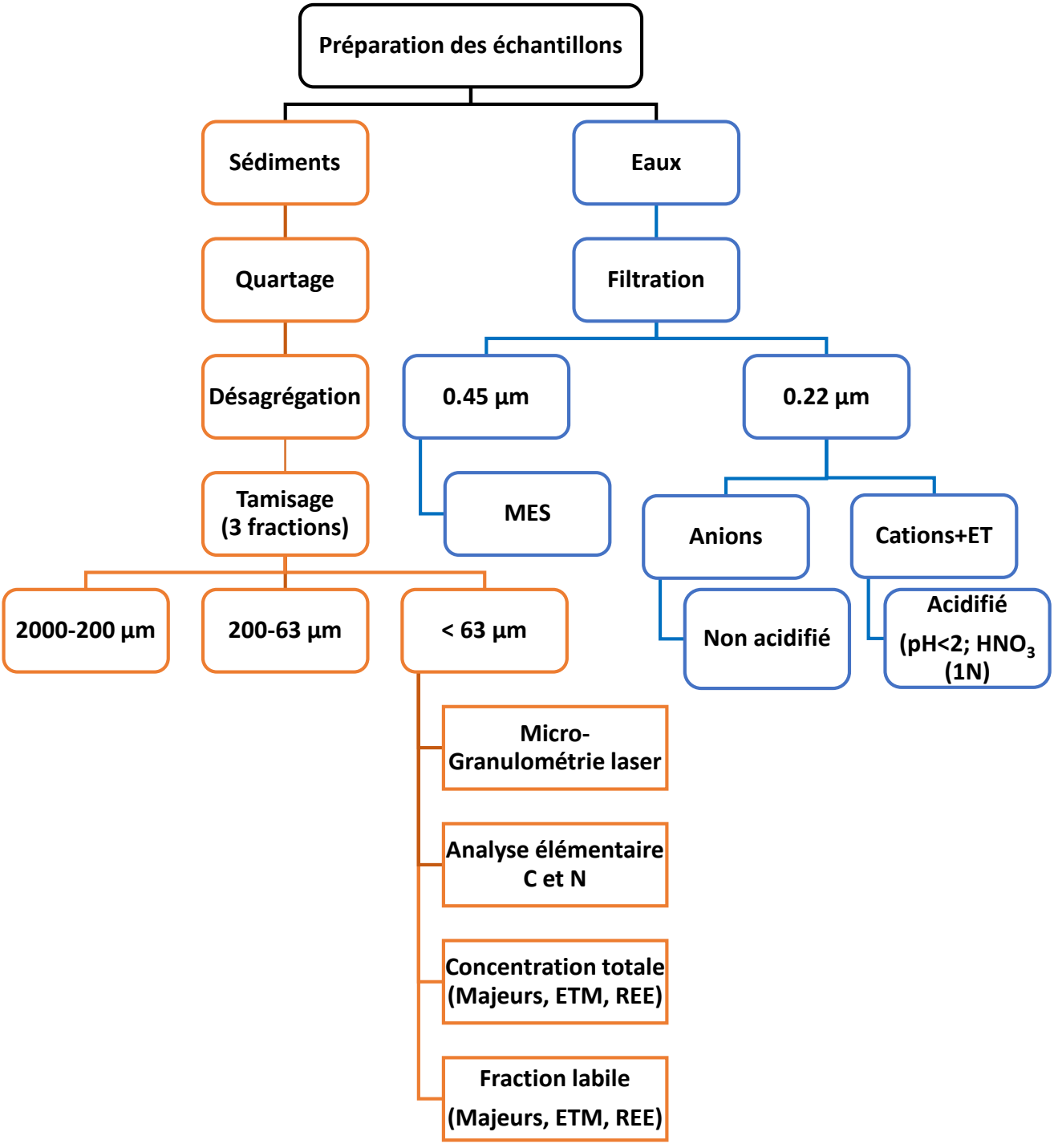

Figure 25. Schéma simplifié des étapes de préparation des échantillons eaux (effectuées au Maroc) et des sédiments (effectuées en France). ETM : Eléments Traces Métalliques, REE : Terres Rares

V. Techniques analytiques

1. Eaux de surface :

1.1. Mesure des paramètres physico-chimiques

Des mesures *in situ* ont été effectuées pour les paramètres physico-chimiques : potentiel en hydrogène (pH), la conductivité électrique (CE) et la température (T°), afin d'éviter leur modification après l'échantillonnage. Les mesures ont été réalisées avec un Kit multi paramètre (Consort C5020).

1.2. Dosage de l'Alcalinité

L'alcalinité de l'eau a été mesurée par titration à l'acide chlorhydrique (HCl, 0.02N) utilisant un titrimètre Methrom au Centre Universitaire d'Analyses, d'Expertises, de Transfert de Technologies et d'Incubateur de l'Université Ibn Toufail (Kénitra, Maroc). L'alcalinité a été calculée suivant la relation :

$$\text{Alcalinité (mol.l}^{-1}) = \text{Ca.Va/Ve} \qquad \text{(éq.1)}$$

Où, Ca : Titre de l'acide HCl

Va : volume d'acide ajouté à l'équivalence

Ve : Volume de l'échantillon (20 ml)

1.3. Dosage des Anions

Les concentrations des anions (bromures (Br^-), chlorures (Cl^-), fluorures (F-), nitrates (NO_3^-), phosphates (PO_4^{3-}), et sulfates (SO_4^{2-})) dans les échantillons d'eaux ont été mesurées par chromatographie ionique à haute performance (Dionex Ics-5000+) au Laboratoire LEFE. Cette technique s'est avérée efficace dans la quantification des divers ions organiques et inorganiques pour des eaux de surface similaires à celle du Sebou (Assaker, 2016 ; Badassan, 2021 ; Benabdelkader et al., 2018). Le dosage a été effectué selon la norme NF EN ISO 10304-1 (juillet 1995) avec l'utilisation du matériel de référence ion Super-05 et ion 96.4.

1.4. Dosage de la Silice

La silice dissoute a été mesurée au laboratoire LEFE par colorimétrie à flux continu grâce à un TECHNICON Auto analyseur (flux continu ALPKEM IV) selon la norme NF EN ISO 13395. Les matériaux de référence utilisés sont l'ion 96,4 et Super 05

1.5. Dosage des cations majeurs et des éléments traces métalliques

Le dosage des cations majeurs et des éléments traces métalliques a été réalisé par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) au Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN Kenitra-Maroc). Pour s'assurer de la pertinence des analyses, des blancs et standards internationaux de rivière ont été analysés au même moment et dans les mêmes conditions que les échantillons du Sebou.

2. Sédiments de fond

2.1. Analyse granulométrique

La taille des sédiments varie en fonction de leur nature lithologique, leur origine et conditions de transport et de sédimentation. La granulométrie des échantillons a été mesurée sur la fraction totale (≤ 2 mm) et fine (≤ 63 µm) à l'aide d'un micro-granulomètre laser (LA920-V2 Horiba ISO 13320), au Laboratoire LEFE (Toulouse, France). Une solution d'hexa-méta-phosphate de sodium a été ajoutée sur une toute petite quantité de chaque échantillon afin de faciliter la dissociation des particules. L'échantillon est ensuite placé dans une cuve en verre traversée par deux faisceaux lumineux, l'un provient d'un laser hélium Néon (rouge) et l'autre d'une diode laser (bleu) dont les longueurs d'onde sont respectivement 650 nm et 405 nm. À la rencontre de chaque particule, les faisceaux lumineux sont diffractés et mesurés par des détecteurs situés à plusieurs angles. La précision de la mesure est de +/-0.6% avec une limite de détection qui varie entre 10 nm et 3.5 mm. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogramme et peuvent être exportés sous forme de tableau Excel précisant le pourcentage de la quantité de chaque diamètre (en micron) mesuré.

2.2. Analyse élémentaire C/N

Le dosage du carbone organique particulaire (COP) et de l'azote a été réalisé au laboratoire LEFE, grâce à un analyseur élémentaire Flash 2000 ThermoFisher de type CPG

(chromatographie en phase gazeuse) avec détecteur TCD (catharomètre). Il permet le dosage simultané des éléments carbone et azote avec séparation chromatographique des éléments dosés.

Les échantillons sont d'abord décarbonatés avec de l'acide chlorhydrique (HCl, 2N) sur une plaque chauffante (60°C). Cette opération a été répétée plusieurs fois jusqu'à disparition de l'effervescence. Puis, 5 mg d'échantillon décarbonaté sont mis dans une nacelle en étain avant le passage à l'analyseur. Les analyses ont été effectuées suivant les normes NF ISO 10694, NF ISO 13878 et NF EN 13137 avec utilisation du matériel de référence 33840026. Les limites de quantification et de détection étaient respectivement de 1 et inférieure à 0,1 $mg.l^{-1}$ de C.

2.3. Analyse de la concentration totale en éléments majeurs, traces métalliques et des terres rares

La concentration totale des éléments majeurs, traces métalliques et terres rares dans les échantillons de sédiments et de roches, ont été analysés au Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique (CRPG-CNRS), Service d'Analyse des Roches et Minéraux, laboratoire de Spectrochimie (Nancy, France).

Compte tenu de la nature lithologique du bassin du Sebou (carbonaté et riche en marne silicaté) (Haida, 2000 ; Snoussi, 1986), la minéralisation de la phase solide (roches et sédiments) a été effectuée suivant la méthode de fusion alcaline au métaborate de lithium. Elle permet d'éviter la perte des silicates, de l'aluminium et du chrome contrairement aux attaques acides du fait de leur destruction totale par le fluor (formation du Gaz SiF_4). Cependant, l'inconvénient de ce protocole est que les hautes températures utilisées lors de la fusion peuvent entrainer des pertes d'éléments volatils comme l'arsenic (As), le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le sélénium (Se). Toutefois, cette méthode a été appliquée avec succès sur les sédiments fluviaux et les roches d'autres bassins carbonatés (Assaker, 2016 ; Benabdelkader et al., 2018).

Le protocole de minéralisation consiste à mélanger 300 mg de sédiments de la fraction fine (≤ 63 µm) avec 900 mg de $LibO_2$ dans un creuset en platine – rhodium. Le mélange est placé dans un four pendant un cycle de fusion de 60 minutes à 1080 °C. Cette méthode assure que la totalité de l'échantillon soit traitée avec le même gradient de température. Le résidu de fusion est dissous à température ambiante avec une solution mixte de HNO_3 (1 $mol.l^{-1}$), H_2O_2 (0.5%) et du glycérol (10% v/v). La dilution des acides se fait par l'eau distillée et ionisée.

Les teneurs en éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P) ont été analysées par ICP-OES iCap 6500 Thermo-Fisher tandis que les concentrations des éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) et des terres rares ont été déterminées par ICP-MS iCapQ ThermoFisher.

Pour valider les résultats des analyses, des géo standards internes au SARM ont été analysés après mise en solution dans les mêmes conditions de minéralisation que nos échantillons (sédiments et roches)

2.4. Extraction de la phase labile

L'extraction de la phase labile (non résiduelle) permet de quantifier la concentration en éléments traces métalliques susceptible d'être disponible dans le milieu. La phase labile des métaux dans les sédiments a été évaluée à l'aide d'une extraction chimique utilisant l'Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid (EDTA-2 Na, 0.05 $mol.l^{-1}$) (Leleyter et al., 2012 ; Sahuquillo et al., 2003) sur les sédiments prélevés en 2018 dans les stations S1, S2, A1, A2, A3, S5, A4, et S6. Une autre extraction cette fois-ci à l'acide chlorhydrique (HCl, 0.2 $mol.l^{-1}$) (Kuo et al., 2006 ; Leleyter et al., 2012) a été effectuée sur certains échantillons prélevés au niveau des stations S2, A1, S3, S4 et S6.

Un gramme de chaque échantillon (fraction fine ≤ 63 µm) a été lessivé avec 10 ml de l'agent extractant, agité pendant 1h, centrifugé et puis filtré avec des filtres, de 0.22 µm. Un blanc, traité dans les mêmes conditions que les sédiments, a été réalisé pour chaque série de 10 échantillons. Cette méthode s'est avérée efficace sur des sédiments carbonatés (Benabdelkader et al., 2018).

Les échantillons ont été analysés en premier lieu pour les éléments majeurs avec une ICP-OES au LEFE, permettant de déterminer aussi les facteurs de dilution à appliquer pour doser les éléments traces métalliques par ICPMS. A chaque échantillon, 0.05 ml de standard interne d'Indium et Rhénium (In/Re) a été ajouté pour s'affranchir des effets de matrice (baisse de la qualité du signal) et des dérives temporelles liées à la machine (Assaker, 2016 ; Badassan, 2021 ; N'Guessan, 2008). Après dilution, les filtrats ont été analysés avec un Q-spectromètre de masse couplée à un plasma inductif (Q-ICP-MS Agilent 7500ce) sur la plateforme analytique de l'Observatoire Midi-Pyrénées (OMP) de Toulouse. Pour valider l'efficacité du protocole d'attaque à l'EDTA et à HCl un standard international de rivière (SLRS5) a été analysé dans les mêmes conditions que nos échantillons.

VI. Méthode de calcul d'indicateurs

1. Calcul de la balance ionique

La validation des analyses chimiques de l'eau peut être réalisée par le calcul de la balance ionique (BI). Cet indice traduit l'écart entre les charges positives et négatives des espèces dissoutes dans l'échantillon. En principe, cette différence doit être nulle, néanmoins, un déséquilibre entre les charges ioniques (∑charge (+) et ∑charge(-)) est souvent observé dans les échantillons d'eaux analysés. Ceci peut être dû : aux conditions de stockage et de transport des échantillons, à des erreurs de dosage de l'alcalinité, à la limite de détection de certains ions (sulfates) ou bien à la présence de la matière organique et d'ions majeurs non analysés (Galloway et al., 1982 ; Meybeck, 1984). Les anomalies de la balance ionique des éléments majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, HCO^{3-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}) sont quantifiées par le calcul de l'erreur relative selon l'équation suivante :

$$\sigma\ (\%) = \frac{\sum cations - \sum anions}{\sum cations + \sum anions} * 200 \qquad \text{(éq. 2)}$$

Avec ∑cations et ∑anions représentent respectivement la somme des cations et des anions analysés dans l'échantillon exprimé en méq.l^{-1}. L'erreur relative reste acceptable si -10% ≤ σ ≤10%.

2. Indices de contamination des sédiments

La concentration totale en éléments traces métalliques dans les sédiments ne fournit pas d'informations suffisantes pour identifier l'origine et le niveau de contamination (Chester & Stoner, 1973a). A cet effet, différents indices de contamination ont été proposés. Etant donné qu'aucun d'entre eux n'est parfaitement efficace, les contributions naturelles et anthropiques d'ETM ont été évaluées en utilisant un ensemble d'indices disponibles.

- ***Facteur d'enrichissement***

Le facteur d'enrichissement (FE) a été utilisé par de nombreux auteurs en vue de déterminer le degré de la pollution anthropique (N'Guessan et al., 2009 ; Reimann & De Caritat, 2005). Il est calculé selon la formule suivante (Chester & Stoner, 1973b ; Salomons & Förstner, 1984) :

$$FE = (X/R)_{\text{échantillon}}/(X/R)_{\text{matériel de référence}} \qquad \text{(éq.3)}$$

Où X est l'élément étudié et R est l'élément normalisant.

L'élément normalisant permet de corriger l'effet des variations de la composition minéralogique et granulométrique des sédiments au cours de l'altération. Divers éléments normalisant ont été utilisés pour calculer le facteur d'enrichissement : Al (Aloupi & Angelidis, 2001 ; Benabdelkader et al., 2018) ; Li (Loring, 1991) ; Cs (Ackermann, 1980 ; N'Guessan et al., 2009 ; Roussiez et al., 2005) ; Sc (Hernandez et al., 2003) ; Fe(Chester & Stoner, 1973a) ; Th (Larrose et al., 2010) ; Ti (Reimann & De Caritat, 2005) ; Mn (Zoller et al., 1974).

Pour sélectionner l'élément le plus approprié, nous avons suivi l'approche développée par Roussiez et al., (2005) basée sur trois critères fondamentaux : 1) l'élément de normalisation doit être peu ou pas influencé par les processus naturels tels que les processus d'oxydoréduction, adsorption/désorption et autres processus diagénétiques pouvant modifier ses teneurs naturelles dans les sédiments ; 2) Il doit avoir une relation linéaire avec les éléments étudiés ; 3) Le normalisant ne doit pas provenir d'une activité anthropique.

Dans cette étude, nous avons choisi l'aluminium (Al) comme élément normalisant car il s'agit d'un élément plutôt conservateur, constituant majeur des argiles, ayant une corrélation très significative avec la plupart des éléments traces métalliques étudiés et il provient principalement de sources naturelles (Roussiez et al., 2005).

Le Post-Archéen Australien Shale (PAAS, Taylor & Mclennan, 1985) et la croûte continentale supérieure (UCC, Wedepohl, 1995) sont les matériaux de référence les plus utilisés. Cependant, en raison des particularités du substratum rocheux de chaque région, l'utilisation de ces matériaux peut conduire à une mauvaise interprétation du facteur d'enrichissement (Benabdelkader et al., 2018 ; Hernandez et al., 2003 ; N'Guessan et al., 2009 ; Reimann & De Caritat, 2000). Dans cette étude, nous avons utilisé comme matériel de référence, les concentrations moyennes des éléments analysées dans les roches mères du bassin du Sebou (El Mrissani et al., 2021). D'autres matériaux de références ont aussi été utilisés à titre de comparaison, tels que les roches du bassin de la Tafna (situé dans le nord-est de l'Algérie sur un contexte carbonaté similaire) (Benabdelkader et al., 2018) et la croûte continentale supérieure (UCC, (Wedepohl, 1995)).

Selon Sutherland (2000), cinq niveaux de FE pour les métaux traces peuvent être définis : 0 à 2 : pas d'enrichissement ; 2 à 5 : enrichissement modéré ; 5 à 20 : enrichissement significatif ; 20 à 40 enrichissement très élevé ; ≥ 40 : enrichissement extrême.

- ***Indice de géo-accumulation***

L'indice de géo-accumulation a été utilisé pour évaluer l'intensité de la contamination métallique (Muller, 1969). Il s'agit du rapport entre la concentration du métal trace dans le sédiment et la concentration du même élément dans le fond géochimique. Le coefficient 1,5 (facteur de correction) tient compte des fluctuations naturelles des métaux dans le fond géochimique qui peuvent être causées par des changements minéralogiques dans les sédiments. L'Igeo a été calculé selon l'équation suivante :

$$Igeo_n = \log_2(C_n/(1{,}5*B_n)) \qquad \text{(éq.4)}$$

Où C_n est la concentration mesurée pour le métal n, et Bn est la teneur de l'élément n dans le matériel de référence.

Igeo est associé à sept classes d'intensité de pollution (Muller, 1969) : 0≤ : non pollué ; 0-1 : non pollué à modérément pollué ; 1-2 : modérément pollué ; 2-3 : modérément à fortement pollué ; 3-4 : fortement pollué ; 4-5 : fortement à extrêmement pollué ; Igeo 5 : extrêmement pollué.

- ***Degré de contamination (CD)***

Le degré de contamination (CD) a été utilisé pour estimer la contamination polymétallique de chaque échantillon (Hakanson, 1980) :

$$CD = \sum CF \qquad \text{(éq.5)}$$

Où CF est le facteur de contamination. Il exprime le niveau de contamination de chaque métal dans les sédiments. Il est déterminé par le rapport entre la concentration de l'ETM dans les sédiments concernés et le matériel de référence :

$$CF = C_{\text{Sédiment}}/C_{\text{matériel de référence}} \qquad \text{(éq.6)}$$

On distingue quatre classes de degré de contamination (Hakanson, 1980) : CD < 6 : contamination faible ; 6-12 : contamination modérée ; 12-24 : contamination considérable ; 24 CD : contamination très élevée.

- ***Indice de risque écologique potentiel (RI)***

Si les indices précédents renseignent sur l'enrichissement et la contamination des sédiments par les éléments traces métalliques, ils ne tiennent pas compte de leur effet toxique potentiel. L'indice de risque écologique potentiel (RI) a été utilisé comme un indicateur du niveau de toxicité des ETM dans les sédiments des écosystèmes aquatiques (Hakanson, 1980) :

$$RI = \sum Er_i \quad \text{(éq. 7)}$$

$$Er_i = CF_i \times T_i \quad \text{(éq. 8)}$$

Où Er_i : Indice de risque écologique potentiel individuel pour l'élément i ; CF_i : Facteur de contamination de l'élément i (calculé à l'aide de l'équation (5)) ; Ti : Indice de toxicité attribué aux éléments traces métalliques selon leur toxicité relative dans l'environnement. Un poids de 1 a été attribué au Zn, 2 au Cr, 5 au Cu, Ni et Pb, 10 à As et 30 au Cd.

Cinq classes de risques ont été définies pour Er et quatre classes pour RI (Hakanson, 1980) : $Er < 40$ (risque faible), $40 \leq Er < 80$ (risque modéré), $80 \leq Er < 160$ (risque considérable), $160 \leq Er < 320$ (risque élevé) et $Er \geq 320$ (risque très élevé potentiel) ; $RI < 150$ (risque faible), $150 \leq RI < 300$ (risque modéré), $300 \leq RI < 600$ (risque considérable) et $RI \geq 600$ (risque élevé)

- ***Guide de la qualité des sédiments (SQG)***

Le « Canadien Sediment Quality Guidelines (SQG) » a été développé, par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, comme un outil de protection pour favoriser le bon fonctionnement des écosystèmes aquatiques (CCME, 2001). Pour évaluer la qualité environnementale des sédiments du Sebou, nous avons comparé les concentrations des ETM des sédiments aux valeurs du guide canadien (MacDonald et al., 2000). Deux niveaux ont été proposés par Smith et al., (1996) : TEL (threshold effect levels) et PEL (probable effect levels).

Trois classes ont été définies pour évaluer les effets biologiques des concentrations de métaux traces dans l'environnement aquatique : (1) Rare (<TEL) ; (2) Occasionnel (>TEL et <PEL) ; (3) Fréquent (>PEL) (Tab. XII).

Tableau XII. Valeurs ($\mu g.g^{-1}$) du TEL et PEL des éléments As, Cd Cr, Cu, Pb et Zn déterminées dans le Canadien Sediment Quality Guidelines

	TEL	PEL
As	7,24	41,6
Cd	0,70	4,2
Cr	52,30	160
Cu	18,70	108
Pb	30,20	112
Zn	124,00	271

VII. Traitement des données

Le traitement des données a été effectué en utilisant Excel (2010) et logiciel statistique SPSS Statistic 21. Les triangles ternaires et de Piper ont été élaborés par le logiciel « Golden Software Grapher 13 » et les cartes ont été créées grâce à ArcMap 10.2.2.

Etant donné que les conditions de normalité des données n'étaient généralement pas satisfaites, le coefficient de corrélation non paramétrique de Spearman a été utilisé pour évaluer la signification des relations entre les éléments majeurs et traces métalliques dans les sédiments.

Afin d'identifier les principaux facteurs contrôlant la distribution des éléments traces métalliques dans les sédiments du bassin du Sebou, une analyse en composante principale (ACP) a été réalisé moyennant le logiciel SPSS Statistic21. Les données utilisées ont été centrées et réduites automatiquement par le logiciel.

Chapitre III : Composition chimique en éléments majeurs et traces métalliques de la phase dissoute et flux de matière dans le bassin versant du Sebou

Introduction

La composition géochimique des eaux de rivières reflète principalement la nature de la lithologie de leur bassin versant (Livingstone, 1963). La dissolution et l'hydrolyse des minéraux dépendent à la fois de la nature de la roche et de l'action du climat (la température, l'évaporation, les précipitations, les teneurs en gaz atmosphérique). L'altération physique et chimique des formations lithiques dans un bassin versant détermine l'alimentation des cours d'eau en matières dissoutes et particulaires, transportés vers l'Océan (Livingstone, 1963 ; Meybeck, 1979). Cependant, le développement démographique, économique et industriel, par le rejet de grandes quantités d'effluents polluants (El Kihel, 2003), ont fortement contribué à la modification de la composition géochimique des eaux et par conséquent de la qualité des eaux. Parmi les substances chimiques susceptibles de constituer un véritable danger sur les écosystèmes riverains, figurent les éléments traces métalliques (Volpe et al., 2009). Vu leurs propriétés chimiques et physiques, les éléments traces métalliques (ETM) sont souvent utilisés dans différentes activités humaines, à savoir : l'agriculture (fertilisants, produits phytosanitaires), l'industrie (métallurgie, textile, papeterie, cimenterie…), l'artisanat (tannerie) … (Rollin & Quiot, 2006).

Le transfert de matière dans les systèmes fluviaux dépend fortement du type de climat. En effet, le climat méditerranéen, par exemple, se caractérise par deux saisons très contrastées et fortement influencées par l'irrégularité des pluies, à savoir : une saison humide, courte et limitée dans l'espace, mais suffisante pour induire des hydrolyses et assurer le transfert des matériaux mobilisés, et une saison sèche et suffisamment longue pour que les éléments libérés ne soient pas exportés à l'Océan (Snoussi, 1986). En effet, il a été observé que dans les bassins versants méditerranéens semi-arides, plus de 70% du flux annuel dissous est exporté en période de hautes eaux (Antonelli et al., 2008 ; Schafer et al., 2002). Toutefois, suite aux périodes de sécheresse devenues de plus en plus rapprochées, ces périodes humides sont devenues encore plus courtes, voir même inexistantes, à l'échelle de l'année réduisant ainsi de façon significative le transfert de la matière. L'installation des barrages influe également sur les flux. Plusieurs études ont montré que les barrages peuvent réduire jusqu'à 70 % du flux solide exporté (Walling & Fang, 2003).

Le bassin versant carbonaté semi-aride du Sebou, soumis aux aléas climatiques et fortement influencé par les aménagements hydrauliques et les activités anthropiques (industrielles,

agricoles, domestiques), offre un bon exemple d'étude et de suivi qualitatif et quantitatif des éléments majeurs et traces métalliques exporté.

Ainsi, le chapitre III a pour but : (1) d'étudier la composition géochimique et la qualité des eaux du Sebou, (2) d'évaluer les variations spatio-temporelles des éléments majeurs et traces métalliques dissous, (3) de déterminer leurs origines et les facteurs de contrôle, ainsi que (4) de quantifier l'exportation annuelle de la matière solide et dissoute (majeurs et traces).

Pour atteindre ces objectifs, dans un premier temps, seront discutées, les caractéristiques physico-chimiques, la composition géochimique et les variations temporelles des éléments majeurs et traces métalliques de la phase dissoute, les relations débit-concentration des eaux, et seront quantifiés les flux de la matière (dissoute et particulaire) des apports fluviatiles du Sebou à la station exutoire (S6). Ensuite, dans le deuxième volet de ce chapitre, seront abordées les variations spatio-temporelles des concentrations en éléments majeurs et traces métalliques dans la phase liquide, l'origine et les facteurs de contrôle des ETM et l'influence des activités anthropiques, de l'amont (station S1) à l'aval (station S6) du bassin versant Sebou.

A- Composition chimique des éléments majeurs et traces métalliques dissous et flux de matière transportés à l'exutoire du BVS

I. Variation temporelle des éléments majeurs et traces métalliques dissous à l'exutoire du Sebou

1. Paramètres physicochimiques :

1.1. La température (T°)

La température mesurée au niveau de la station exutoire (S6) (cf. Fig. 23) du fleuve Sebou oscille entre 12°C (Novembre) et 30.4°C (Août), avec une moyenne de 22.4°C. Au cours de l'année hydrologique mai 2018 – mai 2019, la température de la rivière a augmenté durant la saison d'été (Mai-Septembre), puis elle a diminué en hiver (Décembre-Février) pour raugmenter progressivement jusqu'en avril (27.7°C), atteignant ainsi des valeurs habituellement observées durant la période estivale (Fig. 26a). Malheureusement, et pour des raisons techniques, la température n'a pas pu être mesurée durant la saison d'automne (Septembre–Novembre). Comme cela a été évoqué dans les chapitres II, la période d'échantillonnage a été identifiée comme étant une année sèche. Comparée aux années précédentes, cette sècheresse a eu un effet très marqué sur la variation de la température et sur le régime hydrologique du cours d'eau (cf. chapitre II, section. A., I., 6.1). D'après Bahin (2018), à l'exutoire (S6) en 2014, des températures basses et des débits élevés avaient été enregistrés entre le mois de janvier (12°C ; 263 $m^3.s^{-1}$) et le mois d'avril (17°C ; 329 $m^3.s^{-1}$). En 1998, Haida (2000) avait également observé des débits encore plus importants que ceux observés par Bahin (2018), dépassant les 700 $m^3.s^{-1}$, au niveau de cette station (Fig. 27). Cette variation de la température et de l'écoulement du fleuve, observées durant ces deux périodes par rapport à la présente étude, est directement liée : (i) aux conditions climatiques de plus en plus arides (même en période d'hiver) et dont la fréquence s'accroit, et (ii) indirectement à la construction des barrages dont les lâchers se font occasionnellement durant les périodes de basses eaux et/ou pour diluer la charge polluante des rejets industriels et domestiques (cf. chapitre II, section. A., I., 6.2). Ces lâchers sont illustrés dans les courbes de débit de la figure 26 par des petits pics observés durant la période de basses eaux (Juin-Septembre 2018).

1.2. Le potentiel hydrogène (pH)

Le pH est un paramètre très important à étudier car il joue notamment un rôle majeur dans la disponibilité des éléments nutritifs et traces métalliques dans les écosystèmes riverains (Sallam & Elsayed, 2018). Dans la station exutoire (S6), le pH varie entre 7.0 et 8.4 avec une moyenne de 7.9 et un écart type de 0.34 (Fig. 26b). Cette forte valeur de pH et sa faible variation temporelle (Max/Min= 1.20) reflète le pouvoir tampon des eaux du fleuve Sebou. Ce caractère alcalin des eaux de la station S6, a également été noté par Haida (2000) (pH = 7.7 - 9.15) et Bahin (2018) (pH = 7.5 - 8.9), reflétant ainsi l'influence des formations carbonatées du bassin sur la composition chimique des eaux du Sebou lors des processus d'altération. Outre l'altération chimique naturelle résultant des réactions eaux-roches par l'acide carbonique, il a été démontré que la production d'acide nitrique via la fertilisation azotée peut aussi contribuer à la dissolution des carbonates par érosion chimique, et par conséquent à accroître l'alcalinité et potentiellement à augmenter le pH (Perrin et al., 2008 ; Semhi et al., 2000).

Toutefois, même dans ces plages de pH élevées, une diminution momentanée du pH dans les eaux de rivières peut survenir en raison de la production de CO_2 liée à la dégradation de la matière organique (Bowen, 1979 ; Ladipo et al., 2011), d'apport direct d'effluents industriels (Painchaud, 1997) et/ou atmosphériques, notamment sous forme de pluies acides chargées en ion H^+ (Bubenick, 1984).

1.3. La conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique des eaux du Sebou varie entre 639 et 2 100 µS.cm^{-1} avec une moyenne de 1 030 µS.cm^{-1} (Fig. 26c). Ces valeurs sont dans la gamme de celles observées par Haida (2000) (CE = 700 - 2 500 µS.cm^{-1}) en 1998 et par Bahin (2018) (CE = 712 - 2150 µS.cm^{-1}) en 2014. Le degré de minéralisation des eaux à l'exutoire du Sebou varie en fonction du débit de la rivière. Ceci est exprimé par une augmentation de CE en période d'étiage et une diminution en période de crue ou suite aux lâchers des barrages. Ces valeurs élevées sont principalement liées à la contribution lithique de roches carbonatées et évaporitiques, ainsi qu'aux apports atmosphériques d'origine marine. Toutefois, le suivi hebdomadaire réalisé sur la période mai 2018-mai 2019 a révélé une augmentation significative de la CE durant les mois de janvier et février 2019, dépassant de loin les valeurs enregistrées à l'été 2018. En plus des conditions climatiques induisant une baisse du niveau d'eau et l'arrêt des lâchers des barrages en période de sécheresse, les rejets industriels, en particulier la trituration des huiles d'olive,

peuvent aussi être à l'origine de l'augmentation de la salinité des eaux du Sebou et par conséquent l'augmentation de la conductivité électrique.

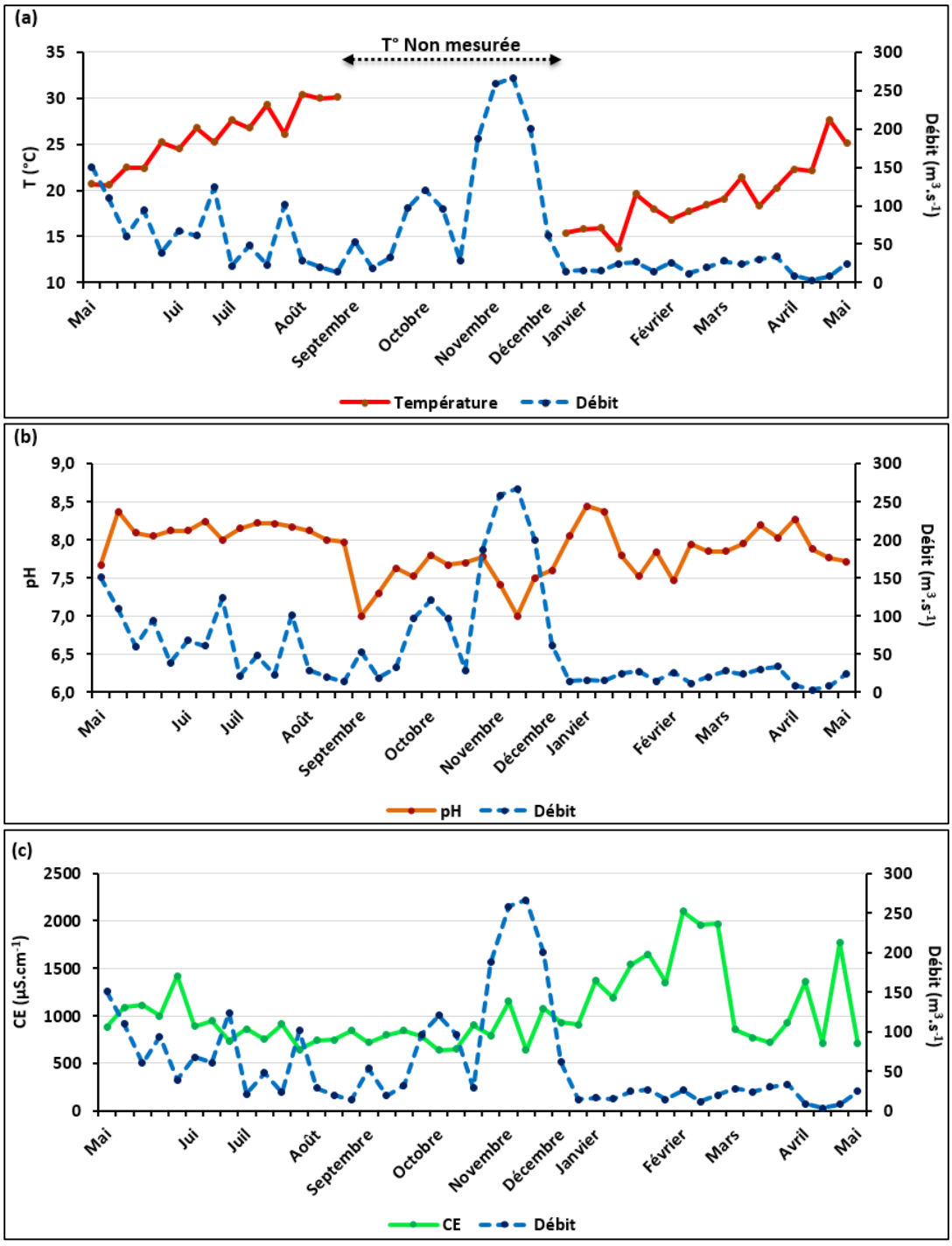

Figure 26. Variation temporelle (a) : de la température, (b) : du potentiel hydrogène, et (c) : de la conductivité électrique en regard du débit à la station S6 du Sebou durant la période d'échantillonnage mai 2018- mai 2019. Mesures (T, pH et CE) effectuées moyennant un kit multi-paramètres. Débit estimé moyennant la courbe de tarage de la station de jaugeage « Mechraâ Bel Ksir », dite station S6 dans la présente étude, en attribuant les hauteurs d'eaux instantanées à chaque mesure des paramètres.

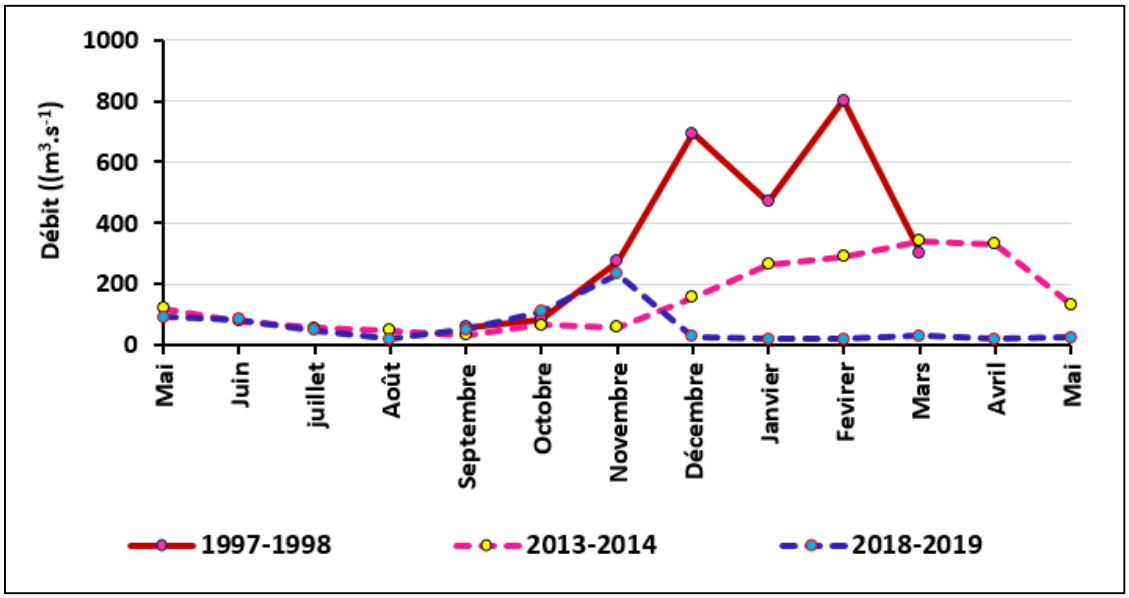

Figure 27. Comparaison du débit moyen mensuel entre les périodes 1997-1998 (Haida, 2000), 2013-2014 (Bahin, 2018) et 2018-2019 (présente étude), au niveau de la station S6.

2. Concentration, comportement et origine des éléments majeurs dissous dans les eaux du Sebou à l'exutoire S6

2.1. Calcul de la balance ionique

Le bilan ionique calculé pour les échantillons d'eau (n=50) prélevés à la station exutoire (S6) du Sebou révèle des valeurs inférieures à 5% pour 84% des échantillons ($\sigma < 5\%$) (Fig. 28). Dans les conditions de pH , certaines valeurs de bicarbonate (HCO_3) peuvent être sous-estimées en raison de la précipitation de calcite entre la période du conditionnement et l'analyse de l'échantillon de cations et d'anions (Etchanchu, 1988 ; Haida, 2000). Ces valeurs ont donc été corrigées par rapport à la calcite (courbe de relation entre Ca et HCO_3 ; $y = 1.28\ x + 33.73$). Les échantillons prélevés durant les mois de février et d'avril présentent des valeurs d'erreur relatives plus élevées même après correction. Ces derniers sont plutôt très chargés en chlorure (Cl^-), par rapport aux autres échantillons. La prise en compte de cations en trace (Sr, Ni et Cu) dans le calcul de la balance ionique ne permet pas de limiter significativement le déficit de cations majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{2+}, et K^{2+}). Ceci peut être lié à une précipitation de la calcite qui fait que le Ca^{2+} n'a pas été mesuré et ou un rejet anthropique ponctuel riche en chlorure.

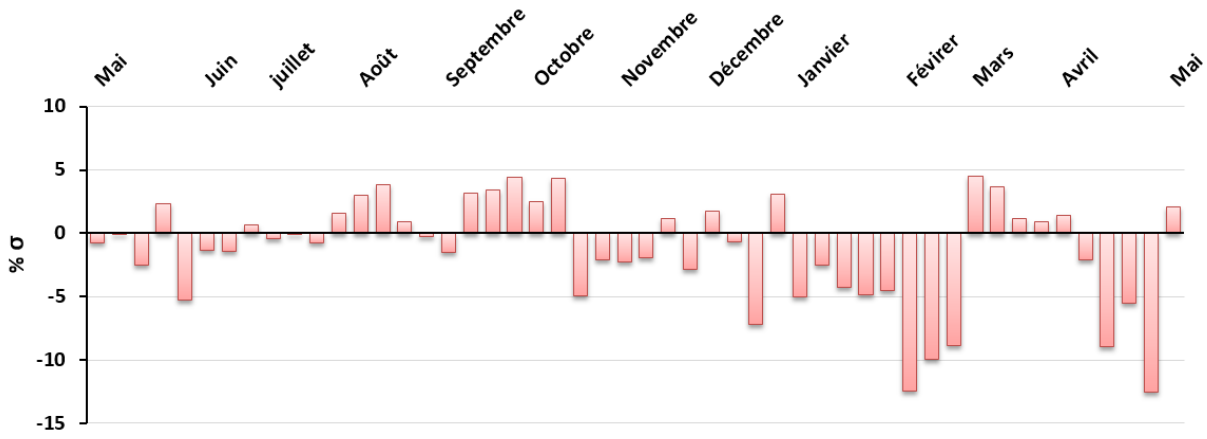

Figure 28. Valeurs des erreurs relatives de la balance ionique calculée pour les échantillons d'eau prélevés durant le cycle hydrologique 2018-2019 à la station exutoire S6 du bassin versant du Sebou.

2.2. Composition chimique des eaux en éléments majeurs

Les concentrations moyennes des éléments majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , HCO^{3-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}, SiO_2, B^{-}) des eaux du Sebou prélevées à la station exutoire (S6) pour le cycle hydrologique 2018-2019 sont présentées dans le tableau XIII.

La composition chimique des échantillons analysés indique que les apports fluviaux du Sebou présentent un faciès chloruré sodique. Les concentrations moyennes des cations et des anions sont classées comme suit (Fig. 29) :

$$Na^{+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} \quad \text{et} \quad Cl^{-} > HCO_3^{-} > SO_4^{2-} > NO_3^{-}$$

Cet ordre d'abondance relative est identique à celui observé par des études antécédentes réalisées à la même station sur le Sebou (Bahin, 2018 ; Haida, 2000). Dans les bassins versants carbonatés, la composition chimique des eaux de rivière montre souvent un faciès carbonaté dominé par le calcium (Ca^{2+}) et les bicarbonates (HCO_3^{-}) (Assaker, 2016 ; N'Guessan, 2008). Dans le cas du Sebou, c'est le sodium (Na^{2+}) et les chlorures (Cl^{-}) qui dominent conformément aux travaux antérieurs réalisés sur des rivières drainant les bassins versants de l'Afrique du Nord (Benabdelkader, 2019 ; Etteieb et al., 2015).

A l'exutoire du Sebou (S6), Cl^{-}, SO_4^{2-} et HCO_3^{-} représentent en moyenne 64 %, 18% et 17% de la somme des cations ($meq.l^{-1}$), respectivement, alors que Na^{+}, Ca^{2+} et Mg^{2+} comptent pour 52%, 32% et 15% de la somme des anions ($meq.l^{-1}$), respectivement. Ces éléments proviennent essentiellement de l'altération chimique des roches évaporitiques (anhydrite, gypse, halite,

sylvite) et carbonatées (Aragonite, calcite, dolomite) (Bahin, 2018 ; Haida, 2000 ; Snoussi, 1986) (cf. Fig. 11), des apports atmosphériques d'origine marine, mais aussi de source anthropique issus des rejets domestiques et industrielles (ABHS, 2015 ; Bahin, 2018 ; Haida, 2000 ; ONEP, 1992) (cf. Fig. 22).

Les éléments majeurs les moins abondants dans les échantillons du Sebou sont le potassium (K^+), les nitrates (NO_3^-) et les bromures (Br^-) avec des concentrations moyennes de 0.12, 0.15 et 0.09 meq.l^{-1}, respectivement. La faible concentration du K^+ dans les eaux de rivières a été mentionnée par plusieurs auteurs (Assaker, 2016 ; Bahin, 2018 ; Benabdelkader, 2019 ; Haida, 2000 ; N'Guessan, 2008). En effet, le potassium est fortement fixé dans le sol via les processus d'adsorption sur le complexe argilo-humique et de fixation dans les espaces inter-foliaires des minéraux argileux comme les vermiculites, les micas et les illites (Hem, 1970 ; Kennedy & Malcolm, 1977). Il est également fortement utilisé et recyclé au sein de la végétation (Jifu et al., 2014 ; Samadi et al., 2008).

Les eaux du Sebou sont faiblement concentrées en silice. Ces faibles teneurs sont liées d'une part au rôle prépondérant relatif des roches carbonatées dans la composition des eaux, et d'autres part, ceci est expliquées par le fait que les minéraux silicatés, principale source de silice (Tardy, 1969), sont peu altérables et faiblement solubles dans les eaux (Meybeck, 1984).

Tableau XIII. Composition chimique des eaux superficielles du Sebou dans la station S6 au cours du cycle hydrologique 2018-2019 (valeur minimale (Min), maximale (Max), écart type (σ) et moyenne ($\bar{x}$), n=50), comparée à la composition chimique moyenne des eaux au cours des cycles hydrologiques (a) 1996-1998 (Haida, 2000) et (b) 2012-2014 (Bahin, 2018).

		meq.l^{-1}					
	meq.l^{-1}	Min	max	σ	$\bar{x}$	$\bar{x}$ (1996-1998)[a]	$\bar{x}$ (2012-2014)[b]
Cation	Na^+	2.44	10.96	2.62	5.62	8.36	5.82
	Ca^{2+}	1.61	5.66	0.87	3.37	1.96	3.69
	Mg^{2+}	0.90	2.99	0.57	1.63	1.07	1.7
	K^+	0.04	0.36	0.07	0.12	0.12	0.16
Anion	Cl^-	2.68	18.68	4.43	7.29	8.92	6.11
	HCO_3^-	0.84	2.96	0.44	1.86	3.59	2.7
	SO_4^{2-}	1.40	3.32	0.54	2.07	1.10	2.02
	NO_3^-	0.00	0.43	0.07	0.15	0.10	0.69
Balance ionique (%)		-12.56	4.43	-	-1.78	-8.72	-0.65
	Br^-	0.03	0.22	0.06	0.09	-	-
	H_4SiO_4	0.002	0.38	0.08	0.15	0.11	-

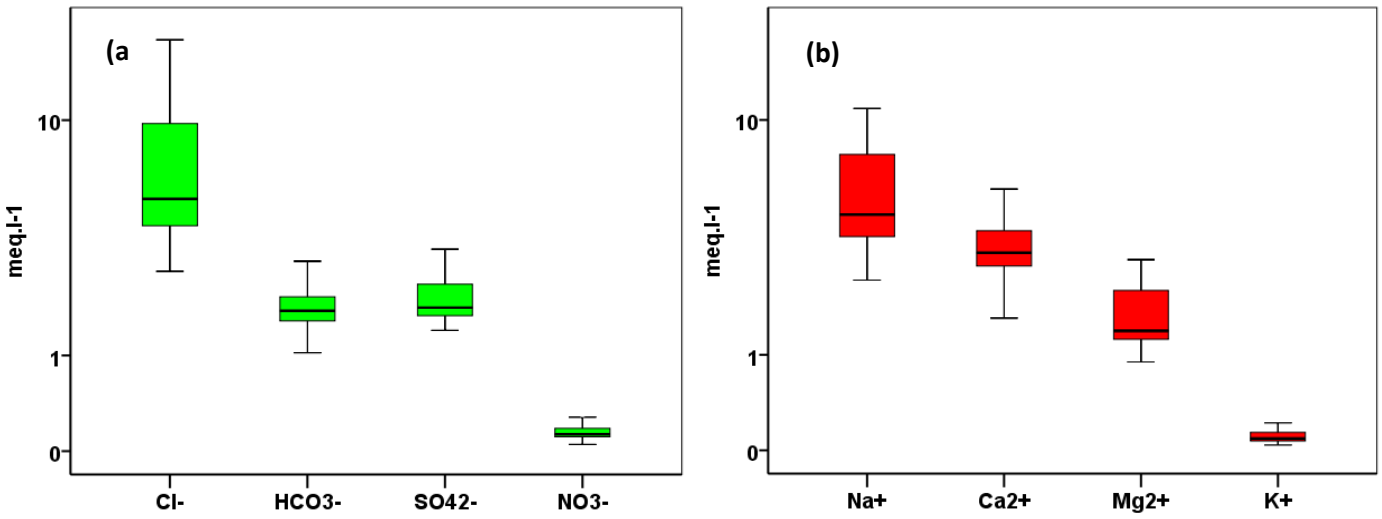

Figure 29. Gamme de concentrations et ordre d'abondance des anions (a) et des cations (b) majeurs dans les eaux du Sebou à la station aval S6. Les concentrations sont exprimées en log (meq.l^{-1}).

Les proportions des principaux cations (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+) et anions (Cl^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3^-) relatives à la somme des cations et des anions (en méq.l^{-1}), respectivement, en période de crue (novembre 2018) et d'étiage (juin-juillet 2018) montrent que ces proportions ne sont pas affectées par les variations saisonnières du débit (Fig. 30). Ces résultats rejoignent ceux observés par Haida (2000) et Bahin (2018), indiquant que la composition chimique des eaux du Sebou reflète bien la contribution lithologique des roches carbonatées et évaporitiques du bassin.

A l'aide du digramme de Piper (Fig. 31), la composition géochimique des eaux du Sebou présentée dans cette étude (2018-2019) a été comparée à celle observée à la même station (S6) durant la période hydrologique 1996-1998 (Haida, 2000). Les résultats obtenus confirment le caractère chloruré-sodique des eaux du Sebou et met en évidence l'influence forte de l'altération des roches évaporitiques. Cependant, on peut observer en comparaison des deux périodes, que la proportion relative de la concentration de certains éléments a changé. On observe une augmentation relative en 2018-2019 de Ca et de Mg au détriment de Na+K côté cations, et de SO_4 au détriment des bicarbonates. Cette évolution peut être expliquée, d'une part par l'influence de l'activité anthropique, via les rejets industriels et des retombées atmosphériques, et d'autre part, et surtout, par l'effet du débit (1996-1998 : $\bar{x}_{débit}$ = 328 $m^3.s^{-1}$; 2018-2019 : $\bar{x}_{débit}$ = 61 $m^3.s^{-1}$) liés à l'action combinée du climat et de la construction des barrages, comme discuté dans le chapitre II (cf. section A., 6.1, et 6.2). Cette variation du régime hydrologique est à l'origine d'une réduction de la dilution des éléments dissous observée généralement durant les épisodes de pluies et de crue des rivières (Assaker, 2016 ; Bahin, 2018 ; Benabdelkader, 2019 ; Haida, 2000 ; N'Guessan, 2008).

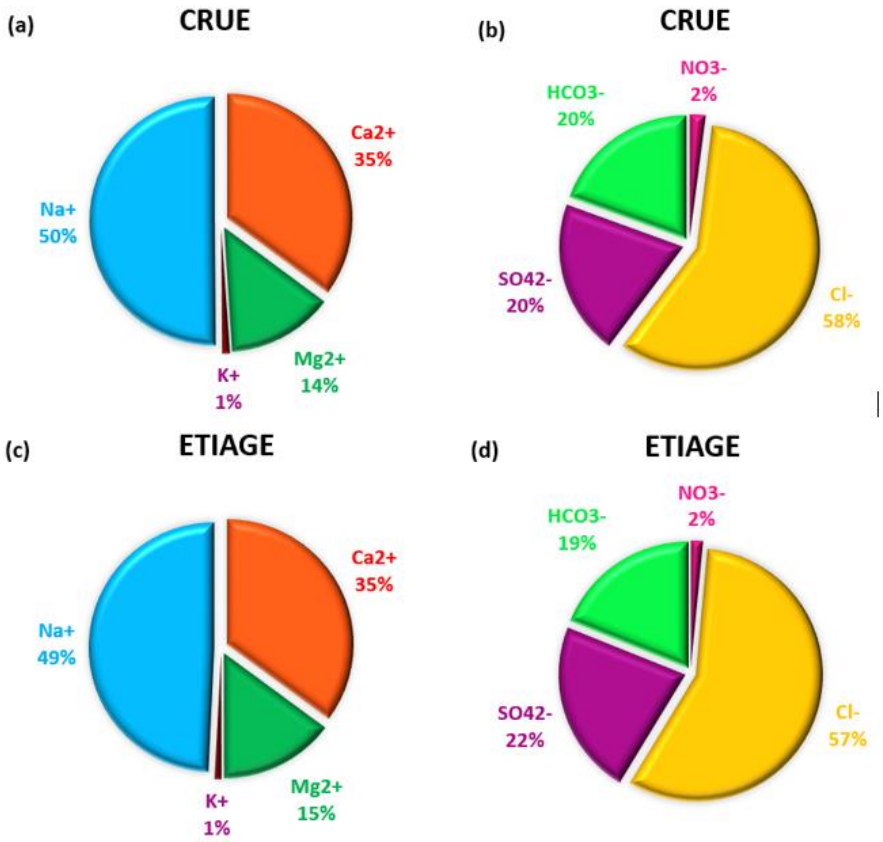

Figure 30. Proportions relatives des éléments majeurs des eaux du Sebou à la station S6 en périodes de crue et d'étiage 2018-2019. (a) et (c) pourcentages de différents cations par rapport à la somme des cations (meq.l^{-1}) durant les périodes de crue et d'étiage, respectivement. (b) et (d) pourcentages des différents anions par rapport à la somme des anions (meq.l^{-1}) durant les périodes de crue et d'étiage, respectivement

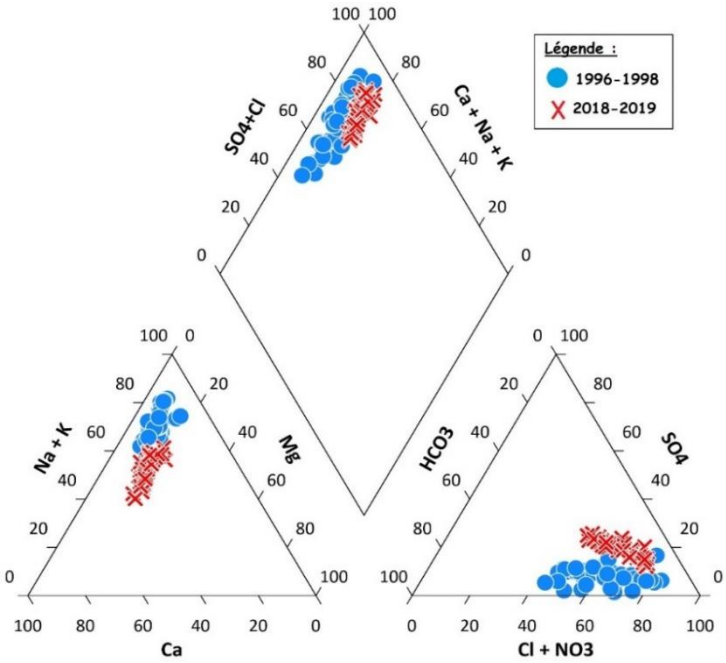

Figure 31. Diagramme de piper de la composition géochimique (meq.l^{-1}) des eaux du Sebou à la station S6 durant le cycle hydrologique 2018-2019 comparée aux données de la période 1996-1998 (Haida, 2000).

2.3. Variation temporelle de la composition chimique des eaux du Sebou à la station S6 :

Généralement, les concentrations des éléments majeurs dissous des eaux des rivières dépendent principalement de la lithologie du bassin et du degré de l'altération chimique, des retombées atmosphériques et des apports anthropiques. Cependant, et comme cela a été démontré par plusieurs auteurs (Assaker, 2016 ; Bahin, 2018 ; Benabdelkader, 2019 ; Haida, 2000 ; N'Guessan, 2008), ces teneurs sont aussi très influencées par les variations saisonnières du débit des rivières. L'étude des variations temporelles du débit et de la concentration des éléments majeurs dissous, a permis de mettre en évidence le comportement des éléments dissous en fonction du débit du fleuve Sebou (Fig. 32).

Les différents profils de concentrations des ions sont similaires à celui de la conductivité électrique (cf. Fig. 26c) avec globalement deux périodes : une période de concentration stable de mai à octobre avant la crue de novembre - décembre 2018 et une période plus concentrée avec des amplitudes de variations plus fortes jusqu'en mai 2019, à part en mars-avril. Seuls les nitrates présentent un profil moins accentué (Fig. 32).

En effet, de mai à octobre 2018, les concentrations varient peu et souvent inversement au débit de la rivière, comme on peut le voir surtout pour Na et Cl. Les petits pics de la courbe du débit (flèches bleues, Fig. 32a) correspondent à des lâchers de barrage effectués dans le but de maintenir la concentration de la charge dissoute à un niveau constant durant la période d'étiage. Ensuite durant le mois de novembre 2018, le niveau d'eau a significativement augmenté suite à un épisode de pluie très intense. Toutefois, durant le premier pic de crue, on remarque une augmentation de la concentration en Ca^{2+}, HCO_3^-, Cl^-, Na^+, SO_4^{2-}, et surtout NO_3^- alors qu'elle reste stable pour Mg^{2+} et K^+ avant de rechuter au moment du second pic de débit. Ces résultats indiquent, comme suggéré par les services de qualité de l'Agence du Bassin Hydraulique du Sebou, que durant la période de crue à l'arrêt momentané de la station d'épuration (STEP), les rejets d'effluents industriels et domestiques sont déversés à l'état brut dans le Sebou.

Durant la période de décembre 2018 à mai 2019, marquée par une sécheresse sévère, et par conséquent un taux de remplissage très faible des retenues des barrages, il y a eu une diminution de la fréquence des lâchers de barrages en période de basses eaux. En parallèle, la concentration des eaux en éléments majeurs a significativement augmenté. Les concentrations deviennent encore plus élevées notamment entre les mois de janvier-février, période de trituration des huiles d'olive et entre les mois d'avril-mai, période de raffinage du sucre, dont les rejets viennent s'ajouter aux apports naturels liés à l'alimentation souterraine à partir de la nappe phréatique superficielle très chargée en éléments dissous. En effet, une analyse chimique effectuée sur les effluents d'une unité de trituration située dans la zone de Fès a indiqué que les concentrations de Ca^{2+},Cl^-, K^+, Mg^{2+} et Na^{2+} peuvent atteindre des concentrations de l'ordre 1300, 340, 15400, 490, 5400 $mg.l^{-1}$, respectivement (Hayzoun et al., 2015), pouvant ainsi contribuer à la modification de la qualité chimique de l'eau.

Contrairement à la période d'été 2018, les augmentations du niveau d'eaux (flèches rouges, Fig. 32a) ne sont pas liées aux lâchers de barrages, mais plutôt à des rejets d'origine anthropique marqués par de fortes concentrations en éléments chimiques. Ces observations ont été aussi mises en évidence par les mesures en continu effectuées par la sonde multi-paramètres Exo2 installée depuis juin 2020 sur le Sebou à la station exutoire (S6). En effet, ces mesures ont permis d'identifier de légères augmentations du débit accompagnées par une augmentation de la conductivité électrique dépassant les 3 000 $\mu S.cm^{-1}$ et une baisse d'oxygène dissous à 0% (Haida et al., 2022).

Une baisse dans la concentration des éléments majeurs (à l'exception des nitrates) est observée durant la période mars-avril, accompagnée par une légère augmentation du débit. Ceci est dû à une dilution des concentrations liée à la présence de précipitations durant cette période.

Le comportement des éléments majeurs des eaux du Sebou est donc fortement contrôlé par le régime hydrologique de la rivière qui est de plus en plus régulé par les barrages avec une diminution de la fréquence des lâchers de barrage, ce qui menace le maintien du débit écologique de la rivière. Les conditions climatiques sévères observées dans le bassin durant ces dernières années (cf. chapitre II ; Fig. 15 et 16, 19), ainsi que les différents rejets anthropiques (industriels, agricoles, ménagers), contribuent également à la perturbation de la qualité chimique des eaux du Sebou.

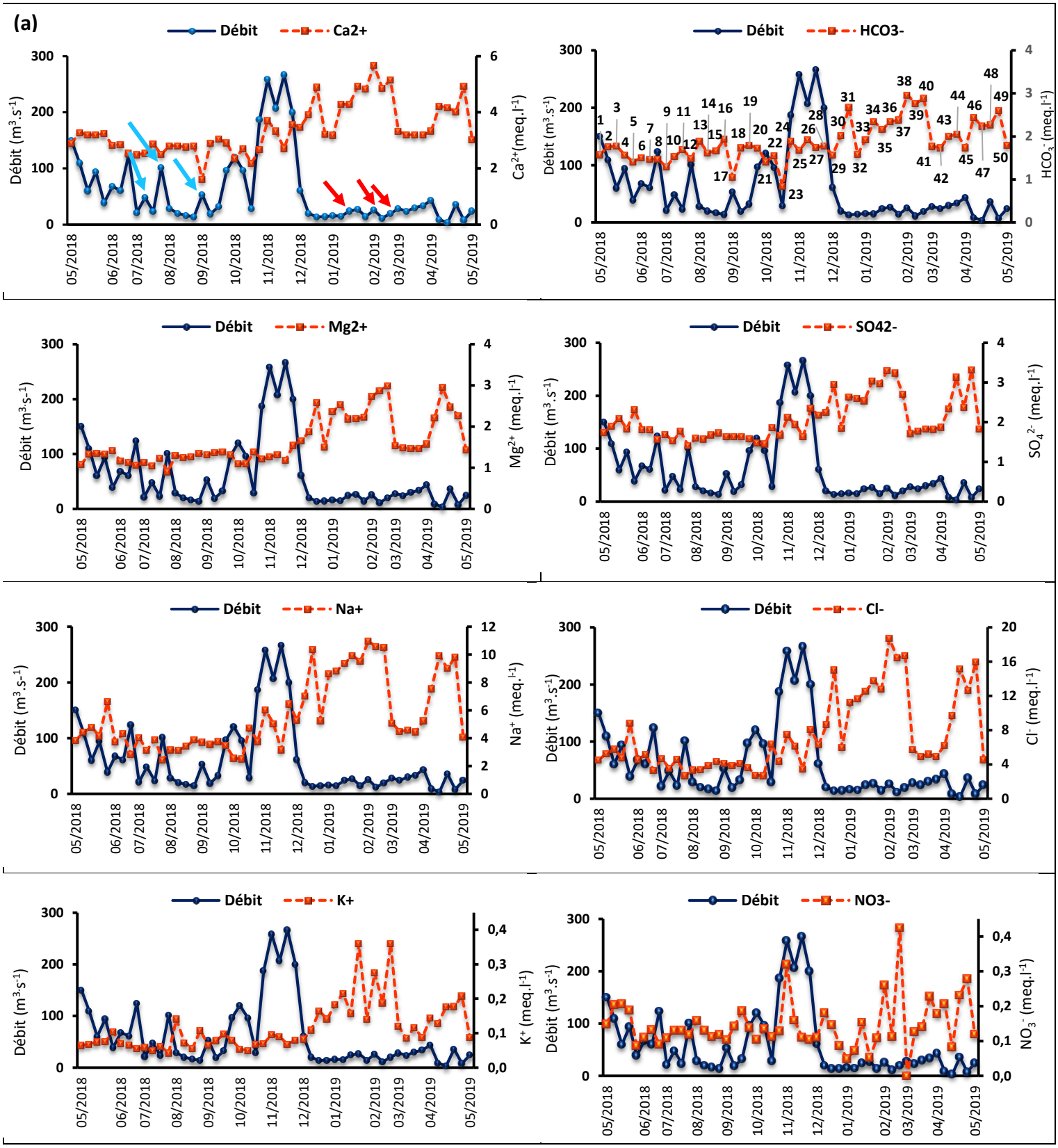

Figure 32. Variation temporelle du débit liquide et des éléments majeurs des eaux du Sebou à la station S6 au cours du cycle hydrologique 2018-2019.

