



HAL
open science

Etude des qualités chimiques et géochimiques du bassin versant de Bouregreg

Hamid Bounouira

► **To cite this version:**

Hamid Bounouira. Etude des qualités chimiques et géochimiques du bassin versant de Bouregreg. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : PARVI 5168780200702073 . tel-00726475

HAL Id: tel-00726475

<https://theses.hal.science/tel-00726475v1>

Submitted on 30 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE IBN TOFAIL - FACULTE DES SCIENCES

THESE DE DOCTORAT

pour l'obtention du grade de **DOCTEUR** en Sciences Physiques

UFR : Faibles Radioactivités, Physique mathématique et Environnement

SPECIALITE : PHYSIQUE NUCLEAIRE

**ETUDE DES QUALITES CHIMIQUES ET
GEOCHIMIQUES DU BASSIN VERSANT DU
BOUREGREG**

Présentée et soutenue publiquement par

Hamid BOUNOUIRA

le 28 Avril 2007 devant le jury:

M^{me}. R. CHERKAOUI EL MOURSLI

Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat - Maroc

Président

M^r. A. GAUDRY

Ingénieur de recherche au Laboratoire Pierre Süe CEA de Saclay
- France

Rapporteur

M^r. M. KHALIS

Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès - Maroc

Rapporteur

M^r. A. CHOUKRI

Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra - Maroc

Directeur de thèse

M^r. M. TREUIL

Professeur à l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)- France

Examineur

Mr. S. CHAKIRI

Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra - Maroc

Examineur

M^r. M. BOUNAKHLA

Docteur ès- Science au Centre d'Etude
Nucléaires de la Mâamoura (CENM) à Kénitra - Maroc

Invité

A mes parents,

Mes frères et sœurs

Aux êtres qui me sont les plus chers

Résumé :

En se basant sur une étude détaillée depuis l'été 2003 à l'hiver 2005 sur différentes matrices (roches, sédiments, matière en suspension, phase colloïdale et phase dissoute), on a établi un bilan géochimique (éléments majeurs et traces) sur le bassin versant du Bouregreg au Maroc. L'étude géochimique des eaux et des produits solides ou colloïdaux transportés dans l'ensemble du bassin peut être particulièrement performante pour d'une part comprendre les processus de transport et d'échanges des différentes composantes naturelles et anthropiques (en solution ou adsorbées sur les particules en suspension) et d'autre part évaluer la contribution anthropique au sein du bassin.

L'objet de ce travail a été de développer une méthodologie permettant d'établir un bilan géochimique de ce bassin et de mieux comprendre le fonctionnement d'un système naturel, en intégrant les phénomènes de transfert solide-liquide

La méthodologie adoptée regroupe ainsi :

(i) un échantillonnage semestriel, depuis l'été 2003 jusqu'à l'hiver 2005, des différentes matrices sur l'ensemble du bassin versant du Bouregreg.

(ii) un protocole analytique multi-élémentaire couplant l'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA), la spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon (ICP-MS) et la spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma d'argon (ICP-AES).

(iii) des techniques de traitement des données recueillies (comparaison des moyennes obtenues pour chaque échantillon et des variabilités pour chaque site, diagrammes de normalisation par rapport aux croûtes continentales moyenne et supérieure, comparaison des rapports d'éléments, choix des éléments inertes comme références (exemple Ta ou Yb), et finalement une analyse en composantes principales (ACP)).

De l'analyse des roches et des sédiments on en déduit :

(i) L'importance de l'héritage géochimique de l'environnement géologique du bassin versant du Bouregreg (comparaison entre sédiments et roches, permanence des distributions le long du fleuve,.....). Cela découle du comportement très compatible et de l'inertie de certains éléments au cours de l'altération (éléments de transitions 3d (Co, Ni, Cr, ...), éléments de transition interne f (lanthanides, Zr, Hf, Nb, Ta,....),

(ii) L'homogénéité géochimique du bassin qui traduit à son tour un héritage lors de l'accrétion crustale (magmatisme-métamorphisme-sédimentation),

(iii) La typologie de ce domaine continental ; plutôt de type croûte continentale supérieure.

L'étude de la chimie des eaux dans les phases dissoute et particulaire a également permis de confirmer la différence de comportement entre les éléments dits solubles, dont les concentrations dans la masse d'eau sont liées à la lithologie du bassin versant, et les autres éléments quasiment insolubles tels que les terres rares. Les concentrations de ces derniers dans la phase dissoute sont davantage liées à la chimie interne du fleuve et à l'existence d'une phase colloïdale. Ceci est notamment mis en évidence lors des très basses-eaux où les concentrations en matières organiques peuvent être importantes. L'influence des activités humaines de type pollution métallique semble par ailleurs très limitée : les facteurs d'enrichissement n'ont pas montré de valeur importante excepté pour Cs, Li, Sb, Pb et As. Ce résultat confirme donc la faiblesse actuelle de la pollution chimique de la rivière Bouregreg.

Mots clés : Bassin versant du Bouregreg, géochimie, pollution, INAA, ICP-MS, ICP-AES, ACP, éléments majeurs, éléments traces.

Abstract:

By studying, since the summer of 2003 until the winter of 2005 on various matrices (rocks, sediments, suspended matter, colloidal phase and dissolved phase), a geochemical statement (major and trace elements) was established on the Bouregreg river basin in Morocco.

Geochemical study of waters and solid products or colloid transported on the whole of the basin can be particularly effective on the one hand to understand the transport and exchange processes of natural and anthropic constituents (in solution or adsorbed on suspended particles) and on the other hand to estimate anthropic contribution in the basin.

The aim of this work was to develop a methodology allowing to establish a geochemical statement of this basin and to understand the behaviour of a natural system, by integrating the solid - liquid transfer phenomena

The methodology combines so:

- (i) A biannual sampling, since the summer of 2003 until winter of 2005, of various matrices on the whole of the Bouregreg basin.
- (ii) A multi-element analytical protocol coupling the analysis by instrumental neutron activation analysis (INAA), the inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and the inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES).
- (iii) Processing techniques of the data (comparison of average concentrations for each sample and variabilities for each site, normalized diagrams with regard to the average and upper continental crusts, comparison of elements ratios, choice of inert elements as references (example Ta or Yb), and finally a main component factor analysis (CFA)).

It can be inferred from rocks and sediments analyses:

- (i) The importance of the geochemical inheritance of the Bouregreg basin geologic environment (comparison between sediments and rocks, permanence of distributions along the river...). That results from the very compatible behaviour and from the inertia of certain elements during the deterioration (transition elements 3d (Co, Ni, Cr ...), internal transition elements f (rare earth element, Zr, Hf, Nb, Ta...).
- (ii) Geochemical homogeneity of the basin which translates also an inheritance during the crustal accretion (magmatism-metamorphism-sedimentation),
- (iii) The typology of this continental domain, rather of type upper continental crust.

The water chemistry study in dissolved and particulate phases also allowed to confirm the behaviour difference between soluble elements which concentrations in water are bound to the basin lithology, and the other almost insoluble elements such as rare earth elements. The concentrations of these last ones in the dissolved phase are more bound to the internal chemistry of the river and to the existence of a colloidal phase. This is notably put in evidence during very low - waters where concentrations in organic suspended matters can be important. Besides, the influence of the human activities on metal pollution seemed very limited: the factors of enrichment did not show important value except for Cs, Li, Sb, Pb and As. This result confirms also the current weakness of the Bouregreg river chemical pollution.

Keywords: Bouregreg river basin, geochemistry, pollution, INAA, ICP-MS, ICP-AES, CFA, major elements, trace elements.

Remerciements

Ce travail rentre dans le cadre d'une thèse en co-tutelle entre l'université Ibn Tofail de Kénitra et l'Université Pierre et Marie Curie à Paris. Il a été réalisé conjointement entre des Laboratoires marocains (Laboratoire de Physique de la Matière et Rayonnement, Laboratoire des Géosciences Appliquées à la Faculté des Sciences de l'Université Ibn Tofail à Kénitra, et le Laboratoire de Physique Nucléaire à la Faculté des Sciences de l'Université Mohamed V à Rabat) et français (Laboratoire Pierre Süe au Commissariat de l'Energie Atomique de Saclay).

Ce travail a reçu le soutien financier du projet de l'Action Intégrée franco-marocaine (MA/02/43) et les projets PROTARS II (P21/60 et PII/03).

Au terme de ces années (4 ans environ) que j'ai passées entre ces laboratoires, je tiens à exprimer ici mes remerciements et ma plus profonde gratitude à tous ceux qui, par leur aide ou simplement la sympathie qu'ils m'ont témoignée, ont contribué à l'élaboration de ce travail. S'il se trouve que j'oublie de citer certaines personnes, je souhaite qu'elles ne m'en tiennent pas rigueur, les remerciements et les reconnaissances qui s'en suivent leurs sont également adressés.

Je tiens à remercier M^{me} le Professeur R. CHERKAOUI ELMOURSLI responsable du Laboratoire de Physique Nucléaire de la Faculté des Sciences de Rabat, de l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de présider mon jury de mémoire. M^{me} Cherkaoui a bien suivi le déroulement de ma thèse dès le début jusqu'à ce que cette thèse ait pu voir le jour. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour ces permanents encouragements et son soutien moral très apprécié pendant les moments difficiles. Ses conseils, ses suggestions scientifiques m'ont été très bénéfiques pour mener à bien cette thèse.

Mr le Professeur Abdelmajid Choukri a été le directeur scientifique du côté marocain de cette thèse. Je tiens tout d'abord à le remercier pour sa confiance mais aussi pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions et en toute liberté. Depuis les premières discussions sur le sujet de ma thèse, en passant par la réalisation des missions de prélèvement sur le terrain et l'assimilation de la base de donnée qu'on a établi, son aide et ses conseils ont représenté un soutien précieux et enrichissant. Aussi, je le remercie sincèrement.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse du côté français Le Professeur Mr Michel Treuil pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de travailler sur ce vaste sujet de recherche et aussi pour son soutien et ses conseils (scientifiques, mais pas seulement) toujours présents. Ces quelques mots ont bien du mal à exprimer l'estime et le respect que je lui porte ainsi que le plaisir et la chance que j'ai eue à travailler avec un grand géochimiste comme lui.

Je remercie plus particulièrement Mr André Gaudry, Ingénieur de Recherche et responsable du Groupe d'Analyse Élémentaire (GAEL) du Laboratoire Pierre Süe d'avoir accepté d'être membre de jury de ma thèse en tant que rapporteur. Mr Gaudry s'est beaucoup investi dans le déroulement de ma thèse avec patience et compétence. Il a permis de mener à bien ce travail de Recherche, faisant preuve d'une grande disponibilité et de beaucoup d'attention malgré ses multiples préoccupations. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Je remercie vivement Mr Mohamed Khalis de l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse en tant que rapporteur. Ses encouragements et ses conseils m'ont été toujours utiles. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Mr Said Chakiri, Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Mr Chakiri était pour moi le maître qui m'a appris beaucoup de choses en géologie et surtout lors des missions de terrain qu'on a effectuées ensemble. Je le remercie pour ces encouragements et son soutien moral très apprécié. Ses conseils, ses suggestions scientifiques, son abnégation et sa modestie font de lui un Chercheur Scientifique de qualité.

Je suis très reconnaissant à Mr Moussa Bounakhla, Chercheur au Centre d'Etude Nucléaire de la Mâamoura(CENM) et Chef d'Unité Géochimie et Pollution d'avoir accepté de faire partie de jury de cette thèse. Je le remercie infiniment pour ses suggestions et son aide efficace pour mener à bien cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à M^{me} Oum Keltoum Hakam pour ses remarques et suggestions très pertinentes pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier M^r Stéphane Lequien, directeur du Laboratoire Pierre Süe, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tout l'arsenal analytique disponible au Laboratoire pour réaliser mes missions dans les meilleures conditions.

Le bon déroulement de cette étude a été grandement facilité par un travail d'équipes efficaces aussi bien au Maroc qu'en France. Dans ce cadre, je tiens à remercier mes chers amis (M. Allouza, M. Benyakhlef, Y. Elguamri, et A. Loukili). Ils sont à l'origine de mon tout premier outil de travail : Echantillonnage. Leur disponibilité et surtout leur bonne humeur quels que soient les aléas climatiques ont contribué à rendre ces missions sur le terrain plus exotiques qu'elles ne le paraissaient! J'ai conservé quelques comptes rendus de missions afin de pouvoir témoigner un jour du caractère épique de certaines campagnes.

Je remercie vivement l'ensemble du personnel du Laboratoire Pierre Süe et plus particulièrement mes collègues : Christian Bettonin, Dany Guiot, Robert Delmas, Mélanie Moskura, Claris Mariet, Francine Carrot qui ont été toujours disponibles à chaque fois que j'eus recours à leurs services.

J'adresse mes meilleurs sentiments à tous les membres de l'Equipe de Physique et Techniques Nucléaires du Laboratoire de Physique de la Matière et Rayonnement à la Faculté des Sciences de l'Université Ibn Tofail de Kénitra.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis et collègues au Centre d'Etude Nucléaires de la Mâamoura (CENM)à Kénitra et plus particulièrement mes collègues de l'Unité Géochimie et Pollution: Mounir ElHassani, Khalid Embarch, Khalid Fathi, Rachid Touhami, Mounia Tahri, Zahry Fatiha, Mustpha Zghid e Kabbaj Kenza.