2.4. Comportement et sources d'apports des éléments majeurs dissous

2.4.1. Relation concentration-débit

Il est généralement convenu qu'au niveau des fleuves non significativement pollués, la concentration des éléments dissous diminue en période de hautes eaux par effet de dilution (Nkounkou et al., 1990 ; Webb & Walling, 1983). L'évolution annuelle du transport des éléments dissous, à l'aval du Sebou, a révélé une variation temporelle très contrastée, influencée par les conditions hydrologiques et par les apports anthropiques. En principe, la concentration varie inversement au débit, néanmoins, pour certains échantillons, l'augmentation du débit a été accompagnée par une hausse de la concentration, laissant supposer la présence d'un rejet anthropique brut dans la rivière. Les relations débit-concentration permettent de déterminer l'effet de dilution des eaux de nappe par les eaux de surface (pluie, lâchers de barrage) et d'identifier si d'autres processus interviennent comme le lessivage des sols et ou des apports d'origine anthropique (industrielles et/ou domestiques).

Ces relations ont été définies en utilisant l'équation de puissance suivante :

$$C = aQ^b \qquad \text{(éq. 9)}$$

Où

C : Concentration de l'élément ($meq.l^{-1}$) ;
a : constante de la concentration ;
Q : Débit ($m^3.s^{-1}$) ;
b : constante dont le signe indique le sens de la relation (positive si la concentration augmente en fonction du débit et négative dans le cas contraire (Meybeck & Moatar, 2012 ; Probst, 1983).

L'application de cette équation dans de nombreuses études (Bahin, 2018 ; C. Evans & Davies, 1998 ; Godesy et al., 2009 ; Haida, 2000 ; Klein, 1984 ; Ponnou-Delaffon, 2020 ; Probst, 1986) a permis de définir trois relations concentration-débit (C/Q) différentes :

1- Relation décroissante traduisant l'effet de dilution des éléments chimiques issus d'une origine ponctuelle lors des périodes de hautes eaux.
2- Relation stable, indiquant une distribution homogène de l'élément dans les ressources hydriques du bassin (Godesy et al., 2009).

3- Relation croissante indiquant une concentration des éléments en fonction du débit, associée assez souvent aux matières en suspension (MES) et aux sources diffuses telles que le lessivage des sols et les apports d'origine anthropique (Moatar et al., 2017) .

La figure 33 présente les relations C/Q des éléments chimiques mesurés à la station exutoire (S6) par rapport à la courbe de dilution théorique (Cth) (éq. 10) qui indique que plus le débit augmente plus la concentration (Cth) tend vers zéro (Kattan & Probst, 1987).

$$Cth_{ij} = ((C_{i\ max}) \times Q_{min}) / Q_j \qquad \text{(éq. 10)}$$

Avec :

Cth_{ij} : Concentration théorique de l'élément i pour l'échantillon j ($meq.l^{-1}$) ;
$C_{i\ max}$: concentration maximale mesurée de l'élément i ($meq.l^{-1}$) ;
Q_{min} : débit minimal mesuré ($m^3.s^{-1}$) ;

Q_j : Débit au moment du prélèvement de l'échantillon j ($m^3.s^{-1}$).

La comparaison des deux courbes C/Q et Cth/Q a permis de déterminer la contribution des différents types d'écoulements du Sebou à son exutoire (S6). En période d'étiage, les concentrations des éléments dissous (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{2+}, K^+, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}) sont plus élevée et suivent la courbe théorique indiquant ainsi la contribution des eaux de nappes à l'écoulement superficiel de la rivière. En période de hautes eaux (lâchers de barrage et/ou des crues pluviales), une dilution de la concentration des éléments est observée mais reste plus faible que celle de la Cth. De plus, la courbe C/Q s'écarte de la courbe de dilution théorique (Cth/Q) marquant la contribution d'autres types d'apports, notamment les apports atmosphériques (pluies) et aussi des apports éléments chimiques issus de l'altération chimique.

Cet écart est plus prononcé pour les éléments chimiques comme Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^- et SO_4^{2-}, moins prononcé pour Na, et encore moins important pour Cl^-, et K^+. Le comportement de ces derniers est plutôt lié à la dilution des eaux des nappes par les apports liquides issus du ruissellement et par les lâchers de barrages. Les apports superficiels, issus de l'altération chimique des formations carbonatées du bassin sont plutôt à l'origine de l'enrichissement en Ca^{2+}, Mg^{2+} et HCO_3^-, tandis que la dissolution des minéraux évaporitiques, tel que le gypse, contribue à enrichir les eaux du Sebou en SO_4^{2-}. Toutefois, on peut remarquer des concentrations, très élevées en Ca^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, Na^{2+}, NO_3^-, lorsque le débit liquide dépasse 200 $m^3.s.^{-1}$ (Fig. 33), que l'on peut attribuer à des rejets ponctuels au moment des crues.

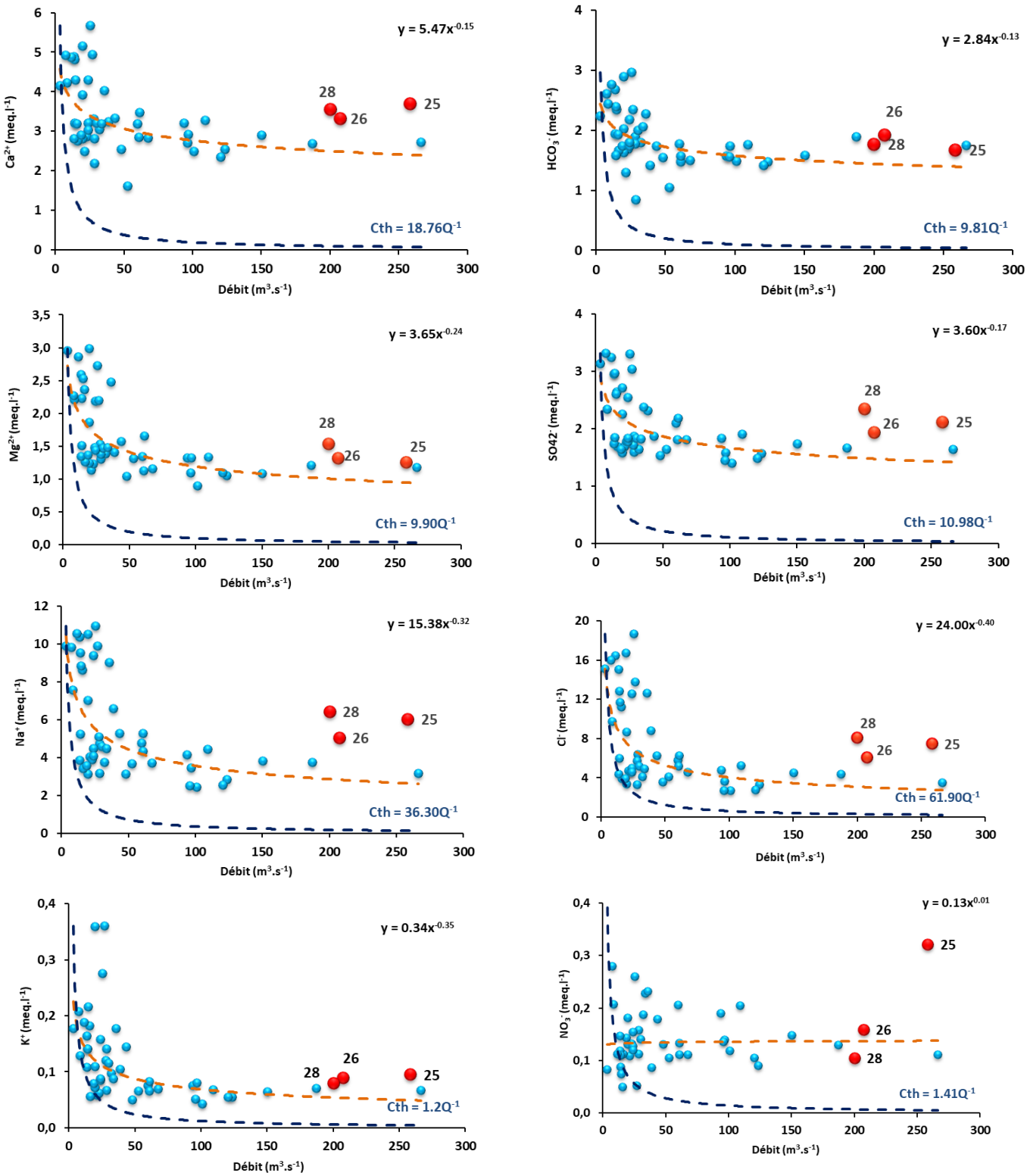

Figure 33. Relations débit-concentration des éléments majeurs ((a) : Ca^{2+}, (b) : HCO_3^-, (c) : Mg^{2+}, (d) : SO_4^{2-}, (e) : Na^+, (f) : Cl^-, (g) : K^+, (h) : NO_3^-) dissous dans les eaux du Sebou à la station S6 ; (n =50). En rouge sont représentés des outlayers (attribuer, comme précédemment discuter, à des rejets ponctuels au moment des crues) non pris en considération dans la relation C/Q.

2.4.2. Relation Concentration –conductivité électrique

La conductivité électrique (CE) dépend de la nature et de la concentration des éléments chimiques dissous dans l'eau (Bahin, 2018 ; Haida, 2000 ; Nkounkou et al., 1990). Elle est donc fortement liée à la charge dissoute totale (TDS), définie par la somme des concentrations des sels dissous (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Na^{+} ; K^{+}, HCO_3^{-} ; SO_4^{2-} ; Cl^{-}, NO_3^{-} …), exprimé en $mg.l^{-1}$. La relation CE/TDS des échantillons mesurés est représentée sur la figure 34 par une corrélation linéaire très significative (n=50 ; $r^2 = 0.91$; TDS = 0.67*CE - 18.45), avec toutefois, deux nuages de points. Le premier à faibles valeurs de CE et TDS (cercle vert, Fig. 34), comporte des échantillons probablement contrôlés par des apports naturels. Le deuxième montre des valeurs de CE et TDS de plus en plus élevées et plus dispersées (cercle rouge, Fig. 34). Ces derniers correspondent principalement aux échantillons prélevés durant les périodes de décembre 2018 - février 2019 et d'avril 2019- mai 2019 dont les concentrations élevées ont été discutées dans la section 2.3 du présent chapitre (cf. Fig. 32). Cette dispersion de valeurs peut être liée à l'influence des apports anthropiques tout comme simplement aux phénomènes de concentration/dilution contrôlés par les faibles débits et par les conditions climatiques observées durant cette période. Pour confirmer ces hypothèses, des relations TDS/débit et CE/débit ont été effectuées, comparativement à la courbe théorique (Fig. 35). Ces résultats confirment que les concentrations élevées du deuxième nuage de points présenté dans la figure 59 (cercle rouge) sont dues aux faibles débits (au moment du prélèvement). Cependant, certains points s'écartent légèrement de la courbe CE/Q et TDS/Q, notamment pour les échantillons numéro 25, 28, 36, 38, 40 et 48, soulignant une influence potentielle de rejets anthropique comme discuté dans la section 2.3 du présent chapitre.

Les relations élément dissous / CE pour Cl^{-}, Na^{2+}, SO_4^{-}, Mg^{2+} et Ca^{2+} sont similaires à celle TDS/CE, et présentent des relations linéaires très significatives ($0.75 < r^2 < 0.92$), contrairement à K^{+}, HCO_3^{-} et NO_3^{-} dont les corrélations sont moins significatives (Fig. 36).

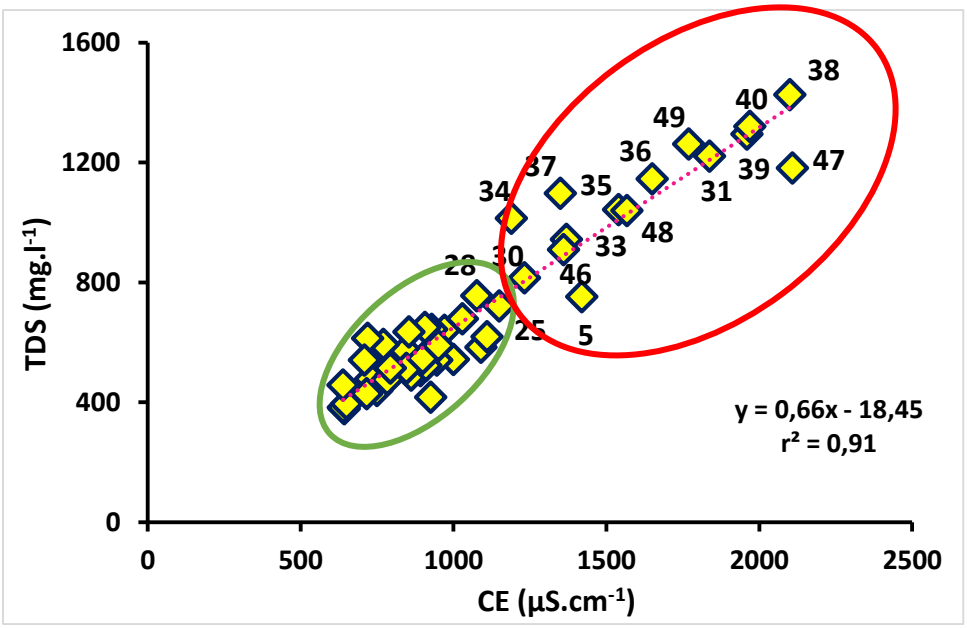

Figure 34. Relation entre la charge dissoute totale (TDS) et la conductivité électrique (CE) pour la période d'échantillonnage 2018-2019 à la station S6 (n= 50 ; p <0.001). Les chiffres correspondent aux numéros de prélèvement des échantillons par ordre chronologique.

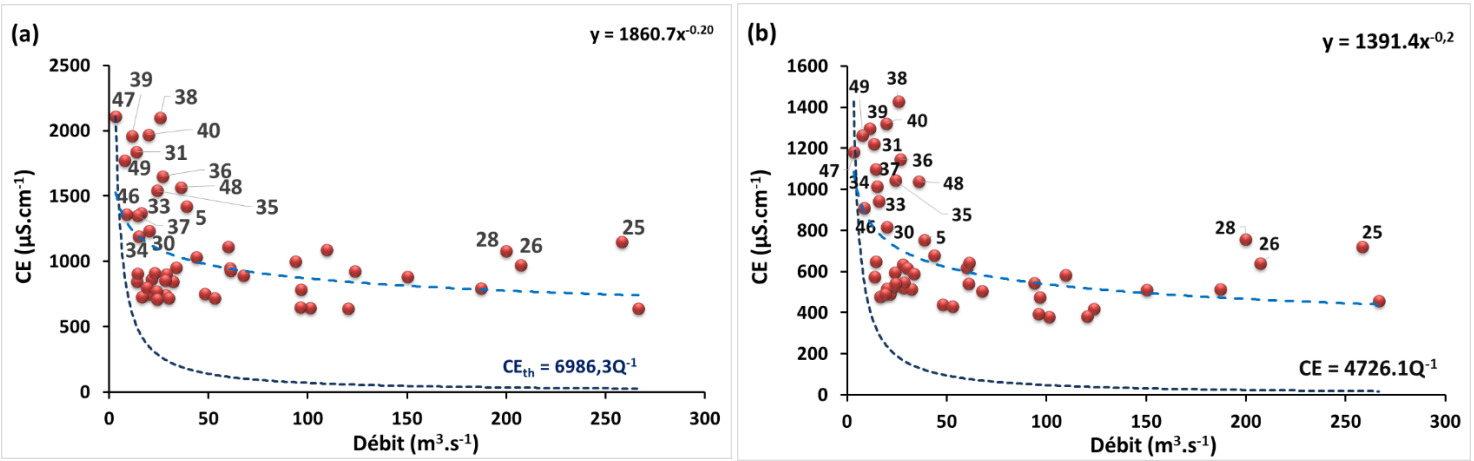

Figure 35. Relation (a) : CE-débit (Q) et (b) : TDS-débit (Q), comparativement aux courbes théoriques respectives pour les échantillons d'eaux prélevés durant la période mai 2018 - mai 2019 à la station S6 (n= 50 ; p <0.001). Les chiffres correspondent aux numéros de prélèvement des échantillons par ordre chronologique (identifiés dans la figure 32).

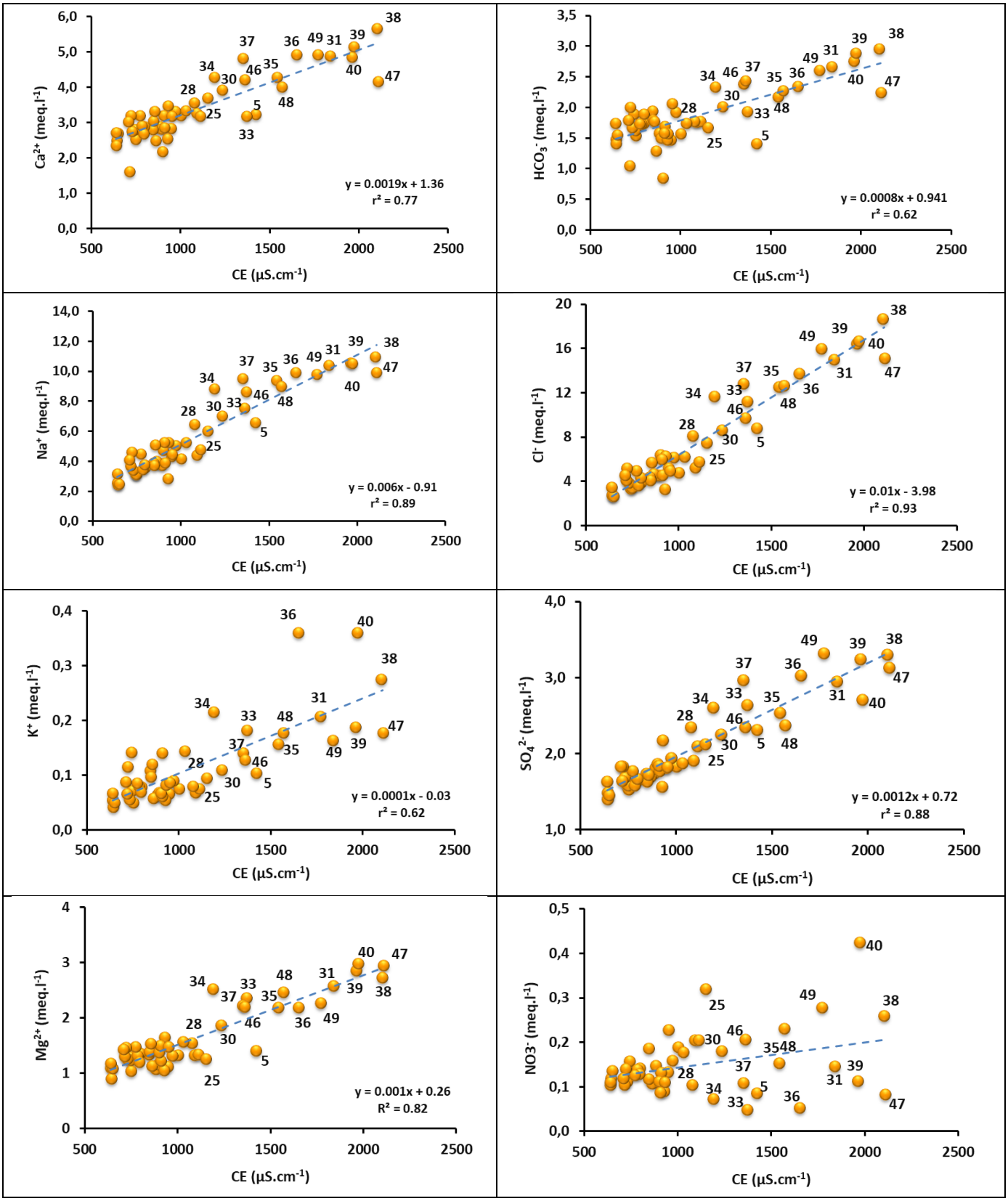

Figure 36. Relation entre les concentrations des éléments majeurs (meq.l^{-1}) dissous et la conductivité électrique dans les eaux du Sebou à la station S6 pendant la période de prélèvement 2018-2019 ; (n= 50 ; p<0.05).

2.4.3. Relations cations-anions

La composition géochimique des eaux de rivières est fortement influencée par l'altération chimique des différents minéraux présents dans le bassin versant. En effet, des études antérieures sur le Sebou (Haida, 2000 ; Snoussi, 1986) ont permis de définir comme sources naturelles des éléments majeurs de la phase dissoute du Sebou : la dissolution des minéraux évaporitiques comme la halite (NaCl), la sylvite (KCl) et le gypse ($CaSO_4$) et des minéraux carbonatés comme la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMgCO_3$).

La corrélation entre les éléments majeurs dissous (cations et anions) mesurés en 2018-2019 (Fig. 37) vient confirmer ce contrôle lithologique sur la phase dissoute imposé par ces minéraux. Ainsi, la corrélation très significative (r^2= 0.98) entre les chlorures (Cl^-) et la somme des ions sodium et potassium ($Na^+ + K^+$) met en évidence l'influence des formations évaporitiques, en particulier celles de la halite (NaCl) et de la sylvite (KCl) (Fig. 37a). Ces éléments peuvent aussi provenir des pluies et des silicates (pour Na, K). Les valeurs les plus concentrées, représentées par les numéros de prélèvements 31, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 47, 48, 49, s'inclinent légèrement au-dessous de la droite (1 : 1) ce qui laisse supposer une influence d'apports anthropiques en Cl, comme précédemment suspecté. En plus des contaminations industrielles, ces valeurs élevées en chlorures peuvent être attribuées aux effluents d'origine domestique ainsi qu'agricole, issus de la plaine du Gharb. Toutefois, d'autres facteurs peuvent venir s'ajouter et modifier la composition chimique des eaux, comme l'influence accrue des faibles débits des eaux drainant des minéraux évaporitiques en période de basses eaux 2019 (Janvier – Avril, débit moyen des eaux au moment de prélèvement de ces échantillons été de 18 $m^3.s^{-1}$), marqué par une absence de lâchers de barrage, contrairement à la période d'été 2018 (cf. Fig. 32).

Le calcium (Ca^{2+}) et les sulfates (SO_4^{2-}) présentent aussi une relation très significative (r^2 = 0.82), situé au-dessus de la courbe 1 : 1 caractéristique du Gypse (Fig. 37b). La relation entre la somme des ions calcium et magnésium ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) avec celle des ions bicarbonatés et sulfates ($HCO_3^- + SO_4^{2-}$) se caractérise par un rapport proche de 1 (Fig. 37c), ce qui reflète la contribution de l'altération chimique des minéraux carbonatés (calcite, et dolomite) en plus du gypse, dans la qualité géochimique des eaux du Sebou. Les points légèrement inclinés de la droite (1 : 1) (Fig. 37c) peuvent traduire, tout comme pour les chlorures, un enrichissement en Ca et Mg qui provient des eaux drainants les secteurs évaporitiques du gypse en période de basses eaux ($\bar{x}_{débit}$ = 18 $m^3.s^{-1}$), mettant en évidence la contribution des formations évaporitiques et l'influence des conditions climatiques sur la composition chimique des eaux du fleuve Sebou.

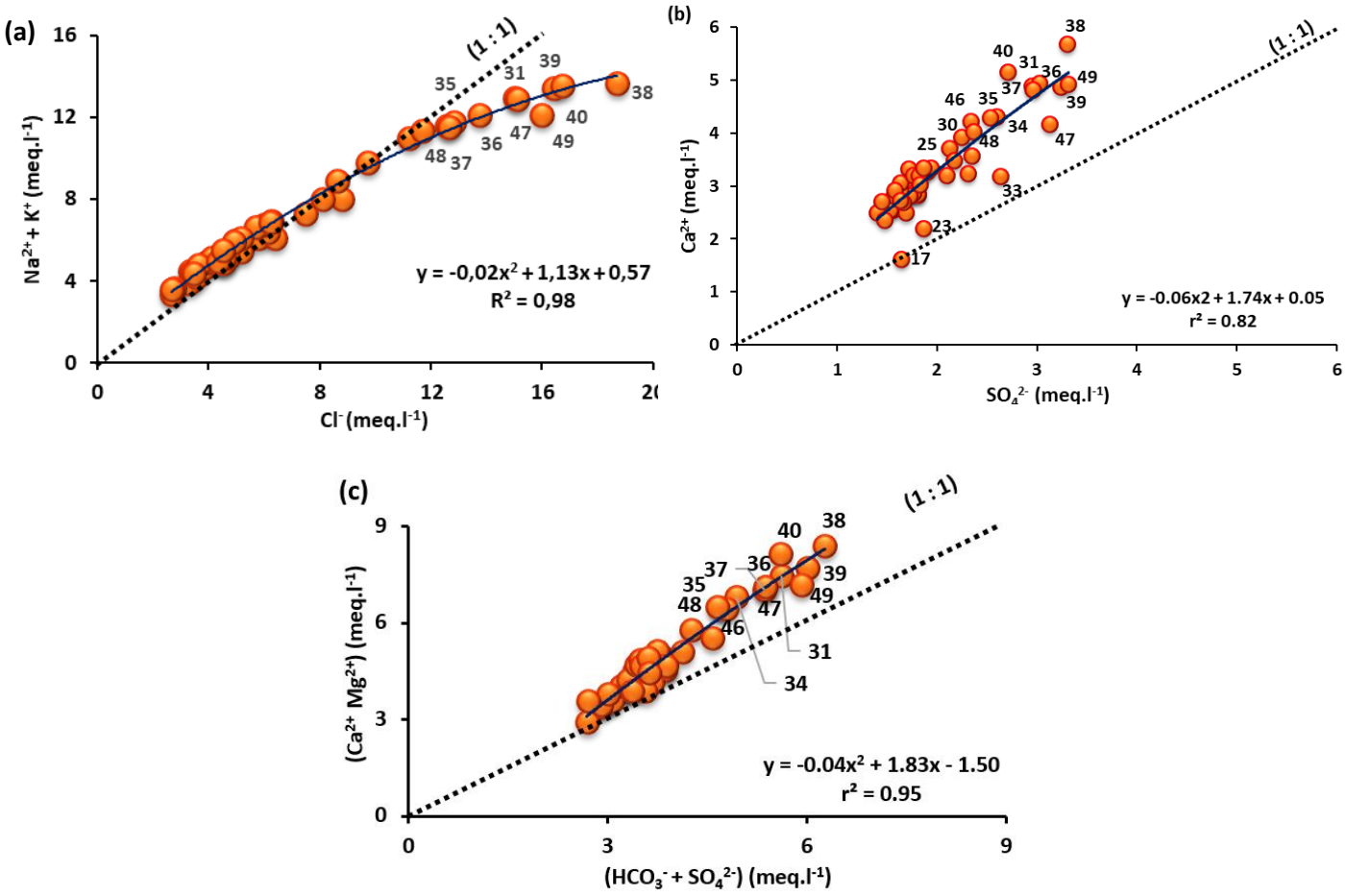

Figure 37. Relation entre les ions (cations et anions) des eaux du Sebou à la station exutoire (S6) ; (n= 50 ; p<0.001).

2.5. Indice de saturation

La composition géochimique des eaux dérive principalement des réactions roches-eaux. La libération des ions par l'altération chimique des minéraux fait augmenter la concentration de la solution jusqu'à atteindre un maximum. On parle donc d'une saturation de l'eau par ce minéral qui est évalué par rapport aux espèces susceptibles de contrôler la composition géochimique (Fritz, 1975 ; Garrels & Christ, 1965 ; Helgeson, 1969) .

La saturation des eaux du Sebou à l'exutoire par rapport aux minéraux carbonatés (calcite, dolomite, aragonite) et évaporitiques (anhydride, gypse, halite) a été déterminée en calculant l'indice de saturation (SI), par le logiciel Phreec 3.7.3 (Parkhurst & Appelo, 1999). Trois classes

sont identifiées : SI= 0 : Phase liquide en état d'équilibre avec la solution ; SI > 1 : état de sursaturation (SI>0) ; SI<0 : Etat de sous-saturation.

Dans les bassins versants carbonatés, l'indice de saturation (SI>0), indique une saturation des eaux par les minéraux carbonatés suivants : aragonite, calcite et dolomite (Bahin, 2018 ; Benabdelkader, 2019 ; Haida, 2000 ; Perrin et al., 2008). Une sursaturation des eaux, soit SI > 1, conduit à une précipitation de ces minéraux (Haida, 2000) et contrairement aux minéraux carbonatés, les eaux sont sous-saturées en halite, silvite et gypse où l'équilibre chimique avec ce minéral reste loin à être atteint. Les indices de saturation des eaux du Sebou à l'exutoire pour le période d'étude (Tab. XIV et Fig. 38) montrent aussi une sursaturation par rapport aux minéraux carbonatés (aragonite, calcite et dolomite) avec SI>0 et une sous-saturation par rapport aux minéraux évaporitiques (anhydrite, gypse, halite et sylvite) avec SI<0. Toutefois, la sous saturation par rapport à l'halite et la sylvite reste la plus importante avec SI variant entre (-6) et (-8).

Les relations entre la somme des charges ioniques dissoutes et les indices de saturation sont représentées sur la figure 39. Pour chaque indice, deux relations ont été effectué : la 1ère regroupant les échantillons les plus concentrés discutés ci-dessus dans les sections 2.4.2 et 2.4.3, et illustrés dans les figures 36 et 37 du présent chapitre, la 2ème rassemblant les échantillons les moins concentrés. Dans l'ensemble, on remarque que pour les minéraux évaporitiques (halite, sylvite et gypse) la corrélation des indices de saturation par rapport à ces minéraux est très significative avec des coefficients qui varient entre 0.72 et 0.97, tandis qu'avec les minéraux carbonatés (aragonite, calcite et dolomite), les corrélations sont pas ou très peu significatives ($0.31< r^2 <0.7$). Ces résultats, confirment le caractère carbonaté de ce bassin avec un enrichissement des sédiments de fond par des précipitations géochimiques de calcium, de magnésium et des bicarbonates de la phase dissoute sous pH basique. Cette interaction phase dissoute-phase particulaire a été mise en évidence par Haida (2000) et Snoussi (1986) dans la plaine alluviale du Sebou et attestant son caractère confiné, la forte précipitation des minéraux carbonatés et la néoformation des minéraux argileux de type smectites.

De ces relations, on constate que les échantillons les plus concentrés (nuage de point orange, Fig. 39) sont ceux qui disposent les valeurs d'indice de saturation les plus élevés avec des relations plus significatives pour les minéraux évaporitiques ($0.69 < r^2 < 0.97$) que ceux des carbonates ($0.52 < r^2 < 0.74$). Ces résultats renforcent l'hypothèse qu'en période de basses eaux

(avec absence de lâchers de barrages), la contribution des formations évaporitiques devient plus prononcée.

Tableau XIV. Indice de saturation des minéraux carbonatés (Aragonite, calcite, dolomite,) et évaporitiques (Gypse, Halite, Sylvite) pour les eaux du Sebou à la station S6 ; (n = 50).

		Min	Max	Med	σ	$\bar{x}$
Minéraux carbonatés	**Aragonite**	0.02	0.58	0.33	0.15	0.31
	Calcite	0.16	0.72	0.47	0.15	0.44
	Dolomite	0.09	1.33	0.74	0.34	0.68
Minéraux évaporitiques	**Gypse**	-1.90	-1.45	-1.75	0.13	-1.71
	Halite	-6.84	-5.46	-6.26	0.43	-6.15
	Sylvite	-8.15	-6.26	-7.35	0.50	-7.26

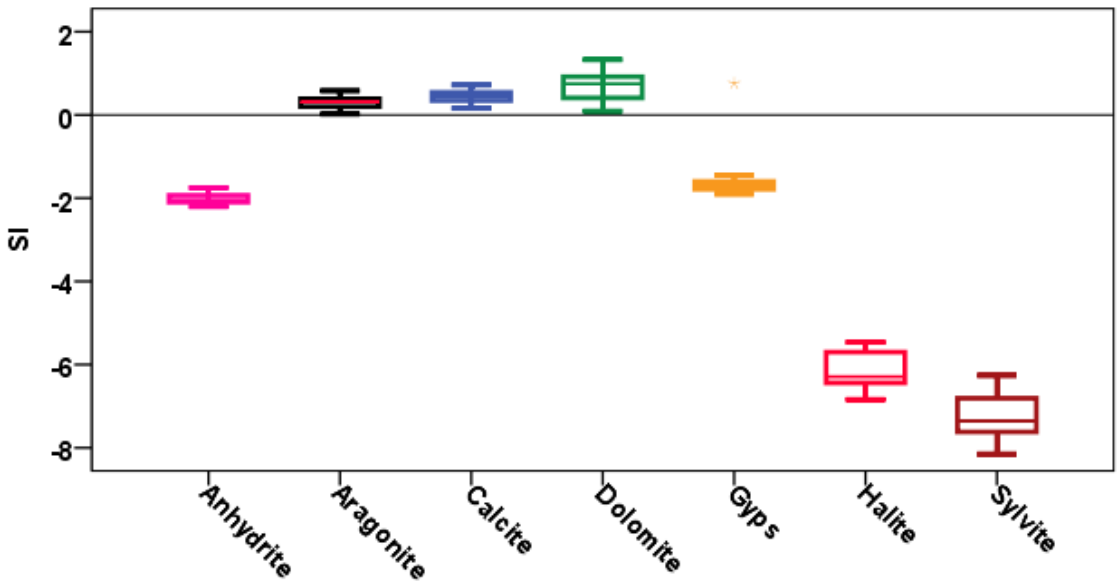

Figure 38. Boites à moustache des indices de saturation des minéraux carbonatés (Aragonite, Calcite et Dolomite) et évaporitiques (Gypse Halite, Sylvite et Anhydrite) des eaux du Sebou à l'exutoire (S6).

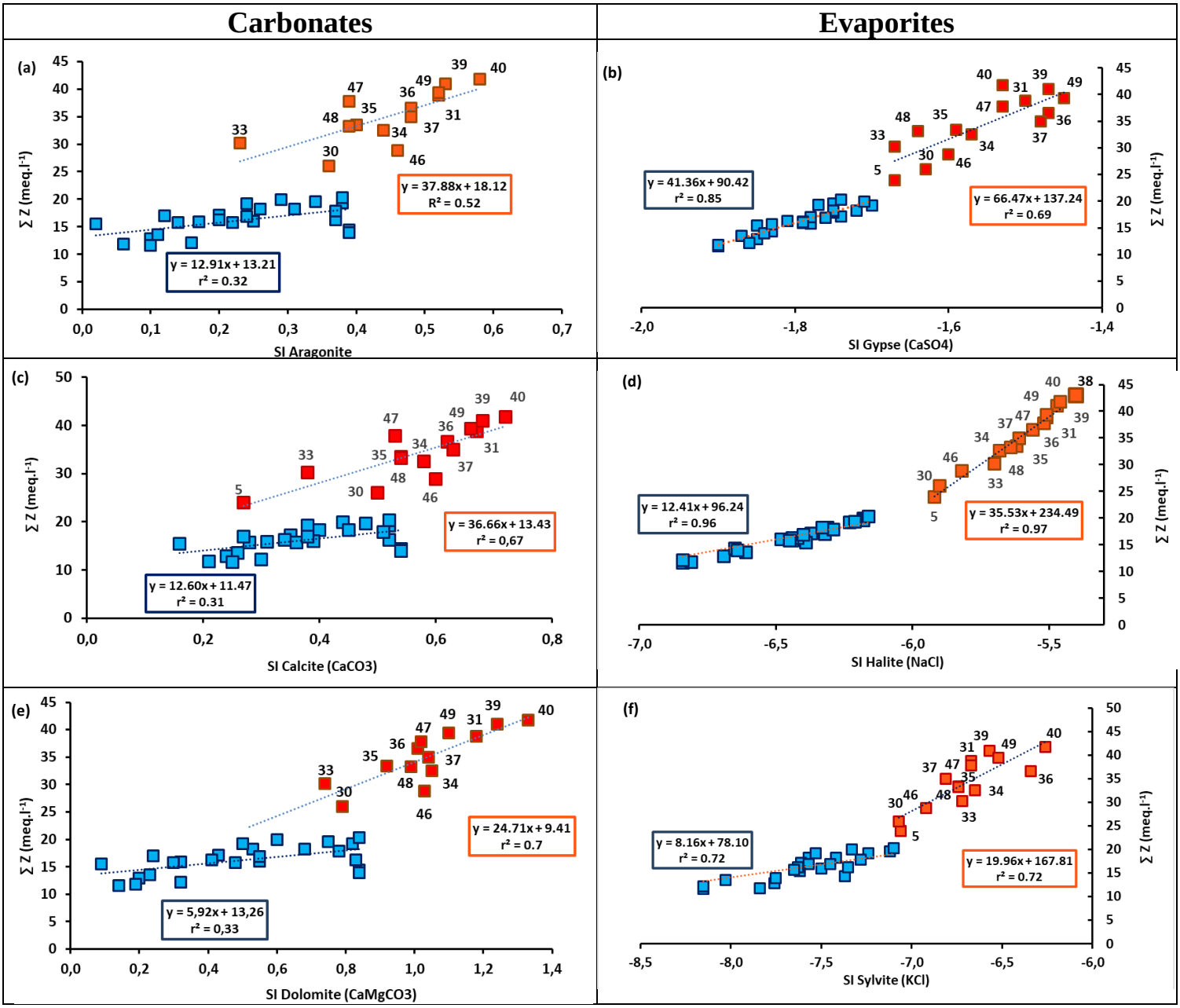

Figure 39. Relation de l'indice de saturation par rapport aux minéraux carbonatés (a, c, e) et par rapport aux minéraux évaporitiques (b, d, f) avec la charge ionique totale (∑Z) des eaux du Sebou à l'exutoire ; (n= 50 ; p<0.05). Les groupes de points bleu et orange représentent respectivement les échantillons aux concentrations élevées et faibles, discutés dans la section 2.4.2.

3. Comportement des éléments traces dans les eaux du Sebou à la station S6

3.1. Composition géochimique en éléments traces métalliques

Les concentrations moyennes des éléments traces métalliques (ETM) dissous dans les eaux du Sebou à la station S6, au cours de la période de prélèvement mai 2018 - mai 2019, sont présentées dans le tableau XV. Ces concentrations sont classées selon l'ordre d'abondance suivant : Sr > Fe > Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > As > Co > Cd. Cet ordre est à peu près similaire à celui observé par Benabdelkader (2019) dans les eaux du bassin versant carbonaté de la Tafna (Nord-Ouest de l'Algérie). L'abondance de certains éléments comme Zn, Cu et Ni peut-être liée d'une part, à la nature lithologique du bassin, et d'autre part à leur capacité de transport sous forme dissoute. Toutefois, et selon les valeurs de l'Index de Transport Dissous (ITD) établi par Martin et Meybeck (1979) (Tab. XV), on s'aperçoit que l'ITD de As est 2.5 fois supérieur à celui de Zn, bien que sa concentration moyenne soit 55 fois plus faible, en raison de son abondance dans la roche-mère locale carbonatée comme observé sur d'autres bassins de même type (N'Guessan et al., 2009, 2017). Les teneurs élevées en Strontium (Sr) sont attribuées à l'importance des roches carbonatées fortement enrichies en cet élément.

Les concentrations moyennes de As, Cu, Pb et Zn des eaux du Sebou, se situent dans la gamme établie pour les concentrations des rivières naturelles du monde (CNRM) (Meybeck, 1984), tandis que les valeurs moyennes de Ni, Cr, et Co sont légèrement supérieures et celles de Cd sont beaucoup plus fortes ($0.01 \leq Cd \leq 0.43$ µg.l^{-1} contre $0{,}001 \leq Cd \leq 0{,}005$ µg.l^{-1} pour CNRM (Meybeck & Helmer, 1989). Selon les normes marocaines, les concentrations moyennes des ETM de la phase dissoute sont considérablement plus basses que les limites de qualité des eaux destinées à l'irrigation (Ministère de l'eau, 2007). Comparées à d'autres rivières carbonatées, les eaux du Sebou sont plus concentrées en ETM par rapport aux eaux de la Gascogne (N'Guessan, 2008) et de la Tafna (Benabdelkader, 2019).

Si les concentrations en ETM de la phase dissoute n'indiquent pas de présence de pollution importante, on peut toutefois soupçonner des cas de contaminations accidentelles ou ponctuelles qui ne sont pas décelables dans les concentrations moyennes mais qui sont révélées par des valeurs d'écart-type élevées dépassant la moyenne pour Fe (σ = 67.98 µg.g^{-1}), Zn (σ = 29.08 µg.g^{-1}), Ni (σ = 3.17 µg.g^{-1}), Cu (σ = 3.16 µg.g^{-1}), et Co (σ = 0.18 µg.g^{-1}). La contribution des formations lithiques du bassin, notamment celles drainés par les évaporites en période de basses eaux, peut aussi contribuer à l'augmentation de la concentration des ETM dans les eaux

de la station S6, comme observé précédemment pour les éléments majeur (cf. sections 2.4 et 2.5).

Tableau XV. Concentrations en ETM des eaux du Sebou à la station S6 au cours de l'année hydrologique 2018-2019, de la Tafna (Benabdelkader, 2019), des rivières la Gascogne (N'Guessan, 2008) et des rivières naturelles du monde (Meybeck & Helmer, 1989) ; Norme marocaine des eaux destinées à l'irrigation (Ministère de l'eau, 2007) ; ITD (%) : indice de transport dissous établie par Martin & Meybeck, (1979). CNRM : concentrations des rivières naturelles du monde.

	Eaux du Sebou (n=50) (µg.l^{-1})					Rivière de la Tafna (µg.l^{-1})	Rivières de la Gascogne (µg.l^{-1})	CNRM (µg.l^{-1})	Norme marocaine eaux destinées à l'irrigation (mg.l^{-1})	ITD (%)
	min	**max**	**σ**	**Méd.**	**x̄**	**x̄**	**x̄**	**x̄**		
Sr	313.30	1136	230.17	543.35	620.17	-	-	-	-	-
Fe	0.37	288.30	67.98	4.94	34.39	40.28	-	-	5	-
Zn	0.34	153.97	29.08	10.86	18.69	-	4.46	0.2 – 37.5	2	17
Cu	0.53	22.92	3.16	2.03	2.80	5.26	0.79	1.4-12.4	0.20	19
Ni	0.05	8.12	1.95	1.84	2.37	0.65	0.62	2.20	0.20	5
Pb	0.11	7.85	1.85	1.37	1.96	0.19	0.04	0.04-4	5.00	2
Cr	0.06	5.84	1.34	1.34	1.39	0.46	0.30	0.1 - 1	0.10	2.5
As	0.001	1.51	0.29	0.25	0.34	-	1.03	0.5 - 2	0.10	44
Co	0.03	1.42	0.30	0.18	0.24	0.31	0.23	0.20	0.05	2.5
Cd	0.01	0.43	0.08	0.06	0.08	0.01	0.01	0.001–0.005	0.01	-

3.2. Variation temporelle de la concentration en éléments traces métalliques à l'exutoire du bassin Sebou

La variation de la concentration des ETM des eaux du Sebou, en fonction des conditions hydrologiques (hautes et basses eaux), a été évaluée moyennant le test non paramétrique de Mann Witney U (Tab. XVI). Le choix de ce test est justifié par la nature des données (non homogènes et qui ne respectent pas la loi de normalité). Les résultats indiquent que Cd et Sr, à p-value respectif de 0.02 et 0.04, sont les seuls éléments qui représentent une variabilité significative entre les périodes de basses et hautes eaux (Tab. XVI). Les concentrations de ces deux éléments sont plus élevées en basses eaux et varient au cours de cette période entre 0.01

et 0.43 µg.l^{-1} pour Cd et entre 313 et 1136 mg.l^{-1} pour le Sr, avec une médiane de 0.06 et 559 mg.l^{-1}, respectivement.

Les gammes de variations (Min-Max) et les médianes des ETM des eaux du Sebou, sont également représentées par des boites à moustaches (Fig. 40). On remarque que, les concentrations médianes des ETM sont légèrement plus importantes en période de basses eaux à l'exception du Ni, qui représente une concentration médiane plus élevée en période de hautes eaux.

La dispersion des concentrations peut laisser supposer une éventuelle pollution ponctuelle, comme c'est le cas des prélèvements représentés par des concentrations anomaliques (Fig. 40) très élevées pour Ni, Cu, Cd, Zn, Co, Cr, As, Fe et Pb en période de basses eaux ($\bar{x}_{BE}$ = 33 m^3.s^{-1}), et pour Zn et Fe en période de hautes eaux ($\bar{x}_{HE}$ = 156 m^3.s^{-1}). Toutefois et comme discuté en section 3.1, ces concentrations élevées sont aussi dûes aux contributions des évaporites en période de basses eaux (en l'absence de lâcher de barrage).

Tableau XVI. Comparaison des concentrations en éléments traces métalliques dans les eaux du Sebou à la station exutoire en fonction des conditions hydrologiques : hautes eaux et basses eaux, à l'aide du test de Mann Whitney U. Les valeurs soulignées sont les valeurs significativement différentes (n= 50 ; p<0.05). ; U : la somme des moyennes ; Z : classement moyen de chaque élément par rapport aux autres.

Variable	U	Z	P-Value
As	246	1.266	0.206
Cd	295.5	2.326	0.02
Co	171	-0.704	0.481
Cr	26	0.000	1
Pb	97	0.297	0.788
Cu	179.5	-0.497	0.619
Zn	233	1.092	0.285
Ni	131.5	-0.259	0.799
Fe	93	0.235	0.836
Sr	147	2.042	0.041

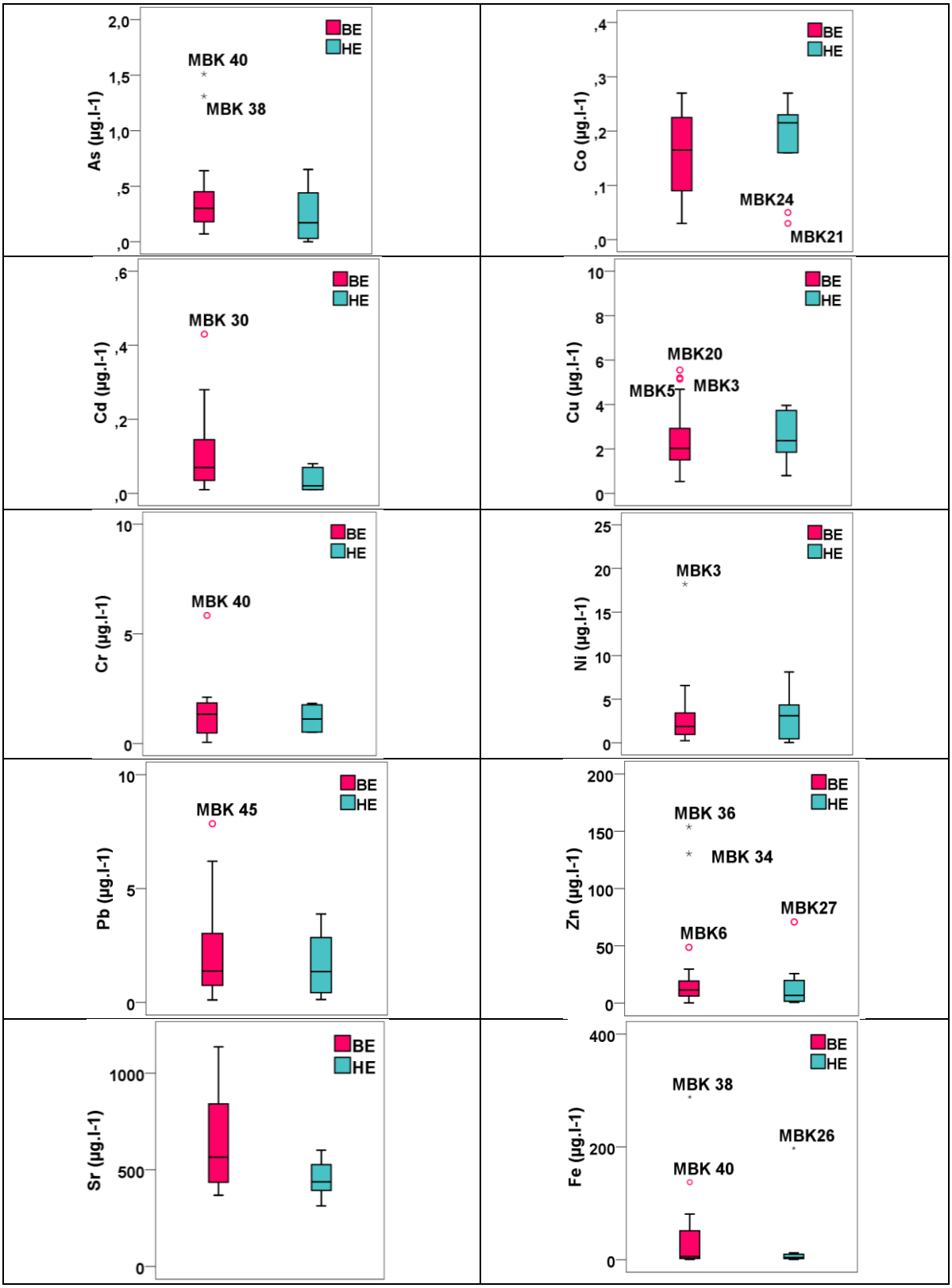

Figure 40. Boîtes à moustache des concentrations en ETM des eaux du Sebou en conditions de basses eaux (BE, $\bar{x}_{BE}$ = 33 $m^3.s^{-1}$) et de hautes eaux (HE, $\bar{x}_{HE}$ = 156 $m^3.s^{-1}$) à l'exutoire du Sebou.

3.3. Relation entre les concentrations en éléments traces métalliques, en éléments majeurs et les paramètres physico-chimiques

Une matrice de corrélation de Spearman a été réalisée en vue de déterminer les degrés de relation entre ETM, éléments majeurs et paramètres physico-chimiques, ce qui permet d'évaluer l'origine des ETM étudiés dans la phase dissoute et leurs facteurs de contrôles (Tab. XVII). Les éléments majeurs (Ca^{2+}, Na^{2+}, K^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}et Mg^{2+}) ainsi que le strontium sont significativement corrélés positivement significativement entre eux ($0.7 < r^2 < 0.99$; n= 50 ; $p < 0.05$ et $0.8 < r^2 < 0.95$; n= 38 ; $p < 0.05$, respectivement) révélant que l'altération chimique des formations carbonatées et évaporitiques du bassin constituent leur source principale d'apport commune. Toutefois, les concentrations élevées de ces éléments, peuvent être influencés par les apports anthropiques (industrielle, urbaine, agricole), mais en basses eaux, en particulier en l'absence de lâchers de barrage, elles restent fortement liées aux contributions des eaux drainant les formations évaporitiques.

L'arsenic et Co sont significativement liés au strontium ($0.5 < r^2 < 0.73$) indiquant une origine commune provenant de l'altération des carbonates. Toutefois, contrairement à As, le cobalt est lié à SO_4^{2-}, et Cl^{-} ($0.49 < r^2 < 0.52$). Étant donné que ces éléments entrent dans la composition des minéraux évaporitiques, on peut penser qu'en plus des carbonates, la concentration de Co provient aussi en partie de l'altération des évaporites. Des relations similaires ont été, aussi, observées par Benabdelkader (2019) dans les eaux de la Tafna. L'absence de relation significative entre Co et Fe, indique que celui-ci est faiblement contrôlé par les argiles et les oxydes de fer.

L'origine et le comportement de ces éléments (As et Co) sont aussi confirmés par les relations avec l'indice de saturation des eaux par rapport aux minéraux carbonatés (calcite) et évaporitiques (halite) (Fig. 41). Pour la relation Co-SI halite, des relations significatives sont observées pour trois groupes d'échantillons. (i) un regroupant les échantillons prélevés en période de basses eaux 2018 (nuage de points cerclé orange) correspondant à la période d'étiage avec des lâchers de barrages ($\bar{x}$ = 48.36 $m^3.s^{-1}$), (ii) un autre regroupant les échantillons les moins concentrés, prélevés en majorité entre octobre et novembre (nuage de points cerclé bleu), période la plus humide de l'année ($\bar{x}$ = 190.84$m^3.s^{-1}$)) ; (iii) un troisième enfin regroupant les échantillons prélevés entre janvier et mai 2019 (nuage de points, cercle vert), période de sécheresse, basses eaux sans lâchers de barrage ($\bar{x}$ = 21.15 $m^3.s^{-1}$). Ce dernier groupe regroupe

les mêmes échantillons à forte concentration en éléments majeurs, précédemment discuté dans la section A, I., 2.4. Des relations presque similaires sont observées pour As-IS calcite avec une discrimination plus importante entre groupes selon l'indice de saturation de la calcite. Ces relations indiquent que les concentrations naturelles des ETM, dans les eaux de la station S6, sont contrôlées par la contribution des formations lithologiques du bassin, toutefois l'intensité des concentrations est conditionnée par les conditions climatiques, et le régime hydrique, mais aussi par les lâchers de barrages qui jouent un rôle important dans la dilution des concentrations en période d'étiage.

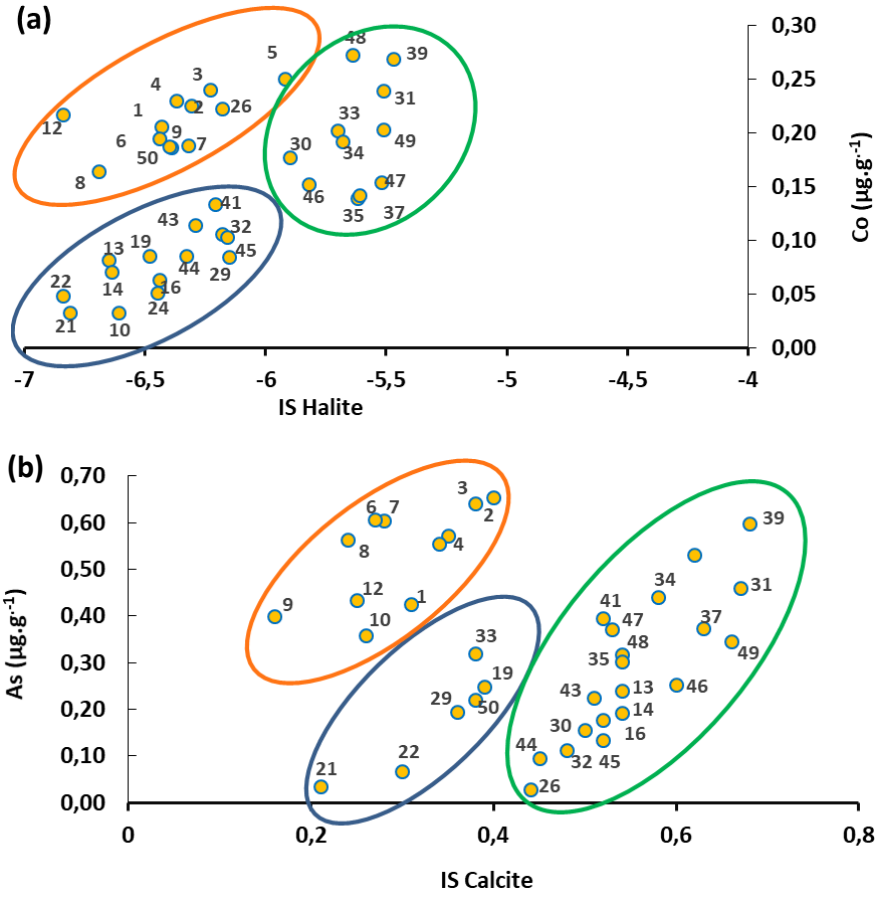

Figure 41. Relations entre (a) : les concentrations du Co dissous (µg.g^{-1}) et IS-Halite et (b) entre les concentrations de As dissous (µg.g^{-1}) et IS-calcite. Echantillons prélevés en majorité : en période de basses eaux 2018 (cercle orange), entre octobre et novembre (cercle bleu) et entre janvier et mai 2019 (cercle vert).

Le plomb et Zn sont positivement liés au Fe ($0.55 < r^2 < 0.58$). Ceci s'explique par la capacité des oxydes de Fe à contrôler le transport et la mobilité de Pb et de Zn (Citeau, 2004 ; Schemel et al., 2000).

Le chrome est modérément lié à Sr suggérant un enrichissement naturel des roches du Sebou par Cr. Cependant, étant donné que ce dernier est faiblement détecté dans la fraction dissoute des eaux du Sebou à son exutoire (seuls 8/50 des échantillons ont une concentration au-dessus des limites de détection de l'ICP-MS), il est difficile de conclure quant à l'origine du Cr en phase dissoute. Celui-ci peut aussi provenir des activités anthropiques comme il a été montré sur d'autres rivières comme la Tafna en Algérie (Benabdelkader, 2019) et la Gascogne en France (N'Guessan, 2008).

Le cadmium est le seul élément trace métallique qui n'est lié à aucun élément majeur. Sa relation avec le plomb laisse supposer qu'il existe des sources anthropiques (agricole, utilisation des insecticides) à l'origine de ces concentrations comme observé comme dans d'autres bassins versants (Bagheri et al., 2013 ; Benabdelkader, 2019 ; Vazquez-Sauceda et al., 2011).

Bien que le pH soit un des paramètres clés de contrôle des ETM dans les eaux des rivières (De la Torre et al., 2010), ce dernier n'a montré aucune relation significative avec les métaux. Etant donné que les eaux du Sebou sont à caractère alcalin, l'adsorption/complexation des ETM au niveau particulaire est forte (Sallam & Elsayed, 2018), leur solubilisation et donc leur remobilisation par effet de diminution du pH reste faible (Blanchard, 2000). Ceci explique les faibles concentrations dans la phase dissoute des eaux à la différence de leur présence dans les sédiments de fond (cf. chapitre IV). Ainsi le pouvoir tampon des eaux du Sebou à son exutoire (S6) permet de maintenir le pH à un niveau élevé et stable, et par conséquent de faibles concentrations des ETM dans la phase dissoute. Cependant, il est à souligner que la matière en suspension joue un rôle très important dans la rétention et le transport des ETM de part leurs tailles extrêmement fines et leur matrice composée de matériaux organiques (Diab, 2016) et inorganiques (limons fins, minéraux argileux, les oxydes et hydroxydes de Fe et Mn, les carbonates, les sulfures), dotée d'une surface spécifique très élevée qui favorise l'adsorption des ETM par les particules en suspension (Saeedi et al., 2004 ; Power & Chapman, 1992 ; Yigiterhan et al., 2011). Malheureusement, dans cette étude, il n'a pas été possible de quantifiés l'importance des MES dans le transport des ETM, notamment ceux d'origine anthropique, à cause des conditions relativement sèches de l'année d'étude avec très peu d'apport en MES par les cours d'eau.

Tableau XVII. Matrice de corrélation de Spearman (r) entre les concentrations en éléments majeurs et traces métalliques dissous, et les paramètres physico-chimique (pH, Conductivité électrique (CE)) et le débit instantané des eaux prélevées au niveau de la station (S6). En gras : r ≥ 0.5 ; N = entre 10 et 50 (selon la limite de détection des éléments), * p < 0.05, ** p < 0.01.

		Cd	Co	Cr	Pb	Cu	Zn	Ni	Fe	Sr	NO3	Cl	SO4	HCO3	Ca	Mg	K	Na	pH	CE	Débit
As	**1,00**																				
Cd	-0,18	**1,00**																			
Co	**,56****	-0,14	**1,00**																		
Cr	0,06	-0,09	0,17	**1,00**																	
Pb	0,09	**,56****	0,10	**-0,50**	**1,00**																
Cu	-0,16	,30*	0,23	**-,574***	,34*	**1,00**															
Zn	-0,12	,39**	0,15	**-,565***	,42*	,45**	**1,00**														
Ni	**,60****	-0,25	,47**	-0,04	-0,08	0,16	0,06	**1,00**													
Fe	0,08	,41*	0,24	-0,13	0,33	0,21	**,56****	0,18	**1,00**												
Sr	**,80****	-0,02	**,67****	**0,60**	0,21	-0,04	0,05	,44*	0,36	**1,00**											
NO3	0,10	0,19	0,12	0,19	-0,03	0,05	0,02	0,16	0,06	0,13	**1,00**										
Cl	,36*	0,12	**,49****	-0,13	0,11	0,17	0,15	-0,05	,40*	**,95****	0,10	**1,00**									
SO4	,36*	0,08	**,52****	-0,30	0,11	0,20	0,15	-0,06	,37*	**,94****	0,10	**,98****	**1,00**								
HCO3	0,22	,28*	,29*	-0,21	0,25	0,01	0,24	-0,29	**,60****	**,81****	,32*	**,66****	**,68****	**1,00**							
Ca	,36*	0,19	,47**	-0,27	0,13	0,10	0,19	-0,08	,45*	**,95****	0,26	**,88****	**,88****	**,78****	**1,00**						
Mg	0,20	,31*	,31*	-0,22	0,18	0,14	0,22	-0,20	,43*	**,95****	0,07	**,87****	**,86****	**,78****	**,85****	**1,00**					
K	0,20	,37**	0,27	-0,27	0,24	0,12	0,28	-0,20	**,48****	**,85****	0,12	**,80****	**,78****	**,81****	**,84****	**,90****	**1,00**				
Na	,33*	0,16	,46**	-0,14	0,12	0,15	0,14	-0,10	,41*	**,96****	0,10	**,99****	**,97****	**,70****	**,90****	**,90****	**,84****	**1,00**			
pH	,44**	-0,10	-0,01	0,01	0,35	-0,08	-0,15	0,21	-0,25	0,21	-0,06	0,03	0,01	-0,03	-0,06	-0,07	-0,05	0,00	**1,00**		
CE	,51**	-0,03	,53**	-0,18	0,09	0,15	0,07	0,19	,37*	**,80****	0,19	**,83****	**,81****	**,48****	**,75****	**,62****	**,60****	**,81****	0,11	**1,00**	
Débit	-0,18	-0,23	-0,01	-0,09	-0,04	0,15	-0,08	0,21	-0,25	**-,585****	0,10	**-,501****	**-,476****	**-,537****	-,422**	**-,657****	**-,641****	**-,519****	-0,25	-,334*	**1,00**

II. Flux de matières exportés à l'exutoire du Sebou

Les matériaux solides et dissous transportés par les cours d'eaux sont issus, principalement, de l'érosion mécanique et/ou de l'altération chimique des sols et roches mères du bassin versant. L'évaluation quantitative de ces apports solides permet de déterminer d'une part, le taux d'érosion mécanique et d'autre part, d'identifier les zones les plus vulnérables à cette dégradation. La détermination qualitative des apports dissous permet de mettre en évidence les différentes sources, notamment : l'altération chimique des roches, les apports atmosphériques et les rejets d'origine anthropique. L'analyse quantitative de ces origines peut être effectuée soit : (i) en comparant la composition de la roche-mère locale à celles des produits d'altération, (ii) ou bien à partir des résidus solides et/ou liquides libérés dans la rivière. Dans cette étude, le choix s'est porté sur la seconde méthode en utilisant la quantité de matière en suspension (MES) transporté par la rivière et la composition géochimique de la phase dissoute.