Merci enfin à mes parents pour la confiance qu'ils m'ont toujours accordée, pour leurs encouragements et leur soutien de tous les instants. Merci pour leur entière implication et leur curiosité qu'ils m'ont également transmise. Je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille pour leur aide inestimable et leurs encouragements inlassables pour les discussions fructueuses et les conseils qu'ils m'ont apportés tout le long de mes études.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLES

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------|
| INTRODUCTION GENERALE | - 1 - |
| CHAPITRE I..... | - 5 - |
| I.1. CADRE GEOGRAPHIQUE..... | - 5 - |
| I.1.1. SITUATION GEOGRAPHIQUE | - 5 - |
| I.1.2. ASPECT GEOMORPHOLOGIQUE..... | - 7 - |
| <i>I.1.2.1. La dépression orientale.....</i> | <i>- 8 -</i> |
| <i>I.1.2.2. Le haut pays.....</i> | <i>- 8 -</i> |
| <i>I.1.2.3. Le palier intermédiaire.....</i> | <i>- 8 -</i> |
| <i>I.1.2.4. Le palier inférieur.....</i> | <i>- 9 -</i> |
| I.2. CADRE GEOLOGIQUE DU BASSIN VERSANT DE BOUREGREG..... | - 10 - |
| I.2.1. L'ANTICLINORIUM DE KASBA TADLA-AZROU | - 10 - |
| I.2.2. LE SYNCLINORIUM DE FOURHAL..... | - 10 - |
| I.2.3. L'ANTICLINORIUM KHOURIBGA-OULMES | - 10 - |
| I.2.4. LE SYNCLINORIUM DE KHEMISSET-ROMMANI..... | - 11 - |
| I.2.5. L'ANTICLINORIUM DE RABAT-TIFLET..... | - 13 - |
| I.3. LITHOSTRATIGRAPHIE DU BASSIN VERSANT DU BOUREGREG | - 13 - |
| I.3.1. LE CAMBRIEN..... | - 13 - |
| I.3.2. L'ORDOVICIEN..... | - 14 - |
| <i>I.3.2.1. Zone orientale de l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès.....</i> | <i>- 14 -</i> |
| <i>I.3.2.2. Région de Tiddas.....</i> | <i>- 14 -</i> |
| <i>I.3.2.3. Dans la zone de Rabat-Tiflet.....</i> | <i>- 15 -</i> |
| I.3.3. LE SILURIEN..... | - 15 - |
| <i>I.3.3.1. La région d'Oulmès.....</i> | <i>- 16 -</i> |
| <i>I.3.3.2. La région de Tiddas.....</i> | <i>- 16 -</i> |
| <i>I.3.3.3. Zone de Rabat-Tiflet.....</i> | <i>- 17 -</i> |
| I.3.4. LE DEVONIEN..... | - 17 - |
| <i>I.3.4.1. Dévonien inférieur.....</i> | <i>- 17 -</i> |
| <i>I.3.4.2. Le Dévonien moyen.....</i> | <i>- 18 -</i> |
| <i>I.3.4.3. Le Dévonien Supérieur.....</i> | <i>- 19 -</i> |
| I.3.5. LE CARBONIFERE..... | - 20 - |
| <i>I.3.5.1. Le Tournaisien.....</i> | <i>- 20 -</i> |
| <i>I.3.5.2. Le viséen.....</i> | <i>- 20 -</i> |
| I.3.5.2.1. Le Viséen inférieur..... | - 20 - |
| I.3.5.2.2. Le Viséen moyen..... | - 21 - |
| I.3.5.2.3. Le Viséen Supérieur..... | - 21 - |
| <i>I.3.5.3. Le Namurien.....</i> | <i>- 24 -</i> |
| <i>I.3.5.4. Le Westphalien.....</i> | <i>- 24 -</i> |
| I.3.6. LE PERMIEN..... | - 25 - |
| I.3.7. LE TRIAS..... | - 28 - |
| <i>I.3.7.1 Formation argileuse inférieure.....</i> | <i>- 29 -</i> |
| <i>I.3.7.2. Formation basaltique.....</i> | <i>- 29 -</i> |
| <i>I.3.7.3. Formation salifère supérieure.....</i> | <i>- 29 -</i> |
| <i>I.3.7.4. Formation argileuse supérieure.....</i> | <i>- 29 -</i> |
| I.3.8. LE MIO-PLIOCENE..... | - 29 - |
| I.3.9. LE QUATERNAIRE..... | - 31 - |
| I.3.10. LES ROCHES MAGMATIQUES..... | - 31 - |
| <i>I.3.10.1. Les plutons granitiques.....</i> | <i>- 31 -</i> |
| <i>I.3.10.2. Les filons.....</i> | <i>- 33 -</i> |
| <i>I.3.10.3. Les Roches volcaniques.....</i> | <i>- 33 -</i> |
| I.4. CONTEXTE CLIMATIQUE DU BASSIN VERSANT DU BOUREGREG | - 34 - |
| I.4.1. PRECIPITATIONS..... | - 35 - |
| <i>I.4.1. 1. Précipitations annuelles.....</i> | <i>- 36 -</i> |
| <i>I.4.1. 2. Les précipitations saisonnières.....</i> | <i>- 38 -</i> |
| <i>I.4.1. 3. Les précipitations mensuelles.....</i> | <i>- 38 -</i> |
| I.4.2. ETUDE DES TEMPERATURES..... | - 40 - |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| I.4.3. RELATION TEMPERATURES- PRECIPITATIONS | - 41 - |
| I.4.3. 1. <i>Le degré d'aridité</i> | - 41 - |
| I.4.3. 2. <i>Diagramme ombrothermique de GAUSSEN</i> | - 43 - |
| I.4.3. 3. <i>Etage bioclimatique</i> | - 43 - |
| I.5. L'EVAPORATION ET L'EVAPOTRANSPIRATION | - 46 - |
| I.5. 1. L'EVAPOTRANSPIRATION DE REFERENCE (ET ₀)..... | - 47 - |
| I.5.2. EVAPOTRANSPIRATION REELLE..... | - 48 - |
| I.5.2. 1. <i>Méthode de Turc</i> | - 48 - |
| I.5.2. 2. <i>Méthode de Coutagne</i> | - 49 - |
| I.5.2. 3. <i>Méthode du bilan de Thornthwaite</i> | - 49 - |
| I.6. CADRE PEDOLOGIQUE | - 51 - |
| I.6.1. LES SOLS FERSIALLITIQUES | - 51 - |
| I.6.2. LES LITHOSOLS ET REGOSOLS | - 52 - |
| I.6.3. LES VERTISOLS | - 52 - |
| I.6.4. LES SOLS SABLEUX..... | - 53 - |
| I.6.5. LES SOLS ALLUVIAUX BRUTS | - 53 - |
| I.7. RESEAU HYDROGRAPHIQUE ET ACTIVITE HYDROLOGIQUE DU BASSIN VERSANT DE BOUREGREG..... | - 53 - |
| I.7.1. LE RESEAU HYDROGRAPHIQUE..... | - 54 - |
| I.7.2. LE REGIME HYDROLOGIQUE DU BASSIN VERSANT DE BOUREGREG | - 55 - |
| I.7.3. STATIONS DE MESURE ET SOURCES D'INFORMATIONS | - 55 - |
| I.7.4. REGIME HYDROLOGIQUE DE LA RIVIERE BOUREGREG..... | - 57 - |
| I.7.4.1. <i>Débits moyens annuels</i> | - 57 - |
| I.7.4.2. <i>Débits moyens mensuels</i> | - 59 - |
| I.7.4.3. <i>Liaison pluie-écoulement</i> | - 62 - |
| I.7.5. STATION DU BARRAGE | - 64 - |
| I.7.5.1. <i>Variation des débits moyens annuels</i> | - 64 - |
| I.7.5.2. <i>Débits moyens mensuels</i> | - 66 - |
| I.7.5.3. <i>Liaison pluie-écoulement</i> :..... | - 66 - |
| I.8. LE COUVERT VEGETAL | - 67 - |
| I.8.1. LA FORET | - 68 - |
| I.8.2. LE MATORRAL | - 68 - |
| I.8.3. L'ERME | - 69 - |
| I.9. GEOGRAPHIE HUMAINE ET DENSITE DE LA POPULATION..... | - 70 - |
| I.9.1. LA BASSE MESETA..... | - 71 - |
| I.9.2. LE PALIER INTERMEDIAIRE | - 71 - |
| I.9.3. LE HAUT PAYS ET LA DEPRESSION ORIENTALE | - 72 - |
| I.9.4. REPARTITION DE LA POPULATION RURALE | - 72 - |
| CHAPITRE II | - 74 - |
| II.1. L'ECHANTILLONNAGE | - 76 - |
| II.1.1. LES FREQUENCES DE PRELEVEMENTS | - 77 - |
| II.1.2. COLLECTION DES ECHANTILLONS - PROTOCOLE D'ECHANTILLONNAGE | - 78 - |
| II.2. METHODES D'ANALYSE ELEMENTAIRE : | - 81 - |
| II.2.1. ANALYSE MULTI-ELEMENTAIRE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE..... | - 82 - |
| II.2.1.1. <i>Principes généraux</i> | - 83 - |
| II.2.1.1.1 <i>But de l'irradiation et différents modes</i> | - 83 - |
| II.2.1.1.2. <i>Radioactivité induite par l'irradiation</i> | - 84 - |
| II.2.1.1.3 <i>Mesure des radioactivités induites</i> | - 88 - |
| II.2.1.1.4. <i>Optimisation des conditions d'analyse</i> | - 89 - |
| II.2.1.2. <i>Analyse par activation aux neutrons</i> | - 90 - |
| II.2.1.2.1. <i>Réactions nucléaires mises en jeu</i> | - 90 - |
| II.2.1.2.2. <i>Sources de neutrons</i> | - 91 - |
| II.2.1.2.3 <i>Analyse aux neutrons de réacteur</i> | - 93 - |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| II.2.1.2.3.1 Méthodes d'étalonnage | - 94 - |
| II.2.1.2.3.2 Préparation de l'échantillon | - 96 - |
| II.2.1.2.3.3 Traitement de l'échantillon après irradiation | - 99 - |
| II.2.1.2.3.4 Mesures des radioactivités, traitement des spectres γ | - 100 - |
| II.2.1.2.3.5 Performances de l'analyse par activation neutronique | - 101 - |
| II.2.2. ANALYSE MULTI-ELEMENTAIRE PAR ICP-MS | - 106 - |
| II.2.2.1. Les principales composantes de l'ICP-MS. | - 107 - |
| II.2.2.1.1. Le système d'introduction et la torche à plasma | - 109 - |
| II.2.2.1.2. L'interface et le système de focalisation | - 110 - |
| II.2.2.1.3. Le filtre de masse quadripolaire | - 111 - |
| II.2.2.1.4. Le détecteur | - 112 - |
| II.2.2.2. Corrections de dérive, d'interférence et de blanc | - 113 - |
| II.2.2.2.1. Les dérives au cours du temps | - 113 - |
| II.2.2.2.2. Les interférences | - 113 - |
| II.2.2.2.3. Les blancs | - 117 - |
| II.2.2.3. Etalonnage et standards de référence | - 117 - |
| II.2.2.3.1. Solutions mères | - 118 - |
| II.2.2.3.2. Standards | - 118 - |
| II.2.2.4. Les avantages de la méthode | - 119 - |
| II.2.2.5. Conditions d'analyse par la méthode ICP-MS | - 122 - |
| II.2.2.5.1. Analyse des échantillons d'eau | - 122 - |
| II.2.2.5.2. Analyse des échantillons de matière en suspension et de sédiments | - 122 - |
| II.2.3. ANALYSE MULTI-ELEMENTAIRE PAR ICP-AES | - 125 - |
| II.2.3.1. Principe de l'émission atomique | - 125 - |
| II.2.3.2. Composantes d'un spectromètre d'émission atomique | - 126 - |
| II.2.3.2.1. Système optique | - 127 - |
| II.2.3.2.1.1. Monochromateur | - 127 - |
| II.2.3.2.1.2. Polychromateur | - 128 - |
| II.2.3.3. Introduction aux procédures de correction | - 128 - |
| II.2.3.4. Préparation des échantillons | - 130 - |
| II.2.3.5. Limites de détermination et incertitudes | - 131 - |
| II.3. VALIDATION DES TECHNIQUES ANALYTIQUES AU MOYEN DE STANDARDS DE REFERENCE | - 131 - |
| II.3.1. VALIDATION DES ANALYSES D'EAU PAR ICP-MS AU MOYEN DU SLRS-4 ET DU NIST-SRM 1640. . | - 131 - |
| II.3.2. VALIDATION DE INAA ET ICP-MS PAR VOIE ACIDE AU MOYEN DU CRM SOIL-7. | - 133 - |
| II.4. L'ANALYSE STATISTIQUE DES DONNEES | - 135 - |
| CHAPITRE III | - 138 - |
| III.1. RESULTATS DANS LES ROCHES DU BASSIN VERSANT DU BOUREGREG | - 139 - |
| III.1.1. SPECTRES DES ELEMENTS NORMALISES A LA CROUTE CONTINENTALE | - 142 - |
| III.1.2. ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (CAS DES ROCHES) | - 146 - |
| III.1.2.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables. | - 147 - |
| III.1.2.2. Relation entre les composantes principales 1 et 3, et les variables | - 149 - |
| III.1.2.3. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations | - 150 - |
| III.1.2.4. Relation entre les composantes principales 1 et 3 et les observations | - 151 - |
| III.1.2.5. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables | - 152 - |
| III.1.2.6. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations . | - 155 - |
| III.2. RESULTATS DANS LES SEDIMENTS DU BOUREGREG | - 155 - |
| III.2.1. SPECTRES DES ELEMENTS NORMALISES A LA COMPOSITION MOYENNE DES ROCHES | - 158 - |
| III.2.2. SPECTRES DES ELEMENTS NORMALISES A LA CROUTE CONTINENTALE | - 161 - |
| III.2.3. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT | - 164 - |
| III.2.4. ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (CAS DES SEDIMENTS) | - 169 - |
| III.2.4.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables. | - 169 - |
| III.2.4.2. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations | - 171 - |
| III.2.4.3. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables | - 172 - |
| III.2.4.4. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations . | - 175 - |
| III.3. RESULTATS DANS LES EAUX DU BOUREGREG | - 175 - |
| III.3.1. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA MATIERE EN SUSPENSION. | - 175 - |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| III.3.1.1. Spectres des éléments normalisés aux sédiments..... | - 177 - |
| III.3.1.2. Facteur d'enrichissement | - 180 - |
| III.3.1.3. Analyse en Composantes Principales (cas de la matière en suspension)..... | - 184 - |
| III.3.1.3.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables..... | - 185 - |
| III.3.1.3.2. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations | - 187 - |
| III.3.1.3.3. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables..... | - 188 - |
| III.3.1.3.4. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations..... | - 189 - |
| III.3.2. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA PHASE COLLOÏDE..... | - 190 - |
| III.3.2.1. Spectres des éléments normalisés à la matière en suspension..... | - 192 - |
| III.3.2.2. Spectres des éléments normalisés aux sédiments..... | - 195 - |
| III.3.2.2. Facteur d'enrichissement | - 197 - |
| III.3.2.3. Analyse en Composantes Principales (cas de la phase colloïdale)..... | - 201 - |
| III.3.2.3.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables..... | - 201 - |
| III.3.2.3.2. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations | - 203 - |
| III.3.2.3.3. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables..... | - 204 - |
| III.3.2.3.4. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations..... | - 205 - |
| III.3.3. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA PHASE DISSOUE | - 206 - |
| III.3.3.1. Spectres des éléments normalisés à la phase colloïdale..... | - 208 - |
| III.3.3.2. Spectres des éléments normalisés aux sédiments..... | - 210 - |
| III.3.3.3. Facteur d'enrichissement | - 212 - |
| III.3.3.4. Analyse en Composantes Principales (cas de la phase dissoute)..... | - 214 - |
| III.3.3.4.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables..... | - 215 - |
| III.3.3.4.2. Relation entre les composantes principales 1 et 3, et les variables | - 217 - |
| III.3.3.4.3. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations | - 218 - |
| III.3.3.4.4. Relation entre les composantes principales 1 et 3 et les observations..... | - 219 - |
| III.3.3.4.5. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables..... | - 220 - |
| III.3.3.4.6. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations..... | - 222 - |
| III.3.4. DISTRIBUTION ENTRE LA PHASE DISSOUE ET PARTICULAIRE..... | - 223 - |
| CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES | - 228 - |
| BIBLIOGRAPHIE..... | - 234 - |
| ANNEXE 1 : L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)..... | - 254 - |
| ANNEXE 2 : RESULTATS BRUTS DES SEDIMENTS | - 262 - |
| ANNEXE 3 : RESULTATS BRUTS DE LA MATIERE EN SUSPENSION | - 266 - |
| ANNEXE 4 : RESULTATS BRUTS DE LA PHASE COLLOÏDALE | - 269 - |
| ANNEXE 5 : RESULTATS BRUTS DE LA PHASE DISSOUE | 272 |

| Chapitre I | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Caractéristiques physiographiques du bassin versant du Bouregreg | |
| Figure. I.1 : Situation géographique du bassin versant du Bouregreg..... | 6 |
| Figure I.2 : Unités géomorphologiques du bassin versant de l'Oued Bouregreg. D'après Beaudet (1969)..... | 7 |
| Figure.I.3 : Carte géologique simplifiée du bassin versant du Bouregreg (tirée de la carte géologique du Maroc au 1/1000 000 ^{ème} , simplifiée)..... | 12 |
| Figure.I.4 : Colonne lithostratigraphique de l'Ordovicien de la zone orientale de l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès (Tahiri 1991)..... | 15 |
| Figure.I.5 : Colonne lithostratigraphie du Silurien au Nord d'Oulmès (Tahiri, 1991)..... | 16 |
| Figure. 1.6 : Colonne lithostratigraphique du Dévonien inférieur de la région d'Oulmès (Tahiri 1991)..... | 18 |
| Figure. I.7 : Colonne lithostratigraphique du Viséen de la formation de Tougouroulmès (Tahiri, 1991)..... | 22 |
| Figure. I.8 : Colonne lithostratigraphique du Namurien de la formation de Fourhal Tahiri 1991)..... | 24 |
| Figure. I.9 : Lithostratigraphie du Westphalien: Affleurement de Sidi Kassem (El Wartiti 1981)..... | 25 |
| Figure.I.10 : Lithostratigraphie du Permien ; a: Faciès de Souk-es-Sebt ; b: Faciès de Tiddas (El Wartiti, 1981)..... | 27 |
| Figure.I.11 : Lithostratigraphie du Trias (Et-Touhami, 1994) | 28 |
| Figure.I.12 : Lithostratigraphie du Miocène au Nord-Est de Tiddas (El Wartiti, 1981)..... | 30 |
| Figure.I.13 : Localisations des stations météorologiques du bassin versant du Bouregreg...35 | |
| Figure.I.14 : Hauteurs des pluies annuelles à l'échelle du bassin du Bouregreg (1970-1995)..... | 36 |
| Figure.I.15 : Pluies annuelles (1970-95) : Variation du CUSUM..... | 37 |
| Figure.I.16 : Précipitation moyennes saisonnières en mm (1970-1995) | 38 |
| Figure.I.17 : Hauteurs des précipitations moyennes mensuelles (1970-1995)..... | 40 |
| Figure.I.18 : Histogramme des températures moyennes mensuelles du bassin du Bouregreg..... | 41 |
| Figure.I.19 : Evolution de l'indice d'aridité mensuelle..... | 43 |
| Figure.I.20 : Diagramme ombrothermique de Gaussen..... | 43 |
| Figure.I.21 : Emplacement des stations météorologiques sur le diagramme d'Emberger ... | 45 |
| Figure.I.22 : Evolution mensuelle de l'ETP..... | 48 |
| Figure.I.23 : Carte pédologique du bassin versant de l'Oued Bouregreg D'après Beaudet (1969)..... | 52 |
| Figure.I.24 : Stations de jaugeage..... | 56 |
| Figure.I.25a : Débits moyens annuels le long du Bouregreg | 58 |
| Figure.I.25b : Courbe de la moyenne mobile des débits moyens annuels du Bouregreg..... | 58 |
| Figure.I.25c : Comparaison des débits moyens annuels de Lala Chafia et Aguibte Ziar | 58 |
| Figure.I.26 : Activité hydrologique mensuelle le long du Bouregreg CMD : Coefficient mensuel de débit..... | 61 |
| Figure.I.27 : Diagrammes de dispersions des couples (pluie, écoulement) le long du Bouregreg | 63 |
| Figure.I.28 : Evolution chronologique des apports liquides au niveau du barrage..... | 65 |
| Figure.I.29 : Variations interannuelles des écarts par rapport aux débits moyes interannuels pour le bassin du Bouregreg, au niveau du barrage SMBA (1939-1985)..... | 65 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure.I.30 : Activité hydrologique mensuelle du bassin du Bouregreg, au niveau du barrage SMBA | 65 |
| Figure.I.31 : Diagramme de dispersion des couples (pluies, écoulement) au niveau du barrage SMBA..... | 65 |
| Figure.I.32 : Nature et répartition du couvert végétal dans le bassin versant du Bouregreg (D'après Beaudet, 1969)..... | 65 |
| Figure.I.33 : Situation démographique du bassin versant du Bouregreg D'après D.R.P.E. (1982)..... | 71 |
| Chapitre II | |
| Méthodologie | |
| Figure II.1 : Carte montrant la localisation des sites d'échantillonnages..... | 77 |
| Figure II.2 : Carte montrant la localisation des sites d'échantillonnage des différents types de roches du bassin versant du Bouregreg..... | 81 |
| Figure II.3 : Accroissement de la radioactivité d'un élément au cours de l'irradiation | 87 |
| Figure II.4 : Décroissance de la radioactivité d'un élément après la fin de l'irradiation | 87 |
| Figure II.5 : Spectre γ d'un échantillon de sédiment irradié pendant 7 heures dans le réacteur Orphée à un flux de neutrons de $1,23.10^{13}$, après 7 jours de décroissance et 1 heure de comptage..... | 88 |
| Figure II.6 : Spectre des neutrons dans l'eau du réacteur Osiris dans une position proche de celles utilisées pour l'analyse par activation (canaux H1 et H2)..... | 92 |
| Figure II.7 : Schéma de principe de l'analyse par activation..... | 94 |
| Figure II.8 : Schéma d'une installation de mesure des rayons γ utilisée en analyse par activation..... | 101 |
| Figure II.9 : Photo de l'ICP- MS utilisé au laboratoire Pierre Süe..... | 108 |
| Figure II.10 : Schéma type d'une ICP-MS..... | 109 |
| Figure II.11 : Photos du nébuliseur et de la torche à plasma..... | 109 |
| Figure II.12 : Schéma de l'interface torche/quadrupôle dans le cas de l'ICP-MS ThermoElemental X Series..... | 111 |
| Figure II.13 : Filtre de masse quadripolaire..... | 111 |
| Figure II.14 : Photo du four minéralisateur à micro-onde fermé type Milestone ETHOS PLUS..... | 123 |
| Figure II.15 : Les principales composantes d'un spectromètre ICP-AES..... | 127 |
| Figure II.16 : Monochromateur (montage Czcrny-Turner)..... | 128 |
| Chapitre III | |
| Résultats & Discussions | |
| Figure III.1 : Diagramme de normalisation des concentrations des roches du bassin versant du Bouregreg à la croûte continentale moyenne. C/CCM désigne le rapport des concentrations des éléments dans les roches du bassin versant du Bouregreg et la croûte continentale moyenne..... | 144 |
| Figure III.2 : Diagramme de normalisation des concentrations des roches du bassin versant du Bouregreg à la croûte continentale supérieure. C/CCS désigne le rapport des concentrations des éléments dans les roches du bassin versant du Bouregreg et la croûte continentale supérieure..... | 144 |
| Figure III.3 : Diagramme de normalisation des teneurs en terres rares des roches du bassin versant du Bouregreg par rapport à la croûte continentale moyenne..... | 145 |
| Figure III.4 : Diagramme de normalisation des teneurs en terres rares des roches du bassin versant du Bouregreg par rapport à la croûte continentale supérieure..... | 146 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure III.5 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2..... | 148 |
| Figure III.6 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 3..... | 149 |
| Figure III.7 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2... | 151 |
| Figure III.8 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 3... | 152 |
| Figure III.9 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes des sédiments du Bouregreg à la moyenne des roches..... | 160 |
| Figure III.10 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares des sédiments du Bouregreg à la moyenne des roches..... | 160 |
| Figure III.11 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes des sédiments du Bouregreg à la croûte continentale supérieure..... | 163 |
| Figure III.12 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares des sédiments du Bouregreg à la croûte continentale supérieure..... | 163 |
| Figure III. 13 : Facteur d'enrichissement dans les sédiments de la rivière Bouregreg..... | 165 |
| Figure III. 14 : Facteur d'enrichissement dans les sédiments de la rivière Bouregreg (cas des terres rares)..... | 165 |
| Figure III.15 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2..... | 170 |
| Figure III.16 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2. | 172 |
| Figure III.17 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la matière en suspension du bassin du Bouregreg par rapport aux concentrations des sédiments..... | 179 |
| Figure III.18 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la matière en suspension du bassin du Bouregreg par rapport aux teneurs des sédiments.... | 179 |
| Figure III. 19 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la matière en suspension de la rivière Bouregreg..... | 181 |
| Figure III. 20 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la matière en suspension de la rivière Bouregreg (cas des terres rares)..... | 181 |
| Figure III.21 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2..... | 186 |
| Figure III.22 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2. | 187 |
| Figure III.23 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux concentrations de la matière en suspension..... | 194 |
| Figure III.24 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux teneurs de la matière en suspension..... | 194 |
| Figure III.25 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux concentrations des sédiments..... | 196 |
| Figure III.26 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux teneurs des sédiments..... | 196 |
| Figure III. 27 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la phase colloïdale de la rivière Bouregreg..... | 198 |
| Figure III. 28 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la phase colloïdale de la rivière Bouregreg (cas des terres rares)..... | 198 |
| Figure III.29 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2..... | 202 |
| Figure III.30 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2..... | 203 |
| Figure III.31 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la phase dissoute du bassin du Bouregreg par rapport à la phase colloïdale..... | 209 |
| Figure IV.32 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la phase dissoute du bassin du Bouregreg par rapport à la phase colloïdale..... | 209 |
| Figure III.33 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la phase | |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux concentrations des sédiments..... | 211 |
| Figure III.34 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux teneurs des sédiments..... | 211 |
| Figure III. 35 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la phase dissoute de la rivière Bouregreg..... | 213 |
| Figure III. 36 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la phase dissoute de la rivière Bouregreg (cas des terres rares)..... | 213 |
| Figure III.37 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2..... | 216 |
| Figure III.38 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 3..... | 217 |
| Figure III.39 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2..... | 219 |
| Figure III.40 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 3..... | 220 |
| Figure III.41 : Distribution entre les phases particulières et dissoutes obtenues pour les différentes stations du Bouregreg (Maroc)..... | 226 |