Dans la pratique il existe plusieurs méthodes pour calculer les flux de matière, notamment la méthode déterministe basée sur l'utilisation des relations débit-concentration et la méthode des bilans partiels basée sur la moyenne des concentrations pondérée par le débit. Dans ce travail, la méthode la méthode de la moyenne pondérée par le débit. Cette méthode a été appliquée dans différents bassin versant comme le Girou (Probst, 1986), la Garonne (Semhi et al., 2000), le Sebou (Haida, 2000), le bassin d'Ibrahim (Assaker, 2016) et le Milo (Sow, 2018).
Durant l'année hydrologique 2018-2019, ces flux solides et dissous ont été calculés selon la relation suivante :

Flux ($T.an^{-1}$) : $\Phi = C_{mp} \times A$ (éq. 11)

Sachant que :

$$C_{mp} = \frac{\sum_{i=1}^{n} Ci*Qi}{\sum_{i=1}^{n} Qi} \quad \text{(éq. 12)}$$

Avec :

Cmp : Concentration moyenne pondérée par les débits ($mg.l^{-1}$) ;

Ci = Concentration de l'élément lors du prélèvement de l'échantillon i ($mg.l^{-1}$) ;

Qi = Débit instantané de la rivière au moment du prélèvement de l'échantillon i ($m^3.s^{-1}$) ;

A = Apport liquide annuel (m^3) ;

Le flux spécifique (Φ_{Sp}) ($t.an^{-1}.km^{2\ -1}$) est obtenu en divisant le flux total (Φ) par la surface du bassin versant du Sebou (S_{BVS}=26 100 ha)

$$\boldsymbol{\Phi_{Sp}} = \frac{\Phi}{\boldsymbol{S\ (BVS)}} \qquad \text{(éq. 13)}$$

1. Flux de matières solides

Le transport solide représente le transport des sédiments par une rivière. Il est fortement conditionné par la taille granulométrique des particules, la vitesse du cours d'eau, et la topographie du tronçon de transition (Bagnold, 1966 ; Engelund & Fredsoe, 1976 ; Yalin, 1972). Deux formes de transport solide peuvent coexister : le transport en charriage, désignant le transport des particules sédimentaires les plus grossières sur le font du lit par saltation ou roulement, et le transport en suspension, qui correspond au transfert des particules de faible taille et/ou de faible densité, maintenu en suspension suite à des courants de turbulence dans la rivière (Allen, 1997 ; Engelund & Fredsoe, 1976 ; Milliman & Meade, 1983). Ces matériaux sont principalement issus de l'érosion du sol et de la roche mère du bassin versant et du sapement des berges.

Le transport solide en suspension est composé principalement de la fraction fine inférieure à 63 µm, autrement dit les argiles et les limons (Bravard & Petit, 2000 ; Knighton, 1998) mais aussi des particules de sables fins maintenues en suspension par des courant très forts. Le calcul du flux de MES dans une rivière permet d'évaluer la quantité de matériaux solides érodés du bassin versant et acheminés par le cours d'eau durant une période donnée (Droux et al., 2003). Toutefois, les flux calculés à l'exutoire d'un bassin versant ne peuvent pas toujours révéler la dégradation réelle des sols et des roches mères à l'échelle du bassin (Diallo, 2000 ; Roose, 1973). Une grande partie des particules issues de l'érosion des sols, en particulier les plus grossières > 63 µm, peuvent être déposées et/ou remises en suspensions avant d'atteindre l'exutoire (Haldley & Shown, 1976). Plus le bassin versant est grand, plus la sédimentation des particules transportées par le cours d'eau sera importante au niveau de sa plaine alluviale. En effet, une étude réalisée sur le bassin versant de Djitiko au Mali (103 km²) a révélé que seulement 7% des matériaux érodés, sur une superficie de 1000 m², arrivent à l'exutoire de ce bassin (Diallo, 2000). Des résultats similaires ont été également observés dans un autre bassin versant au nord-ouest du Burkina Faso, même si de plus faible taille (44.5 km²). Seulement 20 % des matériaux érodés sur une superficie de 3000 m² sont transportés à l'embouchure du bassin (Lamachère, 2000).

Une autre difficulté pour déterminer le transport solide total réside dans l'estimation du transport des matériaux en charriage (Haida, 2000). Plus le bassin est petit et les pentes sont raides, plus il est possible d'obtenir une estimation plus ou moins réelle de la dégradation des sols (Callede, 1974). Au niveau du bassin versant du Sebou, la présence de la plaine alluviale ralentie les apports fluviaux, ce qui limite la transition des matériaux grossiers vers l'aval. Par conséquent, le flux solide ainsi calculé dans cette étude concerne seulement la fraction fine mise en suspension.

Les apports solides à l'aval du Sebou dans son bassin versant fluvial, durant le cycle hydrologique 2018-2019 (suivi hebdomadaire n=50), ont été estimés à environ à 4.5 10^6 $t.an^{-1}$, soit un flux spécifique de l'ordre 172 $t.km^{-2}.an^{-1}$, dont 92% ont été exportés en période de hautes eaux. Ces valeurs de flux sont largement inférieures à ceux de l'année 1997 - 1998 (13.4 10^6 $T.an^{-1}$ soit 513 $t.km^{-2}.an^{-1}$, Haida, 2000). Cette grande différence peut être attribuée aux caractéristiques hydrologiques des années de mesures avec un débit liquide plus important pour l'année 1996 - 1997 ($\bar{x}_{débit}$ = 393 $m^3.s^{-1}$) par rapport à celui de cette étude ($\bar{x}_{débit}$ = 61 $m^3.s^{-1}$). La forte diminution des apports liquides et solides à l'aval du Sebou peut aussi être attribuée à l'effet des barrages construits sur le Sebou et sur ses affluents, vu que le flux solide enregistré avant 1970 à l'exutoire était beaucoup plus important (26.10^6 soit 996 $t.km^{-2}.an^{-1}$ pour la période 1940-1970) (Fig. 42). Les particules solides exportées à l'aval du Sebou peuvent provenir en particulier des remises en suspension des particules fines, déposées sur les berges et au niveau du lit de la rivière, ou des lâchers de barrage principalement pendant les crues.

Cet effet des barrages sur les flux des matériaux solides a été mis en évidence par plusieurs auteurs, comme pour le barrage d'Assouan sur le Nil ou encore celui installé sur le Mississippi, ayant entraîné une chute des flux solides d'environ 90% et 70%, respectivement (Walling & Fang, 2003). Des résultats similaires ont été observés en Pologne, indiquant une réduction d'environ 94-97% du transport solide, piégé dans le barrage Staw Górny, situé en aval du bassin versant de la rivière Zagożdżonka (91 km^2) (Górski et al., 2011). Sur le Sebou, la dégradation spécifique calculée à partir des taux d'envasement des barrages Allal Al Fassi sur le fleuve Sebou, Idriss 1er et Al Wahda sur ses affluents Inaouen et Ouergha, respectivement, a été évaluée à environ 1 387, 583 et 608 $t.km^{-2}.an^{-1}$, respectivement (Boukhari et al., 2019), indiquant l'impact des barrages dans le piégeage des apports solides. En ce qui concerne le barrage Al Wahda, cette dégradation spécifique ne reflète pas la vraie intensité de l'érosion au niveau du bassin d'Ouergha, compte tenu du fait qu'une bonne partie des sédiments transportés

par les affluents de cette rivière sont piégés par des petits barrages situés en amont du barrage Al Wahda.

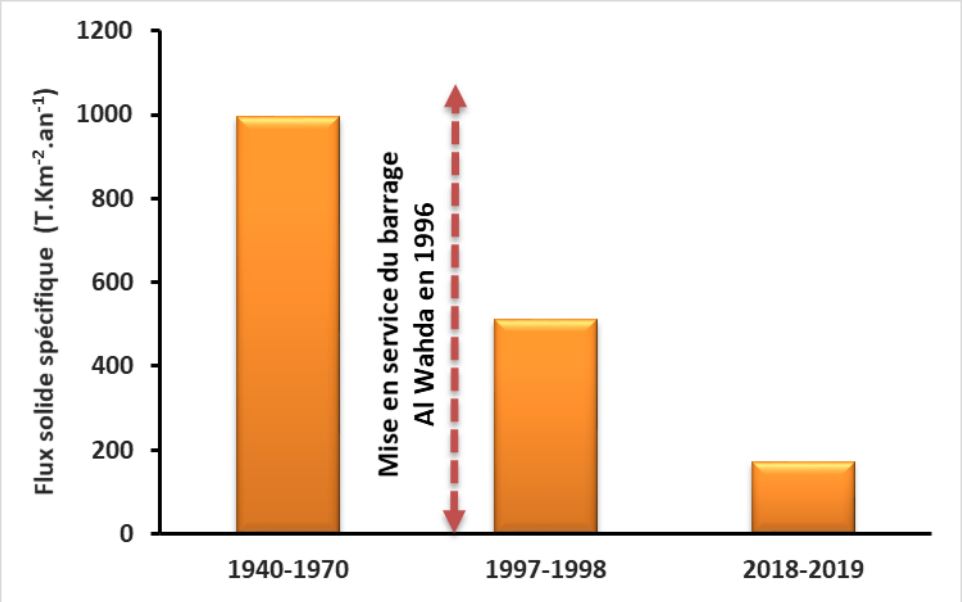

Figure 42. Flux spécifique solide ($T.km^{-2}.an^{-1}$) exporté à l'exutoire du Sebou avant et après l'installation du Barrage Al Wahda au cours de 3 périodes : 1940-1970 (ORMVAG, 1996), 1997-1998 (Haida, 2000) et 2018-2019 (cette étude).

2. Flux de matières dissoutes

Au cours de l'altération chimique des roches et des sols, l'eau agit comme un « solvant » provoquant ainsi la mise en solution des matériaux solides. Les principaux facteurs qui contrôlent l'intensité et la vitesse de cette altération sont : la pression partielle en CO_2, la température, le pH de l'eau, la lithologie, le drainage, la perméabilité et la porosité des matériaux (Brahic et al., 1999 ; Nahon, 1991 ; Semhi et al., 2000). Les éléments ainsi lessivés, subissent, au cours de leur transfert, un ensemble de réactions physico-chimiques (adsorption/désorption, précipitation/dissolution, complexation, dénitrification, oxydation de la matière organique…) par interactions avec les matières en suspension, les sédiments de fond et les organismes vivant de la rivière. Selon les conditions du milieu (pH, potentiel redox, matière organique, saturation des eaux, …), les éléments dissous vont re-précipiter, se complexer, s'adsorber sur les particules au cours de leur transfert, ou bien être exportés par la rivière dans laquelle ces éléments constitueront la composition géochimique de la phase dissoute. Ainsi, le flux dissous transporté dans les eaux est conditionné par de nombreux facteurs dont l'altération

chimique, les processus physico-chimiques, les conditions du milieu, la nature lithologique du bassin, le débit d'écoulement, les apports atmosphériques et anthropiques.

Les flux dissous calculés pour les éléments majeurs à l'exutoire du Sebou au cours du cycle hydrologique 2018-2019 sont reportés dans le tableau XVIII. Ils représentent environ 114.10^4 $t.an^{-1}$, soit un flux dissous spécifique de 44 $t.km^{-2}.an^{-1}$. Ces exportations annuelles sont plus faibles que celles évaluées à la même station, par différents auteurs (405.10^4 $t.an^{-1}$ selon Haida (2000) au cours du cycle hydrologique 1997-1998 et 365.10^4 $t.an^{-1}$ selon Bahin (2018) au cours du cycle hydrologique 2013-2014). On peut donc noter une baisse de 72 % entre le cycle hydrologique 1997-1998 et 2018-2019. Ces auteurs ont aussi souligné l'importance des crues dans le transfert des éléments dissous dans le bassin du Sebou, estimé à plus de 80% des apports effectués durant les hautes eaux (Bahin, 2018 ; Haida, 2000). Dans cette étude, les flux totaux calculés pour la période de crue (période la plus humide) sont relativement faibles par rapport à ceux de la période d'étiage, illustrés par un ratio entre flux crue et flux étiage inférieur à 1 ($\Phi d_{crue}/\Phi d_{étiage}$ = 0.89), du en particulier aux effets des conditions hydro-climatiques sévères connues par ce bassin durant la période d'étude, caractérisée par une période de crue limitée à un mois par rapport au reste de l'année (Fig. 43 et 44).

Tableau XVIII. Composition chimique moyenne ($\bar{x}$) des éléments majeurs dissous, du flux dissous ($t.an^{-1}$) et du flux spécifique ($t.km^{-2}.an^{-1}$) des différents éléments exportés par le Sebou à l'exutoire au cours des cycles hydrologiques 2018-2019 (a) de la présente étude (mesures hebdomadaires des concentrations (n = 50) et du débit) , 2013-2014 (b) Bahin, (2018) et 1997-1998 (c) Haida (2000).

		2018-2019 [a]		**2013-2014 [b]**		**1997-1998 [c]**	
	$\bar{x}$ ($mg.l^{-1}$)	Flux x 10^4 ($t.an^{-1}$)	Flux ($t.km^{-2}.an^{-1}$)	Flux x 10^4 ($t.an^{-1}$)	Flux ($t.km^{-2}.an^{-1}$)	Flux x 10^4 ($t.an^{-1}$)	Flux ($t.km^{-2}.an^{-1}$)
Na^+	129.08	20.43	7.83	66.2	25.28	74.8	28.7
Ca^{2+}	67.52	11.96	4.58	39.7	15.17	38.3	14.67
Mg^{2+}	19.75	3.15	1.21	10.3	3.97	10.2	3.9
K^+	4.50	0.65	0.25	3	1.17	2.1	0.82
Cl^-	258.46	38.53	14.76	111.2	42.44	121.9	46.7
HCO_3^-	119.92	20.69	7.93	83	31.65	104	39.9
SO_4^{2-}	99.19	17.35	6.65	51.8	19.8	49.9	19.1
NO_3^-	9.02	1.81	0.69	-	-	3.5	1.34
Total	**707.44**	**114 .57**	**43.9**	**365.2**	**139.48**	**404.75**	**155.13**
Flux d'eau	60.92	192 (10^7)	73.5 (10^3)	567 (10^7)	216.5 (10^3)	1242	474 (10^3)

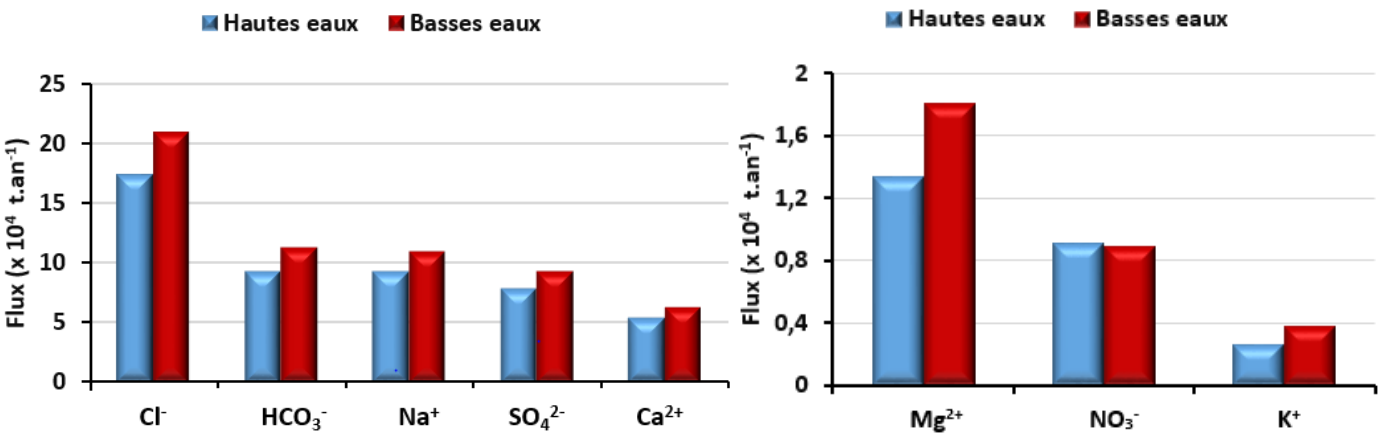

Figure 43. Flux d'éléments majeurs dissous exportés dans deux conditions hydrologiques différentes (hautes eaux et basses eaux) durant le cycle hydrologique 2018-2019 à l'exutoire du bassin Sebou

Dans ces flux dissous, les chlorures dominent avec une moyenne de $38{,}5.10^4$ t.an^{-1}, soit 37% du transport total dissous, suivis par HCO_3^-, Na^+, et SO_4^{2-} (18%, 17% et 14%, respectivement). Le flux de calcium correspond seulement à 10% de ces exportations totales. Ces proportions sont plus ou moins proches de celles calculées pour le cycle hydrologique 1997-1998 (Haida, 2000) avec 32% pour Cl^-, 24% pour HCO_3^-, 19 % pour Na^{2+}, 11% pour SO_4^{2-} et 9% pour Ca^{2+}. Les flux totaux et spécifiques calculés pour les éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cr, Pb, Cu, Zn, Ni, Fe, Sr) dans les eaux du Sebou à la station S6 au cours du cycle hydrologique 2018-2019 sont reportés dans le tableau XIX. Le flux calculé durant cette période est estimé à 771 T.an^{-1} d'éléments traces dissous, soit un flux dissous spécifique d'environ 3.10^{-2} t.km^{-2}.an^{-1}. Ces exportations sont très faibles comparées à celles calculées pour les éléments majeurs. En effet, dans les cours d'eau carbonatés, les ETM ont plus d'affinité avec les particules fines des sédiments (Probst et al., 1999) ayant la capacité de retenir et/ ou de libérer de grandes quantités de métaux d'origine naturelle et/ou anthropique dans l'eau (Birch, 2017 ; Singh et al., 2005 ; Wang et al., 2011). Le flux le plus important concerne celui du strontium (681 T.an^{-1}) mettant en évidence la contribution des formations évaporitiques et carbonatées du bassin. Les ETM les plus dominants sont ensuite le fer, constituant des argiles et des oxydes de fer, suivies de Zn, Pb, Cu et Ni, éléments constituant des roches-mères locaux (Azzaoui, 1986 ; El Mrissani et al., 2021 ; Snoussi, 1986).

Comme pour les éléments majeurs, le flux d'éléments traces dissous fait ressortir l'influence des conditions hydro-climatiques dans le transport dissous. L'évolution du transport mensuel des ETM révèle que le mois de novembre ($\bar{x}_{débit}$ = 233 $m^3.s^{-1}$) concentre à lui seul plus de 50 % du transport annuel de Co, Cu, Pb, Zn, Ni et Fe, 41% de Sr, 35% de Cd et 26% d'As. Ces apports en solution sont principalement contrôlés par les crues pluviales et les lâchers de barrages drainant les produits de l'altération chimique et des apports anthropiques (Tab. XIX ; Fig. 44).

Tableau XIX. Concentrations moyennes et flux dissous (1) : totaux et (2) : spécifiques des éléments traces métalliques exportés par le Sebou à l'exutoire durant la période d'étude (2018-2019). (Mesure hebdomadaire des concentrations (n = 50) et du débit)

	$\bar{x}$ (µg.l^{-1})	Flux (1) (T.an^{-1})	Flux (2) (t.$km^{-2}.an^{-1}$)
As	0.34	0.50	1.93 (10^{-5})
Cd	0.08	0.12	4.51 (10^{-6})
Co	0.24	0.39	1.48 (10^{-5})
Cr	1,39	0.72	2.75 (10^{-5})
Pb	1,96	2.44	9.36 (10^{-5})
Cu	2.80	5.43	2.08 (10^{-4})
Zn	18.69	35.28	1.35 (10^{-3})
Ni	2.37	4.19	1.61 (10^{-4})
Fe	34.39	41.00	1.57 (10^{-3})
Sr	690.17	681.25	2.61 (10^{-2})
Total	554.85	771.33	2.96 (10^{-2})
Flux d'eau	60.92	192 (10^7)	73 (10^3)

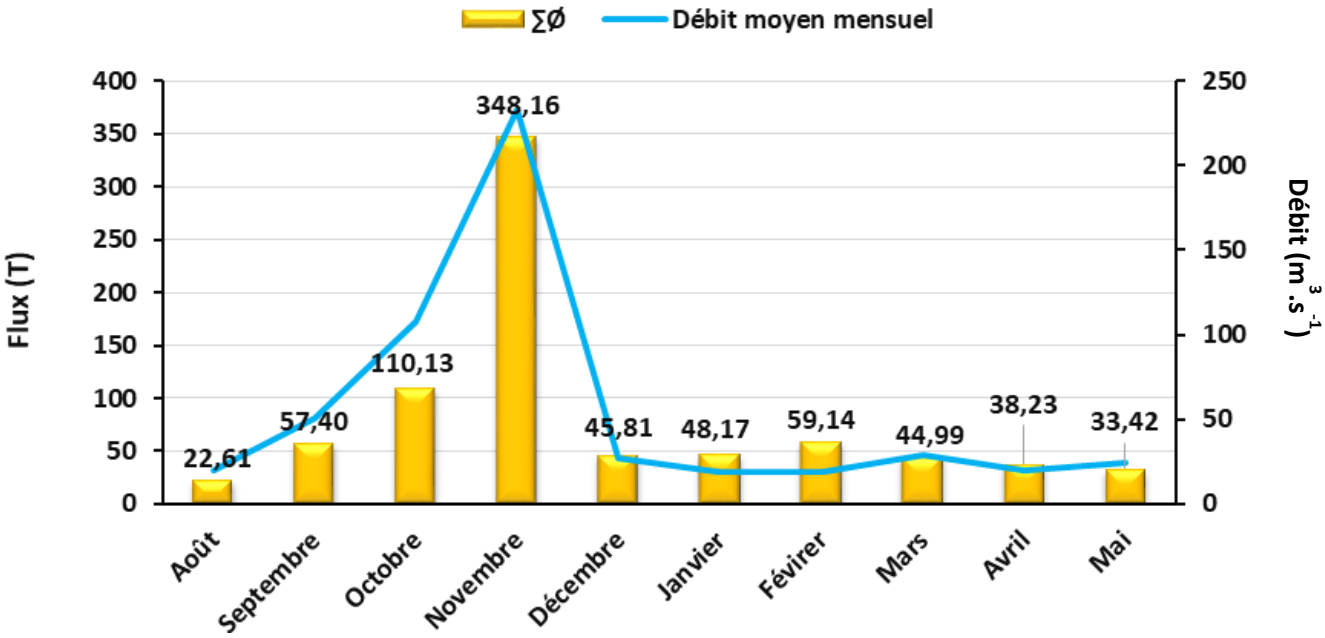

Figure 44. Evolution mensuelle du total des flux d'éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cr, Pb, Cu, Zn, Ni, Fe, Sr) dissous exportés par le fleuve Sebou à la station exutoire durant la période de prélèvement (2018-2019).

B. Variation spatiale des éléments majeurs et traces métalliques dans les eaux du Sebou et de ses affluents

I. Paramètres physico-chimiques

1. Température (T)

La variation spatio-temporelle de la température des eaux du Sebou et de ses affluents, au cours des quatre campagnes de prélèvements est présentée sur la figure 45a. On note que la température des eaux de surface dans le bassin versant du Sebou, varie entre 12.3 et 17.0 °C en période de hautes eaux (Mars 2018) et entre 22.1 et 33.7°C en période de basses eaux (juillet 2018 ; Avril et Juillet 2019). Toutefois, les valeurs enregistrées en 2019 ($\bar{x}$=29.3°C), sont légèrement, plus élevées à celles de 2018 ($\bar{x}$= 20.3°C), marquant le caractère plus sévère des conditions climatiques qu'a connu le bassin en 2019 et montrant les effets de l'influence des interactions air-eau (Badassan, 2021 ; Damsiri et al., 2014 ; Labbardi et al., 2005 ; Romero-Sierra et al., 2018). À l'échelle du bassin du Sebou, les températures sont plus basses dans le haut Sebou (stations S1, S2, A1 ; à l'exception de S2 en été 2019) que dans le moyen et le bas Sebou (stations A2, A3, S5, A4 et S6) illustrant ainsi la contribution de l'altitude dans la variation de la température. Les stations S3 et S4, situées sur le Sebou à l'aval de la ville de Fès, montrent des températures les plus élevées, probablement en rapport avec le déversement des effluents de la ville de Fès dans le fleuve Sebou à la station S3.

2. Potentiel hydrogène (pH)

Les valeurs du pH, mesurées dans les eaux du Sebou et ses affluents, durant les quatre campagnes d'échantillonnage sont assez homogènes et oscillent entre 7.6 et 8.5, avec une moyenne de 8.15 et un écart type de 0.2 (Fig. 45b). Ces valeurs de pH sont proches de celles observées dans les bassins versants carbonatés comme la Tafna en Algérie (entre 7.79 et 9.33) (Benabdelkader, 2019). Les valeurs de pH les plus élevées sont observées dans le haut Sebou et ses affluents (stations S1, S2, A2, A3) drainant des roches calcaires, dolomites et évaporitiques, et aussi à A4 mesurée durant la campagne d'été. Dans le moyen Sebou, les stations A1 et S3 enregistrent de faibles valeurs du pH, comprises entre 7.6 et 7.8., probablement en rapport avec les rejets des effluents industriels et artisanaux rejetés dans la rivière de Fès (A1) affectant le Sebou à la station S3, et aussi aux acides faibles issues de la dégradation de la matière organique (Bowen, 1979). En effet, des analyses physico-chimiques

effectuées sur différents effluents industriels de la ville de Fès, ont révélé que les rejets liquides des tanneries et des unités de triturations ont un pH très acide oscillant autour de 4 (Hayzoun et al., 2015).

En période de hautes eaux, les valeurs du pH sont légèrement plus élevées ($8.1 < pH < 8.5$; $\bar{x} = 8.3$) par rapport aux basses eaux ($7.6 < pH < 8.4$; $\bar{x} = 8.1$) dans toutes les stations à l'exception de S5 et S6, situées à l'aval du Sebou.

3. Conductivité électrique

La variation spatio-temporelle de la conductivité électrique des eaux du Sebou et de ses affluents varie entre 87 $\mu S.cm^{-1}$ (S6) et 5 510 $\mu S.cm^{-1}$ (A3) avec une moyenne de 965 $\mu S.cm^{-1}$ et un écart type proche à la moyenne soit 925 $\mu S.cm^{-1}$.

Pendant les périodes de hautes eaux, la conductivité électrique diminue par effet de dilution (entre 87 et 1 713 $\mu S.cm^{-1}$, $\bar{x}$ = 434 $\mu S.cm^{-1}$) comparativement aux périodes de basses eaux (entre 372 et 5 510 $\mu S.cm^{-1}$, $\bar{x}$ = 1 116 $\mu S.cm^{-1}$).

La conductivité est significativement élevée dans la station A3 située à l'aval des minerais de sels (entre 306 et 5 510 $\mu S.cm^{-1}$, $\bar{x}$ = 2 284 $\mu S.cm^{-1}$), ainsi que dans les stations S3 (entre 966 et 1 100 $\mu S.cm^{-1}$ $\bar{x}$=1033 $\mu S.cm^{-1}$) et S4 (entre 900 et 1 410 $\mu S.cm^{-1}$; $\bar{x}$= 1 155 $\mu S.cm^{-1}$), situées en aval de la confluence des rivière Fès-Sebou.

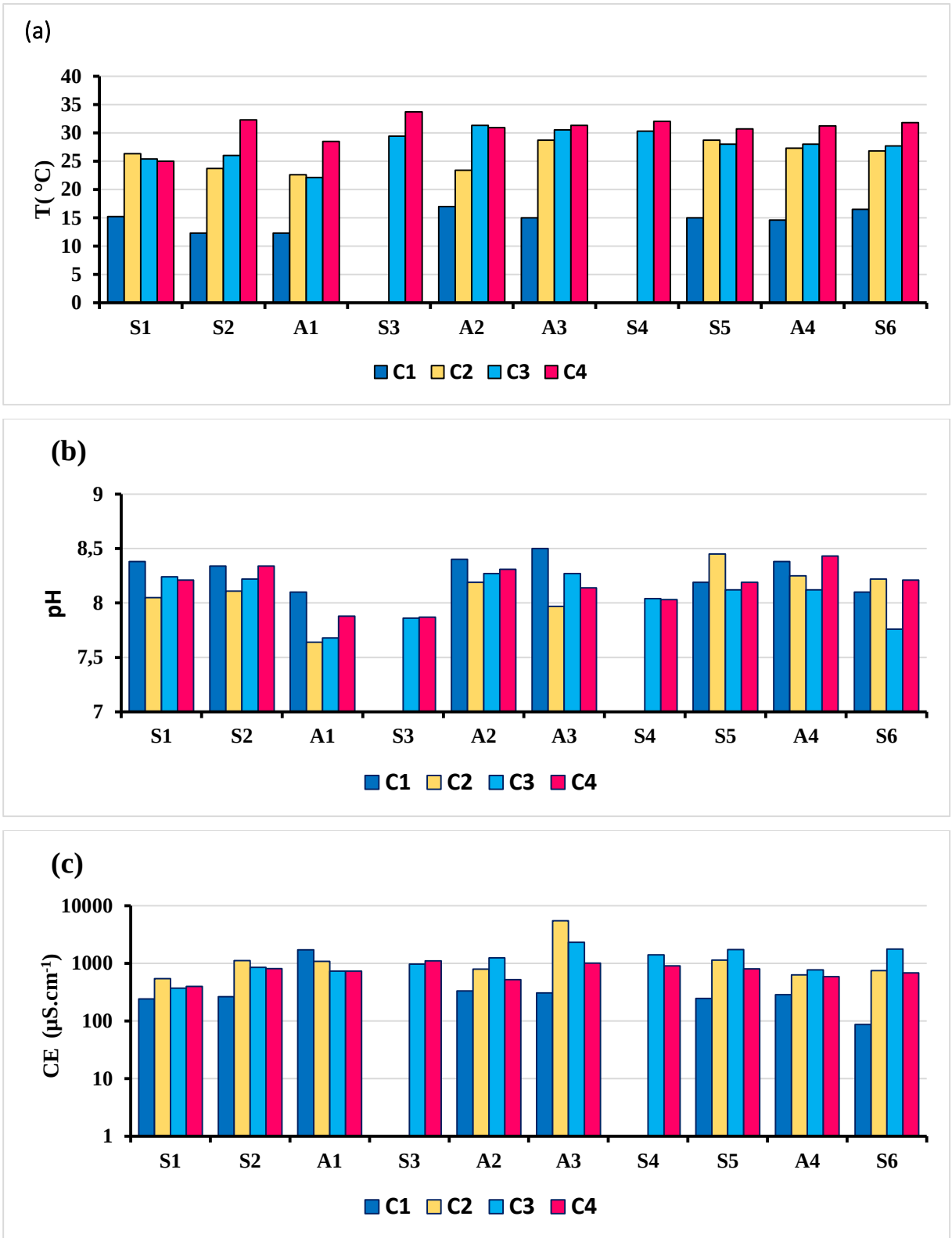

Figure 45. Variation spatio-temporelle de la température (a), du potentiel hydrogène (b) et de la conductivité électrique (c) des eaux du Sebou et de ses affluents durant les quatre campagnes d'échantillonnages (C1 : hautes eaux, Mars 2018) ; C2 : basses eaux, Juillet 2018 ; C3 : basses eaux, Avril 2019 ; C4 : basses eaux, Juillet 2019).

II. Composition chimique en éléments majeurs dans le bassin versant du Sebou

1. Variation spatio-temporelle de la concentration des éléments majeurs dissous dans le bassin versant du Sebou.

Les concentrations moyennes des éléments majeurs dissous dans le fleuve Sebou et de ses affluents sont dominées par les chlorures et le sodium indiquant un faciès des eaux de type chloruré sodique (Tab. XX). La concentration des principaux ions varie selon l'ordre d'abondance suivant :

$$Na^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} \quad \text{et} \quad Cl^{-} > HCO_3^{-} > SO_4^{2-} > NO_3^{-}$$

Cet ordre d'abondance est semblable à celui du bassin versant de la Tafna (Benabdelkader, 2019) et différent de celui des rivières du monde (WWRC : *Word Water River Concentration*) (Meybeck & Helmer, 1989). Les teneurs moyennes en chlorure et sodium sont respectivement de 11 et 5 meq.l^{-1} et représentent ensemble 51% de la somme des ions. Le calcium ($\bar{x}$ = 4.3 meq.l^{-1}), le magnésium ($\bar{x}$ = 2.34 meq.l^{-1}), les bicarbonates ($\bar{x}$ = 4.51 meq.l^{-1}) et les sulfates ($\bar{x}$ = 3.04 meq.l^{-1}) représentent en moyennes 43% de la somme des ions. Les nitrates et le potassium sont les moins abondants dans les eaux du Sebou avec des concentrations inférieures à 1.83 meq.l^{-1}. Pour la silice, les eaux du Sebou montrent une faible teneur variant entre 0.38 et 2.10 meq.l^{-1}, avec une moyenne de 0.93 meq.l^{-1}.

Tableau XX. Composition chimique des eaux superficielles des eaux du Sebou et de ses affluents prélevées durant les quatre campagnes d'échantillonnages (valeur minimale (Min), maximale (Max), moyenne ($\bar{x}$), médiane (Méd) et écart type (σ), n=50), comparée à la composition chimique moyenne des eaux (a) : du bassin versant de la Tafna (Benabdelkader, 2018) et (b) : WWRC : Word Water River Concentration (Meybeck & Helmer, 1989).

(meq.l^{-1})	Sebou (cette étude) n=36					Tafna [a]	WWRC [b]
	Min	Max	$\bar{x}$	Méd	σ		
Na^{+}	0.51	26.54	5.05	3.99	4.56	7.323	0.05 - 1.10
K^{+}	0.03	0.40	0.12	0.08	0.10	0.281	0.013 - 0.1
Ca^{2+}	2.54	21.19	4.41	3,52	3.24	3.926	0.10 - 2.50
Mg^{2+}	0.84	9.03	2.43	2.12	1.49	5.232	0.07 - 1.00
HCO_3^{-}	1.84	12.21	4.71	3.70	2.66	5.281	0.165 - 2.80
Cl^{-}	0.69	138.47	12.10	5.31	24.78	8.330	0.02 - 0.70
NO_3^{-}	0.01	31.06	2.00	0.22	6.94	0.30	-
SO_4^{2-}	0.45	23.82	3.01	1.85	4.16	2.59	0.05 - 1.20
H_4SiO_4	0.38	2.10	0.93	0.80	0.45	0.249	-

De l'amont vers l'aval, du Sebou, on remarque une diversité des faciès géochimiques (Fig. 46). Par exemple les stations S1, S2 et A1 dont les cours d'eau drainent des roches calcaires et dolomitiques, ont un faciès de type bicarbonaté-calcique et magnésien ($Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{2+} > K^{+}$ et $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$). A la station S3, le faciès chimique est particulièrement dominé par les nitrates et le sodium ($Na^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+}$ et $NO_3^- > Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$). Outre la contribution des formations carbonatées calciques et magnésiennes, cette composition révèle, par les concentrations élevées en NO_3^- dissous (35% de la charge dissoute totale), l'influence d'apports de rejets contaminants. Au niveau des stations A2, A3, S4, S5 et S6, les faciès observés sont de type chloruré-sodique ($Na^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+}$ et $Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$) reflétant l'effet de la dissolution des évaporites comme notamment pour la rivière Lben (A3) qui draine les minerais de sels du Jbel Tissa, mais aussi celui de l'influence des rejets salins d'origine industrielle et domestique. On observe aussi qu'entre S5 et S6 les profils sont identiques, ce qui indique une contribution des eaux d'Ouergha (A4) avec le même profil géochimique que ceux du Sebou à la station S5. La figure 47 présente les gammes de concentrations en éléments majeurs selon les conditions hydrologiques : hautes eaux (HE) et basses eaux (BE). On remarque qu'en période de HE les concentrations des éléments majeurs à l'exception de Ca^{2+}, de Mg^{2+}, et de SO_4^{2-} sont relativement plus faibles probablement par effet de dilution, lié aux apports météoriques peu chargés en éléments chimiques. A l'inverse, en période de BE, les teneurs en éléments majeurs sont plus élevées sous l'effet de l'évaporation et de la contribution des écoulements souterrains enrichis en eaux carbonatées et drainant les formations évaporitiques.

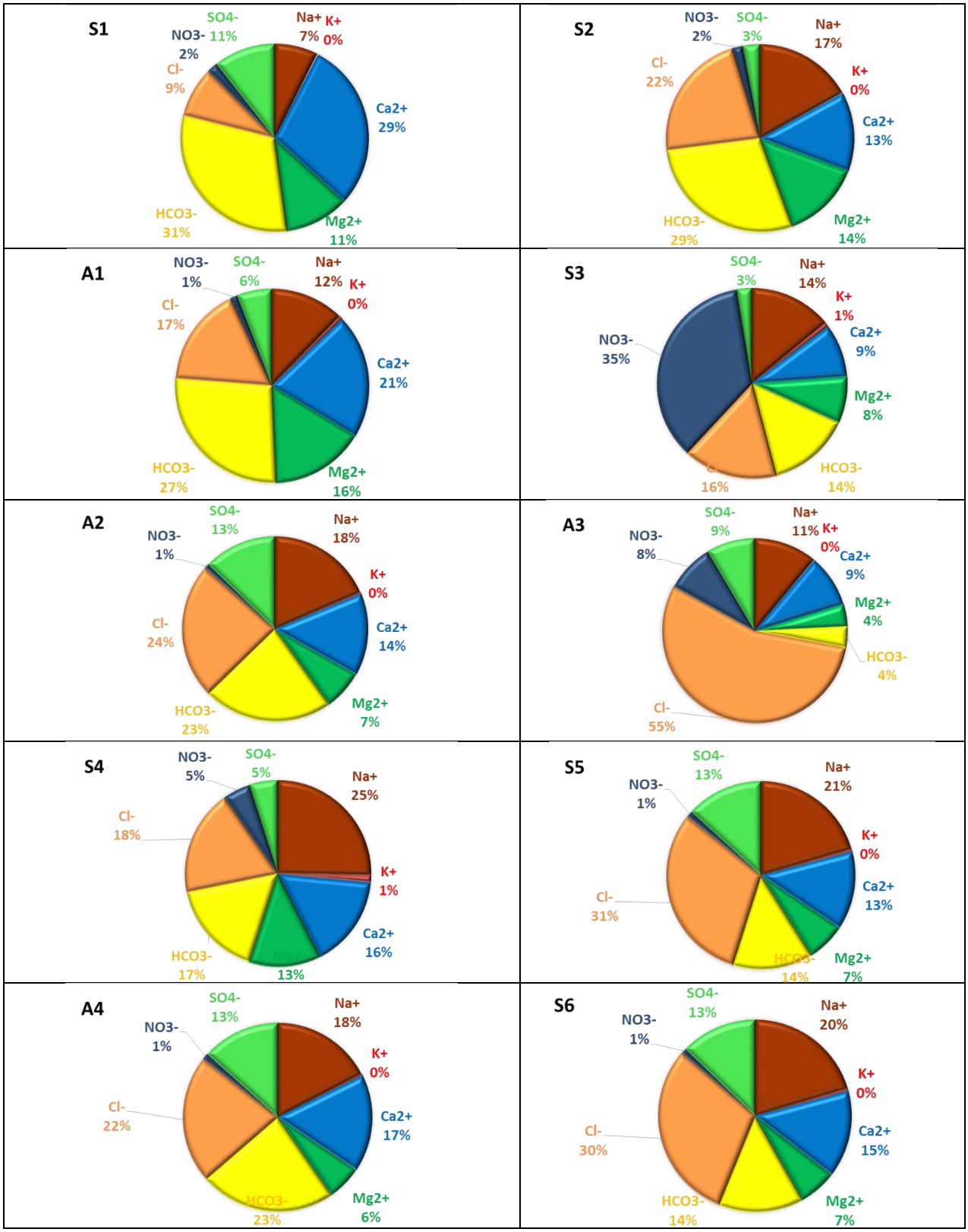

Figure 46. Proportions moyennes de la composition chimique des eaux du bassin versant du Sebou au niveau des chaque station d'échantillonnage (% par rapport à la somme totale des ions en meq.l-1). (n= 4 par station à l'exception de S3 et S4 (n=2)).

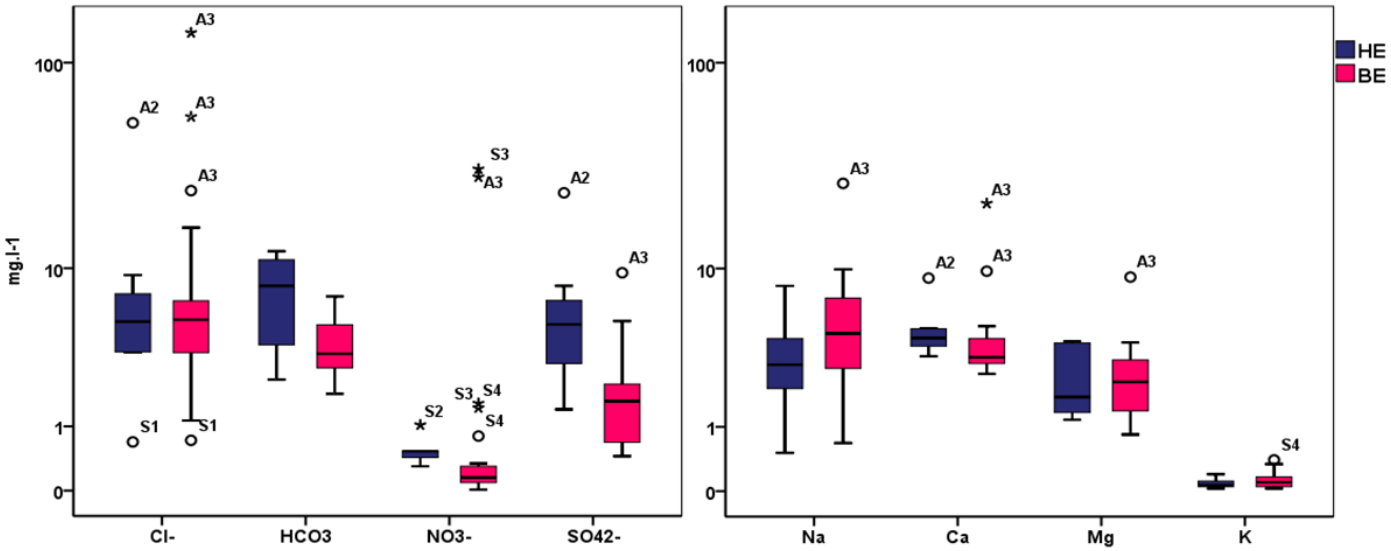

Figure 47. « Boites à moustache » des concentrations totales (mg.l^{-1}) en éléments majeurs dissous dans les eaux du Sebou et ses affluents, durant la période de basses eaux (boites bleues) et de hautes eaux (boites roses). Les concentrations sont exprimées en « Log ».

2. Etat de saturation des eaux

Les valeurs moyennes des indices de saturation des eaux du Sebou et de ses affluents par rapport aux minéraux carbonatés (aragonite, calcite, dolomite) et évaporitiques (anhydrite, gypse, halite), sont présentées dans le tableau XXI.

Les eaux du Sebou et de ses affluents montrent une sursaturation par rapport aux minéraux carbonatés avec des indices positifs (entre 0.19 et 3.88) et une sous-saturation par rapport aux minéraux évaporitiques avec des indices négatifs (entre -7.66 et -0.24). Toutefois, les valeurs de ces indices diffèrent d'une station à l'autre en fonction du type de roche drainée par chaque cours d'eau. Les cours d'eau qui drainent les roches calcaires et dolomitiques (S2, A1 et S3) sont en moyenne les plus saturés en calcite (0.97 - 1.05) et dolomite (2.06 - 2.18). Les stations S5, A4 et S6 sont les moins saturées en minéraux carbonatés suite aux contributions plus importantes des évaporites et des marne-calcaire dans la partie aval du bassin. La station S1 située en amont du bassin (dominée par les formations carbonatées), est la plus sous-saturée vis-à-vis des minéraux évaporitiques (-7.66, -1.17). La station A3 est la moins sous saturées en minéraux évaporitiques, notamment en halites (- 4.61). Les eaux de la station A3 présentent aussi une sursaturation des eaux en aragonite ($\bar{x}$ = 1.02) calcite ($\bar{x}$ = 1.16) et dolomite ($\bar{x}$ = 2.02). L'état de sursaturation des eaux (SI > 1) par rapport aux minéraux carbonatés conduit à

une précipitation de ces minéraux, caractère typique des eaux de surface drainant des formations carbonatées (Murray et al., 1980 ; Perrin et al., 2008).

L'état de saturation des eaux par rapport aux minéraux à l'échelle du bassin du Sebou permet de confirmer l'effet du contrôle de la composition géochimique des eaux du Sebou par la nature des formations lithologiques du bassin.

Le tableau XXII présente les indices de saturation calculés selon les conditions hydrologiques : période de hautes eaux (HE : campagne 1, Mars 2018) et période de basses eaux (BE : moyenne des campagnes 2 (Juillet 2018), 3 (Avril 2019) et 4 (Juillet 2019)). Les eaux du bassin versant du Sebou indiquent une saturation vis à vis des minéraux carbonatés (Aragonite, calcite ($CaCO_3$), dolomites ($CaMgCO_3$)) plus élevée et une sursaturation importante en particulier dans les stations A2, A3 et S5 en HE qu'en BE (à l'exception des stations S1 et A1). Ceci souligne la contribution importante des formations carbonatées en période HE dans la composition chimique des eaux. Pour les évaporites, l'indice de saturation des eaux vis-à-vis du gypse ($CaSO_4$) est également plus important en période HE qu'en BE à l'exception de la station A3. Pour la halite (NaCl) et la sylvite (KCl), à l'exception de la station A2, la période de BE présentent des valeurs IS plus élevées qu'en HE mettant en évidence la contribution plus importante des évaporites et des eaux de nappes à l'écoulement superficiel de la rivière durant les périodes à faible débit.

Tableau XXI. Indice de saturation moyen des eaux du Sebou et de ses affluents par rapport aux minéraux carbonatés (Aragonite, Calcite, Dolomite,) et évaporitiques (Gypse, Halite, Anhydrite) ; (n = 4 par station sauf S3 et S4 n = 2).

	Indices de saturation					
	Minéraux carbonatés			Minéraux évaporitiques		
	Aragonite	Calcite	Dolomite	Gypse	Halite	Anhydrite
S1	0.58	0.73	1.19	-1.17	-7.66	-1.84
S2	0.88	1.03	2.18	-1.54	-6.49	-1.85
A1	0.91	1.05	2.09	-1.04	-6.99	-1.34
S3	0.82	0.97	2.06	-1.73	-6.16	-1.95
A2	0.65	0.79	1.39	-1.19	-6.28	-1.47
A3	1.02	1.16	2.02	-0.77	-5.32	-1.07
S4	0.74	0.89	1.74	-1.54	-6.38	-1.84
S5	0.60	0.74	1.14	-1.05	-6.12	-1.35
A4	0.57	0.71	1.27	-1.41	-6.75	-1.72
S6	0.55	0.70	1.12	-1.26	-6.35	-1.57

Tableau XXII. Indice de saturation des eaux du Sebou et de ses affluents par rapport aux minéraux carbonatés (Aragonite, Calcite, Dolomite,) et évaporitiques (Gypse, Halite, Anhydrite) prélevés en périodes d'hautes eaux (Campagne 1, Mars 2018, à l'exception des stations S3 et S4) et basses eaux (moyenne des campagnes 2, 3 et 4, avec n = 3 par station sauf pour S3 et S4 n = 2).

	Indices de saturation											
	Minéraux carbonatés						Minéraux évaporitiques					
	Aragonite		Calcite		Dolomite		Gypse		Halite		Sylvite	
Station	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE	HE	BE
S1	0.46	0.58	0.6	0.73	0.79	1.26	-1.5	-2.13	-8.15	-7.67	-8.75	-8.56
S2	1.07	0.67	1.21	0.81	2.56	1.77	-1.92	-2.4	-6.58	-6.29	-7.92	-7.86
A1	0.55	0.89	0.7	1.04	1.45	2.06	-1.41	-2.28	-6.86	-6.71	-7.37	-7.36
S3	-	0.68	-	0.83	-	1.74	-	-2.16	-	-6.15	-	-6.73
A2	1.13	0.44	1.27	0.58	2.28	1.02	-0.65	-1.7	-5.15	-6.27	-6.14	-7.38
A3	1.89	0.71	2.03	0.85	3.81	1.47	-1.42	-1.11	-6.39	-4.74	-7.56	-6.08
S4	-	0.67	-	0.82	-	1.58	-	-1.91	-	-6.23	-	-6.87
S5	1.04	0.46	1.18	0.61	2.06	1.06	-1.14	-1.62	-6.06	-5.92	-7.2	-6.95
A4	0.83	0.44	0.98	0.58	1.66	0.82	-1.41	-1.8	-6.83	-6.49	-7.77	-7.66
S6	0.69	0.47	0.83	0.61	1.34	1	-1.3	-1.66	-6.46	-6.04	-7.4	-7.1

III. Concentration et origine des éléments traces métalliques de la phase dissoute du Sebou et de ses affluents

1. Concentrations en ETM

Le strontium, le fer et le zinc sont les métaux dominants dans les différentes eaux du bassin versant avec des concentrations moyennes de 886.6, 44.5 et 7.9 µg.l^{-1}, respectivement (Tab. XXIII). L'ordre de dominance des autres métaux est le suivant : Ni (6.6 µg.l^{-1}) > Pb (5.8 µg.l^{-1}) > Cu (2.4 µg.l^{-1}) > Cr (1.3 µg.l^{-1}) > As (0.6 µg.l^{-1})> Cd (0.5 µg.l^{-1}) > Co (0.4 µg.l^{-1}). Cet ordre suit sensiblement celui observé à la station aval (S6) (section A., I., 3.1) à l'exception de Cu et de Cd qui sont plus concentrés au niveau des autres stations. Les valeurs les plus élevées pour As, Cd, Fe et Zn sont observées à la station A1, alors que Cr et Pb sont plutôt concentrés à la station S3, située en aval de la ville de Fès. Ces concentrations sont comparables à celles observées par Hayzoun (2015), à l'exception du Cr (non mesuré par Hayzoun (2015)) et du Zn et de Pb qui sont plus concentrés dans la présente étude (Tab. XXIII).

Par rapport aux conditions hydrologiques, les concentrations des ETM dissous du Sebou et de ses affluents varient peu à l'exception de Co, Cu, Ni et Pb qui montrent des concentrations plus élevées, pour Co (0.9 µg.l^{-1}), Cu (3.9 µg.l^{-1}) et Ni (13.1 µg.l^{-1}) en période de hautes eaux. Le plomb, par contre, est plus concentré en période d'étiage ($\bar{x}$ = 7.9 µg.l^{-1}) qu'en période d'hautes eaux ($\bar{x}$ = 0.9 µg.l^{-1}), probablement en lien avec la contribution des apports anthropiques.

La comparaison des concentrations en As, Cu et Zn des eaux du Sebou et de ses affluents avec celles des rivières naturelles du monde montrent des teneurs dans la gamme des concentrations établie par Meybeck & Halmer (1989) alors que les teneurs de Ni, Pb, Cr, Co, Cd demeurent plus élevées, tout particulièrement pour Cd. Comparativement aux bassins carbonatés du monde, les eaux du bassin du Sebou sont plus concentrées en ETM que les eaux de la Tafna (à l'exception de Cu (Benabdelkader, 2019) et des eaux drainant la Gascogne (à l'exception de As ; (N'Guessan, 2008).

Tableau XXIII. Concentrations en ETM de la phase dissoute du Sebou (n= 36) comparées à celles de la Tafna (a) (Benabdelkader, 2019), de la Gascogne (b) (N'Guessan, 2008) et d'autres rivières naturelles du monde (Meybeck & Helmer, 1989). Concentrations moyennes en ETM des eaux de la station S3 (Aval de Fès) de la présente étude comparées aux résultats de Hayzoun et al., (2015) (d). (Minimale : Min ; maximale : Max ; moyenne : $\bar{x}$; médiane : méd. ; écart-type : σ)

	µg.g^{-1}	**Sr**	**Fe**	**Zn**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Cr**	**As**	**Co**	**Cd**
Sebou (n=36)	min	92.4	6.1	0.15	0.31	0.24	0.32	0.05	0,06	0,05	0,01
	max	8183	221.5	38.1	11.17	26.80	26.60	4.77	1,76	1,63	7,26
	$\bar{x}$	886.6	44.5	7.9	2.39	6.55	6.15	1.30	0,55	0,39	0,45
	méd	498.4	20.0	3.3	1.91	4.08	1.52	0.63	0,50	0,26	0,09
	σ	1533	53.4	8.9	2.09	6.38	7.88	1.38	0,39	0,39	1,36
Tafna [a]	$\bar{x}$	-	40.3	-	5.26	0.65	0.19	0.46	-	0.31	0.01
Gascogne [b]	$\bar{x}$	-	-	4.5	0.79	0.62	0.04	0.30	1.03	0.23	0.01
CNRM [c]	$\bar{x}$	-	-	0.2 – 37.5	1.4-12.4	2.20	0.04-4	0.1 - 1	0.5 - 2	0.20	0.001–0.005
S3 [d]	Cette étude	162.4	68.7	6.9	1.6	6.7	11.2	2.867	0.5965	0.2295	0.2645
	(Hayzoun et al., 2015)	-	21-220	0.6	0.6-3.2	2-11	0.1-1.4	-	0.66-1.8	0.29-0.64	0.01-0.5

2. Origine des ETM et facteurs de contrôle

Comme précédemment évoqué, dans les conditions de pH considéré, les ETM ont plus d'affinités avec la phase particulaire (Probst et al., 1999). Les concentrations élevées des ETM dans la phase dissoute peuvent révéler l'existence d'une éventuelle pollution mais n'indiquent pas d'information sur le degré et l'origine de la contamination. L'analyse en composante principale (ACP) est un bon outil pour mettre en évidence l'origine et les facteurs de contrôle des ETM dissous dans un bassin versant. Dans le cas du bassin du Sebou, les données d'entrées correspondent aux valeurs moyennes par station des variables suivantes :

-les concentrations des éléments majeurs (Si, Ca, Mg, Na, K, HCO3, SO4, Cl) ;

- les éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sr, Zn, Ni) ;

- le potentiel hydrogène (pH).

Les résultats obtenus montrent que les trois premiers axes, dont les valeurs propres sont supérieures à 1, expliquent respectivement 41%, 27% et 11%, soit 79 %, de l'information retenue dans la matrice de données (Tab. XXIV).

Tableau XXIV. Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) : pourcentage de variance pour chaque composante et coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes. En gras : coefficient de corrélation > 0.5)

Matrice des composantes après rotation				
Variables	**Composantes**			
	CP 1	**CP 2**	**CP 3**	**CP 4**
As	,078	**,867**	,292	,049
Cd	-,126	**,982**	-,038	-,018
Co	**,767**	,572	-,209	,004
Cu	,265	,100	,118	**,732**
Fe	,148	**,849**	,474	-,113
Ni	**,830**	,343	-,082	-,044
Pb	-,044	,492	**,823**	,205
Zn	-,223	,307	**,571**	,485
Sr	**,971**	-,139	-,042	,170
Cl	**,988**	-,081	,038	-,013
SO_4	**,954**	-,133	-,099	,209
HCO_3	-,034	,217	,084	**-,663**
NO_3	,513	-,142	**,564**	-,518
Na	**,890**	-,166	,344	,076
Mg	**,695**	,268	,366	-,464
K	,127	,075	**,966**	-,067
Ca	**,981**	,062	,093	-,018
Si	**,596**	,486	,522	-,249
pH	,150	**-,628**	**-,604**	,277
Valeur propre	7,750	5,100	2,040	1,860
% de la variance	40,780	26,85	10,770	9,810
% cumulés	40,78	67,64	78,420	88,23

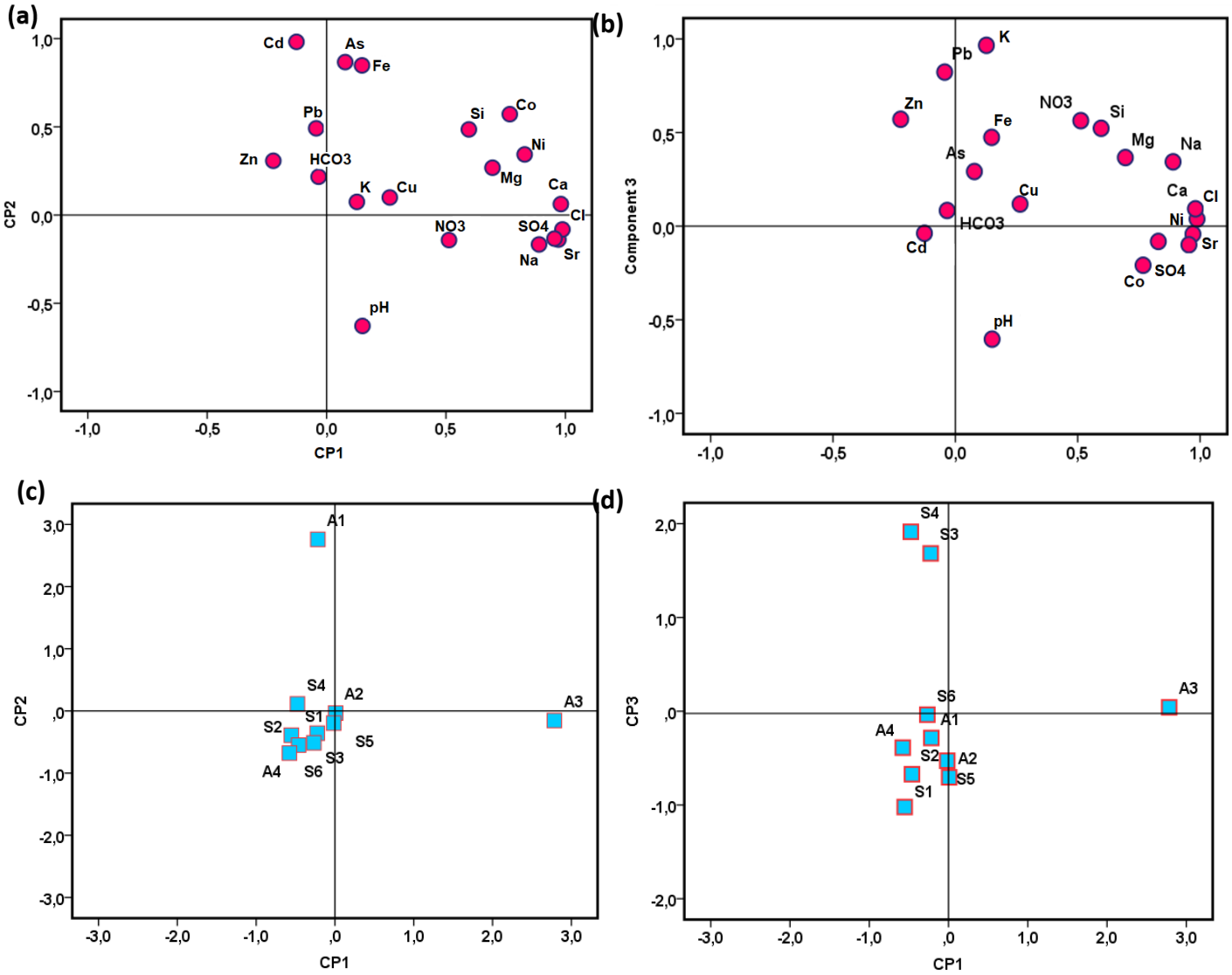

Figure 48. Cartes factorielles pour les composantes CP1-CP2 (**a**) et CP1- CP3 (**b**), correspondant à la moyenne des concentrations totales des éléments majeurs et traces métalliques dissous et du potentiel hydrogène (pH) dans les eaux du Sebou et de ses affluents ; (**c** , **d**) correspondent respectivement aux stations d'échantillonnage associées aux mêmes composantes.

Le cobalt, Ni, ainsi que Sr, Ca^{2+}, Cl^{-}, SO_4^{2-} et Na^{2+} sont fortement liés à l'axe 1, avec un facteur de chargement > 0.76 (Tab. XXIV ; Fig. 48). La station A3 drainée par la rivière de Lben est aussi liée à cet axe. Ces résultats indiquent que Co et Ni sont principalement issus d'altération chimique des carbonates, en particulier : les évaporites. Le sodium, Cl^{-}, SO_4^{2-} peuvent aussi dériver de l'activité anthropique (agricole, industrielle, domestique) (Hayzoun et al., 2015 ; Hayzoun et al., 2014). Le cobalt et Ni sont aussi moyennement corrélés avec Si et Mg (facteur

de chargement > 0.5) indiquant un contrôle modéré de ces métaux par des minéraux marno-silicatés du bassin.

L'arsenic, Pb, Cd et Fe sont positivement corrélés à l'axe 2 tandis que le pH y est négativement lié. La station A1, situé sur la rivière de Fès est aussi liée positivement à cet axe. L'arsenic, Cd et Pb dissous peuvent dériver, en plus de leurs teneurs naturelles, des piments de peintures (Burnol et al., 2006) utilisés dans la coloration du cuivre au niveau des tanneries de Fès. A cet effet, l'axe 2 semble refléter l'impact des activités anthropiques sur la rivière de Fès. La corrélation négative entre le pH et As, Cd, Pb et Fe (facteur de chargement > 0.6) indique une mise en solution de ces éléments favorisée avec l'acidité croissante. En effet, les ETM dissous dans les eaux sont fortement contrôlé par le pH du milieu (De la Torre et al., 2010). Une baisse du pH favorise la désorption et par conséquent la mise en solution des ETM dans la colonne d'eau (Sigg et al., 2006). Il est a rappelé que les eaux du Sebou sont alcalines avec un pH généralement supérieur à 8. La baisse du pH dans le fleuve Sebou résulte des rejets anthropiques de la ville de Fès, comme précédemment observé par plusieurs auteurs (Hayzoun et al., 2015 ; Koukal et al., 2004 ; Perrin et al., 2014).

Le zinc, Pb, K^+ et NO_3^- sont positivement liés à l'axe 3 et négativement corrélés au pH. Les stations S3 et S4 sont aussi positivement liées à cet axe. Ces résultats, souligne l'influence des rejets de la ville de Fès sur la composition géochimique naturelle des eaux du Sebou, en particulier pour Pb et Zn utilisés dans les industries métallurgiques, textiles et tanneries (Burnol et al., 2006). La relation négative du pH avec les stations A1 (axe 2), S3 et S4 (axe 3) révèle un risque potentiel de toxicité de l'écosystème du Sebou (notamment en Pb, Zn, Cd), suite à une remise en solution de ces éléments en cas d'une baisse du pH.