Chapitre I

Caractéristiques physiographiques du bassin versant du Bouregreg

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau. I.1 : Pluies saisonnières et leurs contributions dans les pluies moyennes annuelles (1970-1995)..... | 38 |
| Tableau.I.2 : Pluies moyennes mensuelles dans les stations situées à l'intérieur du bassin versant de Bouregreg (1970-1995)..... | 39 |
| Tableau.I.3 : Pluies moyennes mensuelles à l'échelle du bassin de Bouregreg (1970-1995)..... | 39 |
| Tableau. I.4 : Températures moyennes mensuelles du bassin de Bouregreg..... | 40 |
| Tableau.I.5 : Calcul de l'indice d'aridité mensuelle..... | 42 |
| Tableau.I.6 : Calcul du quotient pluviométrique des stations étudiées..... | 44 |
| Tableau. I.7 : Calcul de l'ETP mensuelle..... | 47 |
| Tableau.I.8 : Calcul de l'ETP par la méthode de Thornthwaite..... | 50 |
| Tableau.I.9 : Calcul de l'ETR moyenne..... | 50 |
| Tableau.I.10 : Principales stations hydrologiques du bassin versant du Bouregreg..... | 55 |
| Tableau.I.11 : Caractéristiques hydrologiques mensuels du Bouregreg et Grou..... | 57 |
| Tableau I.12: La population de la zone d'étude en 1000 habitants d'après D.R.P.E (1982), % : taux d'accroissement interannuel moyen..... | 72 |
| Tableau I.13: La densité de la population par cercle dans la zone d'étude en 1982..... | 73 |

Chapitre II

Méthodologie

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau II. 1 : Méthodes d'analyse par activation neutroniques..... | 84 |
| Tableau II.2 : Estimation des flux de neutrons ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) disponibles au laboratoire Pierre suë (CEA Saclay) dans les canaux des réacteurs Osiris et Orphée..... | 93 |
| Tableau II.3 : Caractéristiques des comptages effectués dans le cas des longues irradiations..... | 98 |
| Tableau II.4 : Caractéristiques des comptages effectués dans le cas des courtes irradiations..... | 99 |
| Tableau II.5 : Limites de détection obtenues après irradiation aux neutrons de réacteurs..... | 103 |
| Tableau II.6 : Production du radio-isotope $^{24}\text{Na}^*$ utilisé pour le dosage du sodium par activation neutronique..... | 105 |
| Tableau II.7 : Teneurs apparentes produites par la fission de l'uranium par une irradiation de 72 heures dans le canal H ₂ du réacteur Osiris..... | 105 |
| Tableau II.8: Interférences pouvant intervenir lors des mesures..... | 115 |
| Tableau II.9: Composition et teneurs des solutions mères utilisées pour les gammes d'étalonnage..... | 117 |
| Tableau II.10: Concentrations certifiées pour les trois standards utilisés..... | 119 |
| Tableau II.11: Limite de détermination et incertitudes des éléments traces (ICP-MS)..... | 121 |
| Tableau II.12 : Programme de minéralisation des échantillons de matière en suspension et de sédiments dans le Milestone ETHOS PLUS..... | 124 |
| Tableau II.13 : limite de détermination et incertitudes des éléments majeurs (ICP-AES)..... | 131 |
| Table II.14: Résultats obtenus par ICP-MS pour SLRS-4 et le NIST-SRM 1640 (ppb)..... | 132 |
| Tableau II.15 : Résultats obtenus par INAA et ICP-MS pour le Soil-7 (Matériau de référence certifié par l'AIEA) (ppm)..... | 134 |

Chapitre III

Résultats & Discussions

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau III.1 : Concentrations des roches du bassin versant du Bouregreg | 140 |
| Tableau III.2 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 3 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels.... | 154 |
| Tableau III.3 : Concentrations moyennes des sédiments du bassin versant du Bouregreg... | 157 |
| Tableau III.4 : Facteurs d'enrichissement pour les sédiments dans les différentes stations de la rivière Bouregreg..... | 168 |
| Tableau III.5 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 3 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels..... | 174 |
| Tableau III.6 : Concentrations moyennes de la matière en suspension (ppt) de la rivière Bouregreg..... | 176 |
| Tableau III. 7 : Classification des éléments en groupe « enrichis », « non enrichis » et parfois enrichis pour les 10 stations du bassin du Bouregreg..... | 184 |
| Tableau III.8 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 3 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels..... | 189 |
| Tableau III.9 : Concentrations moyennes des colloïdes (ppt) de la rivière Bouregreg..... | 191 |
| Tableau III. 10 : Classification des éléments en groupe « enrichis », « non enrichis » et parfois enrichis pour les 10 stations du bassin du Bouregreg..... | 200 |
| Tableau III.11 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 3 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels.... | 205 |
| Tableau III.12 : Concentrations moyennes de la phase dissoute (ppt) de la rivière Bouregreg..... | 207 |
| Tableau III.13 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 3 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels.... | 222 |

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, l'homme est devenu plus conscient et plus préoccupé par la dégradation de la qualité des cours d'eau. Ainsi, par son action sur l'environnement, l'homme tend à accélérer ou déstabiliser certains des processus naturels observés à la surface du globe. Cette dégradation de la ressource en eau est due au développement conjoint de l'urbanisation et des activités industrielles et agricoles sur l'ensemble du bassin versant.

Ainsi, la mauvaise utilisation des sols, les surpâturages, la création des pistes, la réalisation même d'ouvrages hydrauliques (digues, barrages) contribuent à accentuer les effets importants de l'érosion naturelle.

Dans certains bassins versants, cette érosion accélérée et le dépôt de ses produits posent de sérieux problèmes qui sont la source des modifications de l'environnement et par la suite la dégradation des cours d'eau. Cette dégradation est associée le plus souvent à l'apport de nombreux polluants qui peuvent être notamment sous forme d'éléments en traces stables ou radioactifs.

En général cette perturbation intervient en modifiant le transfert des matériaux soit en les bloquant dans les retenues soit en les extrayant des lits de rivières. Elle peut également se faire en modifiant les conditions d'approvisionnement du bassin par modification de la végétation (déboisement) ou simplement par modification des qualités mécaniques du sol.

Toutes ces interventions, qu'elles soient le résultat d'un aménagement ou simplement d'une nouvelle gestion des ouvrages existants sont susceptibles d'affecter le fonctionnement du système fluvial et de provoquer une nouvelle dynamique de son évolution.

Le cycle de l'eau n'échappe pas à ces transformations. La ressource en eau et les milieux aquatiques comptent pour une bonne part des préoccupations actuelles des Etats, ces préoccupations étant exprimées dans de nombreuses conférences internationales. Depuis Rio (1992), Paris (1998) et Johannesburg (2002), les recommandations se multiplient et abondent dans le sens d'un « développement

« durable respectant l'environnement », paradigme nouveau, aujourd'hui incontournable et propre à mobiliser les sociétés et leurs scientifiques.

La diminution sans doute incontournable au cours des prochaines décennies du volume d'eau annuel moyen disponible pour chaque habitant de la planète pose un problème de quantité et de qualité des ressources dont l'approche est éminemment variable suivant les pays et les zones climatiques.

L'optimisation des politiques de gestion des hydrosystèmes nécessite une connaissance affinée de l'origine de contaminants, notamment la différenciation entre les sources naturelles et anthropiques. Il est également important de quantifier ces différentes sources.

Le bassin versant du Bouregreg qui fait l'objet de cette étude a été choisi comme zone d'étude pour les raisons suivantes :

- (i) La pente moyenne du bassin est très forte, car on passe d'une zone d'altitude de 1000- 2000m, au niveau de la mer en une courte distance de l'ordre de 200 km, ce qui est exceptionnel, ceci a pour conséquence une forte érosion du bassin versant, et en particulier, probablement une forte érosion chimique des roches,
- (ii) Le Bouregreg et ses affluents sont peu pollués par rapport à d'autres fleuves et rivières du Maroc. Ceci représente un avantage pour mieux comprendre les processus relatifs aux deux composantes naturelles et anthropiques, l'un ne masquant pas excessivement l'autre. L'évolution anthropique le long de la basse vallée du Bouregreg pourra donc être suivie de manière particulièrement fine.

Plusieurs études ont été effectuées dans la zone qui englobe le bassin versant de l'oued Bouregreg qui fait l'objet de notre étude. Nous citerons les études géomorphologique (Beaudet, 1969), pédologique (Ghanem, 1981.), envasements des barrages (Lahlou, 1986), et sédimentologique (Ben Mohammadi, 1991). Il serait préférable de situer notre étude et la part de notre contribution par rapport aux différents axes de recherches sur la géochimie de ce bassin versant. En effet l'étude géochimique des bassins versants nécessite une approche pluridisciplinaire pour pouvoir traiter de ses multiples facettes (Aspects géomorphologiques, géologiques, pédologiques, hydrologiques, socio-économiques ...etc.).

L'étude géochimique des eaux (phase dissoute, colloïdes et matière en suspension) et des produits solides (sédiments) transportés dans l'ensemble du bassin peut être particulièrement performante pour d'une part comprendre les processus de transport et d'échanges des différentes composantes naturelles et anthropiques (en solution ou adsorbés sur les particules

en suspension) et d'autre part évaluer la contribution anthropique au sein du bassin. En effet, les concentrations en éléments supposés dissous représentent d'une part l'altération des roches (processus naturel mais qui peut avoir une origine anthropique), et d'autre part les apports purement anthropiques: pollution agricole, industrielle, urbaine. Quant aux matières solides ou colloïdales transportées, elles sont issues de l'érosion mécanique des roches. Les perturbations par l'homme de l'environnement naturel ont également un impact majeur sur le flux de matière (déforestation, surpâturage, cultures intensives, urbanisation...).

C'est dans ce contexte global que s'inscrit notre projet qui vise à étudier les transferts des éléments majeurs et en traces entre les différentes matrices (roches, sédiments de berges, matière en suspension, phases colloïdale et phase dissoute) récoltées le long du bassin versant du Bouregreg dans dix sites d'études sur une distance de 200Km le long de la rivière depuis la ville d'Aguelmous jusqu'au barrage Sid Mohammed Ben Abdellah.

Ces transferts seront étudiés en détail, en insistant sur les mécanismes qui les favorisent. En effet, ces transferts ont une importance majeure sur la distribution des polluants, et donc sur leur impact environnemental. L'originalité de ce travail réside dans l'étude du comportement des éléments majeurs et en traces depuis la roche mère jusqu'à la rivière.

Pour répondre à la problématique posée, on a adopté une méthodologie originale combinant :

- (i) un échantillonnage semestriel, depuis l'été 2003 jusqu'à l'hiver 2005, des différentes matrices sur l'ensemble du bassin versant du Bouregreg.

- (ii) un protocole analytique multiélémentaire couplant l'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA), la spectrométrie de masse inductivement couplée à un plasma d'argon (ICP-MS) et la spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma d'argon (ICP-AES).

- (iii) des techniques de traitement des données recueillies (comparaison des moyennes obtenues pour chaque échantillon et des variabilités pour chaque site, diagrammes de normalisation par rapport aux croûtes continentales moyenne et supérieure, comparaison des rapports d'éléments, choix des éléments inertes comme références (exemple Ta ou Yb), et finalement une analyse en composantes principales (ACP).

Chaque technique apporte des informations concernant les éléments, les échantillons et voire même l'environnement global du bassin.

La thèse s'articule en 3 grands chapitres :

La première partie de ce travail est consacrée à la description des caractéristiques physiographiques (géomorphologiques, géologiques, climatiques et hydrologiques du bassin versant du Bouregreg). Dans cette partie, nous décrirons et caractériserons tout d'abord les

milieux naturel et humain relatifs au bassin étudié. Nous rappelons alors les principaux facteurs pouvant influencer les flux transportés par les cours d'eau.

La deuxième partie permet ensuite de présenter le matériel et les méthodes utilisés pour accéder aux nombreux paramètres et données étudiés dans cette thèse.

Le chapitre 3 présente l'ensemble des résultats. Ce chapitre est consacré aussi à l'interprétation des résultats fournis par les différentes techniques de traitements de données. La correspondance entre les distributions des éléments ou groupes d'éléments identifiés par l'analyse en composantes principales et les distributions temporelles et/ou spatiales des échantillons est exploitée pour expliquer le caractère naturel ou anthropique des signatures identifiées.

Les résultats bruts de la composition chimique des différentes matrices analysées sont présentés en annexes, après la conclusion générale et les perspectives.

Chapitre I

Caractéristiques physiographiques du bassin versant du Bouregreg

Chapitre I

Caractéristiques physiographiques du bassin versant du Bouregreg

Introduction

Les caractéristiques physiographiques d'un bassin versant influencent fortement sa réponse hydrologique, et notamment le régime des écoulements en période de crue ou d'étiage. Le temps de concentration qui caractérise en partie la vitesse et l'intensité de la réaction du bassin versant à des précipitations est influencé par diverses caractéristiques morphologiques : en premier lieu, la taille du bassin (sa surface et son périmètre), sa forme, son élévation, sa pente et son orientation. A ces facteurs s'ajoutent encore le type de sol et de substratum (géologie), le couvert végétal et les caractéristiques du réseau hydrographique. Ces facteurs, d'ordre purement géométrique ou physique, s'estiment aisément à partir de cartes adéquates ou en recourant à des techniques digitales et à des modèles numériques.

I.1. Cadre géographique

I.1.1. Situation géographique

L'Oued Bouregreg est l'un des principaux cours d'eau du réseau hydrologique du Maroc. Il prend naissance dans le massif central marocain et chemine vers le littoral atlantique à travers la meseta côtière selon une direction moyenne NW-SE. Son bassin versant est limité au Nord-Est par le bassin du Sebou, au Sud par celui d'Oum er-rebia, au Sud-Ouest par les bassins des Oueds côtiers (Oued Cherrat, Oued Nfifikh, Oued Mellah) et s'ouvre vers l'Ouest sur l'océan Atlantique (figure. I.1). A grande échelle, il s'agit d'un bassin de la zone méditerranéenne, compris entre les parallèles 32°50' et 34°30' N et s'étend entre les méridiens 5° et 7° W. De forme elliptique; il est drainé par trois principales artères hydrologiques : Oued Bouregreg, Oued Grou, et Oued Korifla qui prennent naissance sur le flanc occidental du Moyen Atlas, puis ils traversent le Maroc central pour se jeter dans le barrage Sidi Mohamed Ben Abdellah situé à quelques kilomètres de Rabat.

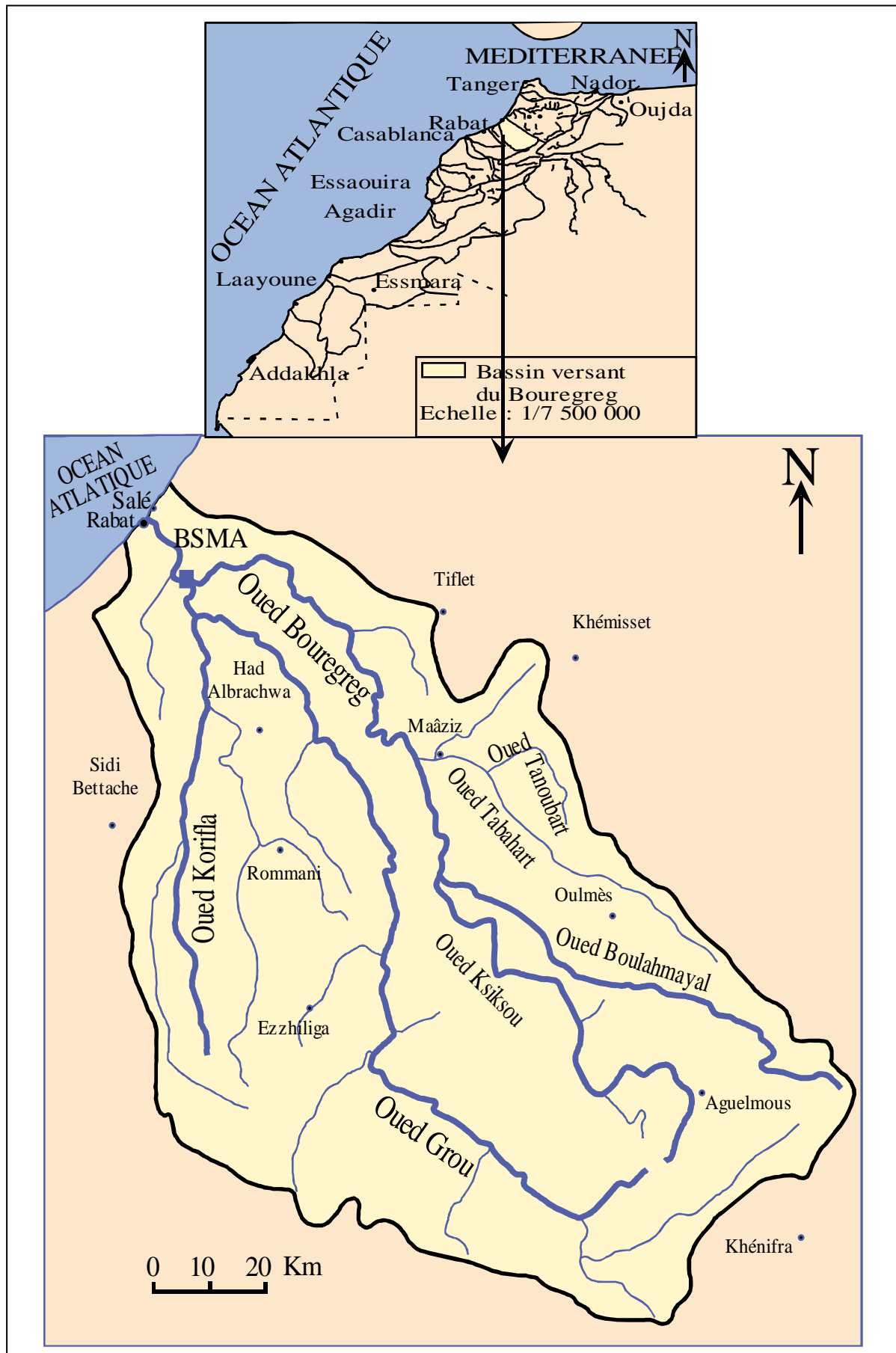


Figure. I.1 : Situation géographique du bassin versant du Bouregreg

La partie du bassin versant du Bouregreg qui fait l'objet de notre étude (figure. I.2) est celle représentée par le sous bassin versant du Bouregreg au sens strict. Ce sous bassin versant couvre une superficie de 3800 km². Il est situé plus au Nord par rapport aux deux autres sous-bassins du Grou et du Korifla. Il est caractérisé par une diversité lithologique et par un réseau hydrographique très hiérarchisé.

I.1.2. Aspect géomorphologique

Selon Beudet (1969), le sous-bassin versant du Bouregreg est subdivisé en quatre unités géomorphologiques majeures (figure. I.2) à savoir : la dépression orientale (1), le haut pays (2), le palier intermédiaire (3) et le palier inférieur (4).

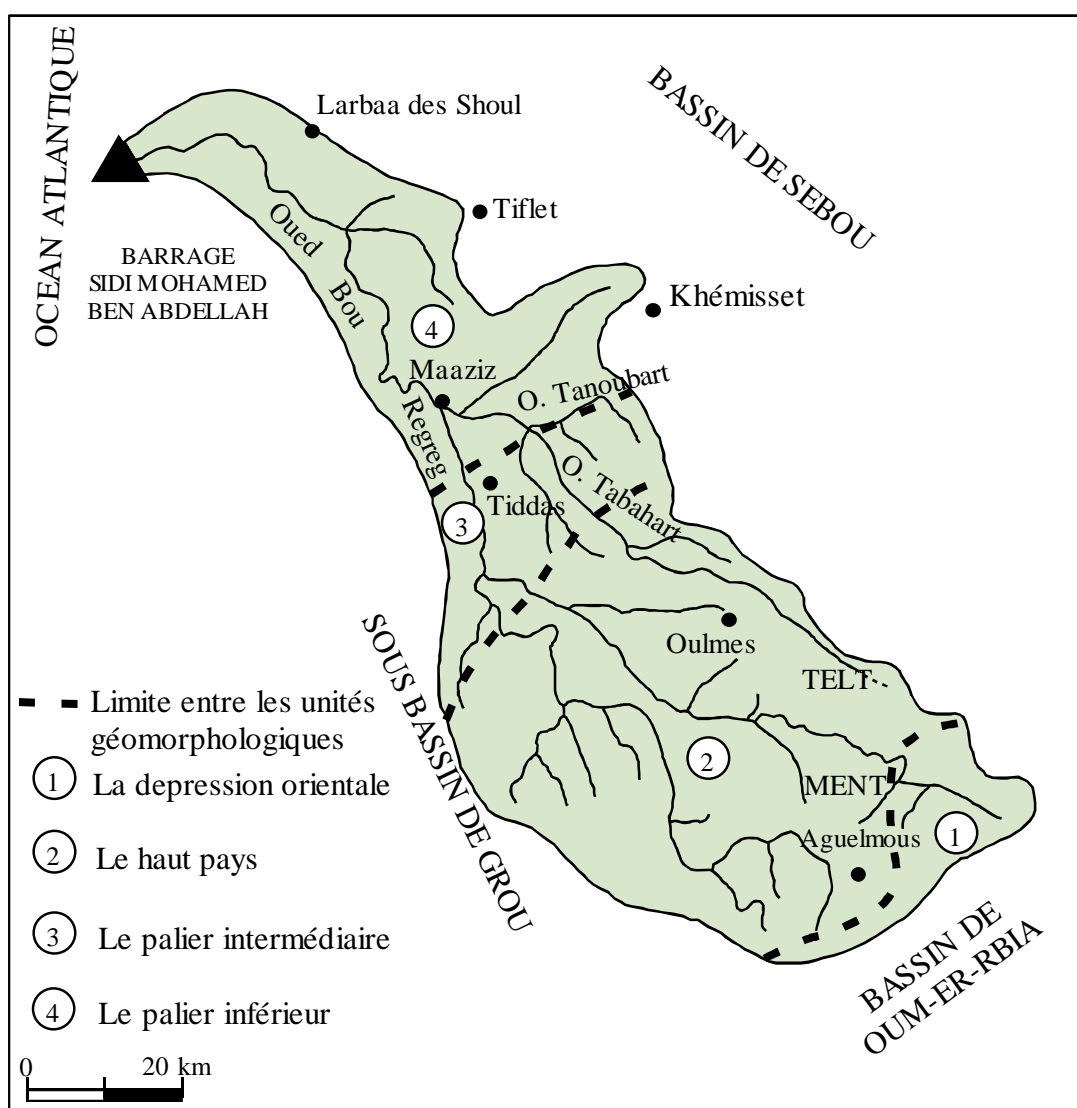


Figure I.2 : Unités géomorphologiques du bassin versant de l'Oued Bouregreg. D'après Beudet (1969).

I.1.2.1. La dépression orientale

Elle s'étend entre le haut pays à l'Ouest et le Moyen Atlas occidental à l'Est. L'ensemble de la dépression s'incline du Nord-Est au Sud-Ouest ; les pentes sont moyennes ou faibles. La quasi-absence de couvert végétal oppose le couloir oriental à ses bordures surélevées : les affleurements sont le siège d'une érosion qui stérilise des étendues notables (Beaudet, 1969).

I.1.2.2. Le haut pays

Cette unité connaît des variations de topographie et de substrat. Les pentes fortes dominent mais les zones de replat à pentes moyennes dans un relief ondulé interviennent pour une large part dans la caractérisation de cette unité. Il y a dominance des formations primaires de nature schisteuses et quartzitiques. Vu son altitude soutenue et l'encaissement vigoureux de ses vallées, le haut pays constitue un complexe géomorphologique original dans le bassin versant de l'Oued Bouregreg. Il est constitué par les crêtes culminantes et les hauts plateaux.

- Les crêtes culminantes en constituent la partie Sud-Est. Elles sont allongées du Nord-Est au Sud-Ouest. Généralement boisées, elles laissent cependant entrevoir les taches gris claires des dalles à quartzites dont elles sont le plus souvent armées. Les altitudes des crêtes culminantes dépassent 1500 m.
- Les hauts plateaux se tiennent à l'Ouest et au Nord des crêtes culminantes entre 1050 m et 1400 m d'altitude. Cette unité comprend, entre autres, les plateaux d'Oulmès et du Ment qui sont modelés dans les affleurements de batholites granitiques.

Le cours supérieur de l'Oued Bouregreg draine, par l'intermédiaire de l'Oued Ksiksou, le cœur des crêtes culminantes et le Nord du plateau de Fourhal ; il culmine à 1000 m à l'endroit où il s'insinue entre les plateaux de Telt et du Ment.

I.1.2.3. Le palier intermédiaire

Les plateaux intermédiaires constituent un palier entre les reliefs culminants du haut pays et les étendues monotones de la basse meseta. Les crêtes du haut pays s'inclinent depuis les plateaux d'Oulmès (1050 m - 1100 m) jusqu'aux dépressions

bordant au Sud les plateaux de la basse meseta (250 m - 300 m). Entre l'Oued Bouregreg et son affluent l'Oued Tabahart, les cuvettes de Tiddas s'étagent entre 450 et 600 m d'altitude. La dépression de Rommani-Khémisset forme un ensemble de collines qui présentent des pentes longues et concaves et des sommets arrondis parsemés d'importantes zones de bad-lands. La cuvette de Maâziz représente un ensemble de collines moins prononcé que ses bordures et une plaine alluviale (Maâziz). Dans cette unité morphologique, l'Oued Bouregreg coule à 200 m d'altitude.

I.1.2.4. Le palier inférieur

Il regroupe tous les bas plateaux littoraux qui se tiennent au pied du plateau central. L'encaissement des Oueds qui tronçonnent l'unité du palier inférieur est vigoureux, mais diminue aux approches du littoral où les plateaux sont moins élevés. Au Sud-Ouest de Tiflet, L'Oued Bouregreg s'élargit autour de Souk Larbaâ des Shoul et au douar Sidi Mohamed Ben Abdallah. Ces élargissements forment des plaines ondulées. A l'approche de la côte, les plateaux de la basse meseta font place aux cordons dunaires gréso-calcaires parallèles et aux dépressions allongées qui sont faibles, les pentes sont généralement inférieure à 3,5 %.

En résumé, à partir de l'étude géomorphologique, il ressort que les différentes formes de reliefs à savoir les plateaux ondulés, plaines, dépressions, vallées, crêtes... existent dans le bassin versant du Bouregreg. Le haut pays constitue un complexe géomorphologique particulier par son altitude accusée et l'encaissement vigoureux de ces vallées. Les principaux affluents de l'Oued Bouregreg drainent les hauts plateaux assurant l'essentiel de l'écoulement. Les quatre unités géomorphologiques citées ci-dessus pourraient se traduire en termes d'érosion par une forte contribution des zones à altitudes élevées tel que le haut pays et la dépression orientale et en terme de transport et de sédimentation par le rôle que jouent les cours inférieurs au niveau des paliers intermédiaires et inférieurs.

I.2. Cadre géologique du bassin versant de Bouregreg

La connaissance de la géologie d'un bassin versant s'avère importante pour cerner l'influence des caractéristiques physiographiques. La géologie du substratum influe non seulement sur l'écoulement de l'eau souterraine mais également sur le ruissellement de surface. Dans ce dernier cas, les principales caractéristiques géologiques à considérer sont la lithologie et la structure tectonique du substratum.