Conclusion

Les paramètres physico-chimiques des cours d'eau du bassin versant du Sebou sont fortement influencés par la diversité lithologique et géomorphologique, les conditions hydro-climatiques et les activités anthropiques. En général, ces paramètres sont plus élevés en basses eaux (concentration) qu'en hautes eaux (dilution). Les valeurs enregistrées ont été encore plus élevées en 2019 suite aux conditions d'aridité observées durant cette année. Les eaux du bassin sont caractérisées par un pH alcalin tamponné et fortement influencé par les formations carbonatées du bassin. Toutefois des valeurs de pH légèrement plus faibles sont observées aux stations A1 et S3 reflétant l'impact des rejets anthropiques de la ville de Fès. Ces activités influencent aussi la concentration des sels minéraux dissous dans l'eau, comme l'indique la conductivité électrique qui dépasse 1 700 $\mu S.cm^{-1}$ à ces stations. La conductivité est aussi fortement influencée par la contribution des minéraux évaporitiques en particulier à la station A3, atteignant en période d'étiage 5 500 $\mu S.cm^{-1}$.

La composition géochimique des eaux du bassin du Sebou est généralement dominée par les chlorures et le sodium présentant ainsi un faciès de type chloruré sodique. Les éléments majeurs dissous sont principalement issus de l'altération des roches du bassin. Toutefois, le suivi spatio-temporel ainsi que les relations cations-anions et concentration-CE ont révélé que outre les apports naturels, certains éléments (Cl^-, SO_4^{2+}, Ca^{2+}, NO_3^-) sont aussi fortement influencés par les apports anthropiques d'origine domestique et industrielle, notamment aux stations A1, S3, S4 et S6. Les conditions d'aridité couplées aux lâchers de barrage très limités ont favorisé la concentration de ces éléments, comme observé durant la période de janvier-avril 2019 à l'exutoire (S6). Ceci a été mis en évidence par le calcul de l'indice de saturation des eaux vis-à-vis les minéraux évaporitiques et carbonatés. Ces indices ont indiqué qu'en période de hautes eaux, les eaux du Sebou sont significativement saturées par rapport aux minéraux carbonatés, tandis qu'en basses eaux, ce sont les évaporites qui influencent le plus la composition chimique des eaux, notamment durant les périodes sèches, illustré par une hausse des concentrations en éléments majeurs et traces, comme montré pour As et Co.

Pour les ETM, les teneurs moyennes As, Cu et Zn se situent dans la gamme des concentrations établies pour les rivières naturelles du monde, contrairement aux concentrations de Ni, Pb, Cr, Co, Cd qui sont plus élevés. Ces concentrations peuvent servir d'indicateur de contamination.. Les résultats de l'analyse en composante principale (ACP) ont montré que Co et Ni dissous sont d'origine naturelle, résultant principalement de l'altération des carbonates et des évaporites.

Les ETM dissous les plus influencés par l'activité anthropique sont Pb, Zn, Cd et Fe, notamment aux stations A1, S3 et S4, et présentent un risque de mise en solution favorisée en cas d'une baisse du pH de la rivière.

Les conditions hydro-climatiques, ainsi que la construction des barrages, influent sur le transport de la matière solide et liquide. En effet, en comparaison avec l'année hydrologique 1997-1998, les apports solides du Sebou sont 3 fois plus faibles durant le cycle hydrologique 2018-2019, tandis que les exportations des éléments majeurs sont 72% plus faibles que ceux exportés en 97-98. Le flux total des ETM dissous exportés au cours du cycle 2018-2019 est estimé à 771 $T.an^{-1}$, soit un flux spécifique total de 3.57 10^{-2} $T.km^{2-}.an^{-1}$. Environ 50 % de ces exportations ont été observé durant le mois le plus humide (Novembre ; $\bar{x}_{débit}$ = 233 $m^3.s^{-1}$) soulignant encore une fois l'impact des conditions hydrologiques très contrastées et d'aridité sévère qu'a connues le bassin versant durant la période d'étude.

Chapitre IV : Géochimie des éléments majeurs et traces métalliques dans les roches et les sédiments

Introduction

Les systèmes fluviaux sont de plus en plus confrontés à plusieurs défit liés principalement aux surexploitations et aux aléas climatiques dont l'impact est de plus en plus amplifié par le développement démographique et l'intensification des activités anthropiques (minières, agricoles, industrielles, domestiques et artisanales). Ces activités génèrent d'importantes quantités d'effluents chargées de plusieurs contaminants, notamment : les éléments traces métalliques (ETM). Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, en plus de leurs origines anthropiques, les ETM proviennent également de sources naturelles, à savoir : l'altération de minéraux primaires ou secondaires, les éruptions volcaniques et les dépôts atmosphériques (Benamar et al., 1999 ; Mantei & Foster, 1991). L'apport de ces éléments dans les rivières peut affecter les espèces benthiques et la santé humaine en raison de leur toxicité, persistance et capacité à s'accumuler dans la chaîne alimentaire (Volpe et al., 2009). Ces effets peuvent être plus importants lorsque les effluents sont rejetés sans aucun prétraitement (Hayzoun et al., 2015).

Dans les cours d'eaux, les ETM ont une grande affinité avec les particules fines des sédiments (Probst et al., 1999). Ceux-ci sont composés de plusieurs compartiments physico-chimiques, à savoir : les oxydes de fer et de manganèse, la matière organique, les argiles, les carbonates, et de la faction minérale résiduelle (Leleyter & Probst, 1999). Ils ont aussi la capacité de retenir de grandes quantités de métaux (Birch, 2017 ; Singh et al., 2005) et de libérer divers éléments (d'origine naturelle et/ou anthropique) dans l'eau (Wang et al., 2011). Ainsi, l'un des meilleurs moyens pour évaluer l'état d'accumulation et de contamination métallique dans les rivières serait d'étudier les sédiments de fond (Bur et al., 2009 ; N'Guessan et al., 2009 ; Rodrigues & Formoso, 2006).

Le présent chapitre, sera donc consacré aux principaux résultats relatifs aux concentrations totales des ETM dans les sédiments de fond échantillonnés dans le bassin du Sebou, leurs origines (naturelles et/ou anthropiques), l'intensité et le degré de contamination, leur disponibilité ainsi que les principaux facteurs de contrôle de ces éléments.

Ainsi, une analyse de la concentration totale a été effectuée pour les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K, Na, Ti et P) et traces (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) dans les fractions fines ($\leq 63\mu m$) des sédiments et sur les roches mères du Bassin Versant du Sebou (BVS).

Toutefois, les résultats basés uniquement sur l'observation de ces concentrations ne peuvent pas révéler le degré d'une contamination potentielle en ETM d'origine naturelle et/ou anthropique dans les sédiments du bassin. L'utilisation des indices géochimiques tels que : le facteur d'enrichissement (FE) (Chester & Stoner, 1973a), l'indice de géo-accumulation (Igeo) (Muller, 1969), le degré de contamination (CD) (Hakanson, 1980) et l'indice de risque écologique potentiel (RI) peuvent permettre d'évaluer la toxicité individuelle et polymétallique des sédiments.

Ces indices permettent certes d'identifier l'enrichissement et l'origine des ETM, mais ne sont pas suffisants pour évaluer la mobilité et la disponibilité des métaux (Sundaray et al., 2011) à cause de leur comportement dans les sédiments qui dépend de divers processus géochimiques (Charriau et al., 2011). En effet, le changement de certaines conditions physico-chimiques des rivières, comme le potentiel d'oxydoréduction, l'oxygène dissous ou le pH, peut affecter la libération et la disponibilité des ETM stockés dans la fraction non résiduelle (labile) des sédiments (Charriau et al., 2011). Afin, d'évaluer la disponibilité potentielle des ETM dans les sédiments du BVS, deux analyses d'extractions simple ont été appliquées (EDTA, HCl).

La localisation des stations et la fréquence d'échantillonnage, ainsi que les différents procédés analytiques sont détaillés dans le chapitre II du présent travail.

Il est à souligner que les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans la revue internationale Water. La référence de l'article est : El Mrissani, S. ; Haida, S. ; Probst, J.-L. ; Probst, A. Multi-Indices Assessment of Origin and Controlling Factors of Trace Metals in River Sediments from a Semi-Arid Carbonated Basin (the Sebou Basin, Morocco). Water **2021**, 13, 3203. https://doi.org/10.3390/w13223203.

I. Composition granulométrique

La texture des sédiments diffère selon les conditions hydrologiques, la géomorphologie et la nature lithologique du Bassin. Elle est aussi fortement influencée par les aménagements hydrauliques et les déviations des cours d'eau. En effet, le bassin versant du Sebou, fortement aménagé, présente des apports liquides et solides issus la plupart du temps des lâchers des barrages construits sur ses principaux affluents et sur sa partie amont. Les rivières d'Inaouen et d'Ouergha, principaux affluents du Sebou, sont fortement contrôlées à l'aval par des lâchers qui se font généralement en période de forte crue ou en période d'étiage pour diminuer la charge polluante dans les cours d'eaux (rejets industrielles et ménagers).

Afin d'identifier les différentes classes texturales des sédiments du Bassin Versant du Sebou, les résultats des mesures réalisées sur la fraction ≤ 2 mm par micro-granulométrie laser ont été projetés sur le triangle de Shepard (Shepard, 1954). Trois sous-fractions ont été définies : les sables (2000-63µm), les limons (63-2µm) et les argiles (≤ 2µm) (Fig. 49).

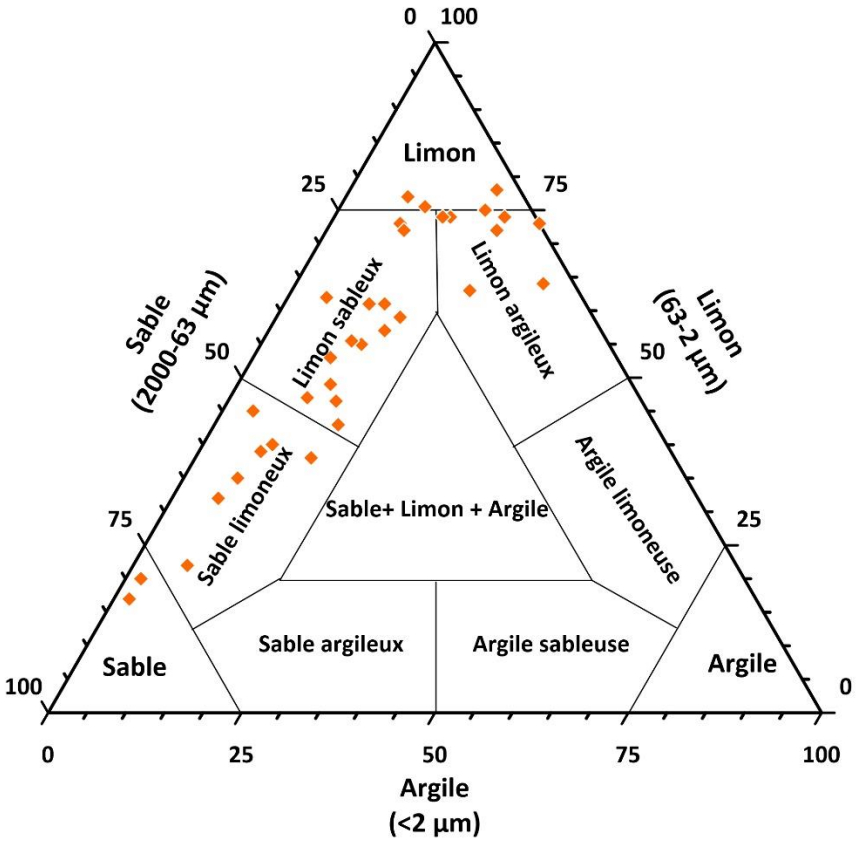

Figure 49. Classification de Shepard des sédiments du bassin versant du Sebou (fraction ≤ 2 mm).

Les résultats montrent que 41% des échantillons sont limono-sableux, 24% limono-argileux, 20% sablo-limoneux, 9% limoneux et 6% sont sableux. La fraction fine ≤ 63µm (Limons + Argiles) représente plus de 57% de la texture pour 74% des échantillons mesurés avec une moyenne totale de 68%. La dominance de la fraction fine peut-être expliquée par la composition lithologique du bassin caractérisée par un substratum riche en marnes dans la zone Prérifaine et de flyschs, situés dans la zone Rifaine.

L'échantillon de la station S1 (Barrage Allal Al Fassi), prélevé sur les batardeaux du barrage durant la campagne de Mars 2018, est constitué de 100% de la fraction ≤ 63µm. Ces batardeaux permettent d'isoler la porte du barrage, l'entretenir et de diminuer la charge de la matière en suspension (MES) piégé près des vannes. De ce fait, l'échantillon prélevé est constitué essentiellement de sédiments provenant de MES, ce qui explique sa composition granulométrique exclusivement fine. Au niveau des cours d'eaux, les stations S2, S3 et S4, situées sur le Sebou, et A4, située sur l'Ouergha (aval du barrage Al Wahda) sont les plus riches en fraction fine avec une moyenne de 74%, 82%, 80% et 78%, respectivement

Au sein de la fraction < 2mm, les sédiments collectés en période d'été (basses eaux) sont alignés dans le triangle textural autour de la droite limon-sable (Fig. 50a). Sur le fleuve Sebou, l'ordre de dominance de la fraction fine (argile + limon) en période de printemps était S4 > S6 > S2 > S3 > S5, tandis qu'en été les sédiments sont plus grossiers vers l'aval (S3 > S2 > S4 > S5 > S6) (Fig. 50a).

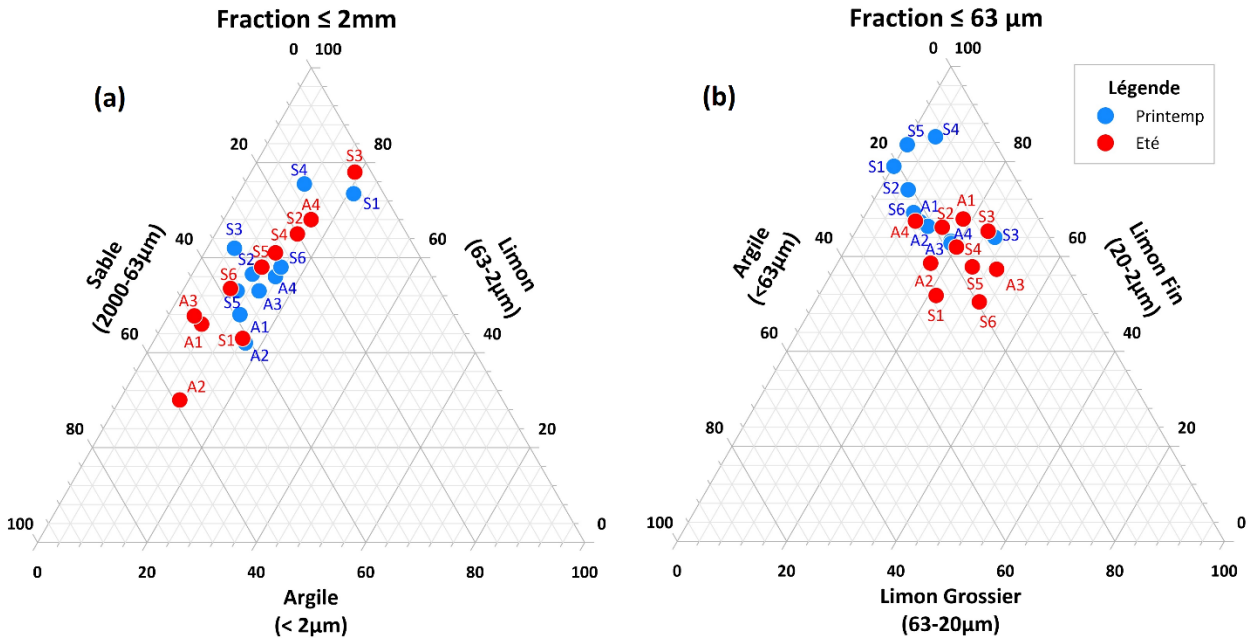

Figure 50. Proportion moyenne de la distribution granulométrique des sédiments collectés dans le bassin du Sebou durant la saison du printemps (bleu) et d'été (rouge). Diagramme Ternaire : (a) fraction totale ≤2000 µm (Sable, 2000-63 µm ; Limon, 63-2 µm ; Argile, ≤2 µm) ; (b) fraction fine ≤ 63 µm (Limon Grossier, 63-20 µm ; Limon fin 20-2 µm ; Argile, ≤2 µm).

Dans la fraction fine (≤63µm, Fig. 50b), les limons fins (20-2 µm) dominent avec une moyenne de 65% contre 19% pour les limons grossiers (63-20µm) et 16% pour les argiles (≤2µm). Les fractions limons fins et les argiles sont donc fractions dominantes avec une moyenne totale qui varie entre 77% à la station A2 sur l'affluent Inaouen et 90% à la station S3 sur le Sebou.

Les sédiments prélevés au printemps contiennent davantage de fraction fine que ceux prélevés en période d'été, à l'exception de certains échantillons (A1, S3, A4) dont la distribution granulométrique reste invariable entre les deux saisons (Fig. 50b). Au printemps, les proportions de limons grossiers, de limons fins et d'argiles varient entre 0-37%, 46-85% et 10-27%, respectivement, avec des valeurs moyennes de 11%, 70% et 19%, alors qu'en été, elles varient entre 7-40%, 46-72% et 11-30% avec des moyennes de 21%, 61%, et 18%, respectivement.

II. Carbone organique particulaire (COP) et rapport C/N

La teneur en matière organique dans les sédiments de fond est fortement influencée par le couvert végétal, les types de sols, l'écosystème aquatique, mais aussi par les activités anthropiques avoisinantes. Dans les sédiments du bassin versant du Sebou, la teneur en carbone organique particulaire (COP) est plutôt faible avec une variation inter-saisonnière non significative (de 0.2 à 2.5% au printemps et de 0.3 à 2.3% en été, avec une moyenne respective de 0.88% et 0.87%). Ces teneurs sont plus faibles que celles observées dans le fleuve Tafna (de 1.15 à 3.16 % ; $\bar{x}$ = 2.14%) (nord-ouest de l'Algérie, Benabdelkader et al., 2018) et dans la rivière de Hai (0.98 à 10.16% ; $\bar{x}$ =3.11) (nord de la Chine, (Cao et al., 2018)) situés dans des bassins semi-arides et soumis aux influences du développement urbain et industriel.

La teneur la plus forte est observée dans les échantillons de la station A1 (affluent de Fès, $\bar{x}_{A1}$ = 1.77%) et des stations S3 et S4 (fleuve Sebou, $\bar{x}_{S3}$ = 1.60% ; $\bar{x}_{S4}$ = 1.42%).

Les teneurs en azote organique (N_{org}) sont plus faibles que celles observées pour le COP avec une moyenne de 0.14% et 0.12% pour les périodes du printemps et d'été, respectivement.

Le rapport C/N permet de déterminer le degré de dégradation de la matière organique (MO). Ainsi, plus ce rapport est faible, plus la vitesse de minéralisation de la matière organique est élevée. Dans les sédiments analysés, le ratio C/N varie entre 4 et 9, avec une moyenne de 6.4. Les stations dont les valeurs du C/N sont les plus élevés sont : S2 (8.36), A1 (8.96) et S4 (7.98).

III. Caractéristiques géochimiques des sédiments et des roches du bassin versant du Sebou

1. Composition géochimique en éléments majeurs

Les concentrations moyennes des éléments majeurs des roches et des sédiments du bassin versant du Sebou sont présentées dans le tableau XXV.

La composition chimique en éléments majeurs des roches suit l'ordre d'abondance suivant : Ca>Si>Mg>Al>Fe>K>Na>Ti>P>Mn. Ce classement ressemble à celui observé par Benabdelkader *et al.* (2018) dans les roches du bassin versant carbonaté de la Tafna au nord-ouest de l'Algérie, mais diffère de celui de l'Upper Continental Crust (UCC) : Si>Al>Fe>Ca>K>Na>Mg>Ti>P>Mn (Wedepohl, 1995). En revanche, les concentrations moyennes de ces éléments dans les roches du bassin versant du Sebou, sont inférieures à celles

observées dans la Tafna et l'UCC, à l'exception de Mg et Ca. Les écart-types les plus importants sont observés pour Si (σ= 91.71 mg.g^{-1}, > $\bar{x}$), Ca (σ = 98.34 mg.g^{-1}) et Mg (σ= 48.06 mg.g^{-1} > $\bar{x}$), ce qui révèle la diversité des types de roches collectés (marne silicatée, dolomite et calcaire).

Tableau XXV. Concentration des éléments majeurs (mg.g^{-1}) : minimum (min), maximun (max), moyenne ($\bar{x}$), médiane (med), écart-type (σ). (a) : Cette étude ; (b) : Haida (2000) ; (c) : Benabdelkader et al., (2018) ; (d) : Upper Continental Crust (Wedepohl, 1995).

	Sédiment (mg.g^{-1})							**Roche (mg.g^{-1})**		
	Sebou (n=34) (a)					**Sebou (b)**	**Tafna (c)**	**Sebou (n=5) (a)**	**Tafna (c)**	**UCC (d)**
	min	**max**	**$\bar{x}$**	**med**	**σ**	**$\bar{x}$**	**$\bar{x}$**	**$\bar{x}$**	**$\bar{x}$**	**$\bar{x}$**
Si	92.68	247.29	184.67	178.77	33.80	213.44	33.40	86.74	177.73	303.48
Al	31.71	85.46	50.26	47.73	11.89	45.23	30.72	12.08	16.19	77.44
Fe	19.15	45.94	30.23	28.93	6.29	31.85	17.63	8.60	7.59	30.89
Mn	0.26	0.79	0.45	0.45	0.11	0.18	0.33	0.24	0.34	0.53
Mg	7.64	34.64	15.56	13.46	6.52	11.96	14.43	31.76	7.29	13.51
Ca	68.96	254.98	130.45	135.19	36.01	120.99	113.97	259.47	194.17	29.45
Na	0.53	6.54	3.58	3.29	1.47	4.11	2.21	1.64	5.76	25.67
K	8.16	23.26	12.22	11.54	3.11	10.48	10.26	3.78	7.41	28.65
Ti	1.95	4.62	3.28	3.20	0.56	2.92	-	1.22	-	3.12
P	0.05	1.75	0.86	0.81	0.33	0.83	0.58	0.59	-	0.67

Les oxydes de Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, et K constituent plus de 70% de la composition géochimique des sédiments. L'abondance de ces éléments est associée à la lithologie du bassin, essentiellement de nature calcaire et dolomitique dans le haut Sebou, et de marne et calcaire dans le Moyen et bas Sebou. Les roches évaporitiques affleurent de manière restreinte dans la partie du Moyen et bas Sebou. La présence des minéraux argileux de type illite, kaolinite, chlorite et smectite dans les sédiments du Sebou (Haida, 2000) peut éventuellement être à l'origine de l'augmentation de la concentration ces éléments (Tab. XXVI).

Tableau XXVI. Composition minéralogique des argiles dans les sédiments du BVS échantillonnés sur les stations Machraâ Bel Ksiri, Azib Soltane et M'jara (Haida, 2000), qui correspondent dans la présente étude aux station S6 amont de S5 et amont de A4, respectivement.

	Date d'échantillonnage	Rivière	Site d'échantillonnage	Minéralogie des argiles			
				Kaolinite (%)	Illite (%)	Chlorite (%)	Inter stratifiées 10-14sm (%)
Sédiments	09/1997	Sebou	Exutoire Mechraa Bel Ksiri (S6 de la présente étude)	-	25	14	61
	11/1997			-	19	11	70
	01/1996	Sebou	Station Azib Es Soltan localisée en amont de S5 (présente étude)	11	18	9	62
	12/1996			11	14	8	67
	01/1997			8	14	5	73
	03/1997			7	15	6	72
	05/1997			13	19	6	62
	10/1996	Ouergha	Station M'jara localisée en amont de A4 (présente étude)	5	45	16	34
	12/1996			21	25	13	41
	01/1997			9	20	23	48
	03/1997			20	30	22	28
	05/1997			20	30	15	35

Les résultats obtenus permettent de définir trois associations minéralogiques différentes : le Silicium (SiO_2), les oxydes Al et Fe (Al_2O_3+Fe_2O_3) et les cations (CaO+MgO+Na_2O+K_2O). Ces classes varient entre 30-64%, 13-28%, et 17-57%, avec une moyenne respective de 52%, 18%, et 30%, respectivement. Pour une meilleure lecture, les résultats ont été projetés dans le diagramme de ternaire (Fig. 51).

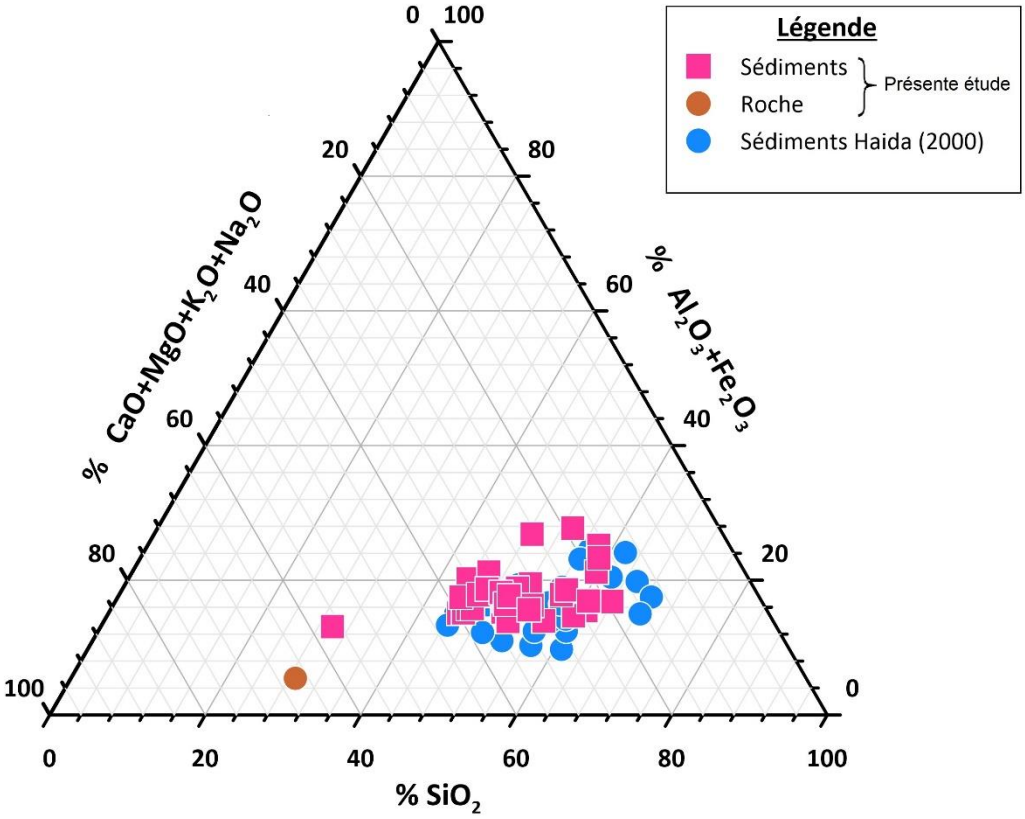

Figure 51. Diagramme ternaire des principaux oxydes : Silicate (SiO_2), Oxydes de Al et Fe (Al_2O_3+Fe_2O_3) et les cations (CaO+MgO+K_2O+Na_2O) dans les sédiments du Sebou (carrés roses : présente étude ; cercles bleus, Haida, 2000) et de la moyenne des roches analysées (point marron, cette étude).

Dans le diagramme ternaire, les résultats sont regroupés dans un nuage de points qui tend vers le pôle silicium (SiO_2). L'échantillon S1 prélevé au bord du barrage Allal Al Fassi est le seul qui s'isole du groupe et présente une concentration plus élevée en cations, notamment en Ca (53%), par rapport au reste des échantillons. Cet enrichissement peut être lié d'une part, à la texture de cet échantillon riche en fraction < 63 µm (89%), et d'autre part, à la nature lithologique dominée au niveau de la station S1 par les calcaires et les dolomies. La concentration moyenne des roches tend vers le pôle enrichi en cations et en silice, reflétant ainsi la nature carbonatée et silicaté des roches sédimentaires du bassin versant du Sebou. La variation inter-saisonnière au niveau de chaque station, située sur le Sebou, est non significative avec des écart-types qui varient entre 1.16-3.86% pour SiO_2, 0.82-2.23% pour les oxydes de fer et d'aluminium et entre 0.66-1.85% pour les cations.

La variabilité spatiale des éléments majeurs reste relativement faible avec un enrichissement moyen en Ca et Mg dans les stations amont (S1, S2 et S3) et en Si dans les stations aval (S5, A4 et S6).

Les concentrations en éléments majeurs, relativement homogènes dans l'espace, quelle que soit la saison, indiquent la présence d'une altération chimique des roches, principalement issue de la dissolution des carbonates de l'amont vers l'aval du Sebou. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus précédemment sur les sédiments du Sebou par Haida (2000) (Fig. 51, Tab. XXVI).

2. Les éléments traces métalliques dans les roches et les Sédiments du Sebou

Les concentrations moyennes des éléments traces métalliques (ETM) des roches et des sédiments du bassin versant du Sebou sont présentées dans le tableau XXVII.

La composition des éléments traces métalliques des roches mères du bassin versant du Sebou présente l'ordre d'abondance suivant : Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>Co>As>Cd. Cette distribution est semblable à celle observée dans les sédiments de berge (Fraction ≤ 63µm) (Zn>Cr>Cu>Ni >Pb>Co>As>Cd) à l'exception de Cu et Ni, comme dans d'autres bassins versant carbonatés (Benabdelkader et al., 2018 ; Qu et al., 2020). Les concentrations moyennes des ETM dans les sédiments sont plus élevées que celles des roches. Elles sont 5 fois plus élevées pour Cr, 4 fois pour Cu et Pb, 3 fois pour Co et 2 fois pour As, Ni et Zn. Cet enrichissement peut être d'origine naturelle, lié principalement aux processus d'altération et d'adsorption/désorption et/ou aux apports d'origine anthropique.

Les teneurs en ETM observées dans les sédiments du bassin du Sebou sont plus élevées que celles de l'UCC, à l'exception du Co (Wedepohl, 1995) et que celles des sédiments de la Tafna, à l'exception de As et du Pb (Benabdelkader et al., 2018).

D'un point de vue spatial (Fig. 52), les teneurs en ETM sont plus élevées à la station S1 pour As et Ni, à la station A3 pour Co et à la station S3 pour Cr, Cu, Cd, Pb et Zn. La station S2, située en amont du fleuve Sebou présente la concentration totale en ETM la plus faible (∑ETM= 207 $\mu g.g^{-1}$), alors que la station S3, localisée sur le Sebou à l'aval de la ville de Fès, est la plus concentrée (∑ETM = 805 $\mu g.g^{-1}$). Par ailleurs, au niveau barrage Allal Al Fassi (station S1), les éléments suivants : As, Cr, Ni et Zn, présentent des concentrations élevées lors de la campagne de Mars 2018. Ces fortes concentrations peuvent être liées à la prédominance de la fraction

argileuse au niveau de la retenue du barrage. Les effets de la taille des particules sur les concentrations des ETM dans différents types de sédiments ont fait l'objet de nombreuses études (Förstner & Wittmann, 1983 ; Ip et al., 2007 ; Radakovitch et al., 2008 ; Szefer et al., 1996), en soulignant l'affinité de ces éléments avec la fraction fine des sédiment.

Tableau XXVII. Concentration des éléments traces métalliques (µg.g^{-1}) : minimum (min), maximun (max), moyenne ($\bar{x}$), médiane (med), écart-type (σ). (a) : Cette étude ; (b) : (Benabdelkader et al., 2018) ; (c) : (Haida, 2000) ; (d) : (Azzaoui, 1986) ; (e) : (Smith et al., 1996) ; (f) (Hayzoun et al., 2014) ; (g) : (Amri et al., 2007) ; (h) : (Wedepohl, 1995).

				µg.g^{-1}							
				Zn	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Co**	**As**	**Cd**
Sédiment	Sebou (a)		min	37.46	45.81	13.42	18.41	8.89	6.66	3.44	0.14
			max	301.34	281.76	115.57	43.04	61.48	17.06	8.59	0.40
			$\bar{x}$	111.83	101.23	41.05	30.76	20.27	10.95	4.95	0.21
			med	86.75	87.33	31.98	30.17	16.75	10.67	4.68	0.20
			σ	64.18	50.08	26.33	5.29	11.57	2.27	1.11	0.06
	Tafna (b)		$\bar{x}$	74.31	40.83	17.51	16.63	43.37	6.61	5.13	0,19
	Sebou (c)		$\bar{x}$	72.32	78.42	22.39	28.95	-	14.44	-	-
	Sebou (d)		$\bar{x}$	92.93	-	40.03	52.60	20.23	-	-	-
	SQG (e)		TEL	123.00	37.30	35.70	18.00	35.00	-	5.90	0.59
			PEL	315.00	90.00	197.00	36.00	91.30	-	17.00	3.53
	Aval confluence Fès-Sebou	S3(a)	$\bar{x}$	279.67	243.98	103.20	30.17	61.07	7.15	4.82	0.39
		(f)	$\bar{x}$	236.00	115.00	171.00	46.00	100.00	-	-	-
		(g)	$\bar{x}$	220.00	170.00	112.00	40.00	73.00	9.00	-	-
Roche	Sebou (a)		$\bar{x}$	50.93	20.54	11.15	16.00	5.18	3.34	2.74	0.26
	Tafna (b)		$\bar{x}$	22.40	15.90	10.20	11.80	8.60	2.10	6.90	0.10
	UCC (h)		$\bar{x}$	52.00	35.00	14.30	18.60	17.00	11.60	2.00	0.10

Les concentrations des ETM dans les sédiments des berges du Sebou et de ses affluents ne révèlent pas de variation significative, à l'exception de Zn, Cr, Cu et Pb, dont les écart-types sont respectivement de 64.18, 50.08, 26.33 et 11.57 µg.g^{-1}. Ces dispersions sont plutôt liées aux concentrations importantes observées dans les stations S1 (1ère campagne), S3, S4 et A1 (Fig. 52). Les teneurs de As diminuent de l'amont S1 ($\bar{x}$ = 6.83 µg.g^{-1}) vers l'aval S6 ($\bar{x}$ = 4.44 µg.g^{-1}) indiquant probablement une dilution progressive et/ou une complexation sans apports significatifs.

Concernant la variabilité inter-saisonnière, les teneurs des ETM dans les sédiments du Sebou et de ses affluents ne révèlent pas de tendance significative entre les saisons, à l'exception de Zn dont les concentrations sont plus élevées au printemps qu'en été (Fig. 53). Cela signifie que la texture plus fine observée au printemps n'a pas de forte influence sur la concentration des ETM dans les sédiments du Sebou et de ses affluents.

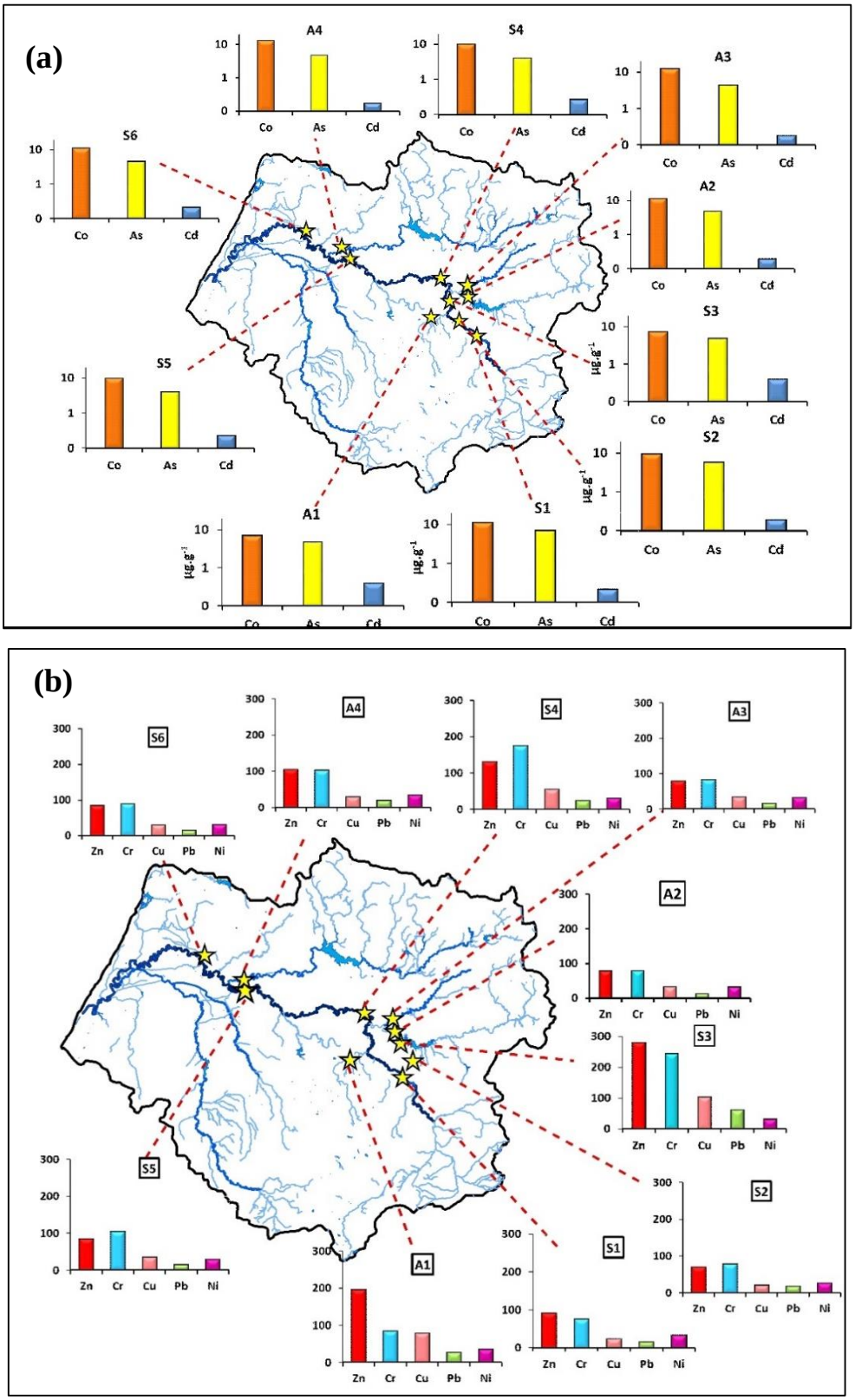

Figure 52. Variation spatiale des concentrations moyennes totales de As, Cd, Co, (a : échelle logarithmique) et du Cr, Cu, Ni, Pb et Zn (b) dans les sédiments du Sebou et de ses affluents.

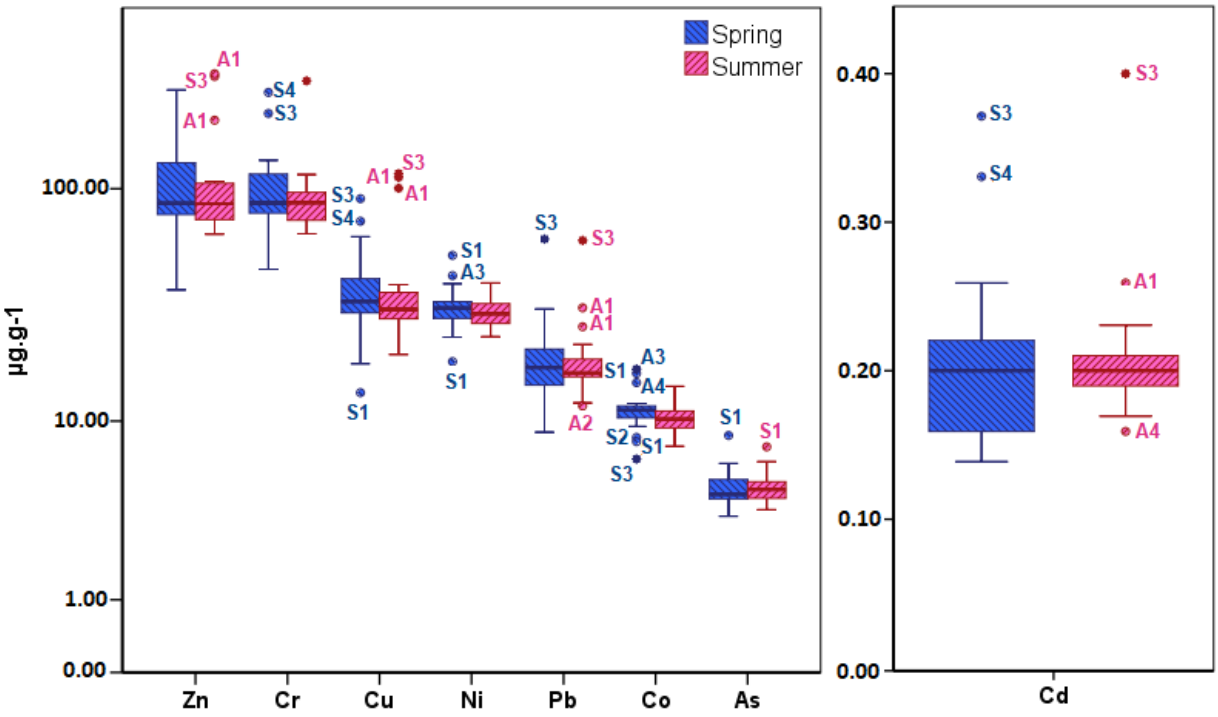

Figure 53. Boites à moustaches des concentrations totales (µg.g^{-1}) des éléments traces métalliques dans les sédiments du Sebou et de ses affluents. Les concentrations sont exprimées en Log, sauf pour Cd (printemps : boites bleues et été : boites roses)

Comparé aux études spatiales précédemment réalisées dans le bassin versant du Sebou par Azzaoui (1986) et Haida (2000), les teneurs moyennes en ETM dans les sédiments prélevés à l'échelle spatiale, ont révélé une augmentation significative, notamment pour Cr et Zn (Tab. XXVII). De même la comparaison de la concentration moyenne des ETM de la station S3 avec celles des études précédentes réalisées par Amri et al. (2007) et Hayzoun et al. (2014) à l'aval de la ville de Fès (Tab. XXVII), montre une augmentation respective de 1.3 et 1.4 fois pour Zn et Cr, et une diminution respective de 1.1, 1.3, 1.2 et 1.3 fois pour Pb, Ni, Cu et Co. A partir de 2014, la mise en service de la station d'épuration des eaux usées à l'aval de la ville de Fès est probablement à l'origine de diminution de la charge polluante en Ni, Pb, Co et Cu dans l'oued Sebou. Toutefois, l'arrêt de la station d'épuration en période de crue et les rejets directs des eaux non traitées dans le Sebou, peuvent être à l'origine de l'augmentation des concentrations observées dans cette étude pour Cr et Zn et suggèrent la persistance du risque potentiel de toxicité.

Ainsi pour mieux appréhender le risque toxicologique des ET sur l'écosystème benthique du Sebou, on a utilisé le guide de qualité des sédiments (Sediment Quality Guidelines, SQG). Selon la classification proposée par Smith et al., (1996) (Tab. XXVII), un risque occasionnel (correspondant aux concentrations comprises entre les seuils de TEL et PEL) a été détecté pour As à la station S1, Pb à la station S3, Ni pour toutes les stations, Cu aux stations A1, S3, S4, S5, Cr aux stations S1, S2, A1, A2, A3, S6, et Zn aux stations A1, S3, S4. Le chrome est le seul élément métallique indiquant un risque fréquent de toxicité (≥PEL) pour l'écosystème aux stations S3, S4, S5 et A4. Toutefois, l'évaluation du risque de toxicité par le SQG peut parfois conduire à des conclusions erronées car elles sont uniquement basées sur les concentrations totales d'ET dans les sédiments et ne prennent pas en compte les concentrations naturelles résultant suite à l'altération de la roche-mère (Burton, 2002).

IV. Intensité de la contamination métallique

1. Enrichissement des sédiments en éléments traces métalliques

Comme il a été précédemment souligné, l'analyse de la concentration totale des ETM permet de connaitre leur composition géochimique, mais ne révèlent ni l'origine ni l'intensité de la contamination des sédiments dans ces éléments.

A cet effet, les contributions naturelles et anthropiques dans l'enrichissement des sédiments en ETM peuvent être identifiées en calculant le facteur d'enrichissement (FE).

Vu que la composition géochimique des roches locales est rarement connue, certains auteurs utilisent dans le calcul du FE (éq. 3 ; cf. chapitre II, section VI. 2.) les concentration de la croûte terrestre (UCC, Wedepohl, 1995) comme matériel de référence (Pekey, 2006 ; Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001). Cependant, il a été démontré que l'utilisation de UCC dans un contexte carbonaté comme le Sebou, induit une surestimation de l'enrichissement, d'où la recommandation d'utiliser un matériel de référence local (Benabdelkader et al., 2018 ; Birch, 2017), ou dans une moindre mesure, celui d'un bassin ayant la même nature lithologie que la zone d'étude.

En effet, pour cette étude, l'utilisation de UCC montre que les sédiments du Sebou sont modérément à significativement enrichis en ETM en particulier dans les stations A1, S3 et S4. Les valeurs moyennes du FE pour As, Co, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn sont respectivement de 3.96,

3.44, 1.47, 4.60, 4.65, 2.63, 1.94 et 3.44 (Fig. 54a). Ces valeurs sont significativement élevées par rapport aux FE calculés sur la base des roches locales du Sebou (El Mrissani et al., 2021) et de la Tafna (Benabdelkader et al., 2018). Cependant, bien que le Sebou et la Tafna disposent d'un substratum lithologique similaire, les valeurs du FE calculées sont plus élevées en utilisant la Tafna comme matériel de référence à l'exception de As et Pb (Fig. 54b). Ces résultats confirment la pertinence de l'utilisation des concentrations moyennes d'une roche mère locale comme matériel de référence.

La normalisation avec les roches mères du bassin versant du Sebou (Fig. 54b) indique que presque tous les échantillons sont naturellement enrichis en ETM, en particulier As, Ni, Cd, et Co avec un FE < (1,5 : seuil d'enrichissement). Les échantillons des stations A1, S3 et S4 présentent un enrichissement modéré (1.5<FE < 5) notamment Zn, Cr, Cu et Pb dont les valeurs maximales respectives 1.6, 3.7, 2.8 et 3.8 sont observées à la station S3 (Fig. 54b).

L'enrichissement en ETM dans les stations A1, S3 et S4 reflète l'impact des activités anthropiques de la ville de Fès sur la qualité géochimique de l'oued Sebou. Les rejets liquides de cette ville sont connus pour être fortement concentrés en certains éléments majeurs (SO_4) et traces (Cr, Cu, Pb) (De Waele et al., 2004 ; Hassimi et al., 2019 ; Hayzoun et al., 2014 ; Lamhasni et al., 2013 ; Perrin et al., 2014), issus de produits chimiques utilisés dans différents procédés artisanaux et industriels (Hayzoun et al., 2015). Un pH acide (entre 3.2 et 4.2) a été enregistré dans les effluents des tanneries, des dinanderies et des huileries (Hayzoun et al., 2015), ce qui a pu favoriser la dispersion des métaux en aval, détectés aux stations S3 et S4. De plus, il est à rappeler que 51% de la population du bassin du Sebou vit en zone rurale. La majorité de ces ménages n'est pas desservie par un réseau d'assainissement liquide ou d'un service de collecte des déchets solides. Ces déchets sont généralement rassemblés dans des décharges sauvages (sauf pour les villes de Fès et Meknès qui disposent chacune d'une décharge contrôlée), parfois incinérés (ABHS, 2015), ce qui augmente le risque de contamination des ressources en eau. Aussi, l'activité agricole est fortement présente dans le bassin du Sebou. Tous ces apports anthropiques contribuent à des contaminations intenses comme celles détectées aux stations S3, et A1. Des contaminations plus diffuses en Cd, Pb et Zn peuvent apparaitre à l'aval (S4), probablement liées à l'utilisation des engrais phosphatés, des produits agrochimiques (Micó et al., 2006) et aussi des résidus de détergents présents dans les effluents domestiques.

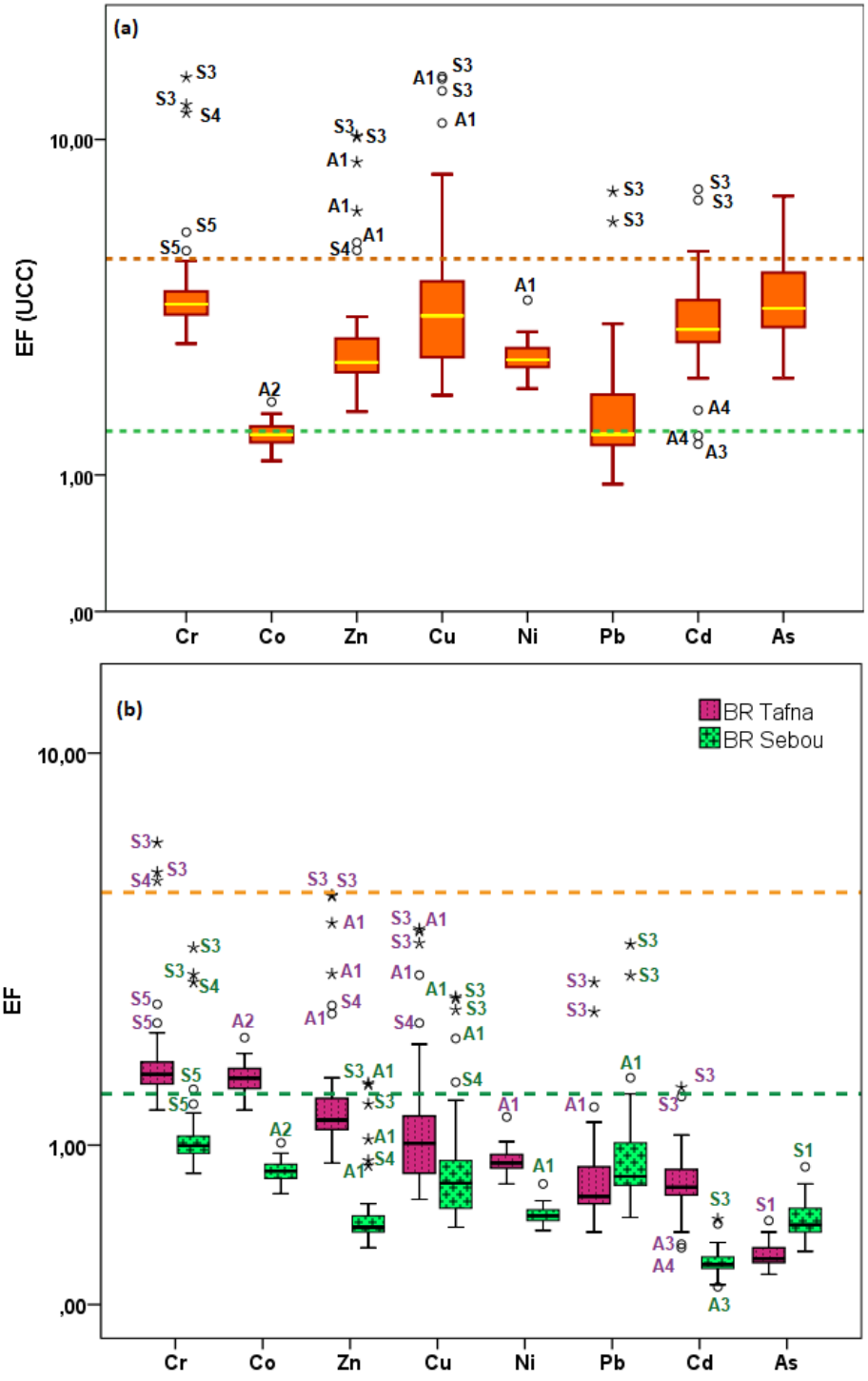

Figure 54. Comparaison entre le facteur d'enrichissement (FE) des éléments traces métalliques dans les sédiments du Sebou et ses affluents normalisés aux matériaux de référence : (a) UCC (Upper Continental Crust ; Wedepohl (1995)) ; (b) roches mères locales (BR) du Sebou (vert) et de la Tafna (mauve) (Benabdelkader et al., 2018). Les cercles et les étoiles représentent

respectivement les *outliers* et *extra-outliers.* Les lignes pointillées vertes et oranges indiquent les seuils d'enrichissements 1.5 et 5, respectivement.

2. Intensité de contamination :

L'intensité de contamination des sédiments par les ETM a été déterminée par l'indice de géo-accumulation (Igeo) (éq. 4, cf. chapitre II, section VI. 2.).

Comme déjà observé pour le facteur d'enrichissement, la normalisation avec les roches de la Tafna au lieu des roches du Sebou amène à des valeurs d'Igeo plus élevées sauf pour As et Pb (Fig. 55).

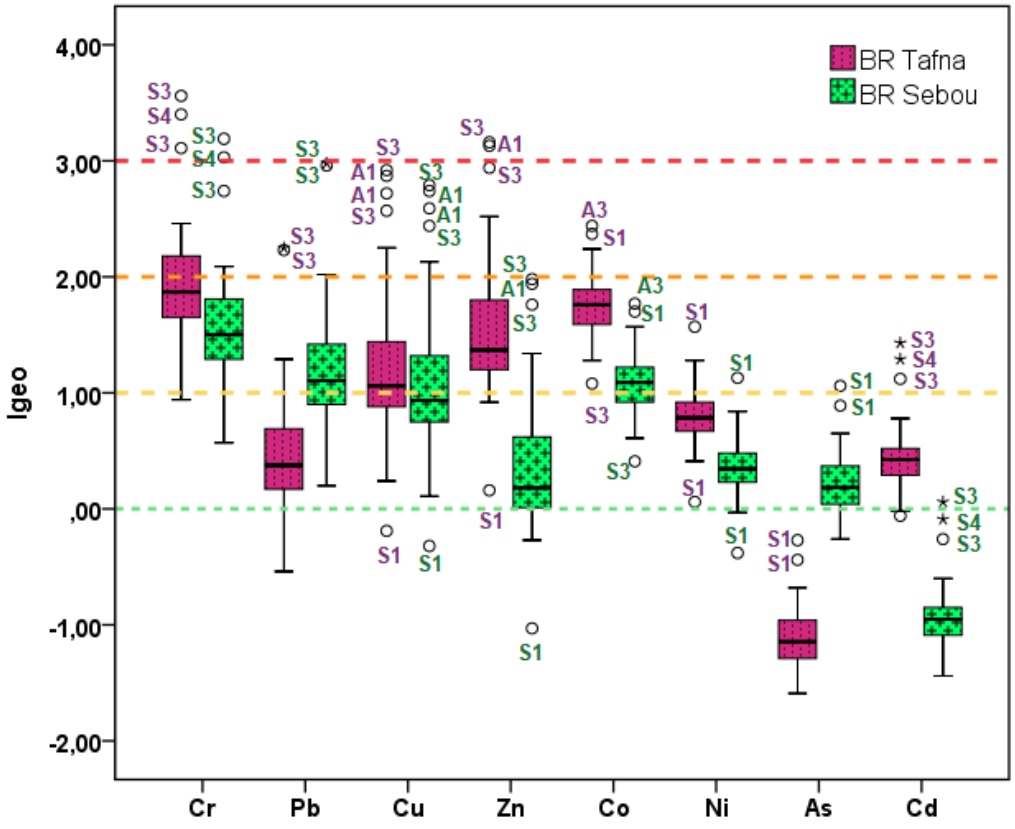

Figure 55. Indice de géoaccumulation avec le matériel de référence : du Sebou (Boite à moustache vert : BR Sebou) et de la Tafna (Boite à moustache mauve : BR Tafna) (Benabdelkader et al., 2018).

L'indice de géo accumulation des ETM dans les sédiments du Sebou varie entre -1.44 et 3.19. La moyenne par élément suit l'ordre suivant : Cr > Pb > Cu > Co > Zn > Ni > As > Cd. L'intensité de contamination des sédiments pour chaque ETM a été déterminée selon la

classification définie par Muller (1981). Les résultats montrent que les sédiments échantillonnés sont non pollués à modérément pollués en As, Cd, Ni et Zn avec un Igeo<1, à l'exception des stations A1, S3 et S4 pour Zn et la station S1 pour As et Ni. Ces dernières indiquent une pollution modérée (1<Igeo≤2). On note également qu'environ 60 % des échantillons sont modérément pollués en Co. Pour Cu et Pb, 40 % des échantillons sont non-pollués à modérément pollués, 46% sont modérément pollués et 14 % sont modérément à fortement pollués (2 < Igeo ≤ 3). Enfin, pour Cr, 85% des échantillons sont modérément pollués, 7% sont modérément à fortement pollués et 5 % sont fortement pollués (3<Igeo ≤4) spécialement au niveau des stations S3 et S4.

Les résultats obtenus par l'indice de géo-accumulation sont cohérents avec ceux du facteur d'enrichissement, indiquant qu'en général, As, Ni et Co sont principalement d'origine naturelle issus de l'altération chimique de la roche, tandis que Zn, Cr, Pb, Cd et Cu peuvent être enrichis par les apports anthropiques en particulier dans les stations A1, S3 et S4.

3. Degré de contamination

Le calcul du degré de contamination (CD) (éq. 5 ; cf. chapitre II, section VI. 2.) pour les sédiments du Sebou permet également d'identifier l'existence d'une faible ou une forte contamination (Fig. 56). En effet, cet indice révèle que 71% des échantillons sont notoirement contaminés en métaux (12<CD≤24) et que 26% présentent une contamination très forte (CD>24), notamment dans les stations A1, S3, S4.

Cet indice indique aussi que les sédiments de la station S1 (barrage Allal Al Fassi), prélevés en période de crue (Mars, 2018), présentent un degré de contamination considérablement élevé. Or, en l'absence de sources de pollution en amont du barrage, cet échantillon est naturellement enrichi en ETM comme expliqué auparavant par l'abondance de la fraction fine (Limons et argiles ; ≤ 63µm) qui favorise le piégeage des ETM en raison de leur forte affinité (Daskalakis & O'Connor, 1995 ; Schiff & Weisberg, 1999). Cette accumulation joue un rôle de barrière d'autoépuration des eaux, mais elle constitue en revanche une source potentielle de pollution aquatique par remobilisation des contaminants lorsque les conditions climatiques et physicochimiques le permettent. Aussi, selon les indicateurs individuels, à l'exception des stations A1, S3 et S4, tous les sédiments échantillonnés n'étaient pas enrichis, tandis que l'indice CD révèle une contamination significative (12 ≤ CD < 24) pour presque toutes les stations.

Ainsi les indices polymétalliques, comme le degré de contamination (CD), permettent de détecter et de quantifier la contamination métallique par les apports cumulatifs en ETM d'origine anthropique. Cependant, ces derniers peuvent indiquer la présence d'une contamination en cas d'enrichissement naturel significatif, comme observé pour la station S1. Ceci peut conduire à des résultats contradictoires par rapport aux indices spécifiques aux métaux tels que EF et Igeo.

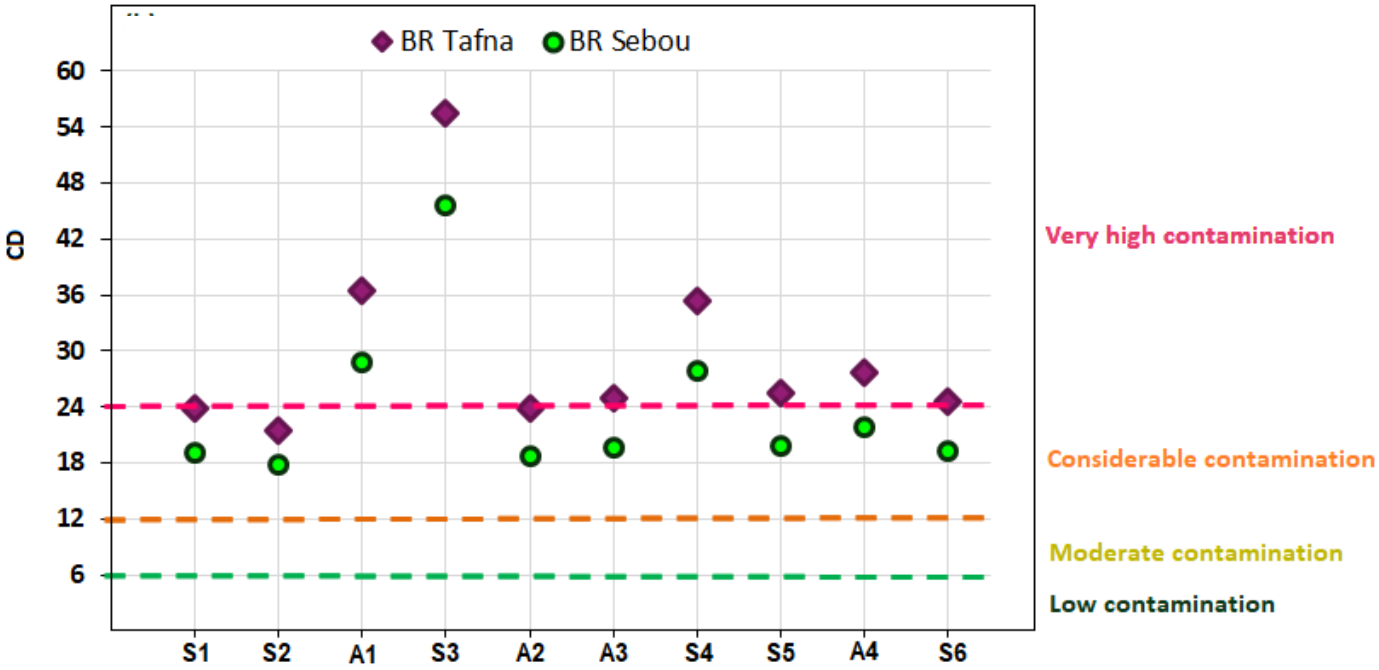

Figure 56. Degré de contamination (CD) moyen par station, normalisé avec le matériel de référence local (cercle) et celui de la Tafna (losange) (Benabdelkader et al., 2018).

V. Origines et facteurs de contrôle des ETM dans les sédiments du Sebou

L'homogénéité spatio-temporelle de la concentration des ETM dans les sédiments du Sebou et de ses affluents, ainsi que les faibles valeurs des indices de contamination (FE, Igeo et RI) pour la plupart des échantillons analysés (à l'exception de ceux des stations A1, S3 et S4), indiquent que les ETM proviennent principalement de l'altération chimique naturelle des roches carbonatées présentes dans le bassin. L'analyse des corrélations entre les ETM et les éléments majeurs a permis de tracer leur origine métallique (Tab. XXVIII). Les Coefficients de corrélation de Spearman entre les concentrations totales d'éléments majeurs, traces métalliques et du COP, ont été calculés sans les valeurs anomaliques. Ainsi, les concentrations très élevées

observées dans les stations les plus contaminées (en particulier les stations A1, S3 et S4) ont été exclues dans un premier temps des calculs.

Tableau XXVIII. Matrice de corrélation de Spearman entre les concentrations totales d'éléments majeurs, traces métalliques et du COP (en excluant les valeurs aberrantes). En gras : r > 0.5 ; N=27 ; ** : p<0.01 ; * : p<0.05.