Le bassin versant du Bouregreg appartient dans son ensemble au massif central marocain. Ce dernier est le plus septentrional et le plus important des bombements du socle hercynien du Maroc atlantique. Le bassin versant du Bouregreg occupe dans sa globalité environ 90% du massif central marocain et il y couvre plusieurs structures géologiques. Ainsi de l'amont vers l'aval du bassin on distingue (figure. I.3) :

I.2.1. L'anticlinorium de Kasba Tadla-Azrou

Il constitue la partie haute du bassin versant de Bouregreg. Il s'agit en fait d'une véritable mosaïque d'anticlinaux faillés d'inégale ampleur où affleurent des roches s'étageant du Précambrien au Dévonien et entre lesquels s'étalent les dépressions discordantes et synclinales du Carbonifère (Termier, 1936 ; Bouabdelli, 1989). Les assises continentales du Permien de Khénifra recouvrent en discordance angulaire la partie centre orientale de cet ensemble complexe.

I.2.2. Le synclinorium de Fourhal

C'est une gouttière synclinale qui, du Nord de Boujad au Causse d'Agourai, expose à l'érosion les grès et les schistes viséens, namuriens et westphaliens (Tahiri, 1991). Son flanc oriental est percé par l'intrusion granitique de Ment.

I.2.3. L'anticlinorium Khouribga-Oulmès

Il forme le centre du bassin versant du Bouregreg. Orienté NE-SW Ouest, il porte en hauteur les couches surtout schisteuses et quartzitiques de l'Ordovicien et du Silurien, sur lesquelles se plaquent quelques écharpes détritiques et/ou carbonatées du Carbonifère (Piqué, 1979 ;

Chakiri, 1991 ; Tahiri, 1991). Plusieurs massifs de granitoïdes s'y mettent en place ; on peut citer celui de Zaër, d'Oulmès et de Moulay Bou Azza.

I.2.4. Le synclinorium de Khémisset-Rommani

C'est une épaisse masse synclinale essentiellement constituée par des assises schisto-gréseuses du Carbonifère inférieur (Tournaisien et Viséen) et des argilites et basaltes du Trias. L'ensemble est parfois érodé au passage d'anticlinaux où affleurent les formations du Dévonien (Chakiri, 1991 ; Zahraoui, 1991).

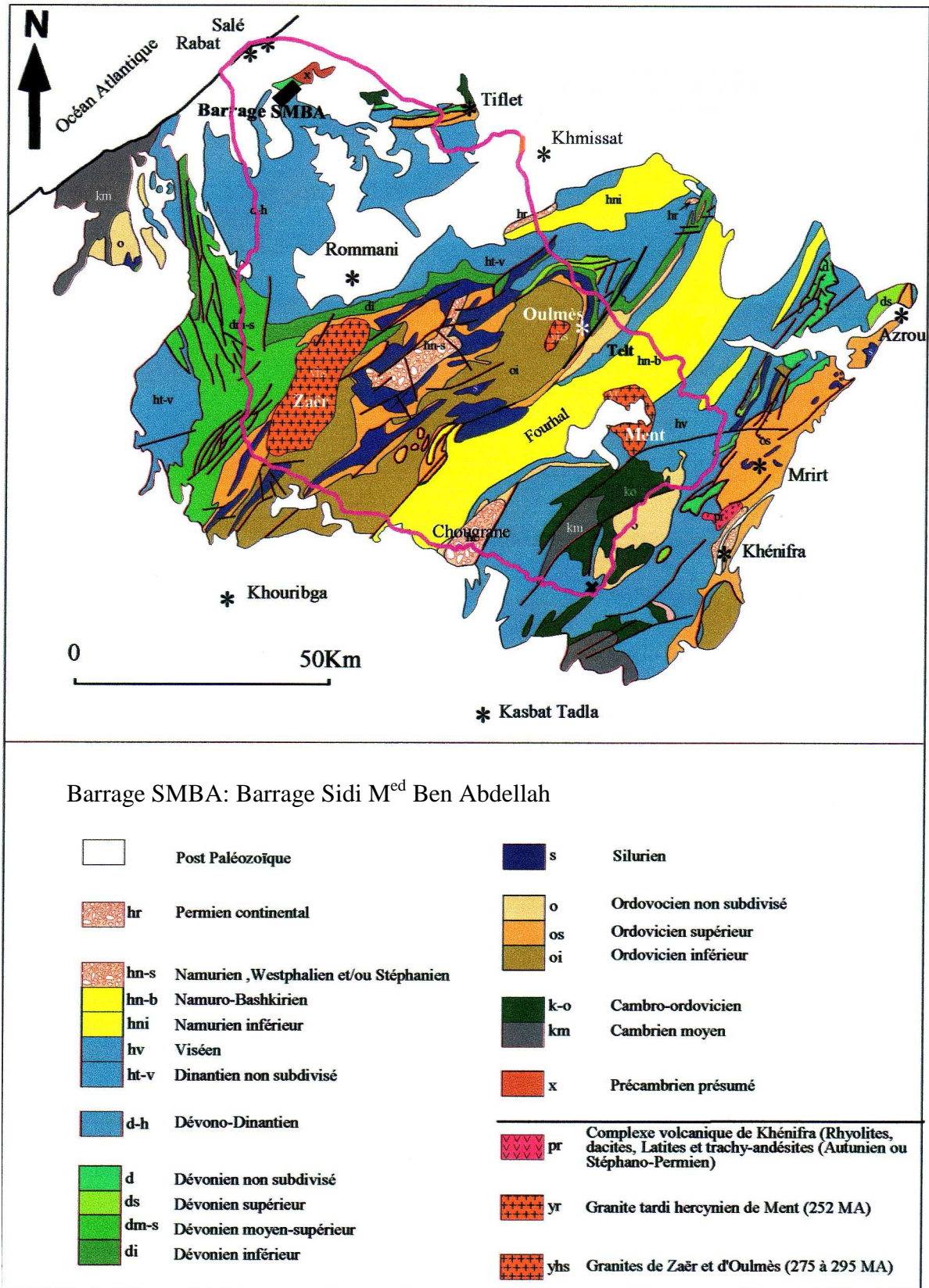


Figure.I.3 : Carte géologique simplifiée du bassin versant du Bouregreg (tirée de la carte géologique du Maroc au 1/1000 000^{ème}, simplifiée)

I.2.5. L'anticlinorium de Rabat-Tiflet

C'est une remarquable structure orientée Est-Ouest, où un granite cataclasé et des roches métamorphiques calédoniens affleurent à la faveur d'accidents (Piqué, 1979 ; El Hassani, 1990).

I.3. Lithostratigraphie du bassin versant du Bouregreg

Les roches qui affleurent dans le bassin versant de Bouregreg ont des caractéristiques lithostratigraphiques très variées. Ainsi on distingue :

- des formations paléozoïques ; ce sont les plus représentées dans le bassin étudié;
- des formations postpaléozoïques (mésozoïques, cénozoïques et quaternaires) : elles sont moins représentées que les formations paléozoïques et se localisent dans la partie basse du bassin versant ;
- des roches magmatiques, qui occupent une place non négligeable dans le bassin de Bouregreg et sont de nature pétrographique, d'origine et d'âge variables.

Pour des besoins hydrologiques et géochimiques, la description lithologique détaillée de ces formations s'est avérée nécessaire.

I.3.1. Le Cambrien

Les formations cambriennes ont été décrites en quelques zones du bassin de Bouregreg. Ainsi dans la région de Goïda (Pays Zaïan), on a identifié le Cambrien inférieur sous forme d'un calcaire marmoréen associé à un conglomérat à galets de rhyolites et de granites. L'épaisseur de ces niveaux avoisine 200 m (Allary et al., 1972 ; Michard, 1976).

Quant au Cambrien moyen il a été repéré dans la région d'Ouardane sous forme de schistes (800 à 1000 m) avec des intercalations volcaniques alors que dans le Pays Zaïan, il s'agit de quartzites (3000 à 4000 m).

Dans la zone des Sehoul, les Oueds Bouregreg et Tiflet permettent l'affleurement d'une série cambrienne formée d'alternances silto-grauwackeuses, au dessus de niveaux carbonatés dont l'épaisseur peut atteindre 500 m (El Hassani, 1990).

I.3.2. L'Ordovicien

Les terrains ordoviciens sont largement représentés dans le bassin versant de Bouregreg. On les retrouve dans :

I.3.2.1. Zone orientale de l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès

Sur le flanc oriental de cet anticlinorium, Tahiri (1991) a défini, la coupe type qui montre de bas en haut :

a - Le membre de Tizi-Al-Kenz : c'est un membre quartzitique et pélique. Il comprend :

- ✓ des argilites grisâtres panachées (300 à 500 m) ;
- ✓ des alternances de quartzarénites et d'argilites (8 m environ) ;
- ✓ des quartzites beige clair à brun (15 m).

L'épaisseur du membre est de l'ordre de 525 m.

b - Le membre de Tleta (souk d'Oulmès) : c'est un membre argileux. Il est constitué par des pélites panachées (450 à 500 m).

c - Le membre de Bou Tamrit (390 m) : il comprend :

- ✓ des quartzites beiges (20 m) massifs, en bancs de 20 à 80 cm d'épaisseur, séparés par des joints argileux fins ;
- ✓ des argilites gris verdâtres (200 m) ;
- ✓ des arénites gris mauves en bancs de 10 à 50 cm d'épaisseur ;
- ✓ des argilites (150 m) de plus en plus sombres et de moins en moins gréseuses.

I.3.2.2. Région de Tiddas

Dans cette région et particulièrement sur la rive droite de l'Oued Bouregreg (Jbel Lahdid), les terrains ordoviciens sont formés par la succession de quatre membres essentiellement détritiques (Chakiri, 1991). On distingue de bas en haut (figure. I.4) :

- ✓ des alternances de quartzites et d'argilites (250 à 300 m);
- ✓ des quartzites massifs en bancs de 0,5 à 4 m (15 m) ;
- ✓ des alternances de quartzites et d'argilites (100 m);
- ✓ des quartzites en bancs (20 m) ;
- ✓ des alternances de quartzites et d'argilites microconglomératiques

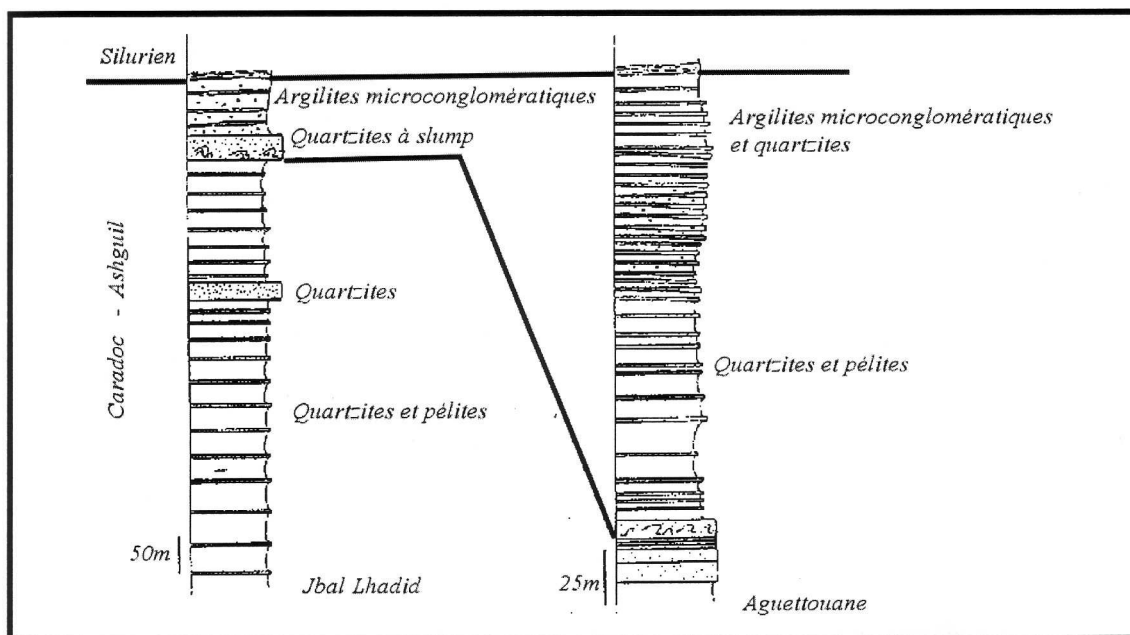


Figure.I.4 : Colonne lithostratigraphique de l'Ordovicien de la zone orientale de l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès (Tahiri 1991).

I.3.2.3. Dans la zone de Rabat-Tiflet

Les terrains ordoviciens sont représentés par des grés-pélites datés de l'Ordovicien inférieur (Destombes, 1954; Piqué, 1979; EL Hassani, 1990). Toute la formation d'Oulmès fait défaut dans cette région, à l'exception peut être de sa partie basale. En plus, l'Ordovicien de la région de Rabat-Tiflet est caractérisé par la présence d'un volcanisme interstratifié à tendance calco-alcaline (EL Hassani, 1990) non connu ailleurs et qui distingue donc cette région du reste de la Meseta.

I.3.3. Le Silurien

Le Silurien se caractérise par des dépôts relativement monotones. Il s'agit principalement d'argilites à graptolithes avec souvent des intercalations de nature gréseuse ou carbonatée. Souvent, les affleurements sont relativement réduits

I.3.3.1. La région d'Oulmès

Dans cette région le Silurien est représenté par (Tahiri, 1991) (figure.I.5):

- ✓ des argilites sombres (5 m) ;
- ✓ des alternances d'argilites sombres et de niveaux grauwackeux (10 m) ;
- ✓ des argilites sombres (20 m au moins).

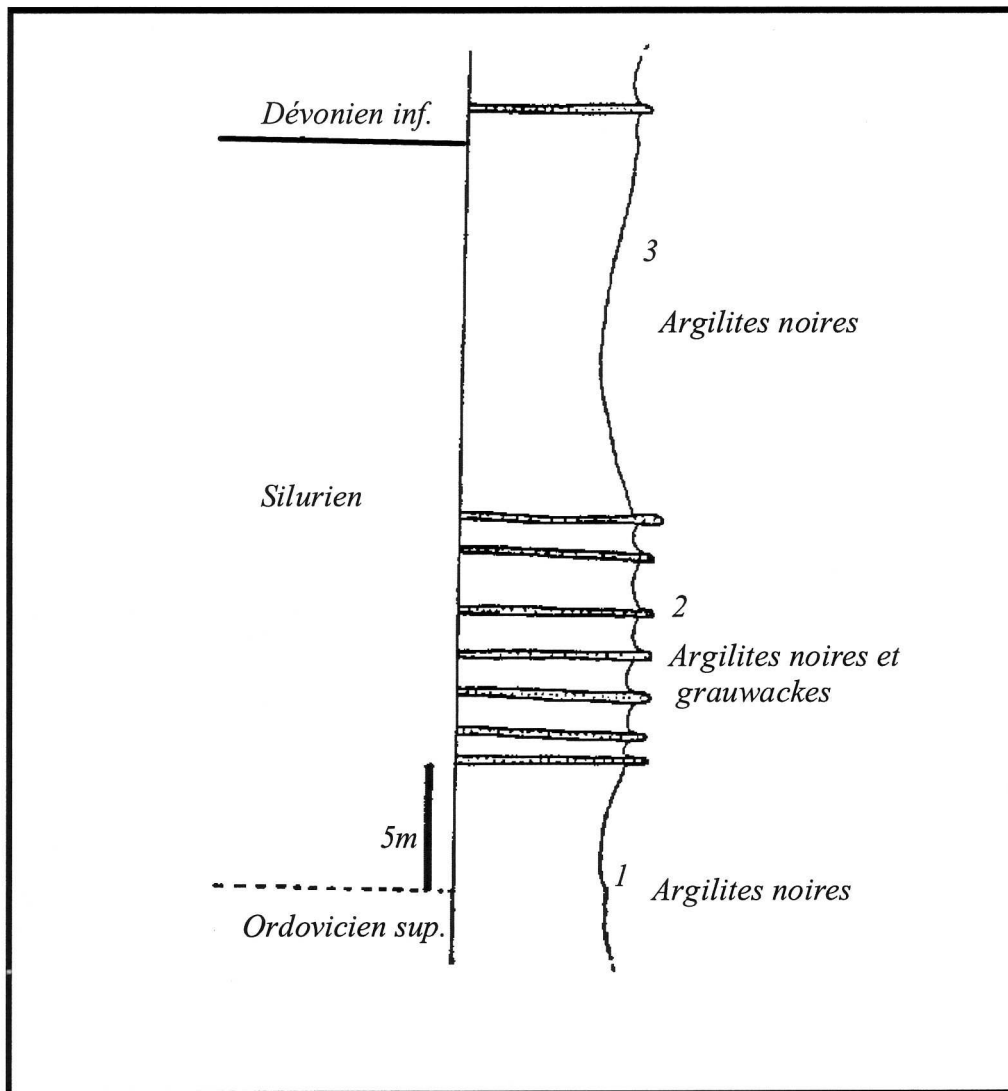


Figure.I.5 : Colonne lithostratigraphie du Silurien au Nord d'Oulmès (Tahiri, 1991)

I.3.3.2. La région de Tiddas

Dans cette région, le Silurien est relativement plus représenté avec des faciès détritiques et carbonatés (Chakiri, 1991). L'épaisseur totale des terrains siluriens où les principaux étages sont identifiés, est de l'ordre de 120 m. Dans cette région située

immédiatement sur la rive droite de l'Oued Bouregreg, les argilites à graptolithes de la base de la formation se charge progressivement vers le haut en carbonates.

I.3.3.3. Zone de Rabat-Tiflet

Les dépôts siluriens sont des alternances pélites-calcaires et des pélites à nodules calcaires. Les épaisseurs varient de 40 et 100 m selon les zones (EL Hassani, 1990).

I.3.4. Le Dévonien

I.3.4.1. Dévonien inférieur

Il se caractérise par d'importantes variations latérales. En effet :

Dans la région d'Oulmès (Tahiri, 1991 ; Chakiri, 2001), le Dévonien inférieur comprend de bas en haut (figure. I.6) :

- ✓ un membre basal pélitique et grauwackeux (20 m environ) ;
- ✓ un membre inférieur pélitique (50 m) ;
- ✓ un membre médian pélitique et calcaire (30 m environ). Les calcaires sont noirs, en bancs de 50 cm d'épaisseur au maximum.
- ✓ un membre supérieur quartzitique, pélitique et calcique (70 m environ).

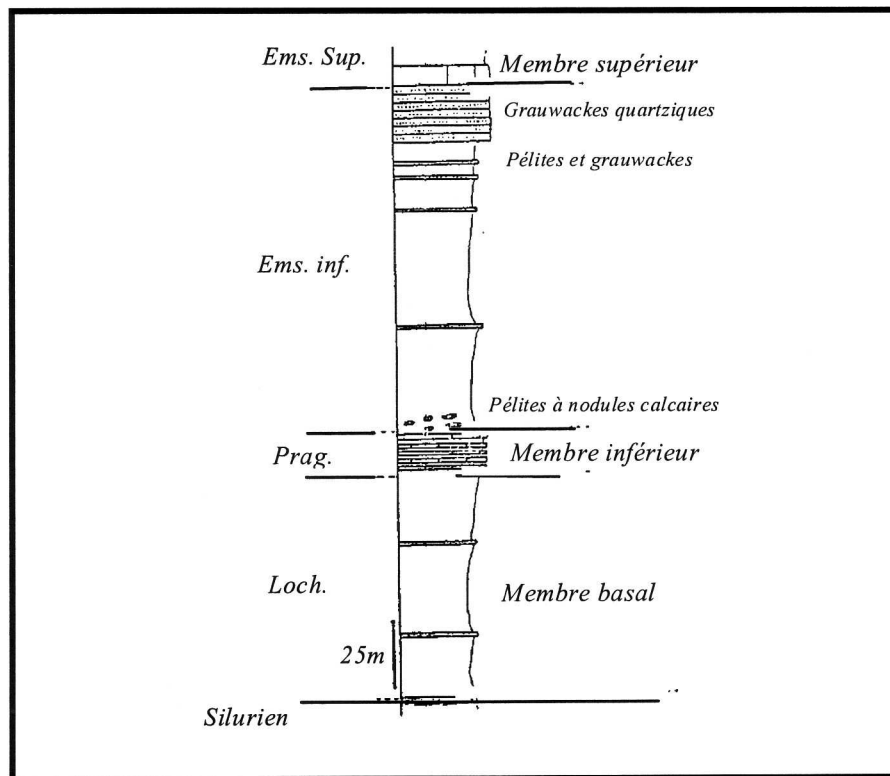


Figure. 1.6 : Colonne lithostratigraphique du Dévonien inférieur de la région d'Oulmès (Tahiri 1991)

Dans la région de Tiddas (Chakiri, 1991, 2001 ; Tahiri, 1991), la base de la formation n'est pas déterminée. Deux membres sont individualisés : le membre basal dont l'épaisseur maximale est de 35 m et le membre inférieur. Celui-ci est constitué de pélites à intercalations grauwackeuses dont l'épaisseur est de 60 m. Au dessus, viennent des calcaires périrécifaux à Bryozoaires. Leur épaisseur maximale est de 15 m. L'épaisseur du membre est de 75 m. L'épaisseur totale de la formation est de 110 m.

Dans la région d'Ezhiliga (Cailleux, 1974 ; Chakiri, 2001) le Dévonien inférieur a une épaisseur qui ne dépasse pas 55 m. Il s'agit de pélites à nodules calcaires. Ces pélites renferment en plus dans leur partie basale quelques niveaux lenticulaires conglomératiques, à galets calcaires et d'épaisseur décimétrique.

I.3.4.2. Le Dévonien moyen

Dans la région d'Oulmès, le Dévonien moyen est composé par des dépôts principalement récifaux (Cattanéo et al., 1991 ; Tahiri, 1991 ; Chakiri, 2001). La succession lithologique est formée de :

- ✓ pélites gris vert à gris carton ;
- ✓ calcaires griottes, en bancs décimétriques (5 m) ;
- ✓ calcaires grainstones bioclastiques recristallisés gris noir. (5 m) ;
- ✓ dolomies cristallines à patine grisâtre (7 m) ;
- ✓ calcaires récifaux, (85 m).

Dans la région de Tiddas, le Dévonien moyen est représenté par des pélites, des calcaires de plateforme externe et des calcaires récifaux de plateforme interne dont l'épaisseur est de 100 m environ (Piqué, 1979; Chakiri, 1991, 2001 ; Zahraoui, 1991).

Dans la région de Rabat-Tiflet, les formations du Dévonien moyen montrent des variations latérales de faciès d'Ouest en Est. Ainsi, à l'Ouest, il s'agit de pélites à Trilobites, connues sur une trentaine de mètres d'épaisseur. A l'Est, ce sont des calcaires lités à accidents siliceux de 50 m d'épaisseur (Piqué, 1979; EL Hassani, 1990).

I.3.4.3. Le Dévonien Supérieur

Dans la région d'Oulmès, le Dévonien supérieur est représenté par (Tahiri, 1991 ; Chakiri, 2001) :

- ✓ un membre inférieur (25 m), formé par des alternances de calcaires et de pélites renfermant de petits cubes de pyrite ;
- ✓ un membre médian (100 m), constitué de pélites gris sombre et jaunâtres à intercalations grauwackeuses et psammitiques fines. Vers le milieu de ces pélites, on trouve des alternances de calcaires et de pélites ;
- ✓ un membre supérieur (60 m), formé par des alternances de grauwackes psammitiques sombres et de pélites micacées gris sombre.

Dans la Meseta occidentale, le Dévonien supérieur offre une série de faciès très variés, calcaire, détritique et conglomératique avec parfois des venues magmatiques. Le trait commun aux différentes successions lithologiques décrites par les auteurs (Lecointre, 1926; Destombes et Jeannette, 1966; Hollard, 1967; Piqué, 1979; Huvelin, 1977; Kharbouch, 1982; Tahiri, 1982; Izart, 1989; Fadli, 1990 ; Chakiri, 1991, 2001) c'est qu'elles montrent à leur base des dépôts deltaïques surmontant les termes du complexe récifal du Dévonien moyen. Ceci

suggère une nature régressive pour les dépôts du Dévonien supérieur de la Meseta occidentale.

I.3.5. Le Carbonifère

Le Carbonifère se compose de séries essentiellement détritiques à passées carbonatées puissantes de plusieurs centaines de mètres. Les formations carbonifères constituent la majorité des terrains qui affleurent dans le bassin de Bouregreg. On distingue:

I.3.5.1. Le Tournaisien

Il a été décrit en plusieurs endroits mais son extension est relativement réduite :

- ✓ au Nord-Est de Tiddas, il s'agit de grauwackes et pélites renfermant des lentilles conglomératiques à galets essentiellement calcaires (Termier, 1936 ; Chakiri, 1991);
- ✓ au Sud-Ouest de Tiddas, sur la bordure NNW et Ouest du granite des Zaërs, (Termier, 1936 ; Piqué, 1979, Fadli, 1990 ; Chakiri, 1991), décrivent des terrains attribués au Tournaisien ou au Famenco-Tournaisien. Il s'agit de séries chaotiques contenant des olistolithes et des conglomérats à galets calcaires ;
- ✓ à l'Est de Tiliouine, Tahiri et Hoeffner (1988) ont mis en évidence, une série chaotique contenant des conglomérats à galets provenant exclusivement de calcaires récifaux du Givétien qu'ils ont attribué au Famenco-Tournaisien.

I.3.5.2. Le viséen

Il est de tous les terrains primaires du bassin de Bouregreg celui qui occupe la plus grande étendue. Il a été décrit en plusieurs régions mais il n'y a pas un affleurement type dont les autres ne seraient que des variations latérales. Il comprend :

I.3.5.2.1. Le Viséen inférieur

Il est reconnu dans la région de Sidi Lamine (Verset, 1988), il correspond à des calcaires et des brèches polygéniques peu épaisses.

Dans le bassin de Rommani, région d'Ain Aouda, (Piqué, 1979 et Izart, 1990), le Viséen inférieur correspond à la formation Korifla représentée par une alternance grèsopélitique qui passe latéralement à des dépôts de plate-forme.

I.3.5.2.2. Le Viséen moyen

Dans la région de Mrirt, formation de Bou Iquallouchène, le Viséen moyen correspond à des calcaires à Bryozoaires, des calcaires gréseux et des niveaux marneux (Faik, 1988).

Dans le Maroc central septentrional, le Viséen moyen correspond aux niveaux de base conglomératiques et calcareux de la formation de Tougouroulmès (Tahiri, 1991) Dans la région de Smaala des calcaires de plate forme sont attribués à du Viséen moyen (Cailleux, 1974).

I.3.5.2.3. Le Viséen Supérieur

Dans la région de Sidi Lamine (haut Grou), Verset (1988) distingue dans la formation de Bourifi des grès surmontés par des calcaires d'âge viséen supérieur.

Dans la région d'Aguelmous (Haut Bouregreg), il existe un massif montagneux constitué essentiellement par le Viséen largement dominé par les schistes et les quartzites. Une coupe type y a été réalisée par Ghfir (1993) dans laquelle, il distingue trois membres :

✓ un membre inférieur (130 m) comprenant:

- une brèche de remaniement de base ;
- un conglomérat;
- des grauwackes ou grauwackes quartzitiques et pélites.