	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Al	Zn	Cr	Cu	Ni	Pb	Co	As	Cd	POC	P
Si	**1,00**																	
Fe	,38*	**1,00**																
Mn	**,50****	**,58****	**1,00**															
Mg	**-,50****	-0,05	-0,15	**1,00**														
Ca	**-,80****	**-,73****	**-,55****	0,28	**1,00**													
Na	**,89****	0,30	,40*	**-,50****	**-,60****	**1,00**												
K	0,07	**,66****	**,56****	0,06	-,43*	0,00	**1,00**											
Al	,38*	**,94****	**,58****	0,01	**-,78****	0,26	**,75****	**1,00**										
Zn	0,32	**,71****	**,67****	0,18	**-,62****	0,10	**,70****	**,73****	**1,00**									
Cr	0,33	**,91****	**,60****	0,30	**-,77****	0,12	**,70****	**,93****	**,78****	**1,00**								
Cu	0,28	,45*	**,74****	**,68****	-0,34	0,34	,46*	,44*	**,52****	**,54****	**1,00**							
Ni	0,33	**,89****	**,81****	,47*	**-,66****	0,23	**,76****	**,87****	**,78****	**,90****	**,69****	**1,00**						
Pb	-0,23	0,26	-0,20	,40*	-0,09	-0,34	0,35	0,33	**,54****	,43*	0,00	0,26	**1,00**					
Co	**,56****	**,90****	**,73****	-0,13	**-,77****	,47**	**,60****	**,81****	**,66****	**,78****	**,57****	**,86****	0,22	**1,00**				
As	**-,51****	0,12	-0,31	0,19	0,21	**-,65****	0,14	0,05	0,18	0,12	-,42*	0,03	**,49****	0,05	**1,00**			
Cd	-0,32	-0,26	-0,29	**,57****	0,34	-,38*	-0,10	-0,20	0,16	-0,10	0,06	-0,05	0,26	-,39*	0,21	**1,00**		
POC	-0,34	0,01	-0,14	**,50****	0,07	-,36*	0,11	0,12	0,13	0,33	-0,10	0,07	**,58****	-0,21	0,15	0,26	**1,00**	
P	-0,10	-0,26	-0,24	0,33	0,12	-0,14	-0,10	-0,11	,40*	0,20	0,17	0,13	0,17	-0,35	-0,14	**,58****	0,26	**1,00**

La matrice de corrélation montre que les concentrations du Co, Cr, Cu, Ni, et Zn sont positivement corrélées (entre r^2=0.52 et r^2=90), indiquant ainsi une source et/ou un devenir commun. Aussi, ces éléments sont significativement liés à Fe, Al, Mn et K (entre r^2=0.56 et r^2=93), ce qui suggère une origine naturelle de ces métaux et/ou des facteurs de contrôle communs comme les silicates et les oxydes. Toutefois, les valeurs significativement élevées des indices de contamination, notamment pour Cr, Cu, Pb et Zn (exprimées par les valeurs aberrantes, cf. Fig. 54 et 55), laissent supposer une origine partiellement anthropique de ces éléments.

La matière organique a souvent été mentionnée comme un facteur de contrôle des métaux dans les sols et les sédiments de rivière (Bur et al., 2009 ; Tessier et al., 1996a). Dans les sédiments du Sebou, alors que les sources anthropiques de la matière organique sont considérables, aucune relation significative n'a été observée entre le COP et les concentrations des ETM à l'exception

de Pb (r = 0.79 ; n = 32 ; p < 0.001), en excluant les concentrations très élevées en Pb de la station S3 (Fig. 57). Cette relation (Pb - matière organique) a également été observée dans les sédiments des rivières carbonatées par Assaker (2016) sur la rivière Ibrahim (au Liban) et par Bur et al. (2009) sur les rivières de Gascogne (en France).

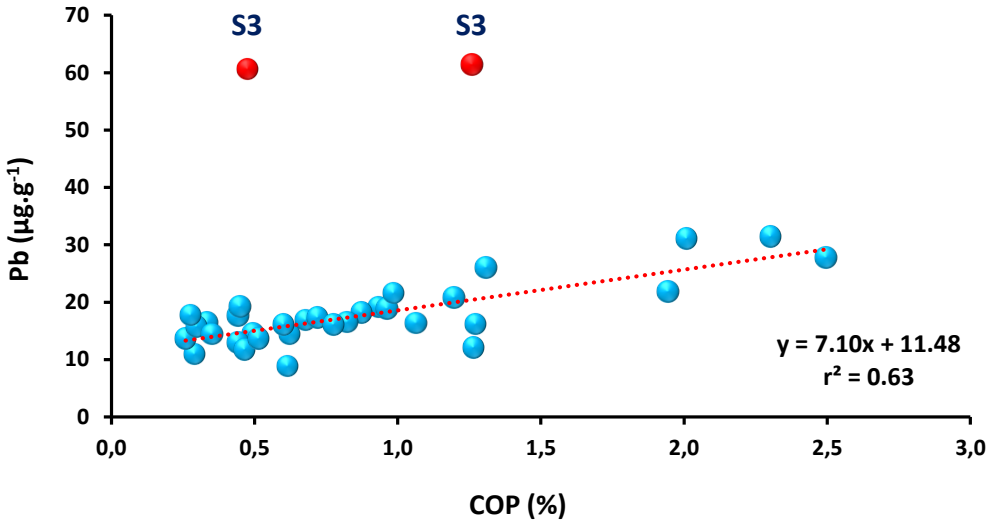

Figure 57. Relation entre la concentration totale de Pb (µg.g^{-1}) et le carbone organique particulaire (% COP) des sédiments du bassin versant du Sebou. N = 32 ; p < 0.001.

Afin de mieux intégrer le comportement des ETM, leurs origines naturelle et/ou anthropique, ainsi que leurs facteurs de contrôle, une analyse en composante principale (ACP) a été réalisée sur l'ensemble des données, y compris celles relatives aux stations les plus contaminées. Les données d'entrées, utilisées dans cette analyse, correspondent aux valeurs moyennes par station des paramètres suivants : les concentrations totales des éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Mn, Ti et P), celles des éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), les proportions texturale de la fraction fine ≤ 63µm (LG : limon grossier ; LF : limon fin ; Arg : Argile) et le pourcentage de carbone organique particulaire (COP).

Les axes 1, 2 et 3, dont les valeurs propres sont supérieures à 1, expliquent respectivement 45%, 24% et 12 %, soit un total de 81% de l'information retenue dans la matrice de données (Tab. XXIX).

Tableau XXIX. Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) : pourcentage de variance pour chaque composante et coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes. En gras : coefficient de corrélation > 0.5).

Matrice des composantes après rotation				
Variables	Composantes			
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
Zn	**.961**	.051	-.153	.156
Cr	**.887**	-.249	.147	.043
Cu	**.946**	-.008	-.050	.161
Ni	.145	**.883**	-.090	-.115
Pb	**.953**	-.113	-.072	.067
Co	**-.581**	**.766**	.103	-.091
As	-.164	.127	**-.908**	.093
Cd	**.920**	-.349	-.105	-.008
Si	-.126	.446	**.827**	-.251
Al	-.313	**.893**	.247	-.055
Fe	-.297	**.894**	.240	-.118
Mn	**-.649**	.019	.426	-.527
Mg	.139	-.454	-.141	**.623**
Ca	.091	**-.547**	**-.804**	.001
Na	-.113	.300	**.886**	-.265
K	**-.530**	.469	-.409	-.330
Ti	**-.248**	**.841**	.370	-.001
P	**.821**	-.310	-.001	.088
POC	.293	.100	-.041	**.899**
CS	**.576**	.000	**.557**	-.456
FS	.003	-.232	-.425	**.720**
Clay	**-.812**	.256	-.313	-.155
Valeur propre	9.92	5.19	2.72	1.61
% de la variance	45.10	23.57	12.36	7.33
% cumulés	45.10	68.68	81.03	88.36

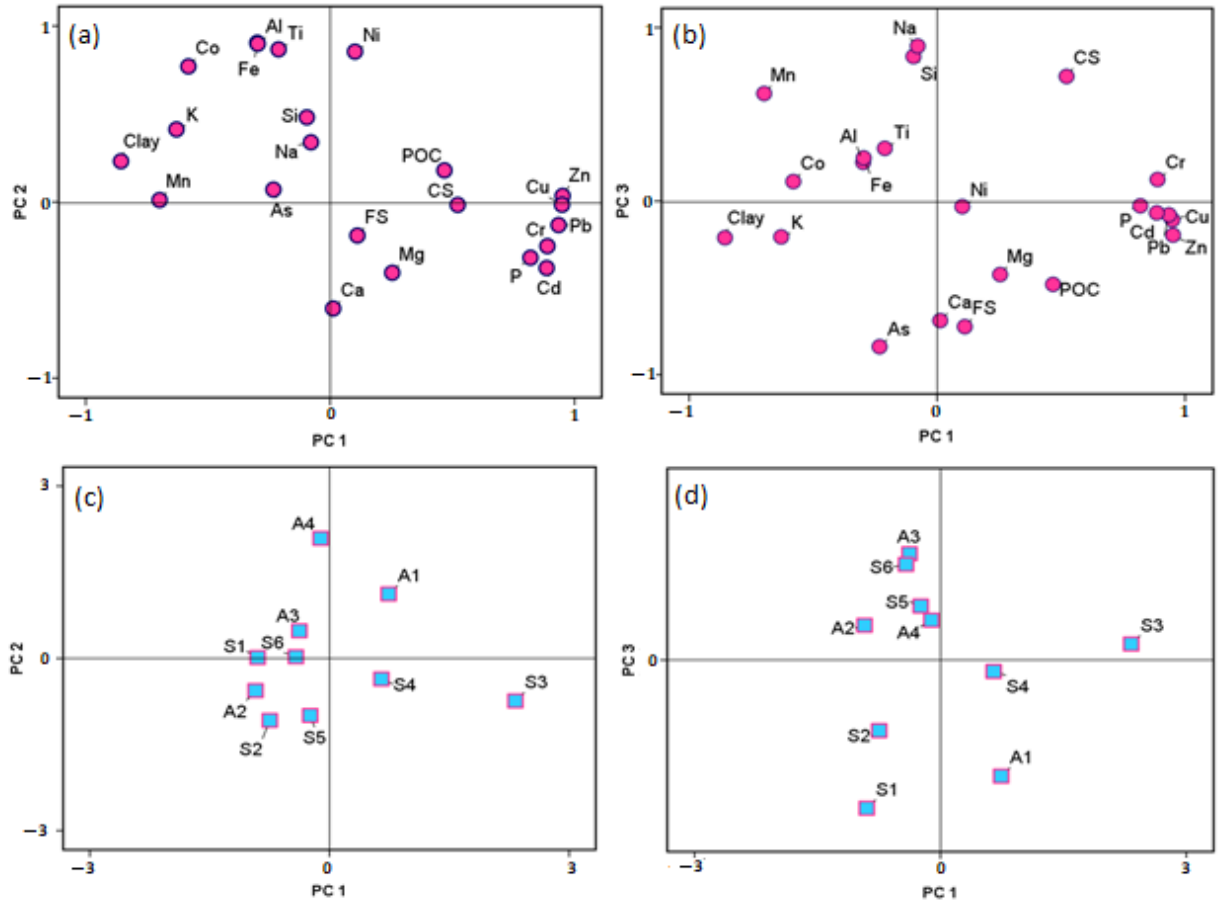

Figure 58. Plans factoriels pour les composantes CP1-CP2 (**a**) et CP1- CP3 (**b**), considérant la moyenne des concentrations totales des éléments majeurs et traces métalliques, le pourcentage du COP, et les proportions d'argile (Clay), limons fin (FS) et limon grossier (CS) dans les sédiments du BVS ; (**c**,**d**) correspondent aux stations d'échantillonnage associées aux mêmes composantes, respectivement.

Les éléments traces métalliques comme Zn, Cr, Cu, Cd et Pb, le phosphore et les limons grossiers sont significativement et positivement corrélés à l'axe 1, tandis que Co, Mn, K et les argiles y sont négativement liés (Tab. XXIX ; Fig. 58). Les stations A1, S3 et S4, dont les valeurs du facteur d'enrichissement (FE) ont été les plus élevées par rapport aux autres stations, sont aussi liées à cet axe. Ces résultats, ainsi que ceux des corrélations deux à deux entre majeurs et ETM (Tab. XXVIII), indiquent que les concentrations de Zn, Cr, Pb et Cu sont principalement d'origine naturelle, mais sont aussi influencées par des apports anthropiques. En effet, comme évoqué précédemment ces éléments rejetés par les effluents dans le Sebou sont issus des activités industrielles localisées principalement autour de la ville de Fès (Amri et al.,

2007 ; De Waele et al., 2004 ; Hassimi et al., 2019 ; Hayzoun et al., 2014 ; Koukal et al., 2004 ; Perrin et al., 2014). Les faibles enrichissements des sédiments en Cd (FE_{Cd}<1.5), ainsi que sa relation avec le phosphore (Tab. XXIX), suggèrent une origine naturelle provenant des minéraux carbonatés et/ou partiellement anthropique issue des rejets domestiques et/ou agricoles. En effet, Cd peut notamment provenir des engrais phosphatés et peut précipiter avec des phases carbonatés secondaires comme cela a été observés dans les sédiments carbonatés de bassins versants à vocation agricole de la Save (Sud-Ouest de la France, (Wu & Probst, 2021), et dans les sédiments du bassin versant carbonaté de la Tafna (nord-Ouest de l'Algérie, (Benabdelkader et al., 2018). Le lien positif entre Co, Mn, K et les taux d'argiles granulométriques indique une origine naturelle de ces éléments par altération chimique des minéraux (Snoussi et al., 2002). Ces éléments peuvent aussi être contrôlés par adsorption sur les argiles minéralogiques, principalement constituées d'illites et de smectites multicouches riches en potassium (Haida, 2000).

Le nickel, le cobalt, le titane, l'aluminium et le fer sont positivement corrélés à l'axe 2 (Tab. XXIX ; Fig. 58), alors que le calcium y est négativement lié. Ces relations suggèrent que Ni et Co sont d'origine naturelle, principalement, associés aux silicates et aux oxydes (Benabdelkader et al., 2018 ; Bur et al., 2009) (Fig. 58). La station A4, située à l'Aval de l'Ouergha, principal affluent rive droite du Sebou, est aussi positivement liée à cet axe. Les formations marneuses du Rif et du Prérif, drainées par la rivière d'Ouergha, apportent une grande quantité de cortège argileux riche en illites et chlorites par rapport aux apports provenant du haut et moyen Sebou (Haida, 2000), ce qui explique la position de la station A4 par rapport à l'axe 2.

Les limons grossiers, le sodium et la silice sont positivement liés à l'axe 3, alors que l'arsenic et le calcium y sont négativement liés (Tab. XXIX ; Fig. 58). Les minéraux silicatés, tels que les plagioclases, sont résistants et leur présence dans les limons grossiers est expliquée par les quantités importantes de quartz et de silice dans les sédiments de Sebou (Haida, 2000). Ceci explique le lien positif entre Na, Si et le taux de limons grossiers, par opposition aux carbonates (Ca).

La relation entre As et Ca indique une présence naturelle d'As dans les sédiments issus de l'altération chimique des roches sédimentaires carbonatées (Benabdelkader et al., 2018 ; N'Guessan et al., 2009). Cependant, comme pour Cd, l'arsenic peut, également, être en partie

d'origine anthropique, provenant des engrais, piégé par les précipitations carbonatées (Wu & Probst, 2021). Néanmoins, le faible enrichissement en As (FE_{As}<1.5) dans tous les échantillons analysés, atteste de sa principale source naturelle. Les stations S1 et S2, situées sur un substratum calcareux, et dont les concentrations en As et Ca sont les plus élevées, sont aussi liées à l'axe 3 avec As et Ca (Fig. 58).

VI. Disponibilité et toxicité des éléments traces métalliques :

Les sédiments agissent comme un réservoir de polluants, avec une grande capacité de rétention des ETM (Birch, 2017 ; Singh et al., 2005), et une capacité d'accumulation de divers éléments d'origine naturelle et/ou anthropique dans l'eau (Wang et al., 2011). Cependant, ces éléments peuvent être libérés dans l'écosystème aquatique suite à un brusque changement des caractéristiques physico-chimiques de l'eau de la rivière (potentiel redox, pH, matière organique dissoute, salinité, ligands inorganiques) (Lamhasni et al., 2013 ; Perrin et al., 2014). Ces conditions environnementales peuvent donc être à l'origine de la toxicité des organismes aquatiques comme par exemple : le plomb, le cuivre et le zinc qui sont facilement disponibles à des pH de 4, 5 et 5.5, respectivement (Tessier et al., 1996a).

L'analyse de la concentration totale des ETM a permis de déterminer le degré de contamination et d'identifier les contributions naturelles et anthropiques de ces éléments dans les sédiments du bassin versant du Sebou. Toutefois, ces concentrations ne sont pas suffisantes pour évaluer le risque potentiel de toxicité de ces métaux (Assaker, 2016 ; Badassan et al., 2020 ; Benabdelkader et al., 2018 ; Leleyter, 1998). A cet effet, en complément des indices de contamination et d'intensité de pollution (FE, Igeo, CD, CF...), certains indices sont susceptibles d'évaluer le risque de toxicité des éléments traces métalliques dans les écosystèmes riverains, et ainsi de caractériser le risque potentiel de la disponibilité chimique de ces éléments pour les organismes vivants.

1. Indice de risque écologique potentiel (RI)

L'indice de risque écologique potentiel (RI) (éq. 7 ; cf. chapitre II, section VI. 2.) permet d'identifier les risques de toxicité polymétallique tout en prenant en considération le fond géochimique naturel des sédiments. L'application de cet indice

sur nos résultats d'analyse a révélé un faible risque de toxicité en ETM pour les organismes benthiques (IR < 150) à l'exception des sédiments de la station S3 qui montrent un risque de toxicité modéré (150 ≤ IR < 300) (Fig. 59). Le risque écologique potentiel lié à chaque métal (Er) (éq. 8 ; cf. chapitre II, section VI. 2.) demeure faible (Er<40), à l'exception de Cd et de Pb à la station S3 et de Cu aux stations A1 et S3 qui présentent un risque de toxicité modéré (40≤ER<80).

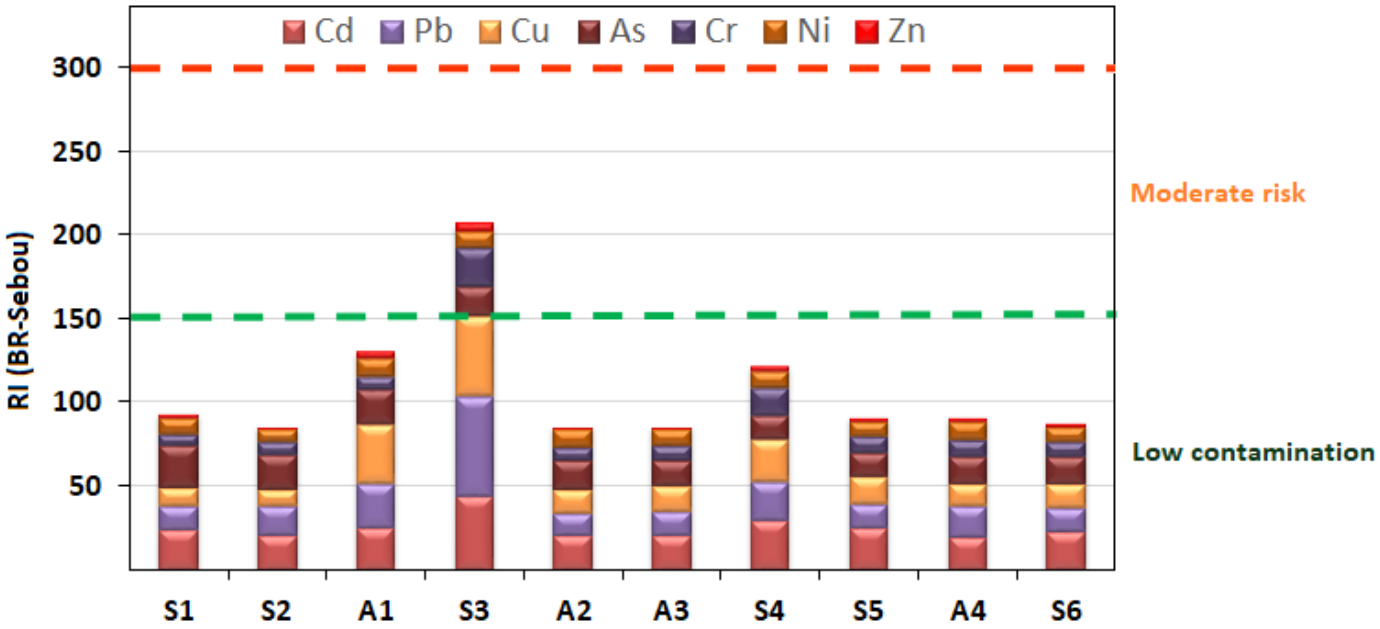

Figure 59. Risque écologique potentiel (RI) moyen par station, normalisé avec la roche mère locale (BR-Sebou).

Bien que Cr soit l'élément le plus concentré et le plus enrichi par rapport aux autres ETM, son risque écologique potentiel (Er) ne révèle aucun risque de toxicité associé à ce métal. Les différences observées peuvent être liées principalement aux méthodes de calcul de cet indice qui prend en compte les poids de toxicité différents pour chaque métal (30 pour Cd, 5 pour Cu et Pb, et 2 pour Cr).

2. Concentration Labile des ETM dans les sédiments du bassin versant du Sebou.

Etant donné que les concentrations totales ainsi que les différents indices géochimiques ne fournissent pas d'informations sur la disponibilité des ETM, ainsi que sur leur distribution entre les différents compartiments des sédiments, des extractions séquentielles et simples peuvent

être effectuées pour évaluer la fraction labile des ETM dans les sédiments (Assaker, 2016 ; Badassan et al., 2020 ; Benabdelkader et al., 2018 ; Leleyter, 1998 ; N'Guessan et al., 2009). Dans cette étude, deux types d'extractions simples ont été effectuées : l'extraction à l'Acide Ethylène Diamine Tétra-acétique (EDTA, 0.02 $mol.l^{-1}$) et l'extraction à l'acide Chlorhydrique (HCl, 0.2 $mol.l^{-1}$).

2.1. Extraction à l'EDTA

L'extraction simple à l'EDTA (0.02 $mol.l^{-1}$) a été appliquée sur les sédiments échantillonnés en 2018 pour l'ensemble de stations suivantes : S1, S2, A1, A2, A3, S5, A4 et S6. Cette analyse permet d'extraire les ETM liés aux oxydes et à la matière organique (Baize, 1997) connus pour leur affinité avec les métaux (Leleyter & Probst, 1999). Les concentrations moyennes par station de la fraction labile (non résiduelle) des métaux étudiés sont présentées dans le tableau XXX.

Le pourcentage de la fraction labile par rapport à la concentration totale varie entre 0.03% et 49%. Les métaux extraits sont classés selon l'ordre d'abondance suivant : Cd > Pb > Cu > Co > Zn > Ni > As> Cr. Pour tous les échantillons analysés, la fraction labile d'As, Co et Ni est très faible (1% à 8%), indiquant une origine naturelle de ces éléments dans les sédiments du Sebou. Ceci confirme les résultats du calcul des indices de contaminations discutés précédemment.

Tableau XXX. Concentrations moyennes de la fraction labile des ETM ($\mu g.g^{-1}$) et proportion moyenne par rapport à la concentration totale (%) dans les sédiments : Extraction à l'EDTA pour les échantillons prélevés en 2018 et à l'HCl pour certaines stations (S2, A1, S3, S4, S6).

			As		Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
			ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Extraction à EDTA	S1	$\bar{x}$	0,09	1,04	0,1	42,38	0,67	4,08	0,04	0,03	7,84	23,17	1	1,9	4,17	21,79	19,28	13,06
	S2	$\bar{x}$	0,09	1,62	0,06	32,6	0,76	8,18	0,08	0,11	4,65	24,56	1,36	5,12	4,58	27,59	3,92	5,74
	A1	$\bar{x}$	0,18	2,9	0,09	41,07	0,89	7,37	0,08	0,08	13,39	32,02	1,32	3,86	12,36	44,37	15,86	12,37
	S3	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A2	$\bar{x}$	0,02	0,71	0,05	33,36	0,58	4,98	0,07	0,08	2,33	6,78	0,84	2,55	1,24	11,25	1,32	1,69
	A3	$\bar{x}$	0,03	0,77	0,05	26,67	0,55	4,89	0,08	0,1	3,07	9,82	0,66	2,37	2,27	15,12	1,18	1,71
	S4	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	S5	$\bar{x}$	0,08	2,13	0,07	39,95	0,48	5,33	0,11	0,15	7,14	26,42	1,43	5,8	3,25	26,88	3,46	5,11
	A4	$\bar{x}$	0,05	1,08	0,08	42,8	0,65	5,7	0,06	0,07	5,37	19,58	1,03	3,43	4,7	25,54	7,06	7,76
	S6	$\bar{x}$	0,05	1,06	0,07	35,96	0,61	5,44	0,08	0,09	6,87	22,83	1,15	3,64	3,1	21,33	2,44	2,92
	Sebou basin	$\bar{x}$	0,07	1,32	0,07	36,07	0,65	5,85	0,07	0,09	5,88	20,16	1,08	3,6	4,19	23,62	5,76	5,71
		σ	0,04	0,66	0,02	7,13	0,15	1,57	0,02	0,03	3,19	8,71	0,33	1,32	2,88	9,07	6,11	4,4
Extraction à HCl	S1	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	S2	$\bar{x}$	0,03	0,58	0,01	3,55	0,09	0,9	0,04	0,05	0,23	1,14	0,22	0,85	0,04	0,26	1,85	2,67
	A1	$\bar{x}$	0,06	1,03	0,01	3,62	0,07	0,6	0,03	0,03	0,42	0,66	0,19	0,58	0,04	0,15	2,12	1,23
	S3	$\bar{x}$	0,04	0,8	0,02	5,77	0,12	1,74	0,03	0,01	0,55	0,58	0,58	2,00	0,03	0,05	4,27	1,60
	A2	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	S4	$\bar{x}$	0,07	1,8	0,02	5,59	0,21	2,2	0,04	0,02	0,47	0,83	0,82	2,58	0,03	0,13	3,72	2,58
	S5	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A4	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	S6	$\bar{x}$	0,01	0,33	0,01	2,69	0,06	0,58	0,02	0,02	0,19	0,63	0,21	0,68	0,03	0,19	1,71	2,02
	Sebou basin	$\bar{x}$	0,04	0,80	0,01	3,90	0,1	1,04	0,03	0,03	0,33	0,79	0,34	1,13	0,03	0,17	2,44	2,05
		σ	0,03	0,67	0,01	2,43	0,06	0,79	0,01	0,02	0,22	0,31	0,33	1,06	0,01	0,08	1,58	2,77

Ces résultats indiquent que le chrome se trouve principalement dans la phase résiduelle ou bien il a été rapidement re-précipité avec les oxydes de Fe et/ou les oxydes de Mn. Ceci est confirmé par la très faible concentration du Cr extraite, ainsi que par les relations linéaires significatives entre les concentrations totales de Cr et Al_2O_3 et Cr et Fe_2O_3 ($r = 0.95$ et $r = 0.92$, respectivement ; $n= 14$; $p< 0.001$) (Fig. 60). Ainsi selon la mobilité du chrome, le risque potentiel d'écotoxicité semble demeurer faible. Toutefois, il est à rappeler (cf. chapitre II, section. B., V., 2.4) que ceci n'a pas pu être confirmé pour les stations S3 et S4 (les plus contaminées par l'activité anthropique) dont les sédiments n'ont pas pu être traités à l'EDTA pour des raisons analytiques.

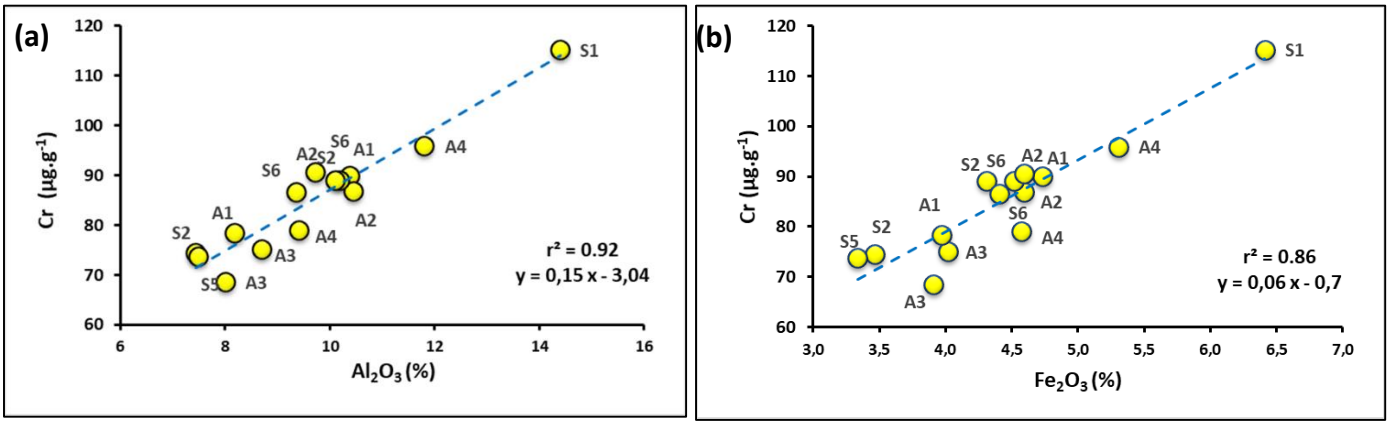

Figure 60. Relations entre les concentrations totales (µg.g^{-1}) de Cr avec les oxydes d'Al (%) (a) et les oxydes de Fe (%) (b). n= 14 ; p < 0.001.

Le pourcentage d'extraction de Cu et de Pb est significativement élevé (notamment dans la station A1) avec une moyenne respective de 24% et 20%, ce qui confirme leur association aux oxydes et à la matière organique.

Bien que la concentration totale de Cd soit la plus faible parmi les ETM analysés et que son facteur d'enrichissement (FE_{Cd}) soit inférieur à un, la fraction labile de Cd dans les sédiments du Sebou présente la proportion la plus élevée parmi les ETM (entre 25% et 49%). Ceci peut être lié au piégeage de Cd par précipitation de carbonate secondaire comme observé par (Wu & Probst, 2021), dans les sédiments du bassin de la Save (Sud-Ouest de la France), et à la solubilité élevée de Cd en présence de carbonates (Mitchell et al., 2016). Par conséquent, sous certaines conditions de pH et de teneur en matière organique importante, notamment en période de trituration des huiles d'olive (décembre-février) et de raffinage du sucre (avril-juin), le risque de libération et d'écotoxicité par Cd peut s'avérer élevé, comme il a été mis en évidence par l'indice de risque écologique potentiel (Er) à la station S3 pour cet élément.

Comparés aux résultats de l'extraction séquentielle, effectuée par Leleyter (1999) sur les sédiments du Sebou, les teneurs de la fraction labile en Co et Pb sont plus élevées avec des valeurs respectives variant entre 63 et 89% et 23 et 69%. Cet écart peut être attribué aux différences entre les deux techniques d'extraction. En effet, les procédures séquentielles extraient les éléments traces métalliques associés à un ensemble étendu de compartiments des sédiments tels que : la phase échangeable, les carbonates, les oxydes, la matière organique, alors que l'EDTA extrait principalement les métaux liés aux oxydes et à la matière organique (Baize,

1997). Par ailleurs, les éléments comme Pb et Co peuvent présenter deux comportements différents selon la méthode d'extraction : le cobalt est associé aux oxydes de Fe et aux argiles, alors que le plomb est lié aux phosphates, aux oxydes de fer et au COP.

Les relations entre le facteur d'enrichissement et la concentration de la fraction labile, peuvent être considérées comme un indicateur de la disponibilité des ETM. Plus la relation est positive et significative, plus le risque de toxicité est élevé pour les organismes vivants. Dans les sédiments du bassin versant du Sebou, ces relations sont observées pour Pb et Zn (r = 0.75 et r = 0.74, respectivement ; n=14 et p < 0.01) (Fig. 61).

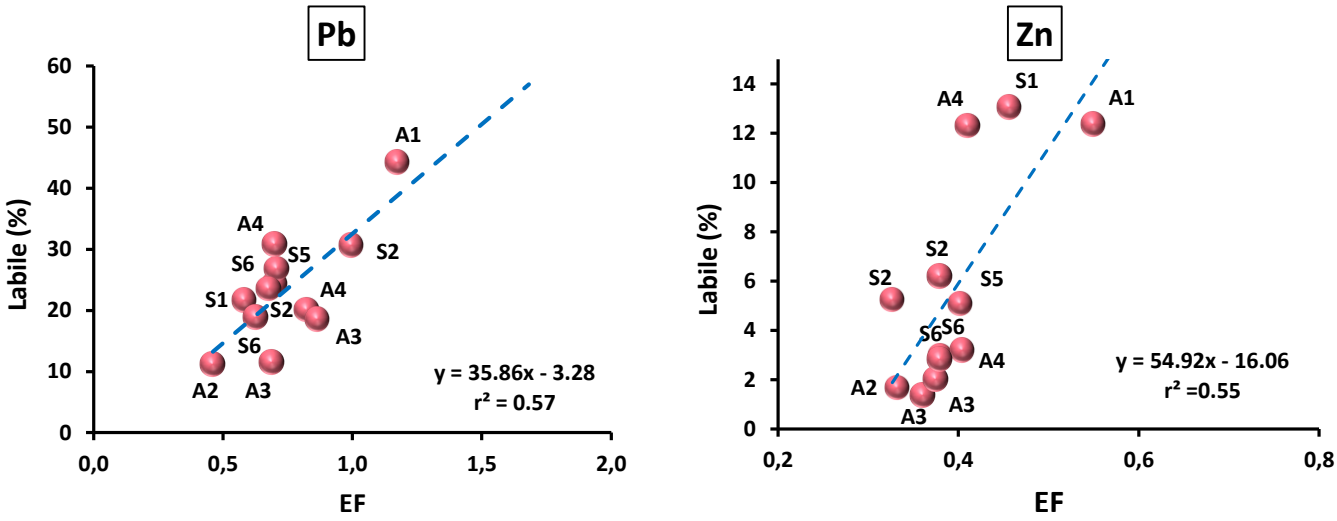

Figure 61. Relation entre le facteur d'enrichissement (EF) et la fraction labile extraite à EDTA ($\mu g.g^{-1}$) pour Pb et Zn. n= 14, p<0.01.

2.2. Extraction à HCl

Une extraction simple à l'acide chlorhydrique (HCl, 0.2mol.l^{-1}) a été aussi effectuée sur les sédiments du bassin versant du Sebou prélevés dans les stations S2, A1, S3, S4 et S6 (Tab. XXX). L'ordre d'abondance des ETM dans cette fraction est : Cd > Zn > Ni > Co > As > Cu > Pb > Cr. Comme pour l'extraction à l'EDTA, l'élément le plus labile est Cd, surtout aux stations A1, S3 et S4. Cependant, les taux d'extraction des métaux sont très faibles par rapport aux quantités extraites par l'EDTA (Leleyter & Probst, 1999).

Selon les études précédentes, une concentration de 0.2 mol.l^{-1} ou de 0.5 mol.l^{-1} de l'agent extractant HCl donne des résultats similaires à ceux obtenus avec 0.05 mol.l^{-1} de la solution EDTA (Cuvier et al., 2021 ; Leleyter et al., 2012), sauf pour les échantillons estuariens et marins, pour lesquels la concentration 0.2 mol.l^{-1} d'HCl extrait une faible quantité d'ETM (Leleyter et al., 2012).

Certains auteurs (Snape et al., 2004) ont suggéré que dans des conditions de salinité élevée, une concentration de 1 mol.l^{-1} d'HCl peut convenir pour extraire la fraction non résiduelle, tandis que d'autres études (Chao & Zhou, 1983) ont considéré que 1 mol.l^{-1} d'HCl peut dissoudre partiellement la fraction résiduelle, en particulier dans des conditions carbonatées. Dans la partie fluviale du bassin du Sebou, il n'y a pas d'influence marine, ce qui justifie l'utilisation de la concentration de 0.2 mol.l^{-1} d'HCl. Néanmoins, la lithologie du bassin peut expliquer la faible extraction. En effet, quelques affleurements d'évaporites sont présents tout le long du Sebou, qui malgré leur surface limitée, jouent un rôle important dans la composition géochimique des eaux et des sédiments du Sebou en augmentant la salinité du fleuve (Haida, 2000). De plus, les protons apportés par l'ajout de 0.2 mol.l^{-1} d'HCl pourraient être complètement neutralisés par la dissolution de certains minéraux, comme les carbonates (Leleyter et al., 2012). En outre, les métaux peuvent être ré-adsorbés rapidement si les conditions de pH de l'extraction augmentent en raison de la dissolution des carbonates (Mitchell et al., 2016).

Par conséquent, dans de telles conditions géochimiques telles que la présence des évaporites et des carbonates, et d'après les résultats de cette comparaison, il est recommandé d'utiliser l'EDTA plutôt que l'HCl comme réactif pour une extraction simple ou d'utiliser 0.5 mol.l^{-1} d'HCl, comme proposé par (Sutherland et al., 2004). Ceci renforce l'idée que ces procédures d'extraction ne sont qu'opérationnelles et non des méthodes sélectives universelles, puisque les résultats sont associés aux réactifs utilisés pour l'extraction et aux conditions spécifiques de chaque zone d'étude (Leleyter et al., 2012).

Bien que les concentrations de la fraction labile extraites par l'HCl soient faibles, les sédiments des stations S3 et S4 les plus contaminées ont pu être traitées. Ces stations (non inclues dans l'extraction à l'EDTA) présentent les pourcentages labiles les plus élevées et donc un risque de disponibilité plus grand.

Une comparaison de la disponibilité des métaux en utilisant les deux méthodes d'extraction a été possible sur les sédiments de la station A1 (station de Fès). Même s'ils ne sont pas dans la

même gamme d'extractabilité, Cd, Cu, Pb et Zn sont les métaux les plus extraits dans les deux cas, ce qui plaide pour une origine anthropique et un comportement à risque. De plus, Cd et Zn sont liés et associés aux carbonates comme déjà mentionnés par N'Guessan et al. (2009) et Roussiez et al. (2013) dans d'autres bassins versants agricoles, et la forte extraction de Cu et de Pb par l'EDTA confirme leur association à la matière organique et aux oxydes. Par conséquent, comparé à Cd et à Zn, le risque environnemental de Cu et Pb est plus faible relativement à leur disponibilité.

Conclusion

Dans ce chapitre, ont été discutés les différents origines (naturelles/anthropiques) et facteurs de contrôle des ETM étudiés (As, Cu, Cr, Co, Cd, Pb, Ni, Zn), leur disponibilité et leur niveau de contamination dans les sédiments du Sebou et de ses affluents.

Les concentrations homogènes des métaux dans les sédiments échantillonnés (à l'exception des stations les plus impactées par l'activité anthropique, A1, S3 et S4), ont mis en évidence l'origine naturelle des ETM, résultant de l'altération chimique des roches carbonatées du bassin. Bien que les sédiments prélevés, en périodes du printemps ont été les plus fins, Zn reste le seul élément le plus concentré à cette période.

Les concentrations des ETM varient peu dans l'espace à l'exception du Zn, Cr, Pb et Cu (dont les concentrations augmentent significativement dans les stations A1, S3 et S4) et de As qui diminue progressivement d'amont en aval du Sebou.

Un ensemble d'indicateurs géochimiques a été utilisé pour évaluer l'enrichissement, l'intensité et le degré de contamination des éléments traces métalliques dans les sédiments. Toutefois, ces indices de contamination polymétallique doivent être utilisés avec prudence, car ils peuvent conduire à des résultats contradictoires par rapport aux indices spécifiques aux métaux tels que l'Igeo et l'EF. Pour ces derniers, l'utilisation de la composition des roches mères locales comme matériel de référence est recommandée.

La contamination des sédiments par Cu, Pb, Zn, Cd et Cr est cohérente avec les différents apports de déchets (liquides et solides) résultant des activités industrielles, en particulier, dans les stations A1, S3, S4, près de la ville de Fès (Cr, Cu, Pb), et/ou de sources non ponctuelles, telles que les engrais agricoles (Cd). Un risque écologique potentiel a été détecté à la station S3.

Sur la base des relations entre les éléments majeurs et les éléments traces métalliques et d'une analyse en composante principale (ACP), ont été distingués les métaux d'origine naturelle contrôlés par les carbonates (tels que As), ainsi que par les argiles et les oxydes de Fe (tels que Co et Ni). Les éléments résultant d'une contamination ont été préférentiellement liés aux oxydes et à la matière organique (Pb et Cu), au phosphore, aux carbonates et aux limons grossiers (Cd et Zn).

Le cadmium, Pb et Cu sont les métaux les plus disponibles (en moyenne de 36, 24, 20%, respectivement). La concentration plus élevée des métaux extraits avec l'EDTA par rapport à ceux extraits avec l'HCl, a été expliquée par la distribution des ETM dans les différents compartiments des sédiments et par la nature lithologique du bassin. Dans les bassins carbonatés avec présence d'évaporites, une concentration de 0.02 $mol.L^{-1}$EDTA ou 0.5 $mol.L^{-1}$ HCl sont recommandées pour l'extraction des métaux.

Malgré son faible enrichissement dans les sédiments, Cd a été identifié comme un élément à risque en raison de sa grande disponibilité. La relation positive entre la fraction labile et le FE pour Pb et Zn indique une contamination anthropique à risque pour les organismes vivants.

Chapitre V : Distribution et origine des terres rares dans les roches et sédiments fluviaux du bassin versant du Sebou

Introduction :

Les terres rares (REE : Rare Earth Elements) ou les lanthanides présentent des caractéristiques physico-chimiques similaires dues à la nature de leur configuration électronique (*[Xe]6s²4.f*^{n} avec n =l à 14). Ces éléments sont plutôt tendres, ductiles, malléables, hautement électropositifs et ils existent en grande partie dans des conditions normales de pression et de température, sous un degré d'oxydation trivalent (McLennan, 1989a ; Wood, 1990b). Les réserves mondiales en terres rares sont plutôt concentrées dans deux principaux minéraux à savoir : la bastnäsite (ou bastnaesite) et la monazite (Gupta & Krishnamurthy, 1992). Elles sont aussi présentes dans les roches ignées (les pegmatites et les granites) (Leleyter, 1998), ainsi que dans les minéraux silicatés, carbonatés et dans les fluorures (Kabata- Pendias & Mukherjee, 2007). Bien que les terres rares aient un comportement physico-chimique similaire, elles peuvent être fractionnées par de nombreux processus géochimiques (comme l'érosion chimique et mécanique et la sédimentation). Trois sous-groupes peuvent être distingués : les terres rares légères (LREE : La, Ce, Pr, Nd), les terres rares moyennes (MREE : Sm, Eu, Gd, Tb) et les terres rares lourdes (HREE : Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Pour illustrer ces fractionnements, les profils de distribution sont présentés en normalisant l'abondance des REE en fonction d'un matériel de référence (Riou, 1999).

En géochimie, les terres rares ont été largement utilisées afin d'étudier : l'évolution chimique de la croûte terrestre (Whitehouse & Kamber, 2002), le transfert des eaux souterraines (Dia et al., 2000 ; Lecuyer et al., 2004), les différents processus d'altération des roches (Aubert et al., 2001, 2002 ; Laveuf et al., 2008), l'érosion et les processus d'altération des sols dans les bassins versants (Aubert et al., 2004 ; Zhang et al., 2001) et du dépôt des sédiments côtiers (Delgado et al., 2012 ; Elderfield et al., 1990 ; Prego et al., 2009 ; Taylor & McLennan, 1985).

Dans les cours d'eau, les REE notamment les terres rares légères (LREE), ont une grande affinité avec la fraction fine des sédiments(Caetano et al., 2013 ; Li et al., 2009 ; Mao et al., 2014). Outre la taille des particules, ces éléments sont aussi fortement contrôlés par les oxydes, les carbonates et la matière organique. Les processus d'adsorption-désorption, précipitation et de complexation des REE sont fortement influencés par les conditions physico-chimiques des eaux de rivière, comme le pH et le potentiel redox (Sholkovitz et al., 1994).

Outre leur origine naturelle, les concentrations des REE dans les sédiments peuvent être influencées par des apports anthropiques. En effet, les REE sont largement utilisées dans de

nombreux processus industriels, à savoir la catalyse, le craquage du pétrole, l'industrie du verre, la métallurgie, la fabrication d'aimants, des poudres de polissage, des écrans LCD, l'imagerie médicale. Elles peuvent aussi être utilisées dans les batteries, la céramique, dans des luminophosphores et incorporés dans les fertilisants agricoles (Bau & Dulski, 1996 ; Diehl et al., 2018 ; Xie et al., 2014).

Sur le plan environnemental, l'extraction et le traitement des REE produit des polluants toxiques. Ces derniers impactent la santé des animaux et de l'Homme par bioaccumulation, bioamplification ou directement par l'eau (N'Guessan, 2008). Bien que les effets toxicologiques et éco-toxicologiques des REE dissous aient été très peu étudiés, certaines études ont révélé le potentiel pathogène significatif des REE (Haley, 1991 ; Hirano & Suzuki, 1996). Une expérience réalisée sur des rats de laboratoire a démontré que les REE ont une affinité avec certains organes cibles et que 78% des REE administrées par injection ont été retrouvées dans leurs os, leur foie ainsi que dans leur rate (Nakamura et al., 1997).

En plus de connaître les concentrations totales, déterminer les proportions labiles des REE dans les sédiments par des extractions séquentielles (Leleyter, 1998 ; N'Guessan, 2008) ou simples (Assaker, 2016 ; Benabdelkader et al., 2019 ; El Mrissani et al., 2021), permet d'évaluer la mobilité et la disponibilité des REE dans les eaux de rivière et ainsi, les risques potentiels d'écotoxicité.

Les terres rares ont fait l'objet de nombreuses études dans le monde (Barrat et al., 2022 ; Consani & Cutroneo, 2021 ; De Freitas et al., 2021 ; Ma & Wang, 2022 ; Yang et al., 2002), mais très peu se sont intéressées à étudier l'origine et le comportement de ces éléments dans des bassins carbonatés (Benabdelkader et al., 2019 ; Cao et al., 2019 ; Compton et al., 2003). Pour pallier ce manque, il est fondamental d'étudier la dynamique des terres rares en vue d'évaluer les caractéristiques géochimiques des sédiments, leur origine et leur évolution dans des contextes carbonatés semi-arides, tel que le Sebou, caractérisés par des conditions hydriques très contrastées et soumis à diverses pressions d'origine anthropiques (activités et pollutions industrielles, domestiques et agricoles ; construction des barrages).

A cet effet, ce chapitre a pour objectif de : (i) quantifier les concentrations totales des terres rares dans les sédiments du bassin versant de Sebou, (ii) identifier les profils de distribution des terres rares et les anomalies, d'amont en aval du bassin versant, (iii) déterminer leur origine et l'origine de leur fractionnement, ainsi que les facteurs de contrôle des REE, (iv) déterminer les concentrations de la fraction labile (non résiduelle) des terres rares dans les sédiments.

I. Concentration et variabilité saisonnière des terres rares

Les concentrations moyennes en terres rares (REE) dans les roches (n=5) et les sédiments du bassin versant du Sebou (n= 34) sont présentées dans le tableau XXXI.

Dans les roches, les concentrations moyennes des REE sont classées selon l'ordre décroissant suivant (Fig. 62) : Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Ho > Tb > Tm > Lu, et elles varient entre 0.09 $\mu g.g^{-1}$ (Lu) à 11.93 $\mu g.g^{-1}$ (Ce). A l'exception de certains éléments (Dy, Gd et Lu, Tm ; dont l'ordre est inversé), ce classement est similaire à celui du Post Archean Australian Shale (PAAS, Taylor & McLennan, 1985) et à un degré moindre à celui des roches du bassin versant de la Tafna en Algérie (Benabdelkader et al., 2019). En revanche, il est très différent de celui observé dans les roches carbonatées (Turekian & Wedepohl, 1961). Les concentrations moyennes des REE dans les roches du Sebou ($\sum$REE = 32.53 $\mu g.g^{-1}$) sont légèrement inférieures à celles observées pour les roches de la Tafna, et beaucoup plus faibles que celles du PAAS, mais elles restent supérieures ou bien dans la gamme des concentrations des REE des roches carbonatées. Les écarts-types calculés pour les concentrations des REE dans les roches du Sebou sont assez proches des valeurs des moyennes, soulignant la variabilité des compositions des types de roches collectées (marnes, dolomies, calcaires).

Dans les sédiments, les teneurs moyennes des REE varient de 0.3 $\mu g.g^{-1}$ (Tm=Lu) à 43.60 $\mu g.g^{-1}$ (Ce), avec $\sum$REE = 110.75 $\mu g.g^{-1}$. Ces concentrations sont plus élevées que celles des roches du Sebou, sont inférieures à celles du PAAS, mais restent dans la gamme des valeurs observées pour les sédiments du bassin versant de la Tafna (Benabdelkader et al., 2019). Les teneurs en REE dans les sédiments de la station S6 de la présente étude sont comparables à celles observées par Haida (2000) dans les sédiments prélevés en 1996 au niveau de la même station, avec un rapport des concentrations moyennes des deux périodes qui varie entre 0.9 et 1.13.

L'ordre d'abondance des REE dans les sédiments du bassin de Sebou est : Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Ho > Tb > TM = Lu. Ce classement suit le même ordre que celui des sédiments du bassin de la Tafna (à l'exception Er et Yb) et du PAAS (à l'exception du Dy et Gd).

Tableau XXXI. Concentrations minimales (Min), maximales (Max), médianes (Méd), moyennes ($\bar{x}$), écart-types (σ), et somme des concentrations ($\sum$) des terres rares (REE) par station de prélèvement dans les sédiments du bassin versant du Sebou (n=34) dans (a) : la présente étude. Concentrations moyennes des REE dans les sédiments prélevés dans (b) : la station S6 en 1996 par (Haida, 2000), et (c) : le bassin de la Tafna (Algérie, Benabdelkader et al., 2019) ; Concentrations moyennes des REE dans les roches du (a) : bassin du Sebou (n=5), (c) : bassin de la Tafna, (d) : le PAAS (Taylor & McLennan, 1985) et (e) : carbonates (g) (Turekian & Wedepohl, 1961).

				La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	∑
Sédiments	Sebou	S1	$\bar{x}$	22.97	44.59	5.33	20.33	4.08	0.88	3.45	0.53	3.28	0.68	1.83	0.28	1.78	0.27	**110.28**
		S2	$\bar{x}$	20.41	40.33	4.85	18.63	3.79	0.84	3.28	0.51	3.12	0.64	1.76	0.27	1.69	0.26	**100.37**
		A1	$\bar{x}$	20.80	40.04	4.95	19.02	3.86	0.87	3.34	0.52	3.16	0.65	1.78	0.27	1.73	0.27	**101.25**
		S3	$\bar{x}$	19.38	35.76	4.57	17.57	3.62	0.82	3.20	0.50	3.09	0.64	1.76	0.27	1.73	0.27	**93.19**
		A2	$\bar{x}$	22.64	41.53	5.37	20.82	4.18	0.93	3.64	0.56	3.41	0.70	1.91	0.29	1.88	0.29	**108.15**
		A3	$\bar{x}$	25.61	48.72	6.14	23.65	4.76	1.08	4.12	0.64	3.92	0.81	2.22	0.34	2.23	0.35	**124.58**
		S4	$\bar{x}$	21.29	38.21	5.00	19.21	3.88	0.89	3.48	0.54	3.30	0.68	1.84	0.28	1.79	0.28	**100.67**
		S5	$\bar{x}$	21.85	41.05	5.20	20.12	4.07	0.92	3.58	0.56	3.44	0.71	1.92	0.30	1.91	0.30	**105.93**
		A4	$\bar{x}$	26.66	51.79	6.30	24.17	4.91	1.11	4.21	0.64	3.85	0.79	2.13	0.32	2.10	0.33	**129.31**
		S6	$\bar{x}$	24.05	46.62	5.78	22.24	4.58	1.03	4.04	0.63	3.84	0.79	2.18	0.33	2.18	0.34	**118.63**
		Présente étude [a]	Min	13.93	25.77	3.29	12.45	2.57	0.55	2.17	0.33	1.98	0.40	1.08	0.16	1.05	0.16	-
			Max	37.02	67.17	8.60	32.66	6.28	1.37	4.98	0.72	4.37	0.89	2.42	0.37	2.41	0.37	-
			$\bar{x}$	22.84	43.56	5.42	20.85	4.23	0.95	3.68	0.57	3.48	0.72	1.95	0.30	1.92	0.30	**110.75**
			Med	22.01	41.83	5.31	20.47	4.11	0.91	3.60	0.56	3.45	0.72	1.93	0.30	1.92	0.30	**107.44**
			σ	4.12	7.90	0.91	3.46	0.65	0.14	0.51	0.08	0.46	0.10	0.26	0.04	0.28	0.04	**18.96**
		S6 [b]	$\bar{x}$	24.40	47.10	5.70	21.90	4.50	1.00	4.10	0.70	3.40	0.80	2.00	0.30	2.00	0.30	**118.20**
	Tafna [c]		$\bar{x}$	20.70	42.22	5.08	19.05	3.75	0.79	3.46	0.48	2.65	0.49	1.45	0.21	1.47	0.21	**102.01**
Roches mères	Sebou [a]		$\bar{x}$	6.90	11.94	1.60	6.35	1.29	0.30	1.17	0.18	1.12	0.23	0.64	0.10	0.62	0.09	**32.53**
			σ	6.35	11.40	1.48	5.81	1.16	0.26	1.01	0.15	0.95	0.19	0.54	0.08	0.49	0.07	**27.40**
	Tafna [c]		$\bar{x}$	7.53	15.26	1.89	7.24	1.65	0.30	1.53	0.27	1.75	0.37	1.05	0.16	1.05	0.16	**40.21**
	PASS [d]		$\bar{x}$	38.20	79.60	8.83	33.90	5.55	1.08	4.66	0.77	4.68	0.99	2.85	0.41	2.82	0.43	**184.77**
	Carbonates [e]		$\bar{x}$	-	11.50	1.10	4.70	1.30	0.20	1.30	0.20	0.90	0.30	0.50	0.04	0.50	0.20	**22.74**

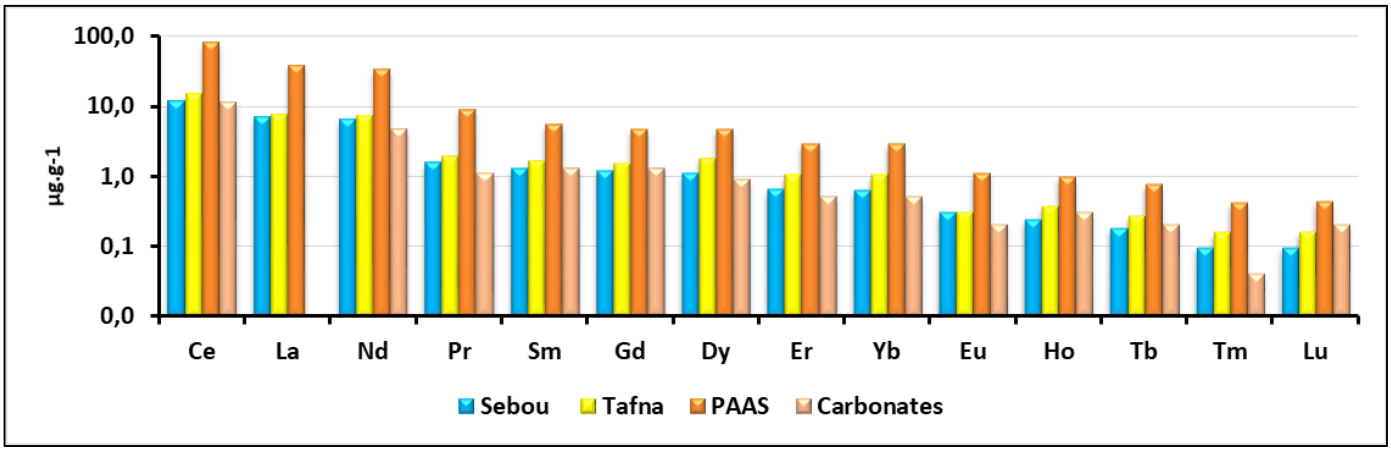

Figure 62. Ordre d'abondance de la concentration moyenne des REE dans les roches locales du Sebou. Comparaison avec les concentrations moyennes des REE dans les matériaux de référence de la Tafna (Benabdelkader et al., 2019), du PAAS (Taylor & McLennan, 1985) et des roches carbonatées (Turekian & Wedepohl, 1961).

La variation saisonnière (printemps : Mars 2018 et Avril 2019 ; été : Juillet 2018 et Juillet 2019) des concentrations en REE des sédiments du Sebou est non significative avec un rapport Min/Max qui varie entre 1 et 1.39 (Fig. 63). Les concentrations moyennes varient au printemps entre 0.16 µg.g^{-1} (Lu) et 67.17 µg.g^{-1} (Ce), tandis qu'en été les valeurs oscillent entre 0.24 µg.g^{-1} (Lu) et 53.14 µg.g^{-1} (Ce).

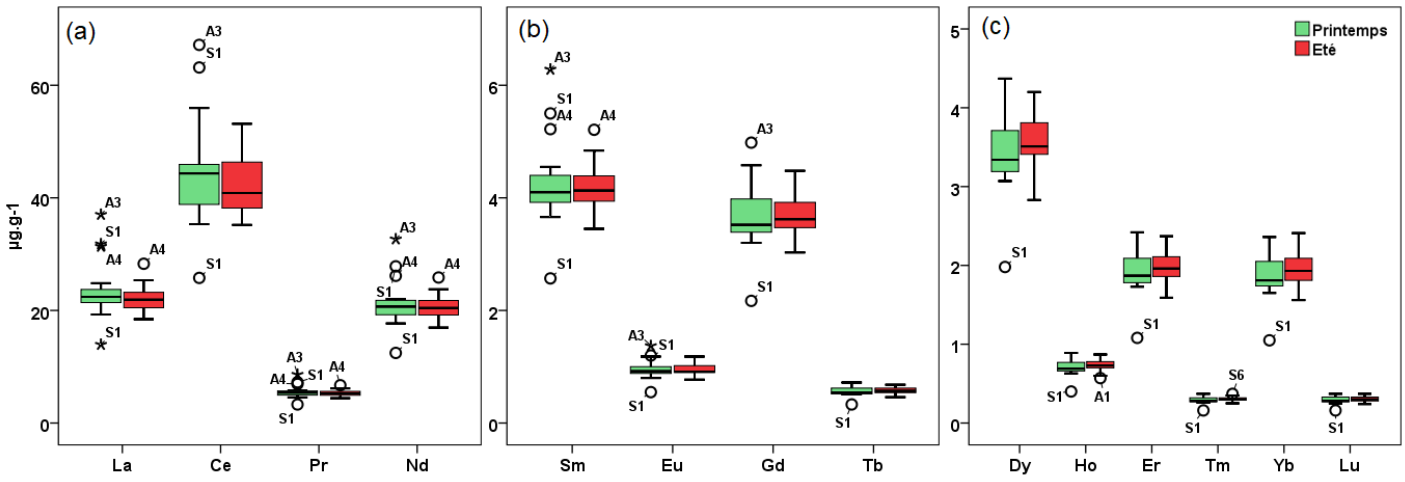

Figure 63. Variation saisonnière de la concentration des REE dans les sédiments du Sebou Boite représentée par des boites à moustache discriminées selon les trois groupes de REE (LREE à gauche (a), MREE au centre (b) et HREE à droite (c)). Vert : Printemps ; rouge : été.

A l'échelle spatiale, l'ordre de dominance des terres rares basées sur ∑REE moyenne par station, est comme suit (Tab. XXXI) : A4 > A3 > S6 > S1 > A2 > S5 > A1 > S4 > S2 > S3. Sur le cours d'eau du fleuve Sebou (code S), la concentration moyenne des REE augmente de l'amont (stations S2 et S3) vers l'aval du bassin (station exutoire S6). Les stations A3 et A4 situées sur l'affluent Lben, drainant des gisements minier de sels (Jbel Tissa) et l'affluent d'Ouergha (aval du barrage Idriss 1er), respectivement, présentent ∑REE les plus élevées (129.31 et 124.58 µg.g^{-1}, respectivement), alors que la station S3 qui est la plus soumise aux influences anthropiques (El Mrissani et al., 2021) est la moins concentrée (∑REE= 93.13 µg.g^{-1}). Les concentrations les plus élevées en REE sont observées pour l'échantillon S1 prélevés au niveau du barrage Allal Al Fassi durant la première campagne (Mars, 2018). Etant donné qu'il n'y a pas de sources potentielles de pollution anthropique en amont du barrage, cet enrichissement peut être expliqué (tout comme pour les ETM (cf. chapitre IV)) par la dominance de la fraction fine dans cet échantillon (0% Sable, 0% Limon grossier, 73% limon fin, 27% argile) (cf. chapitre IV, section I).

La matrice de corrélation (r de Pearson) réalisée pour les concentrations des terres rares dans les sédiments du Sebou révèle des coefficients de corrélation très significatifs (Tab. XXXII). Les relations sont plus significatives au sein de chaque groupe de terres rares : légères (LREE), moyennes (MREE) et lourdes (HREE), avec des coefficients de corrélation similaires variant entre 0.93 et 0.99 au sein de chaque groupe. Ces relations expriment un fractionnement entre les différents groupes de terres rares (légères, moyennes et lourdes), comme déjà observé par N'Guessan (2008) pour les sédiments de la rivière Gascogne (France), par Assaker (2016) pour la rivière d'Ibrahim (Liban) et par Sow (2018) pour la rivière du Milo. Ce fractionnement est bien mis en évidence sur le profil de normalisation des REE par rapport à un matériel de référence (Riou, 1999).

Tableau XXXII. Matrice de corrélation de Spearman entre les concentrations totales des différentes REE des sédiments du bassin versant du Sebou, toutes saisons et stations confondues (r, N = 34, p < 0.01)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	**1.00**													
Ce	**0.89**	**1.00**												
Pr	**0.98**	**0.93**	**1.00**											
Nd	**0.96**	**0.92**	**0.99**	**1.00**										
Sm	0.92	0.92	0.98	0.99	**1.00**									
Eu	0.87	0.86	0.93	0.95	**0.96**	**1.00**								
Gd	0.87	0.86	0.94	0.96	**0.97**	**0.97**	**1.00**							
Tb	0.79	0.83	0.88	0.90	**0.92**	**0.94**	**0.98**	**1.00**						
Dy	0.76	0.80	0.85	0.88	0.91	0.92	0.96	0.99	**1.00**					
Ho	0.74	0.79	0.82	0.85	0.89	0.89	0.94	0.98	**0.99**	**1.00**				
Er	0.71	0.76	0.80	0.83	0.87	0.87	0.93	0.97	**0.98**	**0.99**	**1.00**			
Tm	0.68	0.72	0.77	0.81	0.85	0.85	0.91	0.95	**0.98**	**0.98**	**0.99**	**1.00**		
Yb	0.66	0.71	0.75	0.79	0.84	0.82	0.90	0.95	**0.97**	**0.97**	**0.99**	**0.99**	**1.00**	
Lu	0.63	0.69	0.73	0.77	0.81	0.80	0.88	0.93	**0.95**	**0.96**	**0.98**	**0.99**	**0.99**	**1.00**

II. Distribution des terres rares normalisées et anomalies

Le fractionnement précédemment observé dans la distribution des terres rares (Tab. XXXII) peut être observé en normalisant les concentrations de ces éléments dans les sédiments par rapport à celles d'un matériel de référence (Coryell et al., 1963 ; Masuda, 1962). Selon Riou (1999), cette méthode est efficace pour s'affranchir des variations absolues des concentrations en REE résultant de la nucléosynthèse et ainsi de n'identifier que celles issues des processus géochimiques, permettant ainsi de tracer l'histoire géochimique de l'échantillon.

Dans cette étude, la normalisation a été effectuée par rapport aux concentrations moyennes des roches-mères locales du bassin versant Sebou (Tab. XXXI). Deux autres matériaux de référence ont été utilisés à titre de comparaison, à savoir : (i) les roches du bassin versant de la Tafna (Benabdelkader et al., 2019), disposant d'une formation lithologique similaire à celle du bassin du Sebou ; (ii) et ceux du Post Archean Australian Shale (PAAS, Taylor & McLennan, 1985), fréquemment utilisé dans les procédures de normalisation des terres rares dans les sédiments fluviaux (Adebayo et al., 2022 ; Assaker, 2016 ; Avumadi et al., 2019 ; Badassan et al., 2020 ; Haida, 2000 ; Kumar et al., 2019 ; N'Guessan, 2008 ; Rétif et al., 2022 ; Sow et al., 2018 ; Xu & Han, 2009)

Le fractionnement entre LREE et HREE a été évalué par le rapport $(La/Yb)_N$, celui entre LREE et MREE par le rapport $(La/Sm)_N$, et enfin celui entre MREE et HREE par le rapport $(Sm/Yb)_N$. Un rapport supérieur à 1 indique un enrichissement des terres rares les plus légères par rapport aux plus lourdes (HREE), et inversement s'il est inférieur à 1.

Les anomalies identifiées dans la distribution des REE normalisées permettent de déterminer certains processus géochimiques, comme le fractionnement ainsi que d'identifier l'origine de certains éléments. Dans cette étude, les anomalies en cérium (Ce/Ce*) (Sholkovitz, 1995) et en europium (Eu*) (Elderfield & Greaves, 1982 ; Taylor & McLennan, 1985), fortement contrôlées par les conditions redox du milieu, sont calculées selon les équations suivantes (Leleyter, 1998 ; McLennan, 1989a) :

$$Ce/Ce^* = 3(Ce)_N/[2(La_N)_N+(Nd)_N] \quad \text{(éq. 14)}$$

$$Eu/Eu^* = (Eu)_N/[(0.67 \times Sm_N) + (0.33 \times Tb_N)] \quad \text{(éq. 15)}$$

Une anomalie positive (> 0) ou négative (0 <) indique un enrichissement ou appauvrissement en Ce* et Eu* par rapport aux REE voisins, alors qu'une valeur égale à 1 révèle que l'élément n'a pas été fractionné par rapport à la composition géochimique du matériel de référence utilisé (Sholkovitz, 1995).

Les profils de distribution des concentrations moyennes (des différentes campagnes) des terres rares, par station de prélèvement, normalisés avec le PAAS, les roches mères du bassin versant de la Tafna et du Sebou, sont présentés sur la figure 64.

Les résultats de la normalisation avec le PASS montrent que les sédiments du Sebou sont appauvris en REE (<1), avec une distribution convexe au niveau des terres rares moyennes, et une anomalie négative en Ce et positive en Eu (Fig. 64a). Cette distribution indique un fractionnement entre les trois groupes des REE, montrant un enrichissement en MREE et un appauvrissement en LREE par rapport aux HREE (Fig. 64a). Ces résultats sont comparables à ceux trouvés par Haida (2000) pour les sédiments du Sebou et ceux de Benabdelkader et al. (2019) pour ceux de la Tafna normalisés par le PAAS.

Le profil de distribution des REE au niveau des stations sont presque identiques, caractérisés par un enrichissement croissant relatif de ces éléments, de l'amont vers l'aval du fleuve Sebou (S6 > S1 > S5 > S4 > S2 > S3) (Fig. 64a).

La normalisation réalisée avec les roches du bassin versant de la Tafna révèle un profil à enrichissement et fractionnement des REE bien différent de celui obtenu avec le PASS (Fig.

64b). Seul l'ordre des stations reste le même. Contrairement au PAAS, cette normalisation indique un enrichissement en REE (≥ 1.5) pour toutes les stations et un fractionnement plus important entre LREE et HREE, montrant cette fois-ci un enrichissement en LREE par rapport au HREE, avec une faible anomalie négative en Ce et une anomalie positive très marquée en Eu. Ces résultats rejoignent ceux observés par plusieurs auteurs (Benabdelkader et al., 2019 ; Goldstein & Jacobsen, 1988 ; N'Guessan, 2008 ; Sholkovitz, 1992 ; Sow et al., 2018), qui indiquent qu'en général, les sédiments de rivières ont des profils de distribution de REE uniformes, similaires et caractérisés par un enrichissement en terres rares légères (LREE) par rapport aux terres rares lourdes (HREE), avec peu ou pas d'anomalies en cérium (Ce) et en europium (Eu).

Cependant, et de façon surprenante, bien que les roches de la Tafna aient une similarité lithologique à celles du Sebou, avec des concentrations moyennes en REE presque identiques, la normalisation avec les roches du Sebou conduit à un fractionnement entre REE encore plus différent. Selon cette normalisation, les sédiments sont légèrement enrichis en LREE par rapport au HREE et présentent un profil de distribution des REE légèrement aplati (Fig. 64c). L'ordre d'enrichissement des stations reste le même que celui observé en normalisant par le PAAS ou par les roches de la Tafna, toutefois le profil des REE n'est pas uniforme et présente une certaine différence d'une station à une autre, notamment en MREE et HREE.

Le fractionnement observé entre LREE-HREE, LREE-MREE et MREE-HREE peut être mieux quantifié en calculant les ratios La/Yb, La/Sm et Sm/Yb normalisés aux roches du Sebou, respectivement (Tab. XXXIII). Les valeurs de ces ratios dans tous les échantillons prélevés (toutes campagnes) varient entre 0.84 et 1.40, 0.93 et 1.13, et 0.89 et 1.27, avec une moyenne respective de 1.07, 1.01 et de 1.03. Ces valeurs indiquent un léger enrichissement des LREE par rapport aux HREE, tandis qu'il est faiblement observé entre les LREE et MREE. Les fractionnements les plus importants sont observés au niveau des stations S1 et A4 situées respectivement au niveau du Barrage Allal Al Fassi et de la rivière Ouergha en aval du barrage Al Wahda. Ceci souligne le rôle des barrages (dont les sédiments sont plus enrichis en fraction fine) dans la rétention des terres rares légère (LREE), comme précédemment souligné par Benabdelkader et al. (2019).

Les stations S3 et S4 identifiées comme les plus impactées par l'activité anthropique (cf. chapitre IV), ainsi que la station S5 sont celles qui présentent un profil les plus aplatit (Fig. 64c)

indiquant que les REE de ces échantillons ont une signature proche à la composition géochimique en REE dans le matériel de référence locale.

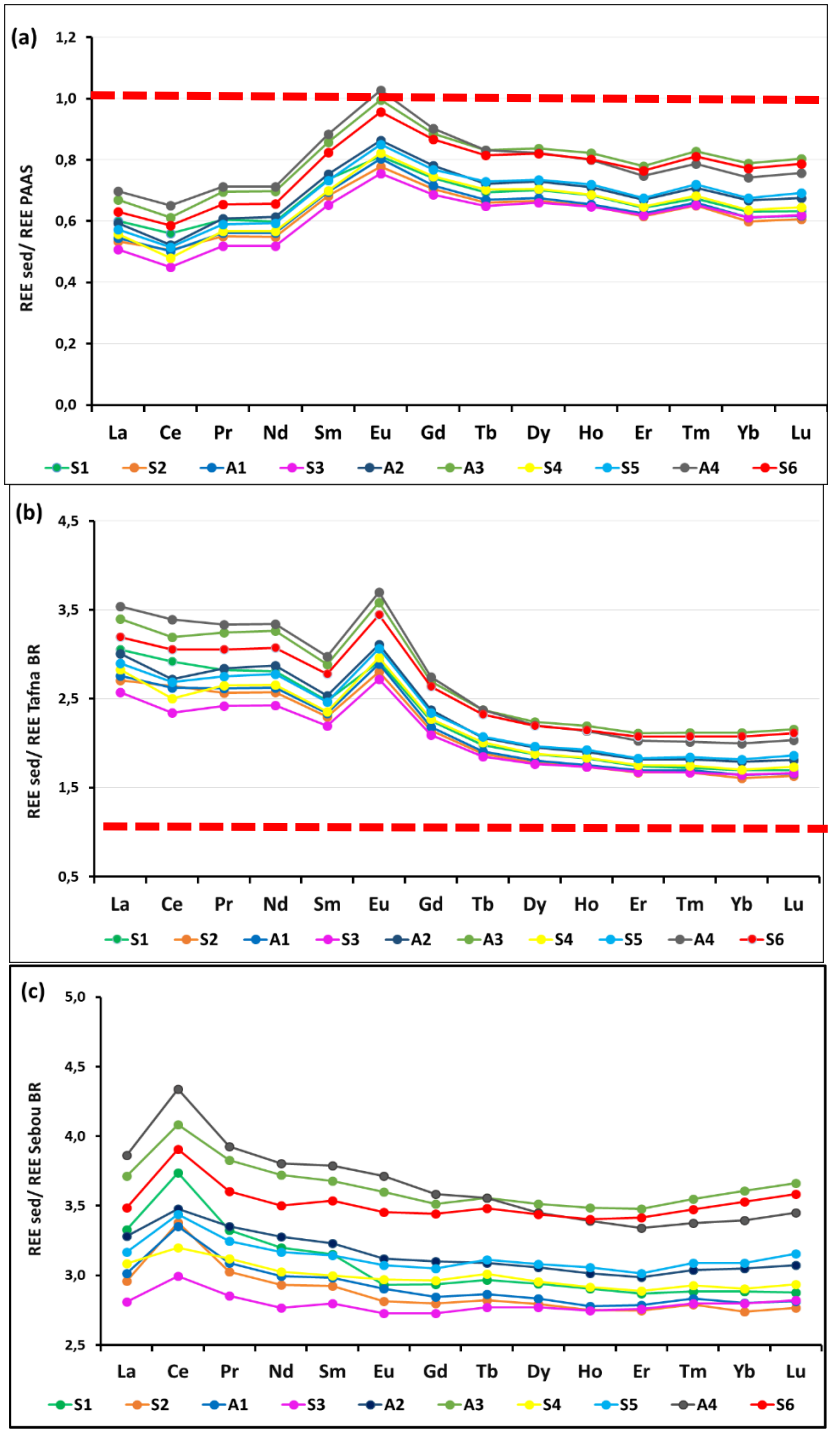

Figure 64. Profils de distribution des concentrations moyennes par station des terres rares normalisées par les roches du PAAS (a), de la Tafna (b) et du Sebou (c). La ligne en trait d'union rouge représente le seuil à « 1 » d'enrichissement ou d'appauvrissement.

Tableau XXXIII. Valeurs moyennes ($\bar{x}$) par station (toutes les campagnes) des anomalies (Ce* et Eu*) et du fractionnement entre les terres rares légères et lourdes $(La/Yb)_N$, légères et moyennes $(La/Sm)_N$, et les terres rares moyennes et lourdes $(Sm/Yb)_N$ dans les sédiments, normalisées par rapport aux concentrations moyennes des roches mères locales du bassin du Sebou. Min = Minimum et Max = Maximum.

		Fractionnement			Anomalies	
		$(La/Yb)_N$	**$(La/Sm)_N$**	**$(Sm/Yb)_N$**	**Ce***	**Eu***
S1	$\bar{x}$	1.16	1.05	1.10	1.13	0.95
S2	$\bar{x}$	1.08	1.01	1.07	1.14	0.97
A1	$\bar{x}$	1.08	1.01	1.07	1.11	0.99
S3	$\bar{x}$	1.01	1.00	1.00	1.07	0.98
A2	$\bar{x}$	1.08	1.02	1.06	1.06	0.98
A3	$\bar{x}$	1.03	1.00	1.02	1.10	0.99
S4	$\bar{x}$	1.07	1.03	1.04	1.04	0.99
S5	$\bar{x}$	1.03	1.01	1.02	1.09	0.98
A4	$\bar{x}$	1.14	1.02	1.11	1.13	1.00
S6	$\bar{x}$	0.99	0.99	1.00	1.12	0.98
Sédiments Sebou	Min	0.84	0.93	0.89	1.02	0.92
	Max	1.40	1.13	1.27	1.21	1.01
	$\bar{x}$	1.07	1.01	1.03	1.11	0.98

L'action de certains processus post altération comme le lessivage, l'adsorption ou la dissolution différentielle des REE dans l'eau peuvent être à l'origine des fractionnements observés. En effet, il a été démontré que dans les milieux aquatiques, les LREE sont plus adsorbées sur les surfaces des sédiments, tandis que les HREE ont tendance à dissoudre plus facilement (Koeppenkastrop et al., 1991 ; Sholkovitz, 1992).

Dans la station exutoire (S6), les sédiments sont plus enrichis en HREE par rapport aux LREE, probablement en raison de leur texture plus riche en limons grossiers (cf. chapitre IV, section I.). En effet, les relations entre le rapport $(La/Yb)_N$ et les différentes fractions du sédiment (fraction très fine, limon fin + argile ≤ 20µm et fraction grossière, 20 < limons grossiers ≤ 63µm) (Fig. 65), révèlent que les sédiments les plus riches en fraction très fine sont les plus concentrés en LREE, et inversement, soulignant ainsi la contribution de la taille des particules dans le

fractionnement des REE dans les sédiments (Benabdelkader et al, 2019 ; Bayon et al., 2015 ; Caetano et al., 2013 ; Prasad & Ramanathan, 2008).

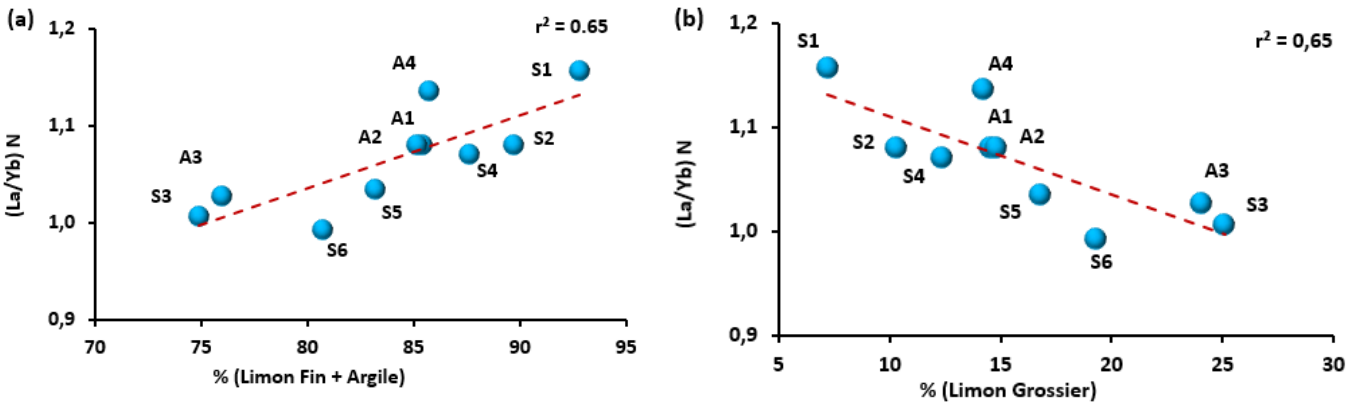

Figure 65. Relations entre les valeurs moyennes des campagnes par station du ratio $(La/Yb)_N$ et (a) la fractions très fine (limon fins + argiles ≤ 20 µm) ; (b) la fraction grossière (20 < limons grossiers ≤ 63 µm). N = 10 ; p < 0.01

Le fractionnement des REE selon les saisons de prélèvement a été également étudié (Fig. 66 et Tab. XXXIV). De façon générale, la distribution des concentrations moyennes en REE par saison est presque similaire à celle observée dans les profils des concentrations moyennes (toutes saisons confondues) (Fig. 64c). L'ordre d'enrichissement des REE dans les stations est aussi comparable à celui observé pour les moyennes générales à l'exception des stations A3 et à moindre degré A1 qui sont plus enrichies au printemps qu'en été (Fig. 66).

Les ratios normalisés, La/Yb, La/Sm et Sm/Yb, moyens par station en fonction des saisons (Tab. XXXIV), varient dans la même gamme des valeurs que ceux calculés pour les concentrations moyennes générales (Tab. XXXIII), avec une moyenne respective de 1.11, 1.03 et 1.08 au printemps, et de 1.02, 1.00 et 1.02 en été. Au printemps, les LREE sont plus enrichies que les HREE à l'exception des stations S3 et A2. Un fractionnement plus important et particulièrement significatif pour les terres rares légères est observé pour les stations A3 (Ce_N = 4.74 ; Ho_N= 3.70) et S6 (Ce_N = 3.88 ; Ho_N= 3.25) au printemps et dans la station A4 durant les deux saisons (Ce_N = 4.25 et Er_N= 3.21 en printemps ; Ce_N = 4.43 et Er_N = 3.37 en été). Le fractionnement des LREE par rapport au HREE est moins évident en été particulièrement dans les stations A3, S4, S5 et S6 ($0.92 \leq (La/Yb)_N \leq 0.97$) dû à une concentration en HREE légèrement plus élevé en été qu'au printemps (Tab. XXXIV). Cette différence peut être liée à la granulométrie des sédiments qui est plus enrichie en particules fines au printemps qu'en été

(cf. chapitre IV, section I., Fig. 50b). Les stations S2, A1 et S4 ont les mêmes profils de saisonniers de distribution.

La station S1, indique au printemps un enrichissement important et en outre un enrichissement plus marqué en LREE par rapport aux MREE et HREE, alors qu'en été, les MREE sont moins enrichis par rapport aux LREE et aux HREE.

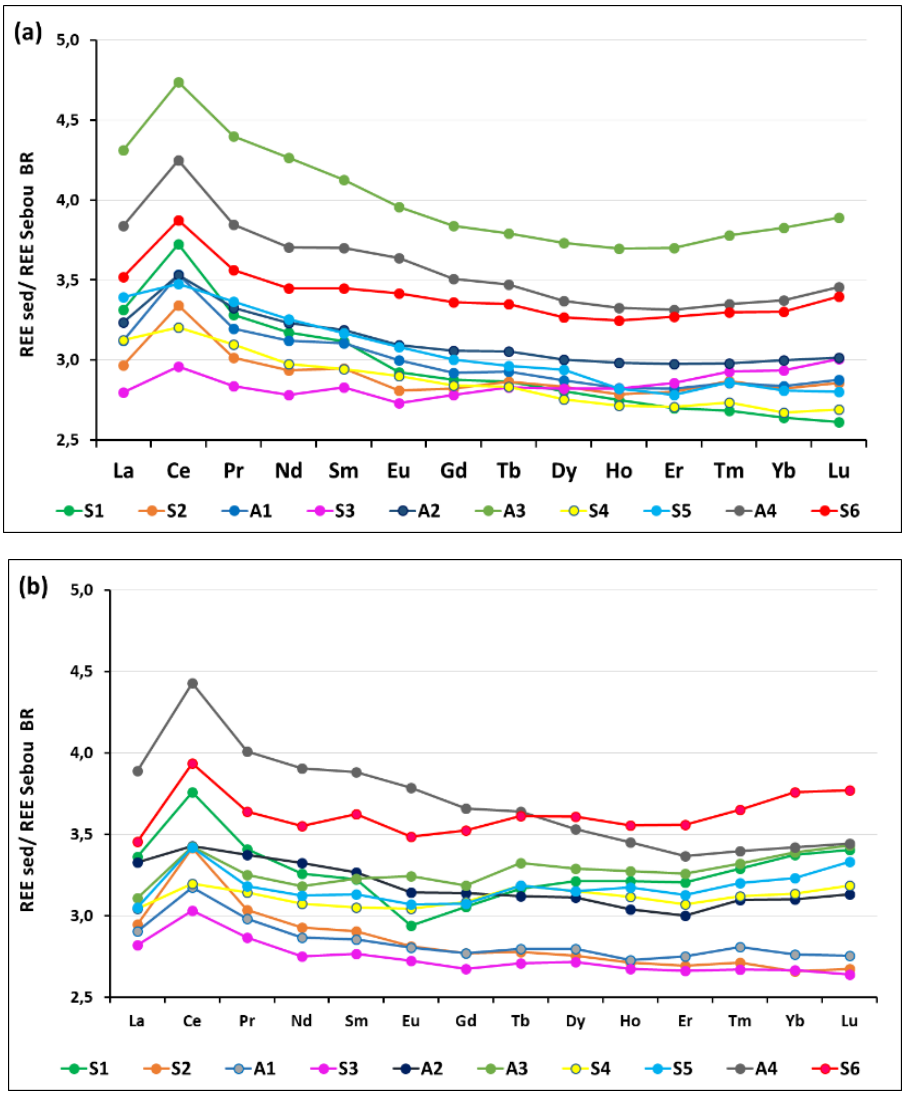

Figure 66. Profils de distribution des concentrations moyennes (par station et par saison) des terres rares normalisées par rapport aux roches du Sebou. (a) : printemps, (b) : été.

Tableau XXXIV. Valeurs moyennes des ratios de fractionnement entre les terres rares légères et lourdes $(La/Yb)_N$, légères et moyennes $(La/Sm)_N$, moyennes et lourdes $(Sm/Yb)_N$ dans les sédiments, normalisées par rapport aux concentrations moyennes des roches mères locales du bassin du Sebou, par station selon les saisons de prélèvement.

		$(La/Yb)_N$		$(La/Sm)_N$		$(Sm/Yb)_N$	
		Printemps	Eté	Printemps	Eté	Printemps	Eté
S1	$\bar{x}$	1.24	1.00	1.05	1.04	1.18	0.96
S2	$\bar{x}$	1.05	1.11	1.01	1.01	1.04	1.09
A1	$\bar{x}$	1.10	1.06	1.00	1.02	1.10	1.04
S3	$\bar{x}$	0.95	1.06	0.99	1.02	0.96	1.04
A2	$\bar{x}$	1.08	1.08	1.01	1.02	1.07	1.06
A3	$\bar{x}$	1.13	0.93	1.03	0.97	1.08	0.96
S4	$\bar{x}$	1.17	0.97	1.06	1.00	1.10	0.97
S5	$\bar{x}$	1.21	0.95	1.07	0.97	1.13	0.97
A4	$\bar{x}$	1.13	1.14	1.03	1.00	1.09	1.13
S6	$\bar{x}$	1.07	0.92	1.02	0.95	1.04	0.97
Sédiment du bassin Sebou	Min	0.85	0.84	0.93	0.93	0.89	0.90
	Max	1.40	1.19	1.13	1.04	1.27	1.16
	$\bar{x}$	1.11	1.02	1.03	1.00	1.08	1.02

Sous certaines conditions de redox, Ce et Eu sont les seuls éléments parmi les REE pouvant changer d'état d'oxydation, respectivement de Ce^{3+} à Ce^{4+} et d'Eu^{3+} à Eu^{2+}. Ces oxydations induisent une modification dans leur comportement géochimique révélée par des anomalies positives ou négatives des valeurs de concentrations normalisées (Kabata-Pendias, 2000 ; McLennan, 1989a). La normalisation des REE dans les sédiments (toutes campagnes) par rapport aux roches du bassin Sebou, indique des anomalies positives significatives en Ce* (éq. 14) dont les valeurs varient entre 1.02 et 1.21, avec une moyenne de 1.11 (Tab. XXXIII). Ces anomalies s'observent quelle que soit la saison (Fig. 66 ; Tab. XXXV), à l'exception des stations S4 et S5 au printemps et des stations A2 et S4 en été. L'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} confère à cet élément une relative stabilité, pouvant conduire à l'apparition d'une anomalie positive dans la distribution des REE. Cette anomalie est plutôt contrôlée par les oxydes de fer et de manganèse dont les sites sont favorables pour l'adsorption de Ce, comme observé par Leleyter (1999) dans les sédiments de Piracicaba au Brésil, par Sow et al. (2018) dans les sédiments du Milo à Kankan et par Badassan et al. (2019) dans les sédiments du Lomé au Togo.

Pour l'europium, les anomalies sont négatives à non significatives (éq. 15) avec des valeurs qui oscillent en général entre 0.92 et 1.01, et une moyenne de 0.98 (Tab. XXXV). Sur les profils de

distributions générales, ces anomalies sont faiblement distingués (cf. Fig. 64c). Ceci est aussi observé durant les saisons d'échantillonnage (Fig. 66), à l'exception des stations S2 et S3 en printemps, et S1, A2 et S6 en été, où l'anomalie est plus évidente. Des anomalies positives sont aussi observées pour Sm, dans les stations S2, S3 durant les deux saisons et dans la S6 en printemps, ainsi que pour Tm dans les stations S2, S3, S4, S5 en printemps et dans les stations S2 et A1 en été.

Tableau XXXV. Valeurs moyennes ($\bar{x}$) par station des anomalies en Ce* et Eu* dans les sédiments du bassin de Sebou durant les deux saisons d'échantillonnages « printemps » et « été ». Min = Minimum et Max = Maximum.

		Printemps		Eté	
		Ce*	Eu*	Ce*	Eu*
S1	$\bar{x}$	1.12	0.96	1.13	0.92
S2	$\bar{x}$	1.13	0.96	1.16	0.98
A1	$\bar{x}$	1.13	0.98	1.10	0.99
S3	$\bar{x}$	1.06	0.97	1.08	0.99
A2	$\bar{x}$	1.09	0.98	1.03	0.98
A3	$\bar{x}$	1.11	0.98	1.09	1.00
S4	$\bar{x}$	1.04	1.00	1.05	0.98
S5	$\bar{x}$	1.04	0.99	1.11	0.97
A4	$\bar{x}$	1.13	1.00	1.14	1.00
S6	$\bar{x}$	1.11	1.00	1.13	0.96
Sédiment bassin Sebou	Min	1.03	0.94	1.02	0.92
	Max	1.19	1.01	1.21	1.00
	$\bar{x}$	1.11	0.98	1.10	0.98

L'origine du fractionnement des REE a été amplement discutée par les géochimistes. Deux hypothèses se posent : (i) la première suppose que le fractionnement observé entre les REE est contrôlé par des processus physicochimiques de l'eau (Goldstein & Jacobsen, 1988 ; Koeppenkastrop et al., 1991 ; Sholkovitz et al., 1994), (ii) la seconde estime que le fractionnement est plutôt influencé par les apports résultant de l'altération physico-chimique de la roche-mère locale (Hall et al., 1995 ; Keasler & Loveland, 1982). D'autres auteurs estiment qu'en plus de ces deux facteurs, l'échelle du bassin peut aussi jouer un rôle important dans les processus pouvant causer ces anomalies (Leybourne et al., 2000). Il serait donc plus raisonnable de penser que les sédiments d'un aussi grand bassin comme le Sebou (superficie totale estimée à 40 000 km² dont 26 100 km² sont étudiées dans le présent travail), reçoivent en réalité le

produit d'altération de plusieurs formations lithologiques (calcaire, dolomie, grès, sable, marne, évaporites), ce qui peut expliquer la distribution REE non uniforme d'une station à une autre (Fig. 64c).

En effet, si par exemple au lieu d'utiliser les concentrations moyennes des roches analysées (marne, calcaire, dolomie, évaporite), définies précédemment par « matériel de référence locale » ou « roches du Sebou », on normalise les REE dans les sédiments du Sebou seulement par rapport aux concentrations moyennes des roches calcaires et dolomitiques (type de roches les plus dominantes et le plus présentes à l'échelle du bassin), les REE seront distribuées et enrichies différemment (Fig. 67a). L'enrichissement global est bien plus important si on normalise par rapport au calcaires et dolomies (entre 19.06 (Ce_N) et 9.00 (Ho_N ; Fig. 67a) que par rapport aux marnes (entre 1.4 et 2.1 ; Fig. 67b) ou aux concentrations moyennes des roches du Sebou (entre 4.34 (Ce_N) et 2.74 (Yb_N) ; Fig. 64c). Les distributions se caractérisent dans les deux cas par un enrichissement bien prononcé en LREE par rapport HREE, une distribution similaire pour toutes les stations, toujours principalement avec une anomalie positive en Ce. Outre l'enrichissement plus faible, la normalisation avec les roches marneuses, dont les apports sont aussi importants que celles des roches calcaires (notamment dans le moyen et bas Sebou), révèle des profils à allure beaucoup plus aplatie (Fig. 67b), comme observé avec les concentrations moyennes des roches à l'exception du taux d'enrichissement qui est plus faible (entre 2.06 (Ce_N) et 1.37 (Yb_N)) (Fig. 64c). Ceci indique une contribution significative de ces formations à la composition en REE du Sebou notamment pour S2 et S3.

La station A4 (recevant les apports de l'Ouergha qui draine des flyschs et des marnes) située en aval du barrage Idriss 1er et la station S1 (recevant les apports des formations carbonatées) située au niveau du Barrage Allal Fassi sont les seules qui gardent dans les trois normalisations (par les concentrations moyennes des roches du Sebou, calcaire + dolomie, Marne) le même profil caractérisé par un enrichissement important en LREE par rapport aux HREE, indiquant un contrôle de la granulométrie (fraction très fine< 20) de ces échantillons sur le fractionnement des REE plus important que celui de la lithologie.

De ces résultats, il peut être conclu que le fractionnement des REE dans les sédiments du Sebou dépend de la composition géochimique des formations drainées à l'échelle du bassin versant ainsi que de la taille des particules. Tout comme précédemment souligné pour les ETM (cf. chapitre IV, section IV.), le choix du matériel de référence influence fortement la distribution et l'enrichissement des REE. Il serait peut-être plus opportun, dans les bassins versants à grande

échelle dotés d'une diversité lithologique importante, de caractériser ce fractionnement au niveau de petits sous-bassins mono-lithologique, pour ensuite normalisaer les REE en utilisant le fractionnement par types de roche dominants.

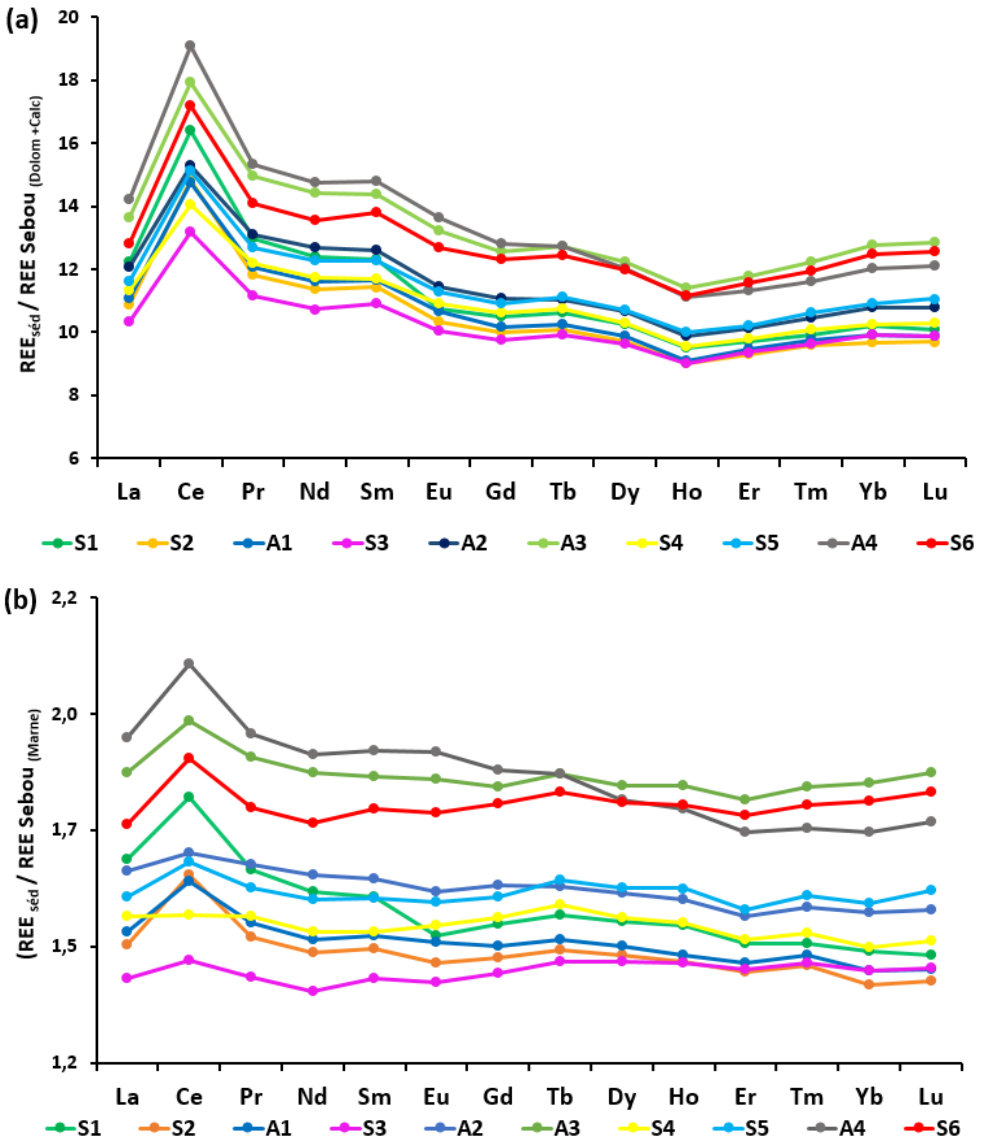

Figure 67. Profils de distributions des terres rares (REE) dans les sédiments du bassin versant du Sebou normalisés par la concentration moyenne : (a) des roches calcaires et dolomies, et (b) des roches marneuses, prélevées au niveau du bassin versant du Sebou.

III. Origines des REE et facteurs de contrôle du fractionnement

Comme montré, le substratum rocheux de référence joue un rôle important dans le fractionnement des REE dans les sédiments. Cependant, évaluer celui qui est adéquat et représentatif par rapport à la composition géochimique des sédiments étudiés, reste un challenge. En effet, pas seulement l'abondance de la roche mais son degré d'altérabilité et la richesse en REE des minéraux qui la composent, sont importants (Hall et al., 1995). L'origine des REE (naturelle et/ou anthropique) ainsi que leur fractionnement peuvent aussi être appréciés par des relations entre les REE et les éléments majeurs, les éléments traces métalliques (ETM) la matière organique et la granulométrie.

Bien que la normalisation indique un enrichissement des sédiments en REE par rapport aux roches mères locales, cet enrichissement ne saurait être un indicateur de contamination compte tenue de la forte affinité entre les REE et la fraction fine (Dubinin, 2004 ; Prasad & Ramanathan, 2008). En effet, cet enrichissement dans les sédiments issus de l'altération des roches mères peut indiquer un effet de concentration en lien avec les minéraux restant dans les sédiments relativement à la composition minéralogique initiale de la roche mère.

Dans le chapitre IV, il a été démontré que les ETM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) dans les sédiments sont principalement d'origine naturelle résultant principalement de l'altération des formations carbonatées du bassin (à l'exception des stations A1, S3 et S4). Une analyse des corrélations entre les REE et les ETM étudiés dans le chapitre IV peut aider à déterminer si les origines des REE sont aussi naturelles et/ou identifier, s'il y a lieu, une source de contamination d'origine anthropique. En excluant les concentrations élevées des ETM représentées par des « outliers » observées pour les échantillons des stations A1, S3 et S4, les coefficients de corrélation de Spearman indiquent des relations significatives entre les REE et les ETM (Tab. XXXVI). En effet, les LREE et MREE (La, Ce, Pr, Nd, Sm Eu et Gd) sont positivement corrélées avec Cr, Ni, Zn et Co, ce qui suggère une origine naturelle et ou des facteurs de contrôle communs de ces éléments comme les oxydes (Fe, Al, Mn) et les argiles et limons. Les relations les plus significatives sont pour les LREE. Au niveau des MREE, l'europium (Eu) est le plus significativement corrélé aux métaux, notamment à Co, Cr, Ni et Zn. Seul Co est fortement lié linéairement à toutes les REE (à l'exception de Yb et Lu), ce qui suggère une origine et/ou un contrôle commun par les minéraux argileux (McLennan, 2001), et les minéraux évaporitiques (Benabdelkader, 2019).

Tableau XXXVI. Coefficients de corrélation de Spearman entre les concentrations totales ($\mu g.g^{-1}$) des terres rares (REE) et des éléments traces métalliques (ETM). En gras : $r \geq 0.5$; ** : $p<0.01$; * : $p<0.05$; n=34.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
As	.15	0.15	0.09	0.07	0.07	-0.11	-0.05	-0.07	-0.03	-0.02	0.004	-0.02	-0.01	-0.06
Cd	.04	-0.14	-0.03	-0.06	-0.06	-0.12	-0.11	-0.08	0.001	0.01	0.01	-0.02	-0.02	-0.01
Co	**.72****	**.67****	**.80****	**.82****	**.79****	**.81****	**.76****	**.66****	**.58****	**.55****	**.55****	**.52****	.46*	.42*
Cr	**.65****	**.50***	**.60****	**.57****	.49*	**.61****	**.50***	0.39	0.28	0.25	0.21	0.17	0.10	0.07
Cu	0.35	0.06	0.32	0.33	0.28	.42*	0.34	0.25	0.18	0.15	0.12	0.10	0.05	0.05
Ni	**.82****	**.62****	**.80****	**.77****	**.67****	**.73****	**.62****	.46*	0.37	0.33	0.32	0.27	0.20	0.17
Pb	0.26	0.24	0.22	0.21	0.18	0.16	0.14	0.13	0.07	0.05	0.01	-0.01	-0.02	-0.11
Zn	**.80****	**.61****	**.77****	**.74****	**.67****	**.65****	**.62****	**.55****	.49*	.46*	.42*	0.37	0.34	0.27

Les relations entre les REE légères et moyennes (représentées par le lanthane, par exemple) et les ETM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), incluant les concentrations de tous les échantillons analysés, sont montrées sur la figure 68. Les concentrations élevées en ETM, des stations S3, S4 et A1, ne sont pas accompagnées par un enrichissement en REE. Les valeurs les plus élevées

en REE sont plutôt observées dans les stations S1 et A4 confirmant ainsi l'influence des barrages (Benabdelkader et al., 2019) et de la fraction fine (Caetano et al., 2013 ; Mao et al., 2014) dans l'enrichissement des REE de ces échantillons. La station A3, située sur l'affluent Lben, représente aussi des concentrations très élevées en REE. Ces fortes valeurs sont essentiellement issues des minerais de sels du Jbel Tissa drainées par le Lben (formations évaporitiques). Tous ces constats permettent de dire que le bassin versant du Sebou n'est pas sujet à des contaminations en REE d'origine anthropique, stockées dans les sédiments, y compris dans les stations ou la contamination pour certains métaux a été mise en évidence.

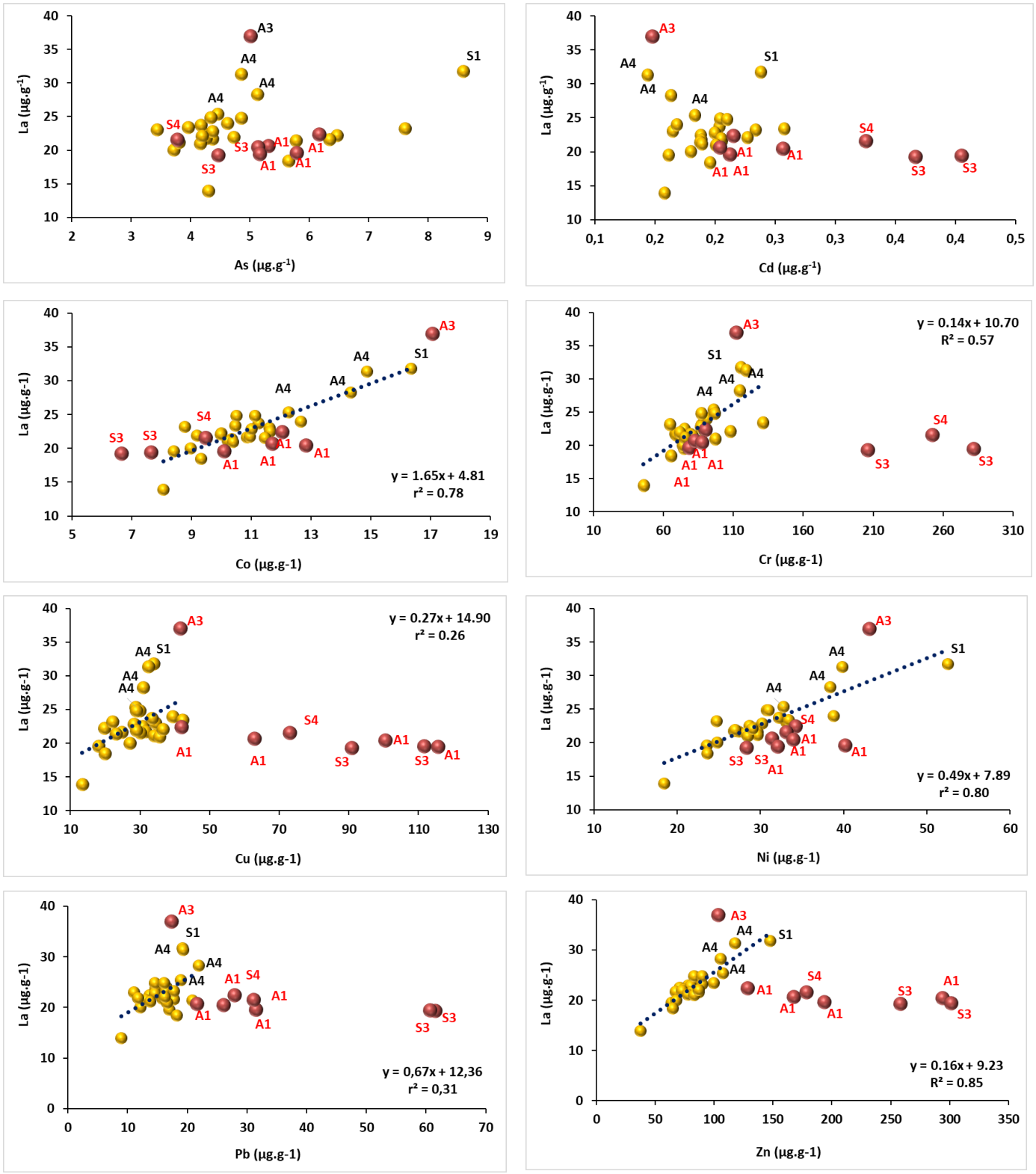

Figure 68. Relations entre les concentrations en lanthane (La) et les éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn). N= 26 ; $p < 0.05$; En rouge sont exclus des équations les « Outliers ; n = 8 » des ETM présents dans les stations A1, S3, A3 et S4, toutes saisons confondues.

Au cours de l'altération, la transformation de la roche locale en produits secondaires (à savoir les sédiments) est accompagnée d'une une série de processus physico-chimiques (dissolution, précipitation, adsorption désorption) favorisant ainsi l'enrichissement d'un élément par rapport à un autre. En conséquence, les concentrations et le profil de distribution des REE entre les roches et les sédiments seront différents. La concentration et le transport des REE dans la phase solide des rivières, vont dépendre ainsi des différents composants des sédiments, à savoir : les argiles, les oxydes, les carbonates et la matière organique. Compte tenu de ce qui précède, une analyse en composante principale (ACP) a été réalisée, utilisant comme données de base les concentrations totales des REE, le rapport $(La/Yb)_N$ ainsi que les facteurs susceptibles de contrôler l'enrichissement et le fractionnement des REE dans les sédiments du bassin du Sebou, comme les éléments majeurs (Si, Ca, Al, Fe, Mn, P), le carbone organique particulaire (COP) et la texture (les argiles , les limons Fins + argiles ; et les limons grossiers, (Tab. XXXVII ; Fig. 69) (Marmolejo-Rodríguez et al., 2007 ; Polyakov & Nearing, 2004 ; Ramesh et al., 1999)

Dans un premier temps, l'ACP a été réalisée sur les concentrations moyennes par saison (printemps, été) ainsi que par condition hydrologique (hautes eaux (campagne 1) et basses eaux (campagnes 2, 3 et 4). Etant donné que le comportement des REE était similaire dans toutes ces conditions, et en vue de simplifier, dans ce qui suit, l'étude du comportement et des facteurs de contrôles des REE dans les sédiments du Sebou a été réalisée sur les concentrations moyennes par station des différents variables analysées, toutes campagnes confondues.

Les axes CP1 et CP2, à valeurs propres supérieures à 1, expliquent environ 85% de l'information totale retenue dans la matrice de données (Fig. 69). Le premier axe (CP1) domine largement sur le second (CP2) et représente environ 67 % de la variance totale. A cet axe sont fortement et positivement corrélées les concentrations en REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ainsi qu'en Si, Al et Fe (facteurs de chargement > 0.76), et à un degré moindre le manganèse (Mn). Les stations les plus enrichies en REE, à savoir A3, A4 et S6, sont les plus corrélés au CP1. A ce même axe, le calcium (Ca) est négativement corrélé. Ces résultats rejoignent ceux de Laveuf et al. (2008) indiquant que les REE sont préférentiellement substitués au Ca lessivé durant la dissolution des minéraux carbonatés dans les sols. Au niveau des REE, la figure 69a montre que deux sous-groupes sont distingués : (i) les LREE (La, Ce, Pr, Nd) et MREE (Sm, Eu) d'avantage corrélés au fer, à l'aluminium et au manganèse ; (ii) les MREE (Gd, Tb) avec les HREE (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) qui tendent plus vers la silice.

Les LREE sont liées aux oxydes de Fe et Al et dans une moindre mesure, aux oxydes de Mn, notamment pour le cérium (Ce) (Aubert et al., 2004 ; Laveuf et al., 2008), ce qui peut expliquer l'anomalie positive observée dans le profil de distribution des REE dans les sédiments du Sebou. Dans les environnements silicatés, les terres rares moyennes à lourdes ont davantage tendance à être incluses par les minéraux résiduels (Cao et al., 2001 ; Compton et al., 2003). Bien que la composition géochimique des sédiments du Sebou soit fortement influencée par des apports carbonatés, ces derniers sont aussi enrichis par des apports marneux silicatés (sédiments composés de 40 % SiO_2), ce qui peut expliquer la relation observée entre la Si et les HREE. La silice est aussi plus enrichie dans les sédiments prélevés en aval ($\bar{x}_{S6}$ = 218 $mg.g^{-1}$) qu'en amont ($\bar{x}_{S2}$ = 154 $mg.g^{-1}$) du bassin (El Mrissani et al., 2021), suite aux apports plus importants des marnes au niveau du moyen et du bas Sebou, ce qui peut aussi expliquer l'enrichissement plus important des HREE dans les stations situées en aval du bassin (A4 et S6 ; Tab. XXXIII).

Le second axe (facteur de chargement égal à 18%) montre que le fractionnement entre LREE et HREE est aussi contrôlé par la taille des particules, illustré par une corrélation positive entre le rapport $(La/Yb)_N$ et la fraction très fines (Argile +limon fin), et une corrélation négative entre $(La/Yb)_N$ et les limons grossiers. Comme précédemment souligné par plusieurs auteurs, ces résultats indiquent que les LREE sont fortement liés aux surfaces des particules d'argiles et limons fins tandis que les HREE sont préférentiellement liés aux limons grossiers (Censi et al., 2004 ; Ramesh, et al., 1999).

Aucune des REE ne sont corrélée au carbone organique particulaire (COP) ou au phosphore (P) indiquant que la matière organique et les phosphates n'ont pas ou peu de contrôle sur l'origine, la distribution et le fractionnement des REE dans les sédiments du bassin versant du Sebou.

Tableau XXXVII. Matrice de l'analyse en composante principale (ACP) après rotation (coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes), valeurs propres et % de la variance de chaque composante. N = 34 ; p < 0.05.

Matrice des composantes après rotation			
Variables	**Composantes**		
	CP1	**CP2**	**CP3**
La	**,937**	,173	,262
Ce	**,898**	,258	,280
Pr	**,948**	,113	,281
Nd	**,946**	,092	,296
Sm	**,957**	,046	,282
Eu	**,979**	-,054	,190
Gd	**,966**	-,063	,246
Tb	**,953**	-,128	,259
Dy	**,937**	-,155	,293
Ho	**,931**	-,167	,298
Er	**,909**	-,225	,323
Tm	**,878**	-,264	,353
Yb	**,886**	-,281	,343
Lu	**,893**	-,326	,282
Si	**,866**	-,416	-,005
Al	**,916**	,311	-,024
Fe	**,885**	,317	,053
Mn	**,527**	,062	**,623**
Ca	**-,761**	,265	,437
P	-,340	**-,635**	**-,599**
COP	-,249	,141	**-,841**
LG	,176	**-,945**	,072
LF	-,441	**,517**	**-,617**
Arg	,230	**,730**	,557
LF_Arg	-,176	**,945**	-,072
La_Yb	,066	**,913**	-,137
Valeur propre	17.40	4.73	2.00
% de la variance	66.94	18.21	7.72
% Cumulés	66.94	85.16	92.88

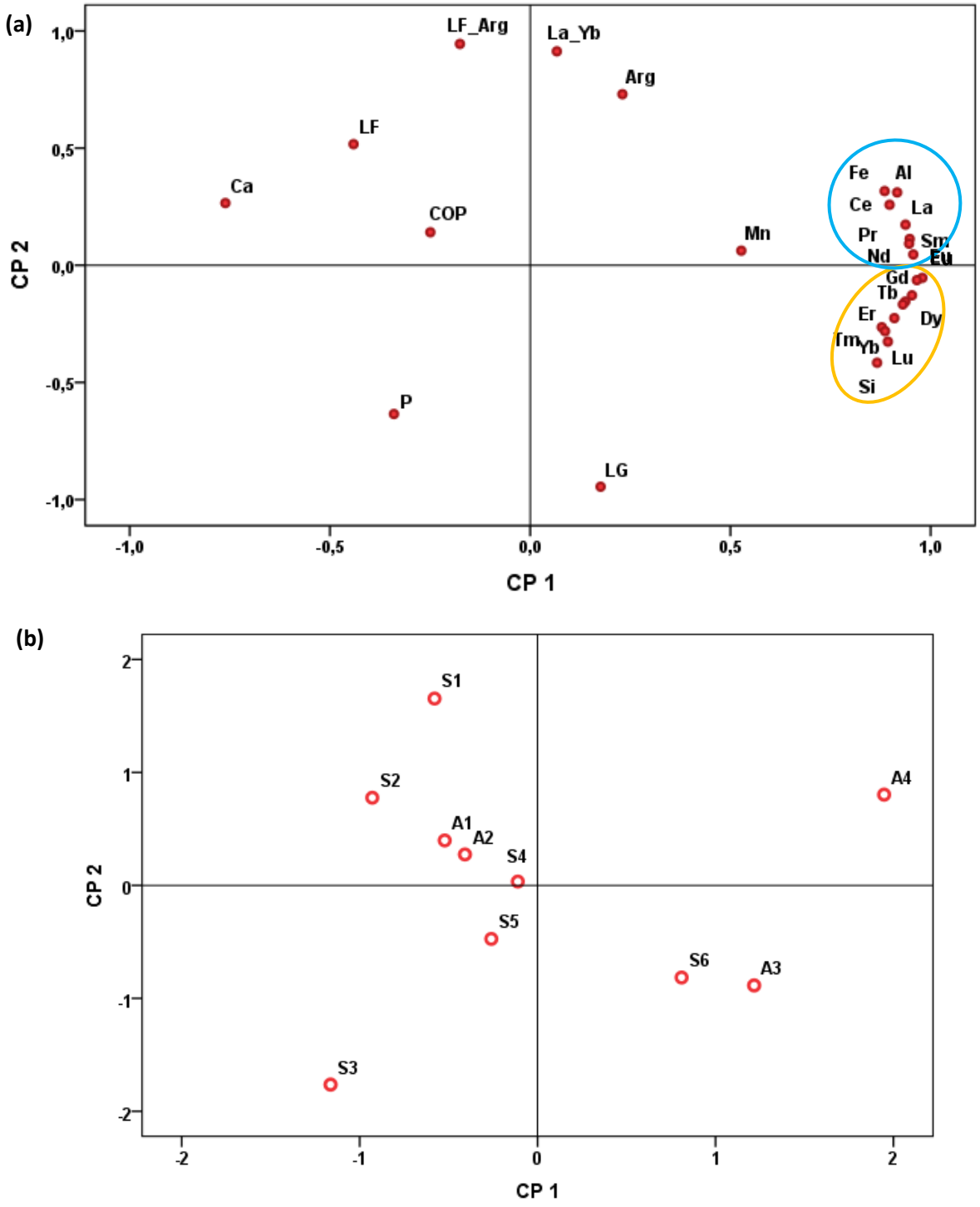

Figure 69. Plan factoriel des composantes CP1-CP2 (a) considérant la concentration totale moyenne des terres rares, le ratio La/Yb normalisé par la roche mère locale (La_Yb), le pourcentage des éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Mn, P), le carbone organique particulaire (COP) et les pourcentages des fractions granulométriques (Arg : Argiles ; LF_Arg : Limon Fins + Argiles ; LG : Limons Grossiers) dans les sédiments du BVS. (b) Correspond aux stations d'échantillonnage associées aux mêmes composantes.

Une ACP a été aussi réalisée entre les concentrations totales ($\mu g.g^{-1}$) en REE, en ETM (As, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb et Zn) et les teneurs du COP (%) (Fig. 70) en vue d'identifier la présence ou pas de contamination en REE ayant une origine commune avec les métaux, en particulier ceux qui sont fortement influencés par l'activité anthropique (cf. chapitre IV). Cette analyse montre que toutes les REE sont liées à l'axe 1 (CP1 ; 69 % de la variance totale), ainsi que le cobalt qui a été identifié, comme étant d'origine naturelle (cf. chapitre IV, section V). Par ailleurs, la matière organique particulaire (COP) est liée à l'axe 2 (18 % de la variance totale), ainsi que les métaux (Zn, Pb, Cu, Cr, Cd) les plus influencés par les activités anthropiques (cf. chapitre IV, section V). Les stations A3, A4 et S6 sont liées au CP1 alors que les stations S3 et S4 sont plutôt corrélées au CP2. Ces résultats confirment que les REE dans les sédiments du Sebou sont plutôt d'origine naturelle, non influencées par l'activité anthropique de la zone de Fès (A1, S3 et S4) et que l'enrichissement observé dans les stations A3, A4 et S6 est plutôt lié à une accumulation des REE dans la fraction fine et/ou dans les oxydes de Fe et de Mn. Toutefois, il n'est pas à exclure la possibilité que ces derniers contrôlent aussi les REE d'origine anthropique compte tenu de leur affinité.

De ces études statistiques, il est à retenir que les concentrations des REE dans les sédiments du bassin Sebou sont principalement d'origine naturelle et fortement contrôlées par l'abondance de la fraction fine dans les sédiments. Le fractionnement du profil des REE dépend d'une part, de la nature lithologique du bassin et d'autre part, des processus post altération favorisant ainsi l'adsorption/complexation des LREE sur les oxydes de Fe et d'Al et sur la fraction très fine (les limons fins et les argiles ≤ 20 µm), tandis que les HREE sont préférentiellement à la fraction résiduelle comme le montre leur lien à la silice, et aux limons grossiers (20 ≤ LG ≤63µm).

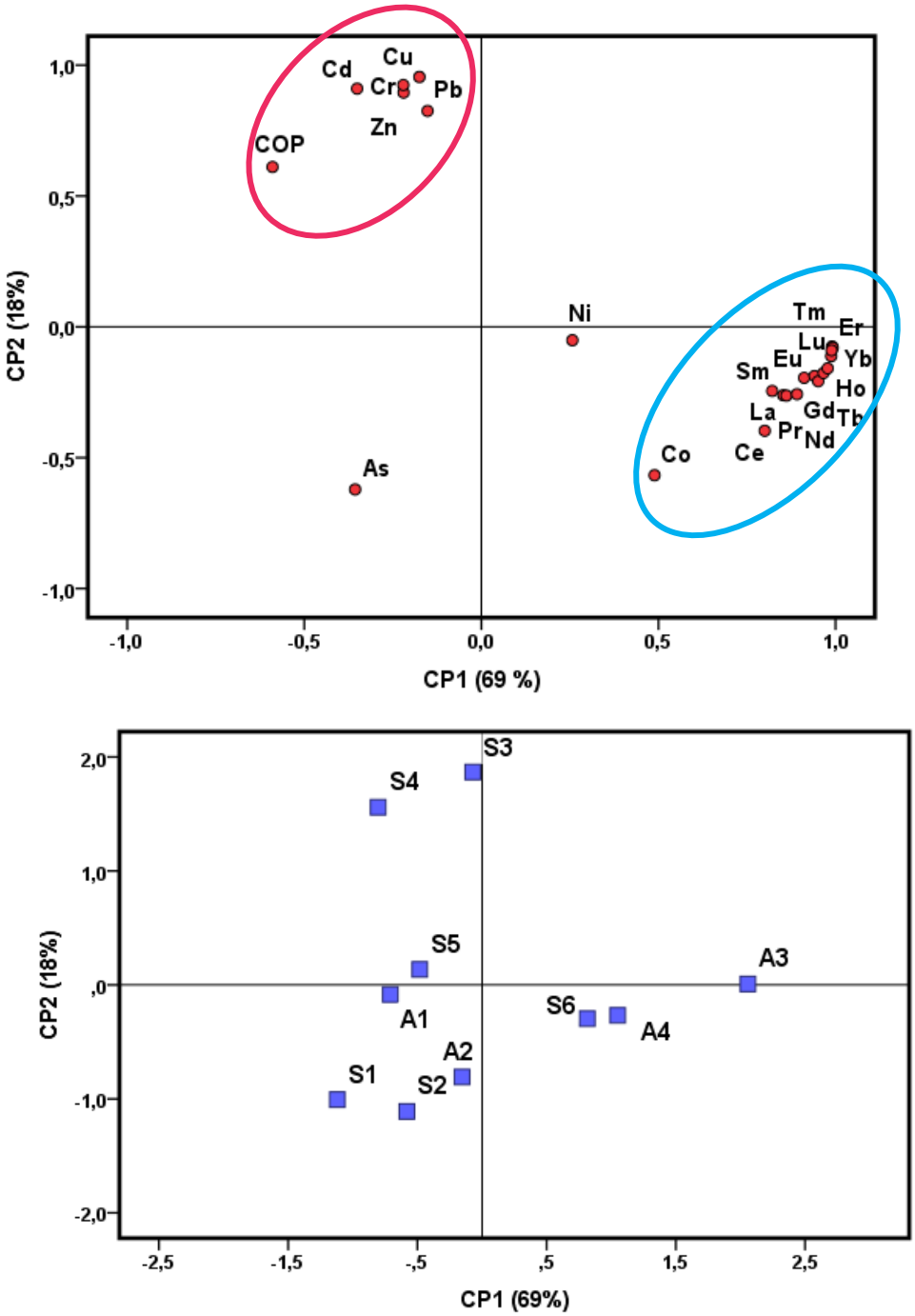

Figure 70 : Plan factoriel des composantes CP1-CP2 (a) considérant la concentration totale moyenne des terres rares, des ETM (As, Co, Cd, Co, Cr, Ni, Pb et Zn) et le pourcentage du carbone organique particulaire (COP) dans les sédiments du BVS. (b) Correspond aux stations d'échantillonnage associées aux mêmes composantes.

IV. Distribution des REE dans la phase résiduelle des sédiments

Les concentrations labiles des REE dans les sédiments du Sebou ont été déterminées suite à une extraction simple à l'EDTA (0.02 mol.l^{-1}), appliquée sur une série d'échantillons prélevés en 2018 (S1, S2, A1, A2, A3, S5, A4, S6). Malheureusement, pour des raisons analytiques les stations S3 et S4 (les plus contaminées par l'activité anthropique) n'ont pas pu être traités à l'EDTA et les REE n'ont pas été extraites à HCl, comme cela a été réalisé pour les autres métaux.

Les concentrations labiles moyennes des REE (µg.g^{-1}) et leurs proportions moyennes par rapport aux concentrations totales (%) dans les sédiments de chaque station sont représentées dans le tableau XXXVIII. La variabilité spatiale des proportions labiles en REE est non significative, exprimée par des concentrations moyennes proches des valeurs de la médiane (Tab. XXXIII).

L'ordre d'abondance moyen des REE labiles dans les sédiments du Sebou se décline comme suit : Ce > Nd > La > Gd > Sm > Pr > Dy > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu, c'est-à-dire, des concentrations plus importantes pour les terres rares les plus légères. Toutefois, en terme de proportion relative de ces éléments par rapport aux concentrations totales, l'extraction est plus forte pour les terres rares moyennes (Gd > Eu > Tb > Sm), et avec des taux d'extraction presque identiques entre LREE et HREE (Dy > Nd > Ho > Er > Pr > Ce > Tm > Yb > La > Lu). Les extractions varient entre 4 % (La) et 18 % (Nd) pour les LREE, entre 6% (Sm) et 27 % (Gd) pour les MREE, et entre 3% (Lu) et 21% (Dy) pour les HREE. Cet ordre est illustré par des profils de distribution des REE convexes presque symétriques (Fig. 71).

Tableau XXXVIII. Concentrations moyennes de la fraction labile des REE ($\mu g.g^{-1}$) extraite à l'EDTA et les proportions moyennes par rapport à la concentration totale (%) dans les sédiments de chaque station échantillonnée en 2018, toutes campagnes confondues. $\bar{x}$ = moyenne ; σ = Ecart-type.

		La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd	
		ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
S1	$\bar{x}$	3.69	11.6	9.57	15.2	1.13	15.7	5.02	18.0	1.18	21.4	0.28	23.2	1.23	26.8
S2	$\bar{x}$	1.63	7.7	4.75	10.8	0.50	10.0	2.18	11.3	0.50	12.7	0.12	14.2	0.53	15.8
A1	$\bar{x}$	2.20	9.8	6.11	13.4	0.70	13.3	3.14	15.4	0.74	18.3	0.18	20.6	0.81	23.3
S3	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A2	$\bar{x}$	1.18	5.1	2.05	4.5	0.32	5.8	1.34	6.3	0.28	6.5	0.07	7.1	0.29	7.9
A3	$\bar{x}$	0.91	4.1	1.90	4.2	0.28	5.2	1.27	6.0	0.32	7.3	0.08	8.2	0.37	9.4
S4	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S5	$\bar{x}$	1.32	6.6	3.27	8.0	0.39	7.9	1.69	8.8	0.39	9.9	0.10	10.9	0.43	12.2
A4	$\bar{x}$	1.52	6.4	3.58	7.2	0.50	8.6	2.20	9.8	0.54	11.7	0.14	13.3	0.58	14.5
S6	$\bar{x}$	1.29	5.5	2.90	6.1	0.40	7.1	1.76	8.0	0.43	9.5	0.11	10.7	0.47	11.8
	$\bar{x}$	1.59	6.73	3.94	8.14	0.49	8.7	2.17	9.9	0.51	11.5	0.13	12.9	0.55	14.4
	σ	0.77	2.34	2.30	3.85	0.24	3.31	1.08	3.86	0.25	4.62	0.06	5.09	0.26	5.87

		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
		ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
S1	$\bar{x}$	0.17	23.9	0.91	21.3	0.16	17.7	0.39	16.4	0.05	13.5	0.28	12.6	0.04	11.3
S2	$\bar{x}$	0.07	14.1	0.41	12.7	0.07	11.1	0.18	10.0	0.02	8.5	0.14	8.1	0.02	7.3
A1	$\bar{x}$	0.11	21.2	0.64	20.1	0.11	16.8	0.28	15.6	0.03	12.9	0.21	12.90	0.03	10.8
S3	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A2	$\bar{x}$	0.04	7.2	0.23	6.9	0.04	6.1	0.11	5.8	0.01	5.2	0.08	4.5	0.01	3.9
A3	$\bar{x}$	0.05	8.0	0.27	6.8	0.05	5.6	0.11	5.0	0.01	4.1	0.09	3.8	0.01	3.3
S4	$\bar{x}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S5	$\bar{x}$	0.06	10.4	0.33	9.2	0.06	7.7	0.15	7.2	0.02	6.0	0.11	5.4	0.02	4.7
A4	$\bar{x}$	0.08	12.6	0.42	11.2	0.07	9.1	0.17	8.2	0.02	6.8	0.13	6.1	0.02	5.5
S6	$\bar{x}$	0.07	10.5	0.35	9.4	0.06	7.8	0.15	7.0	0.02	5.9	0.12	5.5	0.02	4.9
	$\bar{x}$	0.08	12.7	0.42	11.5	0.07	9.6	0.18	8.8	0.02	7.3	0.13	6.8	0.02	6.0
	σ	0.04	5.37	0.2	5.0	0.03	4.19	0.08	3.91	0.01	3.20	0.06	3.05	0.01	2.79

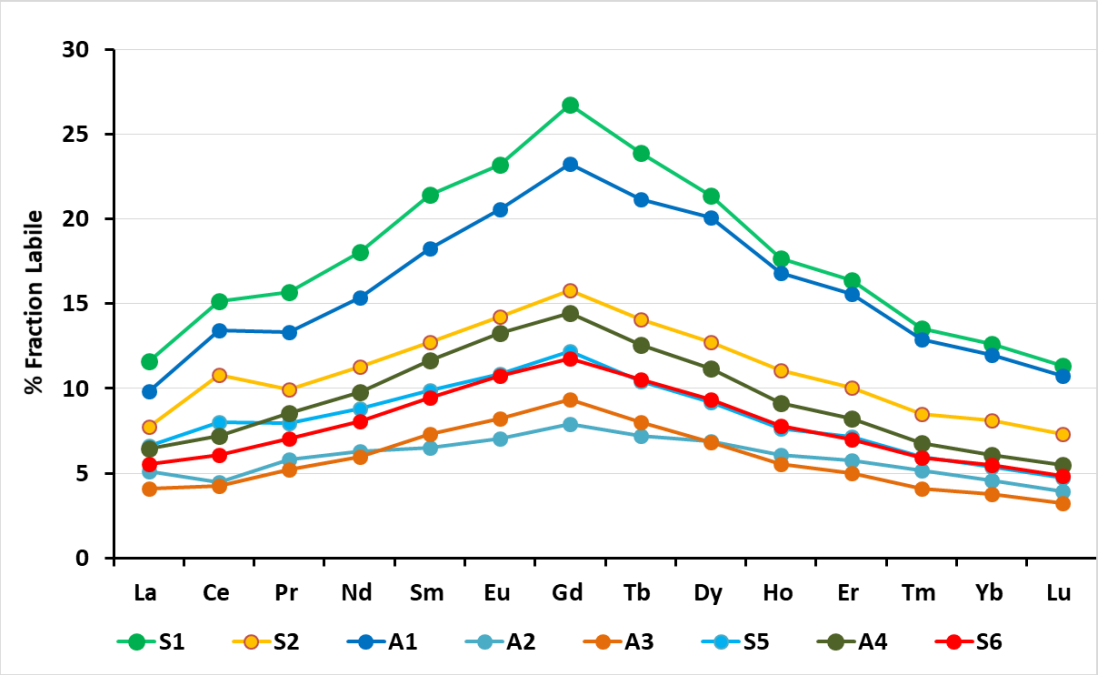

Figure 71. Profils de distribution des concentrations moyennes relatives (%) des terres rares (REE) extraites par EDTA par station de prélèvement.

Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Leleyter (1998) en appliquant des extractions séquentielles sur les sédiments du bassin Sebou, notamment ceux de la station S6 prélevés en 1997. Les résultats de ces extractions avaient révélé que les REE labiles étaient principalement associées aux carbonates (entre 10 à 24 %) et à la matière organique (entre 7 à 39%) avec une adsorption préférentielle des MREE sur les carbonates et sur la matière organique (Leleyter, 1998). Ceci est confirmé par des relations très significatives ($0.79 \leq r^2 \leq 0.90$; $N = 34$; $p < 0.01$) entre les proportions labiles des REE (en %) et le carbone organique particulaire (% COP) analysés dans les sédiments de la présente étude (Tab. XXXIX). En revanche, ces proportions de REE labiles sont faiblement liées aux Ca (Tab. XXXIX). En effet, et comme précédemment souligné dans le chapitre IV, les procédures d'extraction séquentielles permet extraire les REE associées aux différentes fractions des sédiments, à savoir : la phase échangeable, les carbonates, les différents oxydes et la matière organique (Leleyter & Probst, 1999), alors que l'EDTA extrait principalement les REE liées à la matière organique et aux oxydes (Baize, 1997). Ceci explique les concentrations des extractions plus élevées observées par Leleyter (1998) par rapport aux proportions obtenues dans la présente étude, et le fait que les REE liées aux carbonates n'ont potentiellement pas été extraites.

Tableau XXXIX. Coefficients de corrélation de Spearman entre les proportions labiles des REE et les concentrations totales du calcium (Ca) et du carbone organique particulaire (COP). En gras : r > 0.5 ; N= 34 ; ** : p<0.01

	Proportion Labile des REE (%)													
%	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ca	,077	,091	,070	,028	-,042	-,098	-,042	-,042	,028	,035	,035	,035	,056	,056
COP	**,841****	**,848****	**,844****	**,799****	**,774****	**,753****	**,792****	**,792****	**,820****	**,813****	**,813****	**,813****	**,820****	**,820****

Les proportions de REE labiles varient d'une station à une autre selon l'ordre d'abondance suivant : S1> A1> S2>A4>S5>S6>A3>A2. Selon Leleyter (1998), les pourcentages des REE labiles liés aux carbonates dans les sédiments du Sebou varient très peu, tandis que ceux liés à la matière organique varient considérablement d'une station à une autre. En effet, à l'exception de la station S1, ce sont les sédiments de la station A1 contenant 2.5% du COP, qui présentent l'extraction à l'EDTA la plus efficace (entre 9.8 % pour La et 23.3% pour Gd), tandis que les stations A2 et A3, contenant moins de 0.3% de COP, sont les moins extractibles (entre 3.2 % pour Lu et 9.4 % pour Gd).

Les proportions élevées observées pour la station S1 (entre 11.3 % pour Lu et 26.8 % pour Gd) sont liées certes à la matière organique (COP_{S1} = 0.93 %), mais restent fortement contrôlées par abondance de la fraction très fine observée dans cet échantillon (fraction totale constituée exclusivement de limon fin (73%) et d'argile (27%)), favorisant ainsi l'adsorption des REE sur les surfaces spécifiques des particules.

Les industries de la ville de Fès, comme la métallurgie, sont la source plusieurs micropolluants dans les cours d'eaux, pouvant potentiellement contenir certaines teneurs en REE. Les concentrations totales en REE discutées dans les sections II et III n'indiquent pas l'existence d'une influence anthropique liée aux activités de la ville de Fès (stations A1, S3 et S4 ; cf. Fig. 68 et 70). Toutefois la fraction labile, peut contenir des concentrations, significative ou pas de REE d'origine anthropique qui viennent se fixer d'où leur teneur en labile (%) plus élevées, comme observé pour A1. Pour vérifier cette hypothèse, des relations entre la fraction labile des REE (représentées par le Gadolinium (Gd), par exemple) et la fraction labile des ETM influencés par l'activité de Fès (Cu, Pb, Zn ; cf. chapitre IV. section V. et VI.) ont été réalisées (Fig. 72).

Ces relations sont significativement positives et indiquent une augmentation relative du Gd labile en fonction des proportions Cu et Pb à l'exception de la station S1 qui indique une concentration en Gd labile plus importante contrôlée, comme expliqué précédemment, par la texture très fine du sédiment. Ces corrélations indiquent aussi que la station A1, qui est parmi les stations les moins enrichies en REE (concentration totale ; cf. Tab. XXXI), est celle qui dispose plus de proportion en Gd, Pb et Cu labile. Aussi, les relations FE(Gd) - FE(ETM) (Fig. 73), indiquent qu'aucun enrichissement significatif n'est identifié pour Gd, en particulier dans A1. Ainsi, de ce qui précède, aussi bien que les sédiments de A1 soit faiblement enrichie en Gd (FE <1), les proportions labiles eux peuvent contenir des concentrations en REE d'origine anthropique contrôlé en particulier par la matière organique (générée par la ville de Fès) contenue de leur affinité. Toutefois, étant donné que la station A1 est située au niveau de Fès, certains impacts anthropiques de la ville s'expriment en aval, soit dans les stations S3 et S4. Malheureusement, et pour des raisons analytiques ceci n'a pas pu être confirmé.

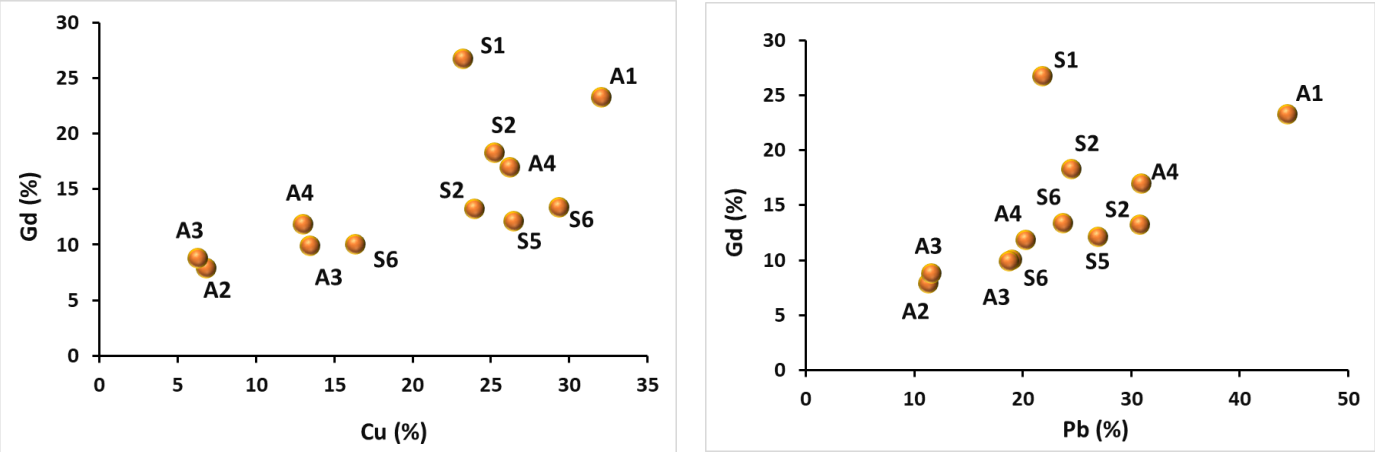

Figure 72. Relation de corrélation entre les proportions labiles (%) du Gadolinium (Gd) et celles des ETM (Cu, Pb). n = 12 ; p<0.05

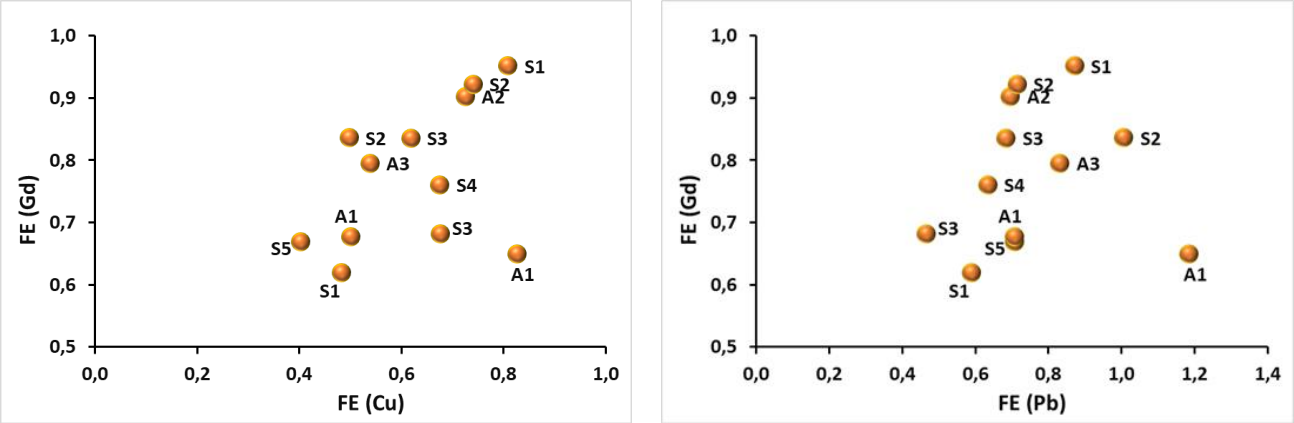

Figure 73. Relation de corrélation entre le Facteur d'enrichissement (FE) du Gadolinium (Gd) et celui des ETM (Cu, Pb). n= 12 ; $p<0.05$

Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude des REE dans les sédiments et les roches du bassin du Sebou a permis de déterminer les concentrations totales des REE, d'identifier les anomalies, de discuter l'origine et les facteurs de contrôle du fractionnement des REE, et de quantifier les proportions de la fraction labile des REE dans les sédiments.

Les concentrations totales des REE dans les sédiments du bassin versant du Sebou présentent une très faible variabilité spatiale et saisonnière. Ces teneurs sont plus élevées par rapport aux roches locales du bassin Sebou, liées généralement à l'accumulation préférentielle des REE dans la fraction fine (composée d'argile, d'oxydes de fer et de manganèse, de carbonates, de matière organique …) des sédiments.

Bien que les REE dans les sédiments du Sebou soient fortement associées entre elles, ces éléments sont marqués par un fractionnement entre LREE, MREE, et HREE. Ce fractionnement a été évalué en normalisant les concentrations moyennes des REE dans les sédiments (toutes campagnes confondues) par rapport à trois matériaux de référence, à savoir : les concentrations moyennent des roches mères locales du Sebou, de la Tafna et du PAAS. La normalisation des REE réalisée avec les roches mères locales du Sebou a amené à des conclusions différentes à celles obtenues en normalisant par rapport aux roches de la Tafna et du PAAS, mettant ainsi en évidence l'importance du choix du substratum rocheux. La normalisation avec les concentrations des roches mères locales, indique que les sédiments du Sebou sont légèrement enrichis en LREE par rapport aux HREE et présentent un profil de distribution des REE plus ou moins aplatie, avec une anomalie positive en Ce et négative ou non significative en Eu. Ce fractionnement est mieux appréciée par le calcul des ratios $(La/Yb)_N$, $(La/Sm)_N$ et $(Sm/Yb)_N$ dont les valeurs évoluent respectivement entre 0.84 et 1.40, entre 0.93 et 1.13 et entre 0.89 et 1.27. Cette distribution ressemble à celle observée pour les concentrations moyennes en REE normalisées (roches Sebou) par saison « printemps ; été », caractérisées par un enrichissement plus important en LREE au printemps qu'en été. Ceci peut être lié à la texture des échantillons prélevés en printemps qui sont plus riches en particule fine par rapport aux sédiments prélevés en été (cf. chapitre IV, section I.).

Contrairement au PAAS et aux roches de la Tafna, les diagrammes des REE normalisés par les roches du Sebou, ne sont pas uniformes et présentent une certaine différence d'une station à une autre, notamment en MREE et HREE. Cette différence suppose que les sédiments du Sebou

ne disposent pas des mêmes proportions en REE les uns par rapport aux autres et/ou par rapport aux roches mères locales. En vue de justifier ces hypothèses, les concentrations moyennes en REE dans les sédiments du bassin du Sebou ont été normalisées par rapport aux concentrations de différents types de roche locale, individuellement, à savoir : les calcaires-dolomies et les marnes.

La normalisation avec les concentrations moyenne des roches calcaires et dolomies induit à des profils fortement enrichis en REE (entre 10 et 20) avec un fractionnement plus évident entre LREE par rapport au HREE, une distribution identique et uniforme pour toutes les stations, mais toujours avec une anomalie positive en Ce et négative en Eu. Toutefois, la normalisation avec les roches marneuses, présente des profils à allure aplatie comme observé en normalisant avec les concentrations moyennes des roches locales. Seules les stations S1 et A4, situées respectivement au niveau du barrage Allal Al Fassi et en aval du barrage Idriss 1er, gardent, quelles que soient le type de roches de Sebou utilisé, le même profil caractérisé par un enrichissement important en LREE par rapport aux HREE. De ces résultats, le fractionnement des REE dans les sédiments du Sebou dépend de la composition géochimique des formations drainées à l'échelle du bassin versant ainsi que de la taille des particules. Compte tenu de l'échelle et de l'hétérogénéité des formations lithologiques du bassin, le choix et la représentativité du matériel de référence utilisé est primordiale pour mieux évaluer la distribution des REE dans les sédiments du Sebou. Il serait nécessaire dans de prochaines études, d'évaluer le fractionnement des REE dans les sédiments au niveau des sous bassins mono-lithologiques, et de normaliser par le type de roche le plus dominant.

L'analyse en composante principale (ACP) a permis d'identifier les facteurs de contrôle du fractionnement des REE dans les sédiments du bassin Sebou. Cette analyse a mis en évidence l'affinité des LREE avec la fraction très fine (les limons fins et les argiles ≤ 20 μm) ainsi que leur contrôle par les oxydes (Fe et Al), alors que les HREE ont été préférentiellement liés à la silice et aux limons grossiers (20 ≤ LG ≤63μm). Une autre ACP entre REE, COP et ETM (As, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Zn) a pu mettre en évidence l'origine naturelle des concentrations totales en REE notamment dans les stations les plus anthropisées (A1, S3, A4).

L'extraction simple à EDTA a permis d'extraire la fraction labile liée à la matière organique et aux oxydes. La distribution des proportions labiles (en %) des REE dans les sédiments du Sebou présente un profil convexe due essentiellement à une plus grande affinité des REE moyennes pour les fractions organiques. La variation des pourcentages des REE lessivées d'une station à

une autre est liée aux proportions du carbone organique particulaire (%COP) dans les sédiments, à l'exception de la station S1, dont les teneurs labiles élevées sont principalement contrôlées par la granulométrie très fine de l'échantillon. Ces résultats sont en accord avec ceux des extractions séquentielles effectuées par Leleyter, 1998 sur des sédiments prélevés sur le Sebou. Les relations labile (REE) – labile (ETM) et FE (REE) – FE (ETM) ont révélé, que les concentrations labiles et totales ne sont pas influencées par les activités anthropiques, à l'exception de la station A1 dont les teneurs élevés en labile peuvent contenir des concentrations en REE d'origine anthropique contrôlées en particulier par la matière organique (générée par la ville de Fès) contenue de leur affinité. Cependant l'impact aval réel des industries de la ville de Fès n'a pas pu être discerné vu que les stations S3 et S4 (situées sur le Sebou en aval de la ville de Fès) n'ont pas pu être analysées pour les REE.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur la dynamique des éléments majeurs et traces métalliques (y compris les terres rares) dans les eaux et les sédiments du bassin versant du Sebou. Ce bassin de zone semi-aride est caractérisé par sa diversité lithologique, dominée par les faciès carbonatés et la richesse en ressources en eaux. Soumis à une forte pression anthropique (aménagements hydrauliques, activités et pollutions industrielles, domestiques, et agricoles) et des variations climatiques (conditions très contrastées), ces ressources en eaux sont exposées à de fortes perturbations quantitative et qualitative.

Dans ce contexte, les principaux objectifs de ce travail ont tenté de :

- ⇨ caractériser et quantifier les concentrations en éléments majeurs, traces métalliques (ETM) et terres rares (REE) dans les sédiments et les eaux du bassin versant du Sebou ;
- ⇨ évaluer les variations spatiale et saisonnière des éléments majeurs et traces métalliques dans les eaux et les sédiments ;
- ⇨ appréhender la qualité des sédiments, leur contamination et leur enrichissement en ETM ;
- ⇨ déterminer l'origine et les facteurs de contrôle des éléments majeurs et traces métalliques dans les eaux et les sédiments ;
- ⇨ quantifier la fraction labile en ETM (y compris les REE) et évaluer les risques de toxicité potentiels de ces éléments au niveau de l'écosystème aquatique ;
- ⇨ identifier les variations temporelles, caractériser les apports fluviaux et quantifier le flux de la matière transportée à l'exutoire au cours d'une année hydrologique.

La zone d'étude concerne la partie fluviale du Sebou en amont de la station hydrologique de Mechraâ Bel Ksiri. Les stations d'échantillonnage et de suivi ont été déterminées selon la distribution spatiale du réseau hydrographique, les conditions hydrologiques et les zones potentiellement contaminées. Dix stations (S1, S2, A1, S3, A2, A3, S4, S5, A4, S6) ont été échantillonnées (eaux et sédiments) sur le fleuve Sebou (code S) et ses principaux affluents (code A) durant quatre campagnes spatiales (hautes eaux : Mars 2018 ; basses eaux : Juillet 2018, Avril 2019, Juillet 2019). L'échantillonnage a été effectué dans des conditions hydrologiques contrastées (humide en 2018 et généralement sèche en 2019). Les eaux du Sebou ont également fait l'objet d'un suivi hebdomadaire à la station exutoire (S6) durant une année hydrologique (2018-2019). Des échantillons de roches dominantes dans le bassin ont été prélevés. Ces échantillons ont fait l'objet d'analyse des paramètres physico-chimiques sur les sédiments (la granulométrie, le carbone organique particulaire (COP), les éléments majeurs, les concentrations totales et labiles en ETM (y compris les terres rares), ainsi que sur les

eaux (potentiel hydrogène (pH), conductivité électrique (CE), température (T) et concentration en éléments majeurs et traces dissous).

Les principaux résultats et constats obtenus sont récapitulés :

Les eaux de surface du Sebou et de ses affluents sont caractérisées par un pH alcalin ($\bar{x}_{pH}$= 8.15) révélant l'influence des affleurements carbonatées. Pour la salinité, la présence des évaporites dans le moyen et le bas Sebou influence fortement la conductivité électrique qui passe en moyenne de 965 µS.cm^{-1} jusqu'à 5 510 µS.cm^{-1} (station A3) en période de basses eaux.

La composition chimique de la phase dissoute des eaux du Sebou et de ses affluents montre de faibles concentrations moyennes en silice (7.03 µg.l^{-1}), et elle est dominée par les ions majeurs (cations : Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ et anions : Cl^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3^-), majoritairement issus de l'altération chimiques des roches carbonatées et évaporitiques. Les ions sodium et chlorures sont dominants avec des concentrations moyennes respectives de 11 et 5 meq.l^{-1}, et constituent 51% de la somme des ions. Les proportions des ions majeurs relatifs à la somme des cations et des anions sont faiblement affectées par les variations saisonnières de l'écoulement. Le faciès géochimique des cours d'eau, à l'échelle du bassin, varie d'une station à une autre selon le type de lithologie drainé par le cours d'eau.

Le calcul de l'indice de saturation des eaux vis-à-vis des minéraux carbonatés et évaporitiques a mis en évidence la dominance de la contribution des minéraux carbonatés (aragonite, calcite et dolomite) à la composition géochimique des eaux en période de hautes eaux, tandis que la dissolution des minéraux évaporitiques (gypse, halite, sylvite) et l'alimentation des eaux de la nappe influencent le plus la composition des eaux en éléments majeurs et traces en période de basses eaux.

Les concentrations en éléments majeurs et traces dissous sont aussi influencées par les activités anthropiques d'origine agricole, industrielle (station S6 : raffinement du sucre et trituration des huiles d'olive ; stations A1, S3 et S4 : activité de la zone de Fès) et domestique, notamment pour Cl, Na, NO_3, Zn, Fe, Cu, Cd, ce qui impacte la composition naturelle des eaux. L'influence des apports anthropiques sur les concentrations dissoutes est mieux observée à la station S3, (recevant des contributions carbonatées calciques et magnésiennes), dominé par les nitrates (35% de la somme des ions) et le sodium dans la composition chimique des éléments majeurs dissous.

Les aménagements hydrauliques ont un effet considérable sur les concentrations et le transport de la matière solide et liquide dans les bassins versant du Sebou. En effet, le bassin versant du Sebou, fortement aménagé, présente des apports liquides et solides issus la plupart du temps des lâchers des barrages construits sur ses principaux affluents et sur sa partie amont. Les rivières d'Inaouen et de l'Ouergha, principaux affluents du Sebou, sont fortement contrôlées à l'aval par ces lâchers. Durant le cycle hydrologique 2018-2019, les apports solides du Sebou sont 3 fois plus faibles que pour la période 1997-1998 (Haida, 2000). En plus de l'influence des barrages, les conditions hydro-climatiques (relativement sèches) observées durant la période de mesures, ont entrainé une forte diminution des apports liquides à l'aval faisant passer le débit liquide de 393 $m^3.s^{-1}$ en 1996 – 1997 à 61 $m^3.s^{-1}$ en 2018-2019.

Pour les sédiments, l'analyse granulométrique des particules a révélé la dominance de la fraction fine, avec 57% de la fraction ≤ 63 µm pour la majorité des échantillons (74%). Les retenues des barrages, construits sur le Sebou et ses principaux affluents, jouent un grand rôle dans le piégeage de la fraction fine et réduisent ainsi le flux sédimentaire exporté à l'exutoire du bassin. En effet, en Mars 2018, les proportions granulométriques des sédiments recueillis au niveau du barrage Allal Al Fassi (S1) et à l'aval du barrage Al Wahda (A4) contiennent respectivement 90% et 78 % de la fraction fine ≤ 63µm (limons et argiles). Les limons fins sont la fraction la plus dominante dans les sédiments du bassin du Sebou (en moyenne 65% contre 19% pour les limons grossiers et 16% pour les argiles). Les sédiments prélevés au printemps sont plus riches en fraction très fine (≤ 20µm) que ceux prélevés, en période d'été, à l'exception de certains échantillons (A1, S3, A4) dont la distribution granulométrique reste invariable entre les deux saisons.

L'analyse géochimique des roches dominantes dans le bassin du Sebou montre une concentration moyenne des ions majeurs enrichie en cations et en silice, reflétant leur nature carbonatée et silicatée. La composition chimique en éléments majeurs des sédiments du Sebou et de ses affluents, présente un enrichissement en silice (52%) par rapport aux oxydes d'Al_2O_3 et de Fe_2O_3 (18%) et aux cations (30%). Au niveau du Barrage Allal Al Fassi (S1), un enrichissement important en cations a été observé, plus précisément en CaO (53%), lié probablement à l'abondance de la fraction fine et à son affinité avec les cations provenant de l'altération des formations carbonatées et dolomitiques de la région.

Les sédiments présentent des concentrations moyennes en éléments traces métalliques (ETM) dans l'ordre d'abondance suivant : Zn > Cr > Cu > Ni > Pb > Co > As > Cd. Les valeurs

moyennes varient entre 0.21 µg.g^{-1} pour Cd et 111.83 µg.g^{-1} pour Zn. Pour les terres rares (REE), les teneurs moyennes varient de 0.3 µg.g^{-1} (Tm=Lu) à 43.60 µg.g^{-1} (Ce). La comparaison entre les concentrations des sédiments et celles des roches du bassin révèle un enrichissement des sédiments, en lien avec les processus d'altération et/ou d'adsorption/désorption.

Les teneurs les plus élevées en Ni, Co et REE ont été observées à la station A3, où ont été identifiés des affleurements de roches évaporitiques drainés par l'affluent de la rivière Lben. Des concentrations importantes en REE sont aussi observées au niveau des stations S1 et A4, soulignant l'effet du piégeage des fractions fines dans les retenues des barrages. Par ailleurs, les teneurs de As qui diminuent de l'amont ($\bar{x}_{S1}$ = 6.83 µg.g^{-1}) vers l'aval S6 ($\bar{x}_{S6}$ = 4.44 µg.g^{-1}), peuvent être dues à l'altération des roches carbonatées plus présentes dans le haut du Sebou ou à des processus de complexation. Pour le chrome, Cu, Cd, Pb, et Zn, les concentrations dépassent le seuil des teneurs limites, indiquant une influence des activités anthropiques de la région de Fès (stations A1, S3 et S4) pouvant avoir des effets éco-toxicologiques dans les milieux aquatiques. Les concentrations inter-saisonnières en ETM des sédiments du Sebou, ne varient pas beaucoup, à l'exception des terres rares légères (LREE) plutôt enrichies en printemps et des terres rares lourdes (HREE) en été.

La normalisation des ETM réalisée avec différents matériaux de référence a mis en évidence l'importance du choix du substratum rocheux local. Le profil de distribution des terres rares (REE) normalisées par rapport aux roches du Sebou indique un léger enrichissement en LREE par rapport aux HREE. Les profils obtenus varient selon les stations et sont plus ou moins aplatis avec la présence d'une anomalie positive en Ce. Le fractionnement des terres rares, a montré les effets du contrôle des terres rares légères (LREE) par les oxydes de Fe et d'Al et de la fraction très fine (≤ 20 µm), et des terres rares lourdes (HREE) par les limons grossiers (20 ≤ LG ≤63µm), enrichis en minéraux silicatés.

Le substratum rocheux local a permis aussi de différentier les ETM (As, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) d'origines naturelle et anthropique. L'utilisation combinée d'indices géochimiques (facteur d'enrichissement (FE), indice de géo-accumulation (Igeo), degré de contamination (CD)) a permis d'évaluer l'enrichissement naturel ou anthropique en ETM des sédiments et leur contamination métallique. La contamination en ETM est relativement modérée pour l'ensemble des stations, à l'exception de Cr, Zn, Cu et Pb qui sont plutôt enrichis au niveau des stations A1, S3 et S4. Les résultats de ces indices sont convergents, à l'exception des indices de contamination polymétallique. Ces derniers doivent être utilisés avec prudence, car ils peuvent

conduire à des résultats contradictoires par rapport aux indices spécifiques aux métaux tels que l'Igeo et l'FE.

L'analyse statistique multifactorielle, a bien confirmé ce contrôle naturel et/ou anthropique des ETM. Ainsi, les éléments traces métalliques d'origine naturelle comme As sont liés aux carbonates, ou comme Co et Ni, aux argiles, aux oxydes de Fe et aux apports évaporitiques. Les éléments, partiellement, d'origine anthropique, tels que Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, sont liés au phosphore, aux oxydes, et/ou au COP. Ces derniers concernent les stations A1, S3 et S4 de la région de Fès où sont installées plusieurs unités industrielles (métallurgie, textiles, dinanderie, tanneries …). Ces analyses statistiques ont aussi indiqué que As, Cd, Pb et Zn présentent un risque de mise en solution favorisée en cas d'une baisse du pH de la rivière.

Le risque de disponibilité des ETM a été évalué via deux types d'extractions : l'extraction à l'Acide Ethylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA, 0.02 $mol.l^{-1}$) et l'extraction à l'acide chlorhydrique (HCl, 0.2 $mol.l^{-1}$). L'extraction à l'EDTA effectuée sur les sédiments du Sebou a révélé que le cadmium, le cuivre et le plomb étaient les métaux les plus extractibles. Bien qu'il soit faiblement enrichi dans les sédiments, le cadmium a été identifié comme un élément à risque en raison de sa grande disponibilité (25% ≤ fraction labile du Cd ≤ 49%). Pour le chrome, on remarque que même s'il est plutôt enrichi dans les sédiments ses proportions labiles sont très faibles (0.03 ≤ fraction labile du Cr ≤ 0.15%). Les relations positives entre les concentrations totales de Cr et les oxydes d'Al et de Fe indiquent qu'il est préférentiellement contenu dans la fraction résiduelle des sédiments ou bien qu'il a été rapidement complexé par les oxydes. Toutefois, il est important de noter que pour des raisons analytiques, les sédiments des stations S3 et S4 (les plus contaminées par l'activité anthropique) n'ont pas pu être traitées à l'EDTA. Ces stations auraient permis de mieux évaluer le risque de disponibilité du chrome et des autres métaux générés par l'activité anthropique de la ville de Fès. Le plomb et le zinc quant à eux, ont été identifiés comme des métaux potentiellement à risque dans les sédiments, comme en témoigne la relation positive entre la proportion de fraction labile et le facteur d'enrichissement de ces deux éléments. Pour les terres rares, les MREE sont les plus extractibles et les proportions labiles varient d'une station à l' autre en fonction des proportions de carbone organique particulaire (%COP).

Les extractions effectuées à l'acide chlorhydrique (HCl, 0.2 $mol.l^{-1}$) indiquent des taux labiles très faibles par rapport aux quantités extraites par l'EDTA. Cette différence a été expliquée par la distribution des ETM dans les différents compartiments des sédiments et par la nature

lithologique du bassin. Dans les bassins carbonatés avec présence d'évaporites, une concentration de 0.02 mol.l^{-1}EDTA ou 0.5 mol.l^{-1} HCl est recommandée pour l'extraction des métaux.

Ainsi, les résultats de ce travail ont permis de mettre en exergue l'influence de la lithologie sur les propriétés physico-chimiques et la composition géochimique des eaux et des sédiments du fleuve Sebou et de ses affluents. Nos investigations ont permis aussi de soulever l'effet combiné, en plus de la lithologie, des conditions hydro-climatiques (notamment durant les longues périodes de sécheresse) et anthropiques (pollution et aménagement hydraulique) et sur le comportement et la disponibilité des éléments traces métalliques (ETM).

Les concentrations en éléments majeurs dissous varient inversement aux débits suite aux phénomènes de concentration/dilution avec une contribution plus importante des minéraux carbonaté en période de hautes eaux et des minéraux évaporitiques en période de basses eaux. Toutefois, étant donné que le bassin du Sebou est fortement aménagé, ces contributions naturelles sont souvent impactées par les lâchers de barrage, qui se font généralement en période de fortes crues ou en période d'étiage pour maintenir le débit d'écoulement. En l'absence de ces lâchers, et en particulier durant les longues périodes sèches, les contributions des eaux de nappes drainant les formations évaporitiques deviennent plus importantes, illustrées par des valeurs de conductivité électrique et des teneurs en éléments majeurs et ETM dissous très élevées.

En plus de la lithologie et des aménagements hydrauliques, l'activité anthropique peut aussi avoir un rôle important dans la composition chimique des cours d'eau du bassin du Sebou. En effet, des concentrations élevées en Pb et Zn dissous ont été détectées, notamment en aval de Fès, soulignant l'impact de l'activité anthropique de cette ville sur la qualité des ressources en eaux du Sebou, repéré sur une distance d'environ 55 km (distance entre la confluence Fès-Sebou et la station S4). Ceci met en évidence le caractère ponctuel induisant une pollution qui se diffuse vers l'aval, malgré la mise en service de la station d'épuration des eaux usées à l'aval de la ville de Fès.

Bien que les conditions hydro-climatiques et anthropiques favorisent la concentration de la phase dissoute en ETM, ces derniers restent faiblement concentrés dans la colonne d'eau par rapport au sédiment du bassin. De par leur affinité avec la fraction fine (Leleyter & Probst, 1999), les ETM sont préférentiellement adsorbés au niveau des sédiments, jouant ainsi un rôle important dans le stockage des ETM (Birch, 2017 ; Singh et al., 2005). Ainsi, la contamination

métallique des rivières du bassin de Sebou a été mieux évaluée en étudiant le compartiment sédimentaire. Nos investigations ont révélé que les sédiments du bassin versant du Sebou sont modérément enrichis en ETM en particulier dans la région de Fès. Toutefois, l'adsorption de ces éléments n'est pas « définitive ». Les sédiments peuvent agir comme une bombe à retardement capables de relarguer de grandes quantités en ETM dans l'écosystème aquatique suite à une modification des caractéristiques physico-chimiques de l'eau de la rivière (Perrin et al., 2014).

Les recherches effectuées dans cette thèse ont aussi montré que le risque potentiel de disponibilité des ETM au niveau des cours d'eau du bassin de Sebou ne peut être seulement évalué par les concentrations totales élevées en ETM dans les sédiments. Les constats obtenus pour le chrome (élément le plus concentré (après le Zn), le plus enrichis mais le moins labile) et pour le cadmium (élément le moins concentré, le moins enrichis et le plus labile) indiquent bien que dans le cas d'une étude environnementale portant sur la qualité des ressources en eau, l'analyse de la concentration totale n'est pas révélatrice des risques d'écotoxicité susceptibles d'être causés par chaque élément mesuré. Les concentrations en ETM (totales et labiles) sont très élevées pour les échantillons prélevés en aval des retenues d'eau (S1 et A4), soulignant l'influence de la fraction fine encline à accumuler les concentrations en ETM (Förstner & Wittmann, 1983 ; Ip et al., 2007), et ainsi, à engendrer une probabilité de relargage plus important.

A l'issue de tous ces constats, les conditions physico-chimiques, l'aridité et les pressions anthropiques font du bassin versant du Sebou un milieu vulnérable à la contamination métallique, une contamination qui n'est pas toujours marquée dans la phase dissoute mais dont le risque demeure de par le relargage des ETM stockés et piégés dans les sédiments.

Cette vulnérabilité doit être prise en considération par les gestionnaires dans la mise en place de nouveaux projets d'aménagement hydraulique comme celui qui vise à effectuer un transfert des ressources en eaux du bassin de Sebou vers le bassin de Bouregreg. Face à ce projet stratégique, les résultats de nos recherches laissent poser les questions suivantes : sous les différentes pressions anthropiques et hydro-climatiques (sécheresse) du bassin versant du Sebou, ce transfert d'eau ne serait-il pas accompagné par un transfert potentiel de contaminant métallique transporté par la phase solide ? Quelles sont les conditions physico-chimiques et environnementales du milieu récepteur ? A-t-on mis en place un mécanisme de contrôle

scientifique, amont (barrage de garde du BVS) – aval (bassin récepteur) de la qualité des différents compartiments du cours d'eau transférés (eaux, sédiment et MES) ?

Perspectives :

A la lumière de ces résultats, de nouvelles perspectives peuvent être envisagées :

- Faire un suivi de la matière en suspension au niveau de la station exutoire : Flux des ETM dans la fraction particulaire, et d'estimer les risques de transfert des ETM de la phase solide à la phase liquide de la colonne d'eau ;
- Effectuer des extractions séquentielles pour identifier la spéciation des sédiments dans la fraction sédimentaire ;
- Déterminer la disponibilité des métaux dans la région de Fès et réaliser des études éco-toxicologique des métaux sur les espèces aquatiques du milieu, en particulier au niveau des barrages, et dans la zone de Fès ;
- Installer des sondes de mesures multi-paramètres, avec des collecteurs d'eaux automatiques sur le Sebou après la confluence Fès-Sebou et Inaouen-Sebou. Ceci permettra, d'effectuer un suivi en continu de la qualité des eaux, d'estimer l'étendue de la pollution générée par la ville de Fès, d'identifier les sources et les périodes de pics de pollution, d'évaluer l'efficacité de la STEP selon les saisons de productions industrielles et les conditions hydro-climatiques ;
- Réaliser des scénarios de prédiction future par modélisation, en prenant en considération les changements climatiques, les aménagements hydrauliques et la qualité des eaux ;
- Evaluer la contamination métallique dans les sédiments du bassin, durant les campagnes de suivi et de surveillance de la qualité des eaux effectué par l'Agence du Bassin Hydraulique du Sebou, ***au niveau de toutes les stations de suivi*** ;
- Effectuer au niveau des stations de jaugeage des études sur les résidus des pesticides dans l'eau et les sédiments, ce qui permettra de mieux évaluer et de quantifier l'impact des activités agricoles sur les ressources en eau superficielle ;
- Etendre la période d'étude à d'autres années à venir, notamment si possible plus humide, pour assurer une généricité des résultats ;
- Mettre en place un projet écologique scientifique impliquant les institutions de recherches scientifiques et l'Agence du Bassin Hydraulique du Sebou, qui vise à :

    1- Mettre en place un protocole de suivi et de surveillance scientifique au niveau de chaque station de jaugeage, précisant : la fréquence, les analyses biologiques, physiques et chimiques à effectuer, les éléments à étudier **(**éléments majeurs et traces métalliques, matière organique, résidus de pesticides les polluants organiques

persistants (HAP, PCB) …**)** dans les eaux, les sédiments et dans les organismes riverains ;

2- Identifier, avec précision l'origine de chaque contaminant, les sources de pollutions et leurs intensité réelle, les risques d'écotoxicité et de limiter les zones les plus vulnérables ;

3- Elaborer un référentiel écologique à appliquer selon le cas de chaque station. Ce référentiel servira d'outil d'aide à la décision en proposant des solutions pour la gestion des ressources en eaux du bassin, et de mettre en place les dispositifs nécessaires (juridique, matériels, programmes nationaux …) pour lutter contre la dégradation des eaux dans les bassins versants.

Références bibliographiques

Aakame, R. . (2015). Caractérisation hydro-chimique, toxicologique et évaluation des risques sanitaires des eaux souterraines de la région de Sidi-Kacem (Maroc). *Thèse de Doctorat de l'Université Mohammed V (Maroc)*, 224.

ABHS. (2011). Etude d'actualisation du plan directeur d'aménagement intégré des ressources en eau du bassin du Sebou. *Note de Synthèse Agence Du Bassin Hydraulique Du Sebou.*

ABHS. (2014). Inventaire du degré de pollution des ressources en eau dans le bassin du Sebou. *Mission 2 : Rapport de l'inventaire Du Degré de Pollution de Sebou*, 174.

ABHS. (2015). Inventaire du degré de pollution des ressources en Eau dans le bassin du Sebou. *Rapport*, 14.

Achard, R. (2013). Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage. Rôle spécifique de la matière organique. *Doctorat, Université Toulon*, 183.

Ackermann, F. (1980). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, *1*(11), 518–527. https://doi.org/10.1080/09593338009384008

Adebayo, S. B., Cui, M., Williams, T. J., Martin, E., & Johannesson, K. H. (2022). Evolution of rare earth element and εNd compositions of Gulf of Mexico seawater during interaction with Mississippi River sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *335*, 231–242. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.08.024

Adriano, D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. *Springer, New York, USA*, *860*.

Allen, A. G., Nemitz, E., Shi, J. P., Harrison, R. M., & Greenwood, J. C. (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, *35*, 4581–4591.

Allen, P. A. (1997). Earth Surface Processes. Blackwell Sciences. *Blackwell Sciences*, 404.

Alloway, B. J. (1995). The origins of heavy metals in soils. *Heavy Metals in Soils*, 38–57.

Aloupi, M., & Angelidis, M. O. (2001). Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research*, *52*(1), 1–12. https://doi.org/10.1016/S0141-1136(00)00255-5

Alves Martins, M. V., Mane, M. Â., Frontalini, F., Santos, J. F., Sobrinho da Silva, F., Terroso, D., Miranda, P., Figueira, R., Mattos Laut, L. L., Bernardes, C., Mendonça Filho, J. G., Coccioni, R., Alveirinho Dias, J. M., & Rocha, F. (2015). Early diagenesis and clay mineral adsorption as driving factors of metal pollution in sediments: the case of Aveiro Lagoon (Portugal). *Environ. Sci. Pollut. Res. 22*, 10019–10033. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-4185-4

Amri, N., Benslimane, M., Zaoui, H., Hamedoun, M., & Outiti, B. (2007). Evaluation Of The Heavy Metals Accumulate In Samples Of The Sediments , Soils And Plants By Icp - oes With The Average Sebou. *The Moroccan Statistical Physical and Condensed Matter Society*, *8*(1), 43–52.

Antonelli, C., Eyrolle, F., Rolland, B., Provansal, M., & Sabatier, F. (2008). Suspended sediment and 137Cs fluxes during the exceptional December 2003 flood in the Rhone River, southeast France. *Geomorphology*, *95*, 350–360.

AQUASTAT. (2010). Prélèvements d'eau mondiaux. *Site Web d'AQUASTAT*, *Rome*, *Orga*. www.fao.org/aquastat/fr/overview/methodology/water-use

Armitage, P. D., Bowes, M. J., & Vincent, H. M. (2007). Long-term changes in macroinvertebrate communities of a heavy metal polluted stream: the River Nent (Cumbria, UK) after 28 years. *River Res. Appl.*, *23*, 997–1015.

Asadi, H., Moussavi, A., Ghadiri, H., & Rose, C. W. (2011). Flow-driven soil erosion processes and the size selectivity of sediment. *Journal of Hydrology*, *406*, 73–81.

Assaker, A. (2016). Hydrologie et biogéochimie du bassin versant du fleuve Ibrahim : Un observatoire du fonctionnement de la zone critique. *Thèse*, 256.

Atkinson, C., Jolley, D. F., & Simpson, S. L. (2007). Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere*, *69*(9), 1428–1437.

Aubert, D., Probst, A., & Stille, P. (2004). Distribution and origin of major and trace elements into labile and residual phase in a acid soil profil (Vosges mountains, France). *Applied Geochemistry*, *19*(6), 899–916.

Aubert, D., Stille, P., & Probst, A. (2001). REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica Cosmochimica Acta*, *65*(3), 387–406.

Aubert, D., Stille, P., Probst, A., Gauthier Lafaye, F., Pourcelot, L., & Del Nero, M. (2002). Characterization and migration of atmospheric REE in soil profiles and surface waters. *Geochimica Cosmochimica Acta*, *66*(19), 3339–3350.

Aubert, G., Quillemin, C., & Pierrot, R. (1978). Précis de minéralogie. *BRGM, Paris*, 335.

Audion, A. S., Hocquard, C., & Labbé, J. F. (2014). Panorama 2013 du marché du cobalt. *Rapport Public. BRGM/RP-63626-FR.*, 156.

Audry, S. (2003). Bilan géochimique du transport des éléments métalliques dans le système fluvial anthropisé. *Université de Bordeaux I*, 415.

Audry, S., Blanc, G., & Schafer, J. (2006). Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment*, *363*, 216–236.

Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schafer, J., Kierczak, J., & Blanc, G. (2010). Postdepositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/ smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry*, *25*, 778–794.

Avumadi, A., Gnandi, K., & Probst, J. L. (2019). Trace Element Distribution and Enrichment in the Stream Sediments of the Lake Togo Watersheds (South of Togo). *Advances in Ecological and Environmental Research*, *4*, 87–114.

Ayari, J., Barbieri, M., Agnan, Y., Sellami, A., Braham, A., Dhaha, F., & Charef, A. (2021). Trace element contamination in the mine-affected stream sediments of Oued Rarai in north-western Tunisia: a river basin scale assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, *43*, 4027–4042. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10653-021-00887-1

Azzaoui, S. (1986). Les métaux lourds dans le bassin versant du Sebou. Géochimie source de pollution et impact sur la qualité des eaux de surface. *Thesis*, 127.

Azzaoui, S., El Hanbali, M., & Leblanc, M. (2002). Copper, Lead, Iron and Manganese in the Sebou Drainage Basin ; Sources and Impact on Surface Water Quality. *Water Qual. Res. J. Canada*, *37*(4), 773–784.

Badassan, T. E. E. (2021). Evaluation de la contamination en éléments traces dans les eaux et sédiments de la lagune de Lomé (Togo) et bioaccumulation chez deux espèces de poisson. *Thèse*, 195.

Badassan, T. E. E., Avumadi, A. M. D., Ouro-Sama, K., Gnandi, K., Jean-Dupuy, S., & Probst, J. L. (2020). Geochemical composition of the lomé lagoon sediments, togo: Seasonal and spatial variations of major, trace and rare earth element concentrations. *Water (Switzerland)*, *12*(11), 1–23. https://doi.org/10.3390/w12113026

Bagheri, Z., Bakhtiari, A., & Savabieasfahani, M. (2013). Strong correlations between metal in mollusk soft tissue and nonresistant sediment fraction: A tool for biomonitoring intertidal zone of the Persian Gulf, Iran. *Environ Monit Assess*, *186*(3).

Bagnold, R. A. (1966). An approach to the sediment transport probem from general physics. *Washngton, U.S. Geologcal Survey. Paper N°422-1*.

Bahin, Y. B. E. (2018). *Hydroclimatologie, Hydrochimie et Dynamique fluviale dans le bassin versant du Sebou : un observatoire du fonctionnement de la zone critique au Maroc*. Université Ibn Tofail,Faculté des Sciences, Kénitra, Maroc.

Bahin, Y. B. E., Haida, S., & Probst, J.-L. (2017). Analyse De La Variabilite Hydroclimatique Et Impacts Des Barrages Sur Le Regime Hydrologique D ' une Riviere De Zone Semi-Aride : Le Sebou Au Maroc. *European Scientific Journal*, *13*(5), 509–525. https://doi.org/10.19044/esj.2017.v13n5p509

Baize, D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France): Références et stratégies d'interprétation. *Programme ASPITET. INRA Editions, Paris*, 410.

Baldisserotto, B., Chowdhury, M. J., & Wood, C. M. (2005). Effects of dietary calcium and cadmium on cadmium accumulation, calcium and cadmium uptake from the water, and their interactions in juvenile rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, *72*, 99–117.

Banks, J. ., Ross, D. ., Keough, M. ., Eyre, B. ., & Macleod, C. K. (2012). Measuring hypoxia induced metal release from highly contaminated estuarine sediments during a 40 day laboratory incubation experiment. *Science of the Total Environment*, *420*, 229–237.

Baque, D. (2006). Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates. *Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse III*, 476.

Barakat, A., El Baghdadi, M., Rais, J., & Nadem, S. (2012). Assessment of Heavy Metal in Surface Sediments of Day River at Beni-Mellal Region, Morocco. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, *4*(8), 797–806.

Barnhart, J. (1997). Occurences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, *26*, 83–87.

Barrat, J.-A., Chauvaud, L., Olivier, F., Poitevin, P., Bayon, G., & Ben Salem, D. (2022). Rare earth elements and yttrium in suspension-feeding bivalves (dog cockle, Glycymeris glycymeris L.): Accumulation, vital effects and pollution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *339*, 12–21.

Barton, C. C., & Schmitz, S. C. (2009). Environmental Toxicology: Terrestrial. *Information Resources in Toxicology*, 247–250. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-373593-5.00026-4

Bau, M., & Dulski, P. (1996). Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters.*, *143*, 245–255.

Bayon, G., Toucanne, S., Skonieczny, C., André, L., Bermell, S., Cheron, S., & Germain, Y. (2015). Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, *170*, 17–38.

Belli, P., Bernabei, R., Cappella, F., Cerulli, R., Dai, C. J., Danevich, F. A., d'Angelo, A., Incicchitti, A., Kobychev, V. V., Nagorny, S. S., Nisi, S., Nozzoli, F., Prosperi, D., Tretyak, V. I., & Yurchenko, S. S. (2007). Search for

α decay of natural Europium. *Nuclear Physics A*, *789*(1–4), 15–29. https://doi.org/10.1016/J.NUCLPHYSA.2007.03.001

Benabdelkader, A. (2019). Source et transferts des éléments majeurs et traces dans le bassin versant de la Tafna (Algérie) : approches géochimiques et hydrochimiques. In *Thèse de doctorat*. Institut National Polytechnique de Toulouse. Cotutelle internationale : Universyté de Tlemcen.

Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J. L., Belaidi, N., & Probst, A. (2018). Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. *Science of the Total Environment*, *626*, 899–914. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.107

Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J. L., Belaidi, N., & Probst, A. (2019). Origin, distribution, and behaviour of rare earth elements in river bed sediments from a carbonate semi-arid basin (Tafna River, Algeria). *Geochemistry*, *106*, 96–111.

Benamar, M. A., Toumert, I., Tobbeche, S., Tchantchane, A., & Chalabi, A. (1999). Assessment of the state of pollution by heavy metals in the surficial sediments of Algiers Bay. *Applied Radiation and Isotopes*, *50*(5), 975–980. https://doi.org/10.1016/S0969-8043(98)00111-0

Bergsten-Torralba, L. R., Magalhães, D. P., Giese, E. C., Nascimento, C. R. ., Pinho, J. V. A., & Buss., D. F. (2020). Toxicity of three rare earth elements, and their combinations to algae, microcrustaceans, and fungi. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *201*, 9.

Berkat, O., & Tazi, M. (2004). Contry pasture. *Forage Ressouce Profil*, 28.

Berner, R. A. (1980). Early diagenesis: a theoretical approach. *Princeton University Press, Princeton, N.J.*

Berriau, G. (2012). L'utilisation du cuivre en viticulture : réduction de doses, seuil de toxicité et réglementation. *Viticulture*, *4*, 115.

Berteau, I., Martin, S., & Vassiliadis, A. (1993). Le curage des cours d'eau lorsque les sédiments contiennent des éléments-traces toxiques. *Le Courrier de l'environnement de l'INRA*, *20*(20), 27–35. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01207256

Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., & Boughriet, A. (2002). Depth Variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie bay (North France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *55*, 167–181.

Birch, G. F. (2017). Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Science of the Total Environment*, *580*, 813–831. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028

Bissassa, M. (2023). Caractérisation et suivi spatio-temporelle de la charge inorganique des ressources hydriques superficielles et souterraines de la zone urbaine et périurbaine de la ville de Fès. In *Thèse de doctorat de l'université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès (Maroc)*.

Bisson, M., Bureau, J., Houeix, N., Jolibois, B., Gay, G., Lefèvre, J. ., & Tack, K. (2005). Fiche de données toxicologiques et environnementales des 209 substances chimiques : Chrome et ses dérivés. *INERIS*, 81.

Blanchard, C. (2000). Caractérisation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. *Thèse de Doctorat, Institut National Des Sciences Appliquées de Lyon*, 241.

Bliefert, C., & Perraud, R. (2007). Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets. *De Boeck Superieur*, 478.

Blott, S. J., & Pye, K. (2001). Gradistat μ a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, *26*, 1237–1248.

Bolt, C., Aguilar-Islas, A., & Rember, R. (2020). Particulate trace metals in Arctic snow, sea ice, and underlying surface waters during the 2015 US western Arctic GEOTRACES cruise GN01. *ACS Earth and Space Chemistry*, *4*(12), 2444–2460.

Borrego, J., Lopez-Gonzalez, N., Carro, B., & Lozano-Soria, O. (2004). Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (southwestern Spain). *Marine Pollution Bulletin*, *49*, 1045–1053.

Bouh, H. A., Laissaoui, A., Benmansour, M., Ziad, N., Mas, J. L., Hurtado, S., & Villa, M. (2021). The effect of flood on metal concentrations in sediments, case of the Sebou Estuary, Moroccoof flood on metal concentrations in sediments, case of the Sebou Estuary, Morocco. *Arabian Journal of Chemical and Environmental Research*, *8*(02), 181–192.

Bouhamidi, M., Lamrani, H., & Safine, M. (2022). Pour une gestion durable assurant la sécurité hydrique du pays. *Livre Blanc Sur Les Ressources En Eau Au Maroc. Groupe d'experts, Lauréats de l'IAV Hassan II*, 69.

Boukhari, A. El, Naimi, M., Chikhaoui, M., & Raclot, D. (2019). Caractérisation de la dégradation spécifique des sols pour la région septentrionale du Maroc. *Rev. Mar. Sci. Agron. Vét.*, *7*(2), 288–293.

Bounakhla, M., Sabir, A., Labraimi, M., El Hamdaoui, A., Ibn Majah, M., & M., B. (1998). Analyse multi-élémentaire par fluorescence X à dispersion d'énergie des apports fluviatiles et des sédiments superficiels de la plate-forme atlantique du Maroc. *Le Journal de Physique IV*, *8*(PR5), 385. https://doi.org/DOI: 10.1051/jp4:1998548

Bounouira, H., Embarch, K., Amsil, H., Bounakhla, M., Foudeil, S., Ait lyazidi, S., Benyaich, F., Haddad, M., & Said, F. (2018). Study of heavy metal assessment in the Gharb plain along Sebou river (Morocco) using k0-NAA method at the Moroccan Triga Mark II research reactor. *Annals of Agrarian Science*, *16*(4), 376–388. https://doi.org/10.1016/j.aasci.2018.08.002

Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, London.

Brahic, A., Hoffert, M., Maury, R. C., Schaaf, A., & Tardy, M. (1999). Sciences de la Terre et de l'Univers. *Vuibert, Paris*, 790.

Bravard, J.-P., & Petit, F. (2000). Les cours d'eau. Dynamique du système fluvial. *Armand Colin Éd*, 222.

Brown, G. E., Foster, A. L., & Ostergren, J. D. (1999). Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, *96*, 3388–3395.

Bubenick, D. V. (1984). *Acid rain information book. 2éme édition. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA.*

Buffle, J. (1988). Complexation reactions in aquatic systems : An analytical approach. *New York,. Ellis Horw.*

Bur, T., Probst, J. L., N'guessan, M., & Probst, A. (2009). Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Applied Geochemistry*, *24*(7), 1324–1338. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.004

Burek, P., Satoh, Y., Fischer, G., Kahil, M. T., Scherzer, A., Tramberend, S., Nava, L. F., Wada, Y., Eisner, S., Flörke, M., Hanasaki, N., Magnuszewski P., Cosgrove, B., & Wiberg, D. (2016). Water Futures and Solution: Fast Track Initiative (Final Report). *Version de Travail de l'IIASA. Laxenbourg, Autriche, Institut International Pour l'analyse Des Systèmes Appliqués (IIASA).*, *pure.iiasa*.

Burnol, A., Duro, L., & Grive, M. (2006). Eléments traces métalliques. Guide méthodologique. Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. *Rapport d'étude.*, *INERIS-DRC*, 138.

Burton Jr, G. A. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, *3*(2), 65–76.

Butler, B. A. (2011). Effect of imposed anaerobic conditions on metals release from acid-mine drainage contaminated streambed sediments. *Water Research*, *45*, 328–336.

Caetano, M., Vale, C., Anes, B., Raimundo, J., Drago, T., Schimdt, S., Nogueira, M., Oliveira, A., & Prego, R. (2013). The Condor seamount at Mid-Atlantic Ridge as a supplementary source of trace and rare earth elements to the sediments. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, *98*, 24–37.

Callender, E. (2003). Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. *Environmental Geochemistry*, *9*, 67-105.

Canavan, R. W., Van Cappellen, P., Zwolsman, J. J. G., van den Berg, G. A., & Slomp, C. P. (2007). Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diageneticmodeling. *Science of the Total Environment*, *381*, 263–279.

Cao, X., Chen, Y., Wang, X., & Deng, X. (2001). Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere*, *44*, 655–661.

Cao, X., Zhou, S., Xie, F., Rong, R., & Wu, P. (2019). The distribution of rare earth elements and sources in Maoshitou reservoir affected by acid mine drainage, Southwest China. *Journal of Geochemical Exploration*, *202*, 92–99. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.019

Cao, Y., Lei, K., Zhang, X., Xu, L., Lin, C., & Yang, Y. (2018). Contamination and ecological risks of toxic metals in the Hai River, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *164*, 210–218. https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2018.08.009

Carstea, E. M., Baker, A., Pavelescu, G., & Boomer, I. (2009). Continuous fluorescence assessment of organic matter variability on the Bournbrook River, Birmingham, UK. *Hydrological Processes: An International Journal*, *23*(13), 1937-1946. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/hyp.7335

Casas, J. M., Rosas, H., Sole, M., & Lao, C. (2003). Heavy metals and metalloids in sediments from the Llobregat basin Spain. *Environmental Geology*, *44*, 325–332.

Censi, P., Mazzola, S., Sprovieri, M., Bonanno, A., & Patti, B., Punturo, R., Spoto, S., Saiano, F., Alonzo, G. (2004). Rare earth elements distribution in seawater and suspended particulate of the Central Mediterranean Sea. *Chemistry and Ecology*, *20*, 323–343.

Chamley, H. (1988). Les milieux de sédimentation. *BRGM Ed*.

Chandesris, A., Canal, J., Coquery, M., & Bougon, N. (2013). Détermination du fond géochimique pour les métaux dissous dans les eaux de surface continentales. *Rapport Final. [Rapport de Recherche] Irstea.*, 231.

Chao, T. T., & Zhou, L. (1983). Extraction Techniques for Selective Dissolution of Amorphous Iron Oxides from Soils and Sediments. *Soil Science Society of America Journal*, *47*(2), 225–232. https://doi.org/10.2136/sssaj1983.03615995004700020010x

Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., & Billon, G. (2011). Trace metal behaviour in riverine sediments : Role of organic matter and sulfides. *Applied Geochemistry*, *26*(1), 80–90. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.005

Cheggour, M., Chafik, A., Fisher, N. S., & Benbrahim, S. (2005). Metal concentrations in sediments and clams in four Moroccan estuaries. *Marine Environmental Research*, *59*(2), 119–137. https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2004.04.002

Chester, R., & Stoner, J. (1973a). Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. *Journal*

of Science, *245*((5419)), 27–28. https://doi.org/10.1038/245027b0

Chester, R., & Stoner, J. H. (1973b). Pb in Particulates from the Lower Atmosphere of the Eastern Atlantic. *Nature 1973 245:5419*, *245*(5419), 27–28. https://doi.org/10.1038/245027b0

Chiffoleau, J. F., Auger, D., Chartier, E., Michel, P., Truquet, I., Ficht, A., Gonzalez, J. ., & Romaña, L. A. (2001). Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine estuary (France). *Estuaries*, *24*, 1029–1040.

Citeau, L. (2004). Etude des colloïdes naturels dans les eaux gravitaires de sols contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). *Université de Paris VI, INRA Versailles*, 251.

Collinson, J. D. (1996). Alluvial sediments. *In Sedimentary Environ- Ments: Processes, Facies and Stratigraphy. (Ed. by Reading, H.G.)*, 37–82.

Compton, J. S., White, R. A., & Smith, M. (2003). Rare earth element behavior in soil and salt pan sediment of semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chemical Geology*, *201*(3–4), 239–255. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00239-0

Consani, S., & Cutroneo, L. (2021). Baseline on rare earth elements in the marine sediments of a Mediterranean commercial port as environmental tracers and their relationships with inorganic contaminants. *Marine Pollution Bulletin*, *173*, *Part*, 112961. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112961

Coryell, C. G., Chase, J. W., & Winchester, J. W. (1963). A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. *J. Geophys. Res.*, *68*, 559–566.

Couto, C. M., Pinto, I., Madureira, T. V., Rocha, M. J., Tiritan, M. ., Lopes, J. A., & Almeida, A. A. (2014). Lower Douro River Basin (Portugal) Water Quality – Focus On Trace Element Changes And Anthropogenic Sources Of Contamination. *Global NEST Journal*, *16*.

CRED. (2020). Natural Disasters 2019: Now is the Time to not give up. *Bruxelles, CRED (Centre de Recherche Sur l'épidémiologie Des Désastres)*. www.emdat.be/natural-disasters-2019-now-time-not-give

Crocket, J. H., & Winchester, J. W. (1966). Coprecipitation of zinc with calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *30*, 1093–1109.

Cuvier, A., Leleyter, L., Probst, A., Probst, J. L., Prunier, J., Pourcelot, L., Le Roux, G., Lemoine, M., Reinert, M., & Baraud, F. (2021). Why comparison between different chemical extraction procedures is necessary to better assess the metals availability in sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, *225*(February). https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106762

Damsiri, Z., Natij, L., Khalil, K., Loudiki, M., Rabouille, C., Ettahiri, O., Bougadir, B., & Elkalay, K. (2014). Spatio-temporal nutrients variability in the Oualidia lagoon (Atlantic Moroccan coast). *International Journal of Advanced Research*, *2*((8)), 609-618.

Daskalakis, K. D., & O'Connor, T. P. (1995). Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environ. Sci. Technol.*, *29*, 470– 477.

Davis, J. A., Fuller, C. C., & Cook, A. D. (1987). A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd2+ and subsequent solid solution formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *51*, 1477–1490.

Davranche, M., & Bollinger, J. C. (2000). Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: effect of reductive conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *227*, 531–539.

De Freitas, T. O. P., Rodrigo, M. A. P., & Hatje, V. (2021). Distribution and fractionation of rare earth elements in sediments and mangrove soil profiles across an estuarine gradient. *Chemosphere*, *264*, *Part*, 128431. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128431

De la Torre, M., Sanchez-Rodas, D., Grande, J. A., & Gomez, T. (2010). Relationships between pH, colour and heavy metal concentrations in the Tinto and Odiel rivers (southwest Spain). *Hydrology Research, 41*(5).

De Waele, J., Di Gregorio, F., El Wartiti, M., Fadli, D., Follesa, R., Marini, A., & Melis, M. T. (2004). Geo-environmental risk in the upper valley of the Oued Sebou (Fès, Central Morocco): A preliminary approach. *Journal of African Earth Sciences*, *39*(3–5), 491–500. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2004.07.015

Debrach, R., & Bidault, J. L. (1938). Application du calcul des probabilités à la recherche des périodicités climatiques au Maroc. *Bull. Soc. Sc. Nat. Maroc*.

Deere, K., Matharu, G. S., Ben-Shlomo, Y., Wilkinson, J. M., Blom, A. W., Sayers, A., & Whitehouse, M. R. (2022). The risk of all-cause mortality, heart outcomes, cancer, and neurodegenerative disorders with cobalt-chrome-containing total hip arthroplasty implants: an analysis of the National Joint Registry. *The Bone & Joint Journal*, *104*(3), 359–367.

Defarge, N., Spiroux de Vendômois, J., & Séralini, G. E. (2018). Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. *Toxicology Reports*, *5*, 156–163. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.025

Delgado, J., Pérez-López, R., Galván, L., Nieto, J. M., & Boski, T. (2012). Enrichment of rare earth elements as environmental tracers of contamination by acid mine drainage in salt marshes: A new perspective. *Marine Pollution Bulletin*, *64*(9), 1799–1808.

Derwich, E., Benziane, Z., Benaabidate, L., Lahrach, A., & Boushaba, A. (2012). Chrome, Plomb,Zinc, Cuivre et Nickel dans le bassin versant du Sebou: Sources d'apport et impact sur la qualité des eaux de surface. *Notes Mém. Serv. Géol. Maroc*, *575*, 84–87.

Devallois, V. (2009). Transferts et mobilite des elements traces metalliques dans la colonne sedimentaire des hydrosystemes continentaux. *Thèse de Docotrat*.

Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molenat, J., & Curmi, P. (2000). The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of sourcerock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochem. Cosmochim. Acta*, *64*(24), 4131–4151.

Diab, W. (2016). Etude des propriétés physico-chimiques et colloidales du bassin de la rivière Litani, Liban. *Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France)*, 214.

Diallo, D. (2000). Erosion des sols en zone soudanienne au Mali, transfert des matériaux érodés dans le bassin versant de Djitiko (haut Niger). *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, France*, 200.

Diehl, L. O., Gatiboni, T. L., Maello, P. A., Muller, E. I., & Duarte, F, A. (2018). Ultrasound assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks. *Ultrasonics – Sonochemistry*, *40*, 24–29.

Dietrich, S., Bea, S. A., Weinzettel, P., Torres, E., & Ayora, C. (2016). Occurrence and distribution of arsenic in the sediments of a carbonate-rich unsaturated zone. *Environmental Earth Sciences*, *75*, 90.

Dra, A., El Gaidoumi, A., Tanji, K., Chaouni Benabdallah, A., Taleb, A., & Kherbeche, A. (2019). Characterization and Quantification of Heavy Metals in Oued Sebou Sediments. *Scientific World Journal*, 9. https://doi.org/10.1155/2019/7496576

Dridri, A., & Fedan, B. (2001). Rôle du contrôle structural dans la mise en place du réseau hydrographique de Sebou et d ' Inaouène entre Fès et oued Amlil (Maroc). *Sciences-New York*, *Rachid 1997*, 67–77.

Droux, J. P., Mietton, M., & Olivry, J. . (2003). No TitleFlux de matières particulaires en suspension en zone de savane soudanienne : l'exemple de trois bassins versants maliens représentatifs. *In: Géomorphologie : Relief, Processus, Environnement*, *9*(2), 99–110.

Du Laing, G., Bogaert, N., Tack, F. M. G., Verloo, M. G., & Hendrickx, F. (2002). Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (Pirata piraticus) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. *The Science of the Total Environment*, *289*, 71–81.

Du Laing , G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., & Tack, F. M. G. (2009). Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Sci. Total Environ.*, *407*, 3972– 3985. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025.

Dubinin, A. (2004). Geochemistry of rare earth elements in the ocean. *Lithology and Mineral Resources*, *39*, 289–307.

Duchaufour, P. (1991). Pédologie : sol végétation, environnement. *3ème Masson Éditions, Paris*, 289.

Dudley, L. M., McLean, J. E., Furst, T. H., & Jurinak, J. J. (1978). Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *42*, 550–556.

Dudley, L. M., McLean, J. E., Furst, T. H., & Jurinak, J. J. (1991). Sorption of Cd and Cu from an acid mine waste extract by two calcareous soils : column studies. *Soil Sci.*, *151*, 121–135.

El Kihel, B. (2003). Caractérisation et effets de la pollution par les métaux lourds sur l'environnement: cas des sédiments de l'oued Sebou et des sols irrigués par l'eau de l'oued Fés (Maroc). *Diss. Thèse de 3ème Cycle Uni. Université Mohamed V. Faculté Des Science*, 175.

El Mrissani, S., Haida, S., Probst, J.-L., & Probst, A. (2021). Multi-Indices Assessment of Origin and Controlling Factors of Trace Metals in River Sediments from a Semi-Arid Carbonated. Supplementary Materials. *Water (Switzerland)*, *13*, *3203*. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/w13223203

Elderfield, H., & Greaves, M. J. (1982). The rare earth elements in seawater. *Nature*, *296*, 214–219.

Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., & Sholkovitz, E. R. (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *54*(4), 971–991.

Engelund, F., & Fredsoe, J. (1976). A sediment transport model for straight alluvial channels. *Nordic Hydrology*, *7*, 293–306.

Etchanchu, D. (1988). Géochimie des eaux du bassin de la Garonne : transferts de matières dissoutes et particulaires vers l'Océan Atlantique. In *Thèse de doctorat en Géochimie des eaux, Toulouse 3*.

Etteieb, S., Kawachi, A., Han, J., Tarhouni, J., & Isoda, H. (2015). Bioanalytical Tests for Assessing Cytotoxicity and Estrogenicity Effects of Treated Wastewater on Mammalian Cell Lines. *Energy Procedia*, *74*, 878–885. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.823

Evans, C., & Davies, T. D. (1998). Causes of concentration/discharge hysteresis and its potential as a tool for analysis of episode hydrochemistry. *Water Resources Research*, *34*(1), 129–137. https://doi.org/https://doi.org/10.1029/97WR01881

Evans, L. J. (1989). Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol*, *23*, 1046–1056. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1021/es00067a001

FAO. (2011). L'état des ressources mondiales en terres et en eau pour l'alimentation et l'agriculture dans le monde : Gérer les systèmes en danger. *Londres/Rome, Earthscan/FAO*. www.fao.org/nr/solaw/le-livre/fr/

Fekhaoui, M., & Pattee, E. (1993). Impact de la ville de Fès sur l'Oued Sebou : Etude physico-chimique. *Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat*, *17*, 1–12.

Fjällborg, B., & Dave, G. (2003). Toxicity of copper in sewage sluge. *Environment Internationa*, *28*, 761–769.

Förstner, U. (2004). Traceability of sediment analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, *23*, 217–236.

Förstner, U., Ahlf, W., & Calmano, W. (1989). Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation. *Marine Chemistry*, *28*, 145–158.

Förstner, U., & Wittmann, G. T. W. (1983). Metal pollution in the aquatic environment. 2nd edn. *Springer, Berlin Heidelberg, New York.*

Foudeil, S., Bounouira, H., Embarch, K., Amsil, H., Bounakhla, M., Ait Lyazidi, S., Benyaich, F., & Haddad, M. (2013). Evaluation of heavy metal in the Sebou River (Morocco). *ScienceLib*, *5*(130906), 30.

Fritz, B. (1975). Etude thermodynamique et sitmulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Rev. Sci. Géol. Mém. Strasbourg.*, *41*, 152.

Frost, R. R., & Griffin, R. A. (1977). Effect of Ph on adsorption of arsenic and selenium from Landfill Leachate by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, *41*, 53–57.

Gadde, R. R., & Laitinen, H. A. (1974). Heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical Chemistry*, *46*(13), 2022–2026.

Gady, I. (2000). Toxicologie du Cuivre. Application à l'eau de boisson. *Thèse de l'Université de Limoges, France*, 133.

Gaillardet, J., Viers, J., & Dupré, B. (2003). Trace Elements in River Waters. *Treatise on Geochemistry*, *5*, 605. https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3

Galloway, J. N., Likens, G. E., Keene, W. C., & Miller, J. M. (1982). The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research*, *87*. https://doi.org/10.1029/JC080i011p08771

Garnaud, S., Mouchel, J. M., Chebbo, G., & Thevenot, D. R. (2001). Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. *TSM. Techniques Sciences Méthodes, Génie Urbain Génie Rural*, *5*, 30–40.

Garrels, R. M., & Christ, C. L. (1965). Solution, minérals and equilibria. *Harper and Row Ed. New York*, 450.

Gassama, N., Curie, F., Vanhooydonck, P., Bourrain, X., & Widory, D. (2021). Determining the regional geochemical background for dissolved trace metals and metalloids in stream waters: Protocol, results and limitations—the upper loire river basin (france). *Water (Switzerland)*, *13*(13), 1845. https://doi.org/10.3390/W13131845/S1

Geffard, O. (2001). Toxicite potentielle des sediments marins et estuariens contamines : evaluation chimique et biologique, biodisponibilite des contaminants sedimentaires. *France: Universite Bordeaux I.*, 376.

Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., & A., C. (2020). The Effects of Cadmium Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*(11), 3782. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ijerph17113782

Gerringa, L. J. A., Rijkenberg, M. J. A., Slagter, H. A., Laan, P., Paffrath, R., Bauch, D., Rutgers Van Der Loeff, M., & Middag, R. (2021). Dissolved Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, and Zn in the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *126*(9), e2021JC017323.

Gheju, M., Balcu, I., & Mosoarca, G. (2016). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on MnO2. *Journal of Hazardous Materials*, *310*(5), 270–277. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.042

Godesy, S. E., Kirchner, J. W., & Clow, D. W. (2009). Concentration–discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrological Processes*, *23*(13), 1844–1864.

Goldstein, D. G., & Jacobsen, S. B. (1988). earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *89*, 35–47.

Golightly, J. . (1981). Nickeliferous laterite deposits. *Economic Geology 75th Anniversary*, 710–735.

Gómez, V., & Callao, M. P. (2006). Chromium determination and speciation since 2000. *Trends in Analytical Chemistry*, *25*, 1006–1015.

Gonnelli, C., & Renella, G. (2013). Chromium and nickel. *Heavy Metals in Soils*, *3rd* ed *22*, 313–333.

Górski, D., Popek, Z., Banasik, K., & Hejduk, L. (2011). Impact of small reservoir on reduction of solid transport. *Prediction and Reduction of Diffuse Pollution, Solid Emission and Extreme Flows from Rural Areas: Case Study of Small Agricultural Catchments [Online]. Eds. K. Banasik, L. Øygarden, L. Hejduk. Warszawa. Wydaw. SGGW*, 219–232.

Gounou, C. (2008). Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments - couplage et comparaison des approches chimique et microbiologique. *Thèse de Doctorat, Université Paris 12-Val De Marne*, 314.

Goyer, R. (2001). Lead. *Patty's Toxicology. New-York: John Wiley and Sons,* 611–675.

Guégen, C., & Dominik, J. (2003). Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Appl. Geochem.*, *18*, 457–470.

Gupta, G. K., & Krishnamurthy, N. (1992). Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, *37*(1), 197–248. https://doi.org/doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197

Haddout, S., Maslouhi, A., Magrane, B., & Igouzal, M. (2016). Study of salinity variation in the Sebou River Estuary (Morocco). *Desalination and Water Treatment*, *57*(36), 17075–17086.

Haddout, S., Priya, K. L., Casila, J. C. C., & Samad, B. (2021). Assessment of heavy metal contamination in the surficial sediments from the Sebou River Estuary, Morocco. *Https://Doi.Org/10.1080/15275922.2021.1887970*, *23*(1–2), 23–31. https://doi.org/10.1080/15275922.2021.1887970

Hadley, R. F., & Shown, L. M. (1976). Relation of erosion to sediment yield. In: Proceeding of the Third Federal Inter-Agency Sedimentation Conference. *US Water Ressour. Counc., Washington, D.C.*, 1–132 – 1–139.

Haida, S. (2000). Transport de matière et bilan de l'érosion mécanique et de l'altération chimique dans un bassin versant de zone semi-aride: le Sebou. In *thèse de doctorat*. Université Ibn Tofail,Faculté des Sciences, Kénitra, Maroc.

Haida, S., Ablat, S., Sibari, H., El Mrissani, S., Brouziyne, Y., Lamine, H., Probst, J. L., Probst, A., & Misane, L. (2022). *Modelling daily Dissolved Oxygen Dynamics in the Sebou River (Morocco): Data-Centric Approaches*. 1–9. https://doi.org/10.1109/IRASET52964.2022.9737979

Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control.a sedimentological approach. *Water Research*, *14*(8), 975–1001. https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8

Haley, P. J. (1991). Pulmonary toxicity of stable and radioactive lanthanide. *Health Phys.*, *61*, 809–820.

Hall, G. E. M., Vaive, J. E., & McConnell, J. W. (1995). Development and application of a sensitive and rapid analytical method to determine the rare earth elements in surface waters. *Chem. Geol.*, *120*, 91–109.

Hassimi, H., Taleb, A., Bouezmarni, M., Karzazi, O., Taleb, M., Kherbeche, A., & Debbaut, V. (2019). The effect of the physicochemical conditions variations on the behavior of heavy metals trapped in polluted fluvial system sediments: the case of Oued Sebou, Morocco. *Applied Water Science*, *9*(1). https://doi.org/10.1007/s13201-019-0891-2

Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Bancon-Montigny, C., Ouammou, A., & Mounier, S. (2014). Impact of rapid urbanisation and industrialisation on river sediment metal contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, *186*(5), 2851–2865. https://doi.org/10.1007/s10661-013-3585-5

Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Le Poupon, C., Angeletti, B., Ouammou, A., & Mounier, S. (2015). Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). *Science of the Total Environment*, *502*, 296–308. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.014

Hayzoun, H., Ouammou, A., Saidi, O., Khalil, F., & Bouayyadi, L. (2014). Evaluation de la qualité bactériologique et chimique du Sebou, Maroc (Assessment of the bacteriological and chemical quality of the Sebou River, Morocco). *J. Mater. Environ. Sci.*, *5*((S2)), 2438–2443.

Helgeson, H. C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevation temeratures and pressures. *Amer. J. of Sci.*, *267*, 729–804.

Hem, J. D. (1970). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *US Geol. Surv. Water Supply*, *1473*, 363.

Hem, J. D. (1972). Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and ground water. *Water Resources Research*, *8*, 61–679.

Hernandez, L., Probst, A., Probst, J. L., & Ulrich, E. (2003). Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *Science of the Total Environment*, *312*(1–3), 195–219. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00223-7

Hirano, S., & Suzuki, K. T. (1996). Exposure, metabolism and toxicity of rare earths and related compounds. *Environ. Health Perspect*, *104*, 85–95.

Hong, Y. S., Kinney, K. A., & Reible, D. . (2011). Effects of cyclic changes in pH and salinity on metals release from sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *30*, 1775–1784.

Hong, Y. S., & Reible, D. D. (2014). Modeling the Effect of pH and Salinity on Biogeochemical Reactions and Metal Behavior in Sediment. *Water, Air, & Soil Pollution*, *225*, 1800.

Huerta-Diaz, M. A., Tessier, A., & Carignan, R. (1998). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry*, *13*, 213–233.

Ip, C. C. M., Li, X. D., Zhang, G., Wai, O. W. H., & Li, Y. S. (2007). Trace metal distribution in sediments of the Pearl River estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environ. Pollut.*, *147*, 311–323.

Isaure, M. P. (2001). Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment du curage contaminé : Evolution le long du profil pédologique. *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fournier-Grenoble*, *1*, 358.

Issa, O. M., Bissonnais, Y. Le, Planchon, O., Favis-Mortlock, D., Silvera, N., & Wainwright, J. (2006). Soil detachment and transport on field- and laboratory-scale interrill areas: Erosion processes and the size-selectivity of eroded sediment. *Earth Surface Processes and Landforms*, *31*, 929–939.

Jarvis, A., Reuter, H. I., Nelson, A., & Guevara, E. (2008). Hole-filled seamless SRTM data V4, International Centre for Tropical Agriculture (CIAT), available from http://srtm.csi.cgiar.org. *International Journal of Geographic Information Science*, *21:9*, 983–1008.

Jaud, M. (2011). Techniques d'observation et de mesure haute résolution des transferts sédimentaires dans la frange littorale. *Thèse de Doctorat DOCTEUR de l'Université de Bretagne Occidentale*, 245.

Jeelani, G., Hassan, W., Saleem, M., Sahu, S. K., Pandit, G. G., & Lone, A. (2022). Trace metal and radionuclide geochemistry of soils in western Himalaya: implication to ecological and radiological hazards. *Environmental Earth Sciences*, *81*(7), 205.

Jensen, L. T., Lanning, N. T., Marsay, C. M., Buck, C. S., Aguilar-Islas, A. M., Rember, R., Landing, W. M., Sherrell, R. M., & Fitzsimmons, J. N. (2021). Biogeochemical cycling of colloidal trace metals in the Arctic cryosphere. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *126*(8), e2021JC017394.

Jifu, L., Jianwei, L., Xiaokun, L., Tao, R., & Rihuan Cong, L. Z. (2014). Dynamics of potassium release and adsorption on rice straw residue. *PLoS One*, *9*((2), e90440).

Juste, C. (1989). Mobilité et biodisponibilité des oligo-éléments. Dans les oligo-éléments et le sol. *2ème Journées de l'analyse de Terre, GEMAS. Ed Frontières*, 5–15.

Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Lineres, M., Mocquot, B., Feix, I., & Wiart, J. (1995). Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. *Concention ADEME-INRA*, 209.

Kabata- Pendias, A., & Mukherjee, A. (2007). Trace elements from Soil to Human. *Berlin: Springer- Verlag.*, 67–83. https://doi.org/DOI: 10.1007/978-3-540-32714-1_7

Kabata-Pendias, A. (2000). Trace Elements in Soils and Plants. *CRC Press, London, 3rd Editio*, 432. https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781420039900

Kanga, I. S. (2020). Contribution to the development of indices of water quality and vulnerability assessment: A case study from Sebou River Basin (Fès, Meknès and Ifrane areas). *Thesis*, 162.

Kattan, Z., & Probst, J.-L. (1987). Transport en suspension et solution par la Moselle en périodes de crues. *Acte Journée d'Hydrologie "Crue d'innondations", Strasbourg, Octobre*, 143–167.

Keasler, K. M., & Loveland, W. D. (1982). Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *61*, 68-72.

Kennedy, V. C., & Malcolm, R. L. (1977). Geochemistry of the Mattole River in Northern California. U.S. *Geological Survey*, *78*, 205.

Kennish, M. J. (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental Conservation*, *29*, 78–107.

Khamar, M., Bouya, D., & Ronneau, C. (2000). Pollution métallique et organique des eaux et des sédiments d'un cours d'eau marocain par les rejets liquides urbains. *Water Qual. Research J. Canada*, *15*(1), 147–161.

Khelifi, F., Mokadem, N., Liu, G., Yousaf, B., Zhou, H., Ncibi, K., & Hamed, Y. (2022). Occurrence, contamination evaluation and health risks of trace metals within soil, sediments and tailings in southern Tunisia. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *19*(7), 6127–6140.

Klein, H. (1984). *Anti Clockwise hysteresis in suspended sediment concentration during individual storms : Catena*. *11*, 251–257.

Knighton, D. (1998). Fluvial Forms and Processes. *Arnold, London*, 383.

Koeppenkastrop, D., Decarlo, E. H., & Roth, M. (1991). A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, *152*, 337–346.

Korte, N. E., & Fernando, Q. (1991). A review of arsenic(III) in ground water. *Critical Reviews in Environmental Control*, *21*, 1-39.

Kouali, H., Chaouti, A., Achtak, H., Elkalay, K., & Dahbi, A. (2022). Contamination and ecological risk assessment of trace metals in surface sediments from coastal areas (El Jadida, Safi and Essaouira) along the Atlantic coast of Morocco. *Journal of African Earth Sciences*, *186*, 104417. https://doi.org/10.1016/J.JAFREARSCI.2021.104417

Koukal, B., Dominik, J., Vignati, D., Arpagaus, P., Santiago, S., Ouddane, B., & Benaabidate, L. (2004). Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). *Environmental Pollution*, *131*(1), 163–172. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.01.014

Kozic, D., Svetel, M., Petrovic, B., Dragasevic, N., Semnic, R., & Kostic, V. S. (2003). Imaging of the brain in patients with hepatic form of Wilson's disease. *European Journal of Neurology*, *10*, 587-92.

Kozlova, T., Wood, C. M., & McGeer, J. C. (2009). The effect of water chemistry on the acute toxicity of nickel to the cladoceran Daphnia pulex and the development of a biotic ligand model. *Aquatic Toxicology*, *91*, 221-228.

Kumar, M., Goswami, R., Awasthi, N., & Das, R. (2019). Provenance and fate of trace and rare earth elements in the sediment-aquifers systems of Majuli River Island, India. *Chemosphere*, *237*, 124477. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124477

Kuo, S., Lai, M. S., & Lin, C. W. (2006). Influence of solution acidity and CaCl2 concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils. *Environmental Pollution*, *144*(3), 918–925. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.02.001

Labbardi, H., Ettahiri, O., Lazar, S., Massik, Z., & El Antri, S. (2005). Étude de la variation spatio-temporelle des paramètres physico-chimiques caractérisant la qualité des eaux d'une lagune côtière et ses zonations écologiques : cas de Moulay Bousselham, Maroc. *Comptes Rendus Géoscience*, *337*((5)), 505–514.

Laborde, J. P. (2009). ELéments d'hydrologie de surface. *Edition 2009*, 202.

Ladipo, M. K., Ajibola, V. O., & Oniye, S. (2011). Seasonal variations in physicochemical properties of water in some selected locations of the Lagos lagoon. *Science World Journal*, *6*(4), 5–11. https://doi.org/10.4314/swj.v6i4.

Laissaoui, A., Mas, J. L., Hurtado, S., Ziad, N., Villa, M., & Benmansour, M. (2013). Radionuclide activities and metal concentrations in sediments of the Sebou Estuary, NW Morocco, following a flooding event. *Environmental Monitoring and Assessment*, *185*, 5019–5029.

Lamachère, J. M. (2000). Transports solides à l'exutoire d'un bassin versant sahélien (région de Bidi, Burkina Faso). *Bulletin Réseau Érosion*, *20*, 112–126.

Lamhasni, N., Chillasse, L., Abba, H., Haouat, S. E. L., & El, M. (2013). Typologie des eaux de surface du bassin du Sebou par multi-approche : corrélation entre indice biologique global des réseaux de contrôle et de surveillance (IBG-RCS) et l'approche physicochimique et microbiologique. *Afrique Science: Revue Internationale Des Sciences et Technologie*, *9*(2), 35–49.

Laribi, A., Mouhouche, B., Benayad, T., & Dehnoun, Z. (2017). Contamination assessment and the risk associated with the accumulation of trace metals in sediments of the Mitidja plain, Algeria. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, *36*(6), 1650–1657. https://doi.org/10.1002/EP.12620

Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., & Maneux, E. (2010). Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry*, *25*(12), 1912–1923.

https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.007

Laveuf, C., Cornu, S., & Juillot, F. (2008). Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *C. R. Geoscience*, *340*, 523–532.

Lecuyer, C., Reynard, B., & Grandjean, P. (2004). Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chem. Geol.*, *204*(1), 63–102.

Lee, K. P., Ulrich, C. E., Geil, R. G., & Trochimowicz, H. J. (1989). Inhalation toxicity of chromium dioxide dust to rats after two years exposure. *Science of the Total Environment*, *86*, 83–108.

Leguédois, S., & Bissonnais, Y. L. (2004). Size fractions resulting from an aggregate stability test, interrill detachment and transport. *Earth Surface Processes and Landforms, 29*, 1117–1129.

Leleyter, L. (1998). *Speciation Chimique Des Elements Majeurs, Traces Et Des Terres Rares Dans Les Matieres En Suspension Et Dans Les Sediments De Fond Des Cours D'eau: Application Aux Fleuves De Patagonie (Argentine}, A La Piracicaba (Bresil}, A L'oued Sebou (Maroc) Et Al 'I*. Universite louis pasteur strasbourg.

Leleyter, L., & Probst, J. (1999). A New Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Elements in River Sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *73:2*, 109–128. https://doi.org/10.1080/03067319908032656

Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., & Baraud, F. (2012). Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, *116–117*, 51–59. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.03.006

Lesven, L., Gao, Y., Billon, G., Leermakers, M., Ouddane, B., Fischer, J. C., & Baeyens, W. (2008). Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved tracemetals in three riverine sediment columns. *Science of the Total Environment*, *407*, 447–459. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.033

Leybourne, M. I., Goodfellow, W. D., Boyle, D. R., & Hall, G. M. (2000). Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patters in groundwaters associated with Zn- Pb massive sulphide deposits. *Appl. Geochem.*, *15*, 695–723.

Li, C., Kang, S., Zhang, Q., & Wang, F. (2009). Rare earth elements in the surface sediments of the Yarlung Tsangbo (Upper Brahmaputra River) sediments, southern Tibetan Plateau. *Quat. Int.*, *208*, 151–157.

Li, H., Yang, Z., Dai, M., Diao, X., Dai, S., Fang, T., & Dong, X. (2020). Input of Cd from agriculture phosphate fertilizer application in China during 2006–2016. *Science of the Total Environment*, *698*, 134149.

Livingstone, D. A. (1963). Chemical composition of rivers and lakes. *Data of Geochemistry : U.S. Geol. Survey Prof*, *Paper 440*, 1–64.

Lofts, S., Spurgeon, D. J., Svendsen, C., & Tipping, E. (2004). Deriving Soil Critical Limits for Cu, Zn, Cd, and Pb: A Method Based on Free Ion Concentrations. *Environmental Science & Technology*, *38*(13), 3623–3631.

Loring, D. H. (1991). Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science*, *48*(1), 101–115. https://doi.org/10.1093/icesjms/48.1.101

Luoma, S. M., & Rainbow, P. S. (2008). Metal Contamination in Aquatic Environments Science and Lateral Management. *Cambridge University Press.*

Ma, L., & Wang, W. X. (2022). Dissolved rare earth elements in the Pearl River Delta: Using Gd as a tracer of anthropogenic activity from river towards the sea. *Science of The Total Environment*, *856*, 159241. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.159241

MacCarthy, P. (2001). The principles of humic substances. *Soil Science*, *166*, 738–751.

MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., & Berger, T. A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *39*(1), 20–31. https://doi.org/10.1007/s002440010075

Mahmoodabadi, M., & Sajjadi, S. A. (2016). Effects of rain intensity, slope gradient and particle size distribution on the relative contributions of splash and wash loads to rain-induced erosion. *Geomorphology*, *253*, 159–167.

Mantei, E. J., & Foster, M. V. (1991). Heavy metals in stream sediments: Effects of human activities. *Environmental Geology and Water Sciences*, *18*(2), 95–104. https://doi.org/10.1007/BF01704663

Mao, L., Mo, D., Yang, J., Guo, Y., & Lv, H. (2014). Rare earth elements geochemistry in surface floodplain sediments from the Xiangjiang River, middle reach of Changjiang River, China. *Quat. Int.*, *336*, 80–88.

Marmolejo-Rodríguez, A. J., Prego, R., Meyer-Willerer, A., Shumilin, E., & Sapozhnikov, D. (2007). Rare earth elements in iron oxy−hydroxide rich sediments from the Marabasco River-Estuary System (pacific coast of Mexico). REE affinity with iron and aluminium. *J. Geochem. Explor.*, *94*, 43–51.

Marot, M. (1998). Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. *BRGM, Paris*.

Marthe, Y. K., Lanciné, G. D., Bamory, K., Aristide, D. G., & Ardjouma, D. (2015). Seasonal and Spatial Variations in Water Physicochemical Quality of Coastal Potou Lagoon (Côte d'Ivoire, Western Africa). *Journal of Water Resource and Protection*, *7*(9), 741–748.

Martin, J. M., & Meybeck, M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, *7*, 173–206.

Martínez-Guijarro, R., Paches, M., Romeroa, I., & Aguado, D. (2019). Enrichment and contamination level of trace metals in the Mediterranean marine sediments of Spain. *Science of The Total Environment*, *693*, 133566. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.372

Marziali, L., Valsecchi, L., Schiavon, A., Mastroianni, D., & Viganò, L. (2021). Vertical profiles of trace elements in a sediment core from the Lambro River (northern Italy): Historical trends and pollutant transport to the Adriatic Sea. *Science of The Total Environment*, *782*, 146766. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146766

Masuda, A. (1962). Regularities in variations of relative abundance of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, *10*, 173–187.

Mather, T. A. (2015). Journal of Volcanology and Geothermal Research. *Volcanoes and the Environment Lessons for Understanding Earth's Past and Future from Studies of Present-Day Volcanic Emissions.*, *304*, 160–179.

Maurya, P. K., Malik, D. S., Yadav, K. K., Kumar, A., Kumar, S., & Kamyab, H. (2019). Bioaccumulation and potential sources of heavy metal contamination in fish species in River Ganga basin: Possible human health risks evaluation. *Toxicology Reports*, *6*, 472–481.

McBride, M. B. (1980). Chemisorption of Cd2+ on calcite surfaces. *Soil Science Society of America Journal*, *44*, 26–28.

McLennan, S. M. (1989a). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary process. . Lipin B.R. and McKay G.A. eds., Washington, United States,. *Reviews in Mineralogy*, *21*, 168–200.

McLennan, S. M. (1989b). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of the provenance and sedimentary process. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, *21*, 169–200.

McLennan, S. M. (2001). Relationships between the Trace Element Composition of Sedimentary Rocks and upper Continental Crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, *2*(4), 1–24.

Mekonnen, M., & Hoekstra, A. (2011). The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products. *Hydrology and Earth System Sciences*, *5*, 1 577-1 600. https://doi.org/doi.org/10.5194/hess-15-1577-2011

MEM. (2013). Etude prospective de la demande d'énergie à l'horizon 2030. *Direction de l'Observation et de La Programmation. Ministère de l'Energie et Des Mines (MEM)*, 138.

MEMEE. (2014). Les Sources de Pollution de l'Eau au Maroc. *Ministère Délégué Auprès Du Ministre de l'Energie, Des Mines, de l'Eau et de l'Environnement, Chargé de l'eau*, 25.

Meybeck, M. (1979). Major elements contents of river waters and dissolved inputs to the oceans. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique*, *21*, 215–246.

Meybeck, M. (1984). Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. In *Thèse Doctorat*. Es Sciences, Univ. Paris VI.

Meybeck, M., & Helmer, R. (1989). The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaegeigr., Palaeoclimatol, Palaeoecol. (Global Olanet. Change Sect)*, *75*, 283–309.

Meybeck, M., & Moatar, F. (2012). Daily variability of river concentrations and fluxes: indicators based on the segmentation of the rating curve. *Hydrological Processes.* https://doi.org/https://doi.org/10.1002/hyp.8211

Miall, A. . (1996). *The Geology of Fluvial Deposits: Sedimentary Facies, Basin Analysis, and Petroleum Geology.*

Miao, S., Delaune, R. D., & Jugsujinda, A. (2006). Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutriments in a Louisiana Mississipi River deltaic plain freshwater lake. *Science of the Total Environment*, *371*, 334–343.

Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., & Sánchez, J. (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, *65*(5), 863–872. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.016

Miller, J., & Orbock Miller, S. (2007). Sediment-Trace Metal Interactions. *In Contaminated Rivers : An Overview*, 33–67.

Millero, F. J. (1975). The Physical Chemistry of Estuaries. *Marine Chemistry in the Coastal Environment*, *Chapitre 2*, 25–55. https://doi.org/DOI: 10.1021/bk-1975-0018.ch002

Milliman, J. D., & Meade, R. H. (1983). World-wide delivery of river sediment to the oceans. *Journal of Geology*, *91*, 1–21.

Miquel, M. G. (2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. *Office Parlementaire d'Evaluation Des Choix Scientifiques et Technologiques. Rapport*, *261*, *Paris*, 265.

Mitchell, K. N., Ramos Gómez, M. S., Guerrero Barrera, A. L., Yamamoto Flores, L., Flores De La Torre, J. A., & Avelar González, F. J. (2016). Evaluation of environmental risk of metal contaminated soils and sediments near mining sites in Aguascalientes, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, *97*, 216–224.

Moatar, F., Abbott, B. W., Minaudo, C., Curie, F., & Pinay, G. (2017). Elemental properties, hydrology, and biology interact to shape concentration-discharge curves for carbon, nutrients, sediment, and major

ions. *Water Resources Research*, 1270–1287. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/2016WR019635.Received

Monaci, F., & Bargagli, R. (1997). Barium and other trace metals as indicators of vehicle emissions. *Water Air Soil Pollut*, *100*, 89–98.

Morel, R. (1996). Les sols cultivés. *Lavoisier, Paris*.

Morse, J. W., & Luther, I. G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, *63*, 3373–3378.

Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, *2*, 108–118. https://ci.nii.ac.jp/naid/10030367619

Murray, J., Emerson, S., & Jahnke, R. (1980). Carbonate saturation and the effect of pressure on the alkalinity of interstitial waters from the Guatemala Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *44*(7), 963–972.

N'Guessan, Y. M. (2008). Dynamique Des Eléments Traces Dans Les Eaux De Surface Des Bassins Versants Agricoles De Gascogne. *Thèse de Doctorat*, 271.

N'Guessan, Y. M., Probst, J. L., Bur, T., & Probst, A. (2009). Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region , S-W France): Where do they come from ? *Science of the Total Environment, The*, *407*(8), 2939–2952. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.047

N'Guessan, Y. M., Wognin, V. A., Kouadio, K. G., Probst, A., & Probst, J.-L. (2017). Paramètres influençant la distribution des éléments traces métalliques dans les affluents du fleuve Garonne (France). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, *11*(3), 1361–1372. https://doi.org/ISSN .1991-8631

Nahon, D. B. (1991). Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. *John Wiley et Sons Inc., New York*, 313.

Nakamura, Y., Tsumura, Y., Tonogai, Y., Shibata, T., & Ito, Y. (1997). Differences in Behavior among the Chlorides of Seven Rare Earth Elements Administered Intravenously to Rats. *Fundamental and Applied Toxicolog*, *37*(2), 106–116.

Nassiri, O., Rhoujjati, A., & EL Hachimi, M. L. (2021). Contamination, sources and environmental risk assessment of heavy metals in water, sediment and soil around an abandoned Pb mine site in North East Morocco. *Environmental Earth Sciences*, *80*(3), 1–20. https://doi.org/10.1007/S12665-021-09387-Y/METRICS

Négrel, P., & Rigollet, C. (2011). Dynamique de l'eau, de l'érosion à la sédimentation. *Geosciences*, *13*, 64–71.

Nkounkou, R. R., Krempp, G., & Probst, J. L. (1990). Géochimie et hydrologie des eaux de Surface : exemple du bassin du fleuve Congo. *Compte-Rendu Des Journée Laboratoires ORSTOM, 18-20 Sept*, 25–36.

Nriagu, J. O. (1978). The biogeochemistry of lead in the environment ; Part A. Ecological cycles.Leads in soils, sediments and major rock types. *New York, Elsevier/North-Holland Biomedical Press*, 15–72.

Nriagu, J. O., & Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, *333*, 134–139.

Nunes, M. L., & Ferreira Da Silva, E. (2003). Assessment of Water Quality in the Caima and Mau River Basins (Portugal) using Geochemical and Biological Indices. *Water, Air, and Soil Pollution*, *149*, pages227–250. https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1025636106890

Oliveira, M., Serafim, A., Bebianno, M. J., Pacheco, M., & Santos, M. A. (2008). European eel (Anguilla anguilla L.) metallothionein, endocrine, metabolic and genotoxic responses to copper exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *70*, 20-26. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.10.034

Ollivier, P., Radakovitch, O., & Hamelin, B. (2011). Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology*, *285*, 15–31.

ONEP. (1992). Contrôle de la pollution des eaux. *Bulletin de l'offie National de l'Eau Potable*, 40.

ONU-Eau. (2020). UN-Water launch Analytical Brief on Unconventional Water Resources. *Genève, Suisse, ONU-Eau.* www.unwater.org/un-waterlaunch- analytical-brief-on-unconventional-water-resources/

ONU. (2021). Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2021 : la valeur de l'eau. *UNESCO, Paris.*, 226.

Oppenheimer, C., Fischer, T. P., & Scaillet, B. (2003). Volcanic Degassing: Process and Impact. *In BockTreatise on Geochemistry (Second Edition)*, *Vol. 4 Pub*, 123–166.

ORMVAG. (1997). Etude d'impact sur l'environnement : Etudes d'aménagement de la T.T.I du Rharb (Z3/Z4-Mograne). *Rapport Inédit*, 180.

Ouali Lalami, E. A., Hillali, E. O., & Koraichi, I. S. (2010). POLLUTION DES EAUX DE SURFACE DE LA VILLE DE FES AU MAROC : TYPOLOGIE, ORIGINE ET CONSEQUENCES. In *Larhyss Journal* (Vol. 09).

Ouro-Sama, K. (2019). Régime alimentaire et étude écotoxicologique liée aux éléments traces d'un poisson Siluriforme (Chrysichthys nigrodigitatus, Lacépède, 1803) du complexe Lac Togo-Lagune d'Aného. *Thèse de Doctorat de l'Université de Lomé, Lomé, Togo*, 256.

Ouyang, W., Hao, F., Skidmore, A. K., & Toxopeus, A. G. (2010). Soil erosion and sediment yield and their relationships with vegetation cover in upper stream of the Yellow River. *Science of the Total Environment*, *409*, 396–403.

Painchaud, J. (1997). La qualité de l'eau des rivières du Québec : État et tendances. *Direction Des Écosystèmes Aquatiques*, 83.

Pandey, A. K., Pandey, S. D., & Misra, V. (2000). Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *47*(2), 195–200.

Papadopoulos, P., & Rowell, D. L. (1988). The reactions of Cadmium with calcium-carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*, *39*, 23–36.

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2): a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geol Surv Water Resour Invest. Rep*, 99–4259.

Patrick, J. W. H., & DeLaune, R. D. (1977). Chemical and biological redox systems affecting nutrient availability in coastal wetlands. *Geosci. Man*, *18*, 131–137.

Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M., Bouhnik -Le Coz, M., Henin, O., & Gruau, G. (2008). Insights into colloidmediated trace element release at the soil/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, *325*(1), 187–197.

Pekey, H. (2006). The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Marine Pollution Bulletin*, *52*(10), 1197–1208. https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2006.02.012

Perrin, A. S., Probst, A., & Probst, J. L. (2008). Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in

small agricultural catchments: Implications for weathering CO2 uptake at regional and global scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, *72*, 3105–3123.

Perrin, J. L., Raïs, N., Chahinian, N., Moulin, P., & Ijjaali, M. (2014). Water quality assessment of highly polluted rivers in a semi-arid Mediterranean zone Oued Fez and Sebou River (Morocco). *Journal of Hydrology*, *510*, 26–34. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.12.002

Phelan, J. M., Finnegan, D. L., Ballantine, D. S., Zoller, W. H., Hart, M. A., & Moyers, J. (1982). Airbone aerosls measurements in the quiescent plume of Mount St. Helen. *Journal of Geophysics Research*, *90*, 1093–1096.

Pizon, A. F., Abesamis, M., King, A. M., & Menke, N. (2013). Prosthetic hip-associated cobalt toxicity. *Journal of Medical Toxicology*, *9*(4), 416–417. https://doi.org/doi:10.1007/s13181-013-0321-z

Polyakov, V. O., & Nearing, M. A. (2004). Rare earth element oxides for tracing sediment movement. *Catena*, *55*, 255 – 276.

Ponnou-Delaffon, V. (2020). Fonctionnement de la Zone Critique en milieu agricole: cas du Bassin versant d'Auradé. Variations hydrochimiques spatiotemporelles et bilans d'érosion. *Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse*, 324.

Popenda, A. (2014). Effect of redox potential on heavy metals and As behavior in dredged sediments. *Desalination and Water Treatment*, *52*, 3918–3927.

Popper, H. H., Wiespainer, G., Leingartner, E., Weybora, W., & Ratschek, M. (1992). Short-term Chromate Inhalation in a Computer-assisted Inhalation Chamber: Immediate Toxicity and Late Cancer Development. *Environ. Hyg.*, *111*, 127–131.

Power, E. A., & Chapman, P. M. (1992). Assessing sediment quality. In Sediment Toxicity Assessment. *(Ed. by Burton, G.A.J.). Lewis, Chelsea, MI, USA*, 1–18.

Prasad, M. B. K., & Ramanathan, A. (2008). Distribution of rare earth elements in the Pichavaram Mangrove sediments of the southeast coast of India. *Journal of Coastal Research*, *24*, 126–134.

Prego, R., Caetano, M., Vale, C., & Marmolejo-Rodríguez, J. (2009). Rare earth elements in sediments of the Vigo Ria, NW Iberian Peninsula. *Cont. Shelf Res.*, *29*, 896–902.

Probst, J.-L. (1983). Hydrologie du bassin de la Garonne. Modèle de mélange. Bilan de l'érosion. Exportation des phosphates et des nitrates. *Thèse de 3ème Cycle. Université de Toulouse*, 148.

Probst, J.-L. (1986). Dissolved and suspended matter transported by the Girou River (France): mechanical and chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. *Hydrol. Sci. J.*, *31*(1), 61–79.

Probst, J.-L., Messaïtfa, A., Krempp, G., & Behra, P. (1999). Fluvial transports of Mercury pollution in the Ill river basin (Northeastern France): Partitioning into aqueous phases, suspended matter and bottom sediments. *Environmental Science. Mercury Contaminated Site (Ed. By R. Ebinghaus et Al.) Springer-Verlang Berlin Heidelberg*, 502–520. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03754-6

Qu, S., Wu, W., Nel, W., & Ji, J. (2020). The behavior of metals/metalloids during natural weathering: A systematic study of the mono-lithological watersheds in the upper Pearl River Basin, China. *Science of the Total Environment*, *708*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134572

Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C., & Probst, J. L. (2008). Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *77*(2), 285–295. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.09.028

Ramade, F. (1998). Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. *Biogéochimie et Écologie Des Eaux Continentales et LittoralesEdiscience International Paris, FRA.*

Ramaroson, J. (2008). Calcination des sédiments de dragage contaminés. Études des propriétés physico-chimiques. *Thèse de Doctorat. Institut National Des Sciences Appliquées de Lyon. France*, 181.

Ramesh, R., Ramanathan, A. L., James, R. A., Subramanian, V., Jacobsen, S., & Holland, H. (1999). Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India. *Hydrobiologia*, *397*, 89–99.

Reddy, K. R., Feijtel, T. C., & Patrick, W. H. (1986). Effect of soil redox conditions on microbial oxidation of organic matter. *The Role of Organic Matter in Modern Agriculture*, 117–156. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4426-8_6

Reimann, C., & De Caritat, P. (2000). Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science and Technology*, *34*(24), 5084–5091. https://doi.org/10.1021/es001339o

Reimann, C., & De Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, *337*(1–3), 91–107. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011

Rétif, J., Zalouk-Vergnoux, A., Briant, N., & Poirier, L. (2022). From geochemistry to ecotoxicology of rare earth elements in aquatic environments: Diversity and uses of normalization reference materials and anomaly calculation methods. *Science of The Total Environment*, *856*, 158890. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158890

Revel, J. (1982). Formation des sols sur marnes. Etude du chronoséquence et d'une toposéquence complexe dans le terrefort Toulousain. *Thèse de Doctorat, INP Toulouse*, 249.

Richey, A. S., Thomas, B. F., Lo, M., Reager, J. T., Famiglietti, J. S., Voss, K., Swenson, S., & Rodell, M. (2015). Quantifying renewable groundwater stress with GRACE. *Water Resources Research*, *51*(7), 5217–5238. https://doi.org/doi.org/10.1002/2015WR017349

Rickard, D., & Morse, J. W. (2005). Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry.*, *97*((3-4)), 141–197.

Riou, C. (1999). Géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes : Application du traçage hydrologique. *Thèse de l'Université de Rennes.*, 340.

Roche. (1963). Hydrologie de surface. *Ed. Gauthier-Villars, Paris*.

Rockström, J., Hatibu, N., Oweis, T. Y., Wani, S. P., Barron, J., Bruggeman, A., Farahani, J., Karlsberg, L., & Qiang, Z. (2007). Managing water in rainfed agriculture. *Water for Food, Water for Life: A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture*, *Colombo*, *I*, 315 à 352.

Rodier, J., Bazin, C., & Broutin, J. P. (1996). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. *Dunod, 8è Édition*, 1384.

Rodier, J, Legube, B., Merlet, N., & Coll. (2009). *L'analyse de l'eau* (9ème éditi).

Rodrigues, M. L. K., & Formoso, M. L. L. (2006). Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediment affected by tannery activities. *Water Air and Soil Pollution*, *169*, 167–184.

Rodríguez-Barroso, M. R., Benhamou, Y., El Moumni, B., El Hatimi, I., & García-Morales, J. L. (2009). Evaluation of metal contamination in sediments from north of Morocco: Geochemical and statistical approaches. *Environmental Monitoring and Assessment*, *159*(1–4), 169–181. https://doi.org/10.1007/S10661-008-0620-Z/METRICS

Rollin, C., & Quiot, F. (2006). Elements traces métalliques :Guide méthodologique, recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. *INERIS, Rapport INERIS-DRC-06- 66246/DESP-R01a*, 119.

Romero-Sierra, P., Rivas, D., Almazán-Becerril, A., & Hernández-Terrones, L. (2018). Hydrochemistry and hydrodynamics of a Mexican Caribbean Lagoon: Nichupté Lagoon System. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *215*, 185-98.

Rooney, C. P., Zhao, F. J., & McGrath, S. P. (2007). Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environmental Pollution*, *145*, 596–605.

Roose, E. (1973). Dix-sept années de mesures expérimentales de l'érosion et du ruissellement sur un sol ferrallitique sableux de basse Côte d'Ivoire. *Thèse Doctorat Ingénieur, Fac. Sci., Abidjan.*, 125.

Rosso, K. M. (2006). Sulfide Mineral Surfaces. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *61*, 505–556.

Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J. L., & Monaco, A. (2005). Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on 133Cs normalization and lead isotope measurements. *Environmental Pollution*, *138*(1), 167–177. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.004

Roussiez, V., Probst, A., & Probst, J. L. (2013). Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. *Journal of Hydrology*, *499*, 71–81. https://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2013.06.013

Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of continental crust. *Treatise on Geochemistry*, *3*, 1–64.

Saeedi, M., Daneshvar, S., & Karbassi, A. R. (2004). Role of riverine sediment and particulate matter in adsorption of heavy metals. *International Journal of Environmental Science & Technology*, *1*(2), 135–140.

Sahuquillo, A., Rigol, A., & Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 22, Issue 3, pp. 152–159). Elsevier. https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00303-0

Sallam, G. A. H., & Elsayed, E. A. (2018). Estimating relations between temperature, relative humidity as independed variables and selected water quality parameters in Lake Manzala, Egypt. *Ain Shams Engineering Journal*, *9*(1), 1–14. https://doi.org/10.1016/J.ASEJ.2015.10.002

Salomons, W., & Förstner, U. (1984). Metals in hydrocycle. *Springer, New York, USA*, 349.

Salvarredy-Aranguren, M. M. (2008). Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. *Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse*, 352.

Samadi, A., Dovlati, B., & Barin, M. (2008). Effect of continuous cropping on potassium forms and potassium adsorption characteristics in calcareous soils of Iran. *Soil Research*, *46*(3), 265–272.

Schafer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E., & Etcheber, H. (2002). A ten-year-observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Mar. Chem.*, *79*, 229–242.

Schemel, L. E., Kimball, B. A., & Bencala, K. E. (2000). Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry*, *15*, 1003–1018.

Schiff, K. C., & Weisberg, S. B. (1999). Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in

Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, *48*(2), 161–176. https://doi.org/10.1016/S0141-1136(99)00033-1

Schijf, J. (1992). Aqueous geochemistry of the rare earth elements in marine anoxic basins. *Geologica Ultraiectina*, *85*, 242.

Schulten, H.-R., & Leinweber, P. (2000). New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. *Biology and Fertility of Soils*, *30*, 399–432.

Schulz, H. D., & Zabel, M. (2000). Marine geochemistry. *Springer Verlag Berlin Heidelberg New York*, 455.

Seda, N. N., Koenigsmark, F., & Vadas, T. M. (2016). Sorption and coprecipitation of copper to ferrihydrite and humic acid organomineral complexes and controls on copper availability. *Chemosphere*, *147*, 272–278.

Semhi, K., Amiotte Suchet, P., Clauer, N., & Probst, J. L. (2000). Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin. *Applied Geochemistry*, *15*(6), 865–878. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00076-1

Senesi, G., Baldassare, G., Senesi, N., & Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, *39*, 343–77.

Shafer, M. M., Overdier, J. T., Hurley, J. P., Armstrong, D., & Webb, D. (1997). The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two constrasting Wisconsin watersheds (USA). *Chemical Geology*, *136*, 71–97.

Shepard, F. P. (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Research*, *24*(3), 151–158. https://doi.org/https://doi.org/10.1306/D4269774-2B26-11D7-8648000102C1865D

Shioi, Y., Tamai, H., & Sasa, T. (1978). Effect of copper on photosynthetic electron transport systems in spinach chloroplasts. *Plant and Cell Physiology*, *Plant and*, 203–209.

Sholkovitz, E. R. (1992). Chemical evolution of rare earth elements: Fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *114*, 77–84.

Sholkovitz, E. R. (1995). *The aquatic chemistry of rare earth elements in Rivers and estuaries. Aquatic geochemistry*. *1*, 1–34.

Sholkovitz, E. R., Landing, W. M., & Lewis, B. L. (1994). Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *59*, 1567–1579.

Sigg, L., Behra, P., & Stumm, W. (2001). Chimie des eaux naturelles et des interfaes dans l'environnement. *3e Éd. Dunod, Paris*, 567.

Sigg, L., Behra, P., & Stumm, W. (2006). Chimie des milieux aquatiques. *Chimie Des Eaux Naturelles et Des Interfaces Dans l'environnement*, *4e édition*, 564.

Sin, S. N., Chua, H., Lo, W., & Ng, L. M. (2001). Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. *Environ. Int.*, *26*, 297–301.

Singh, K. P., Mohan, D., Singh, V. K., & Malik, A. (2005). Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments - A tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, *312*(1–4), 14–27. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.01.021

Smith, A. H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M. N., Goeden, H. M., Hertz-Picciotto, I., Duggan, H. M., Wood, R., Kosnett, M. J., & Smith, M. T. (1992). Cancer risk from arsenic in drinking water. *Environmental Health*

Perspectives, *103*, 13–15.

Smith, S. L., MacDonald, D. D., Keenleyside, K. A., Ingersoll, C. G., & Field, L. J. (1996). A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *Journal of Great Lakes Research*, *22*(3), 624–638. https://doi.org/10.1016/S0380-1330(96)70985-1

Snape, I., Scouller, R. C., Stark, S. C., Stark, J., Riddle, M. J., & Gore, D. B. (2004). Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. *Chemosphere*, *57*, 491–504.

Snoussi, M. (1986). Nature, estimation et comparaison des flux de Matières Issus des Bassins Versants de l'Andour (France), du Sebou, de l'Oum -Er-Rabia et du Souss (Maroc). Impact du Climat sur les Apports Fluviatiles à l'Ocean. *Thesis*, 459.

Snoussi, M., Haïda, S., & Imassi, S. (2002). Effects of the construction of dams on the water and sediment fluxes of the Moulouya and the Sebou Rivers, Morocco. *Regional Environmental Change*, *3(1-3)*, 5–12.

Soto-Jiménez, 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), 259–274. https://doi.org/10.1006/ECSS.2000.0814

Sow, M. A. (2018). Caractérisation hydrologique et geochimique des transports dissous et partiulaires dans la rivière Milo à Kankan. *Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, France*, 247.

Sow, M. A., Payre-suc, V., Julien, F., Camara, M., Baque, D., Probst, A., Sidibe, K., & Probst, J. L. (2018). Geochemical composition of fluvial sediments in the Milo River basin (Guinea): is there any impact of artisanal mining and of a big African city , Kankan ? *Journal of African Earth Sciences*, *145*(June), 102–114. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.05.009

Sparks, D. L. (1998). Environmental soil chemistry. *Academic Press.*, 267.

Sposito, G. (1984). The surface chemistry of soils. *Oxford University Press, New York*, 234.

Sposito, G. (1989). The Chemistry of Soils. *New York, Oxford: Oxford University Press.*

Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. *Environmental Science and Technology*.

Sundaray, S. K., Nayak, B. B., Lin, S., & Bhatta, D. (2011). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, *186*(2–3), 1837–1846. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.081

Sundriyal, S., Shukla, T., Tripathee, L., & Dobhal, D. P. (2020). Natural versus anthropogenic influence on trace elemental concentration in precipitation at Dokriani Glacier, central Himalaya, India. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*, 3462–3472.

Sutherland, R. A. (2000). Depth variation in copper, lead, and zinc concentrations and mass enrichment ratios in soils of an urban watershed. *J. Environ. Qual*, *29*(5), 1414–1422.

Sutherland, R. A., Tack, F. M. G., Ziegler, A. D., & Bussen, J. O. (2004). Metal extraction from road-deposited sediments using nine partial decomposition procedures. *Applied Geochemistry*, *19*(6), 947–955. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.11.002.

Swedlund, P. J., & Webster, J. G. (2001). Cu and Zn ternary surface complex formation with SO4 on ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochemistry*, *16*, 503–511.

Szefer, P., Szefer, K., Glasby, G. P., Pempkowiak, J., & Kaliszan, R. (1996). Heavy-metal pollution in surficial

sediments from the southern Baltic Sea off Poland. *J. Environ. Sci. Health*, *31*, 2723–2754.

Tardy, Y. (1969). Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. *Thèse et Mém. Serv. Géol. Carte Alsace-Lorraine, 31*, 199.

Tardy, Y. (1986a). Le cycle de l'eau. Climats, paléoclimats et géochimie globale. *Masson, Paris*, 338.

Tardy, Y. (1986b). Le cycle de l'eau. Climats, paléoclimats et géochimie globale. *Masson, Paris*, 338.

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). The continental crust: its composition and evolution. *Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 312.

Teck. (2018). Métal de zinc. *Fiche Signalétique (FS)*, *Teck Metal*, 7, https://www.teck.com/media/Zinc_Metal_SDS_Frenc.

Ternengo, S., Marengo, M., El Idrissi, O., Yepka, J., Pasqualini, V., & Gobert, S. (2018). Spatial variations in trace element concentrations of the sea urchin, Paracentrotus lividus, a first reference study in the Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, *129*, 293–298.

Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R. R., & Leppard, G. G. (1996a). Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *60*, 387–404.

Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R. R., & Leppard, G. G. (1996b). Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*, 387–404.

Tessier, A., Rapin, F., & Carignan, R. (1985). Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochimica Cosmochimica*, *49*, 83–194.

Tessier, A., & Turner, D. R. (1996). Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. *Wiley*.

Toscano, G., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Turetta, C., & Cescon, P. (2005). Trace metals in aerosol at Terra Nova bay, Antarctica. *Journal of Environmental Monitoring, 7*(12), 1275–1280.

Tripathee, L., Kang, S., Rupakheti, D., Zhang, Q., Bajracharya, R. M., Sharma, C. M., Huang, J., Gyawali, A., Paudyal, R., & Sillanpää, M. (2016). Spatial distribution, sources and risk assessment of potentially toxic trace elements and rare earth elements in soils of the Langtang Himalaya, Nepal. *Environmental Earth Sciences*, *75*(19), 1-12.

Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Gical Society of America, Bulletin*, *72*, 175–192.

UNWWAP. (2003). United Nations World Water Assessment Programme. *The World Water Development Report 1: Water for People, Water for Life. UNESCO: Paris, France.*

Vansimaeys, C. (2011). Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage approche mécanistique du transfert de métaux en milieux poreux non saturé. *Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1.*, 195.

Vazquez-Sauceda, M., Aguirre-Guzma'n, G., Sa'nchezMartı'nez, J., & Perez-Castaneda, R. (2011). Cadmium, Lead and zinc concentrations in water, sediment and oyster (Crassostrea virginica) of San Andres Lagoon Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *86*(4), 410–414.

Vimercati, L., Cavone, D., Caputi, A., De Maria, L., Tria, M., Prato, E., & Ferri, G. M. (2020). Nanoparticles: An experimental study of zinc nanoparticles toxicity on marine crustaceans. General overview on the health implications in humans. *Frontiers in Public Health*, *8*, 192.

https://doi.org/https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00192

Vinot, I. (2004). Impact des rejets de cuivre et zinc en milieu aquatique: circulation, spéciation, biodisponibilité, bioaccumulation, transfert et toxicité. *Thèse de Doctorat, de l'Université de Metz, France*, 441.

Volpe, M. G., La Cara, F., Volpe, F., De Mattia, A., Serino, V., Petitto, F., Zavalloni, C., Limone, F., Pellecchia, R., De Prisco, P. P., & Di Stasio, M. (2009). Heavy metal uptake in the ecological food chain. *Food Chemistry*, *117*(3), 553–560. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.033

Wacila, B. (2012). Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaine trophique du littoral extrême ouest algérien. *France: Universite De Tlemcen.*, 1491.

Walling, D. E., & Fang, D. (2003). Recent trends in the suspended sediment loas of the world's rivers. *Global and Planetary Change*, *39*, 111–126.

Wang, X., & Li, Y. (2011). Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals. *Journal of Hazardous Materials*, *189*, 719–723.

Wang, Z., Li, M., Zhang, R., Zhuang, C., Liu, Y., Saito, Y., Xie, J., & Zhao, B. (2011). Impacts of human activity on the late-Holocene development of the subaqueous Yangtze delta, China, as shown by magnetic properties and sediment accumulation rates. *The Holocene*, *21*(3), 393–407. https://doi.org/10.1177/0959683610378885

Wariaghli, F., Tilghman-Sibille, A., El Abidi, A., El Hamri, H., Fekhaoui, M., & Yahyaoui, A. (2013). Anguilla anguilla L.: Evaluation of the degree of heavy metal contamination in the Sebou estuary and in Moulay Bousselham lagoon reserve (Morocco). *Int. J. of Aquatic Science*, *4*(2), 69–82.

Warren, L. A., & Haack, E. A. (2001). Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth Science Reviews*, *54*, 261–320.

Webb, B. W., & Walling, D. E. (1983). Stream solute behaviour in the river Exe bassin, Devon (UK.). *Proc. Hamburg Symp., I.A.H.S. Publ.*, *141*, 153–169.

Wedepohl, H. K. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(7), 1217–1232. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2

Weng, L., Temminghoff, E. J. M., Lofts, S., Tipping, E., & Van Riemsdijk, W. H. (2002). Complexation with Dissolved Organic Matter and Solubility Control of Heavy Metals in a Sandy Soil. *Environmental Science & Technology*, *36*(22), 4804–4810.

Whitehouse, M. J., & Kamber, B. S. (2002). On the overabundance of light rare earth elements in terrestrial zircons and its implication for Earth's earliest magmatic differentiation. *Earth Planet Sci. Lett.*, *204*(3), 333–346.

Witt, M. L. I., Meheran, N., Mather, T. A., de Hoog, J. C. M., & Pyle, D. M. (2010). Aerosol trace metals, particle morphology and total gaseous mercury in the atmosphere of Oxford, UK. *Atmospheric Environment*, *44*(12), 1524–1538. https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2010.01.008

Wood, S. A. (1990a). The aqueous geochemistry of rare-earth elements and yttrium. *Chem. Geol.*, *82*, 159–186.

Wood, S. A. (1990b). The aqueous geochemistry of rare-earth elements and yttrium. *Chem. Geol.*, *82*, 159–186.

Wu, X., & Probst, A. (2021). Influence of ponds on hazardous metal distribution in sediments at a catchment scale (agricultural critical zone , S-W France). *Journal of Hazardous Materials*, *411*, 125077 Contents.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125077

Xie, F., Zhang, T. A., Dreisinger, D., & Doyle, F. (2014). A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.*, *56*, 10–28.

Xu, Z., & Han, G. (2009). Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. *Applied Geochemistry*, *24*(9), 1803–1816. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.06.001

Yalin, M. S. (1972). Mechanics of sediment transport. *Pergamon.Owford*, 290.

Yang, S. Y., Jung, H. S., Choi, M. S., & Li, C. X. (2002). The rare earth element compositions of Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, *201*, 407–419.

Yigiterhan, O., Murray, J. W., & Tugrul, S. (2011). The metal composition of suspended particulate matter in the water column of the black Sea. *Marine Chemistry*, *126*, 207–228. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.05.006

Yu, H. S., Liao, W. T., & Chai, C. Y. (2006). Arsenic carcinogenesis in the skin. *J Biomed Sci.*, *13*(5), 657–666.

Zachara, J. M., Cowan, C. E., & Resch, C. T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *55*, 1549–1562.

Zhang, C., Wang, L., & Zhang, S. (1998). Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Appl. Geochem.*, *13*(4), 451–462.

Zhang, X., Friedrich, J., Nearing, M. A., & Norton, L. (2001). Potential use of rare earth oxides as tracers for soil erosion and aggregation studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *65*(5), 1508–1515.

Zhao, H. (2011). Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. *Thèse de Doctorat. Université de Toulon (France)*, 164.

Zhong, X. L., Zhou, S. L., Zhu, Q., & Zhao, Q. G. (2011). Fraction distribution and bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River Delta-A case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China. *Journal of Hazardous Materials*, *198*, 13–21.

Zoller, W. H., Gladney, E. S., & Duce, R. A. (1974). Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science*, *183*(4121), 198–201. https://doi.org/10.1126/science.183.4121.198.