✓ un membre médian, peu développé (20 à 30 m), formé essentiellement par des calcaires sableux ;

✓ un membre supérieur dominé par les pélites à niveaux gréseux et calcaires. Au Maroc Central Septentrional, le Viséen moyen est répartie en deux formations (Tahiri, 1990) :

- La formation de Tougourolmès où le viséen est composé de trois membres (figure. I.7)
:
 - membre inférieur: il s'agit d'un membre calcaire gréseux et conglomératique. Il est formé de bas en haut par:
 - ✓ des calcaires oolitiques sableux et conglomératiques à rares intercalations pélitiques ;

- ✓ des quartzites à lentilles calcaires ;
- ✓ des calcaires gris bleu en bancs lenticulaires de 5 à 25 cm d'épaisseur et a joints argileux ;
- ✓ des grauwackes quartzitiques a lentilles conglomératiques et des pélites.

L'épaisseur totale de ce membre inférieur est de 70 m.

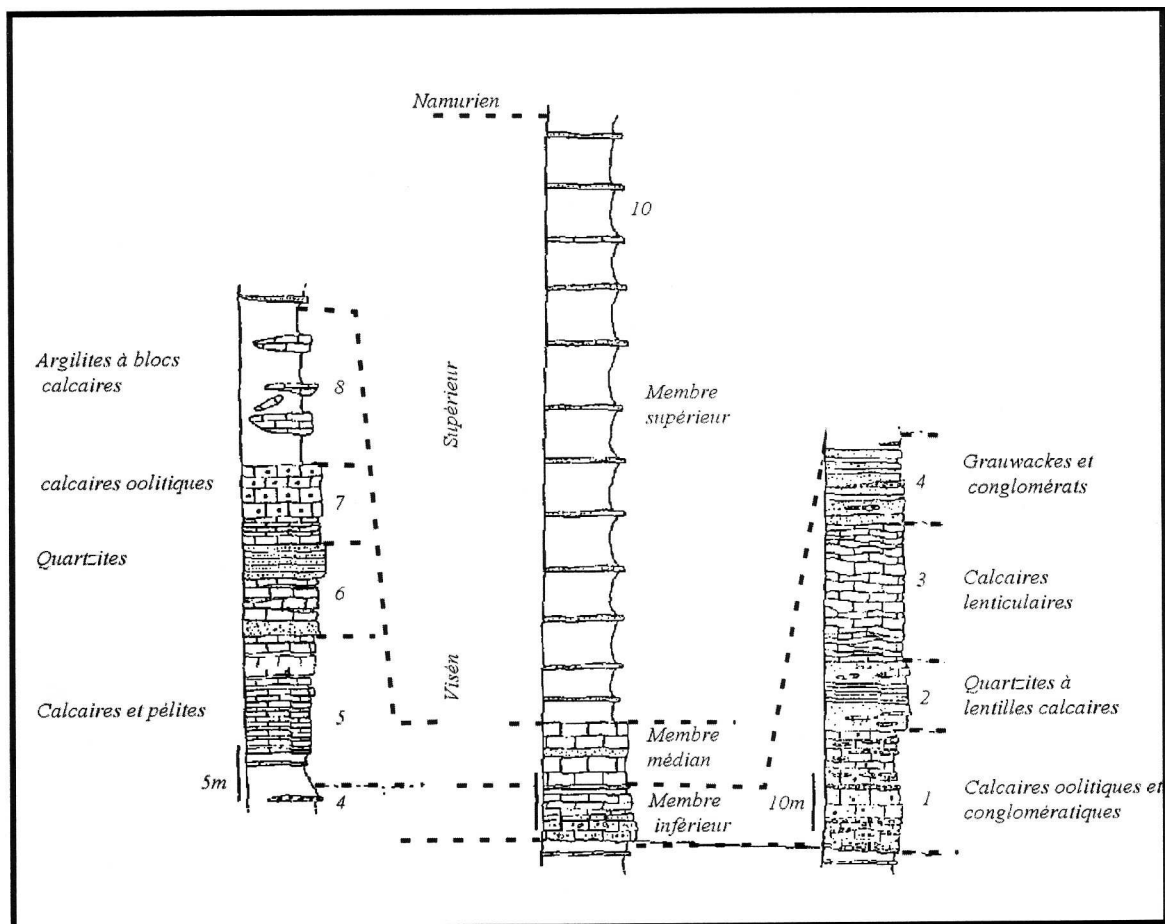


Figure. I.7 : Colonne lithostratigraphique du Viséen de la formation de Tougouroulmès (Tahiri, 1991)

- o membre médian

Il s'agit d'un membre calcaire et détritique qui comprend, de bas en haut :

- ✓ des pélites et des calcaires bioclastiques ;
- ✓ deux barres de quartzites qui encadrent des alternances de calcaires de quartzites et de pélites ;
- ✓ des calcaires noirs oolitiques avec intercalations de lentilles quartzitiques ;
- ✓ des pélites à blocs calcaires. L'épaisseur totale du membre est de l'ordre de 53 m.

- membre supérieur

De bas en haut on y distingue :

- ✓ des turbidites formées par des alternances de niveaux grauwakeux et pélitiques ;
- ✓ des alternances calcaires, grauwackes et ou grauwackes quartzitiques et pélites.

L'épaisseur totale du membre est de l'ordre de 1000 m, celle de la formation de l'ordre de 1125 m.

- La formation de Fourhal

Les assises de la formation sont ployées en un synclinorium orienté NE-SW, appelé le synclinorium du Fourhal (Termier, 1936). C'est dans le flanc ouest ou NW de ce synclinorium que la formation est définie. Elle se compose de :

- un membre basal formé par des pélites qui; renferment plusieurs niveaux conglomératiques lenticulaires et des grauwackes lithiques ;
- un membre inférieur, formé par des calcaires et des pélites. Les calcaires constituent parfois des barres de 10 à 50 m. L'épaisseur du membre est de 50 m ;
- un membre médian, essentiellement pélitique. Les pélites sont gris vert et micacées ;
- un membre supérieur, formé par des alternances de grauwackes quartzitiques et de pélites. L'épaisseur totale de la formation est de plus de 850m.

Au Maroc central méridional, région de Smaala, les terrains viséens montrent plusieurs similitudes avec ceux de la formation de Fourhal. Ainsi, Cailleux (1974) distingue :

- ✓ un faciès carbonaté du Viséen moyen-supérieur ;
- ✓ un faciès flysch du Viséen supérieur-Namurien.

Dans la région de Rommani, le Viséen supérieur (Piqué, 1979) est représenté dans la formation de l'Oued Mechraa par des grésopélites.

Dans le bassin de Sidi Bettache (au centre du bassin) (Piqué 1979; Izart 1990), il y a la "formation de l'oued Korifla", qui correspond à une épaisse succession grésopélitique. A l'Ouest du bassin, la formation de l'oued Korifla passe latéralement à des dépôts de plateforme, dont des calcaires, et des dépôts deltaïques. Le pourtour nord du bassin est occupé par des conglomérats.

I.3.5.3. Le Namurien

Les formations d'âge namurien ont généralement une lithologie peu variable (figure.I.8).

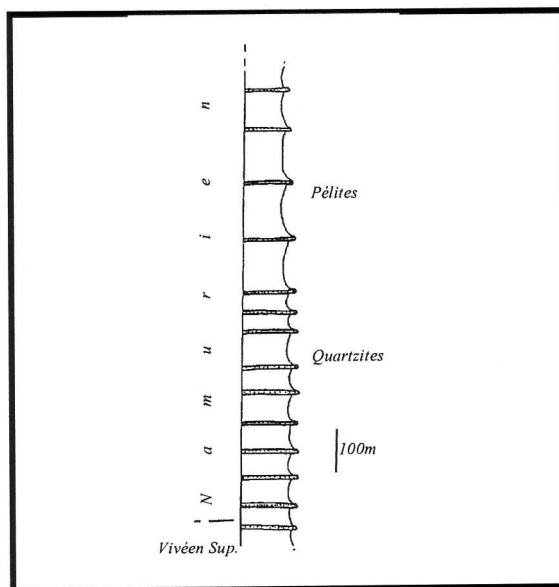


Figure. I.8 : Colonne lithostratigraphique du Namurien de la formation de Fourhal
(Tahiri 1991)

Il s'agit d'alternance de quartzites et de pélites qui s'organisent en séquences turbiditiques d'épaisseur décimétrique à métrique (Termier, 1936 ; Cailleux, 1974) ; Bensaid et al., 1980 ; Bouabdelli, 1989 ; Tahiri 1991 ; Ghfir, 1993 et Ben Abou, 2001). L'épaisseur de ces formations peut atteindre 500 m dans la région de Fourhal.

I.3.5.4. Le Westphalien

Les terrains westphaliens ont une extension limitée. Ils ont été décrits par Termier (1936) sous le nom de "faciès de Sidi Kassem" puis plusieurs auteurs les ont décrits :

- Bensaid et al (1980), détermine un Westphalien A, marin, dans les termes sommitaux grésos- pélitiques de la formation de précambriennes ;
- El Wartiti (1981) a étudié l'extrémité nord orientale des affleurements des terrains de Sidi Kassem, au SE de Tiddas au niveau de Jebel Moghrane, et établi la colonne lithologique synthétique de ces terrains (figure. I.9). Il s'agit d'une formation molassique reconnaissable par sa couleur lie-de-vin. Elle est discordante sur les terrains tournaisiens affectés par la phase hercynienne majeure. Elle est formée par une molasse non consolidée. Les galets sont hétérométriques, dispersés, mal roulés, anguleux ou à bord arrondis. Leur taille varie de 5 à 90

cm. Aucun granoclassement n'est décelable. Localement, une tendance à la stratification est visible; les strates ont alors une épaisseur de 20 cm à 1,4 m. La nature lithologique des galets est variable : quartzitique, pélitique ou schisteuse, calcaire et grauwackeuse. L'épaisseur est estimée à 100m.

- Ben Abou (2001) confirme l'âge westphalien A attribué au sommet de Fourhal en déterminant une formation silico-clastique dans le sous bassin de Bou-Chma'a-Ras el Ktib.

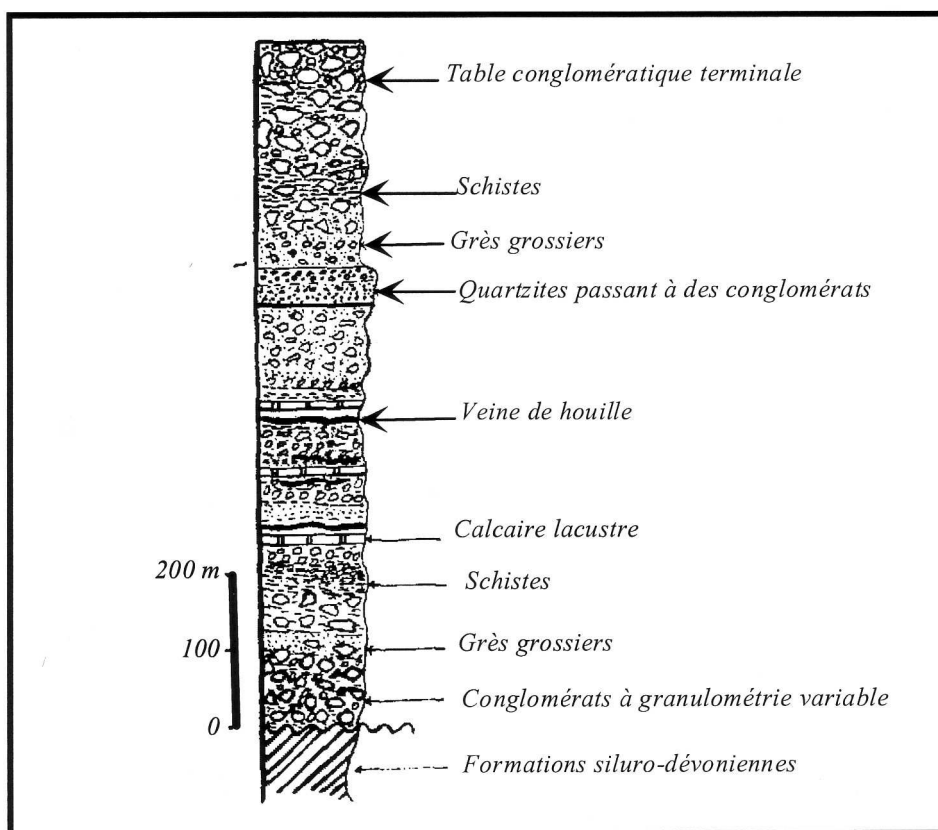


Figure. I.9 : Lithostratigraphie du Westphalien: Affleurement de Sidi Kassem (El Wartiti 1981).

I.3.6. Le Permien

Les terrains permien sont représentés en plusieurs régions du massif Central marocain. Dans le bassin versant du Bouregreg, on les trouve dans la région de Tiddas, Boutrella et dans le bassin de Chougrane. Dans l'ensemble de ces régions, les séries permiennes présentent de grandes similitudes entre elles, dont l'énumération est faite par El Wartiti (1981, 1990).

Les dépôts permien sont rouges, continentaux et souvent détritiques. Les séquences élémentaires sont du type : conglomérat-grès-argiles, avec un matériel détritique

exclusivement issu des reliefs hercyniens proches. Des bordures vers le centre des bassins sédimentaires, on observe la répétition latérale suivante : des cônes alluviaux ; des dépôts torrentiels ou fluviaux ; des plaines d'inondation, avec des dépôts palustres, des calcaires lacustres et quelques niveaux charbonneux. Les nombreuses variations d'épaisseur et de faciès observées, et la forme elle-même des bassins montrent qu'ils sont limités par des failles. Les épaisseurs conservées sont variables de quelques dizaines de mètres à plus de 1000 m (figure. I .10)

Le volcanisme est globalement subcontemporain à la sédimentation (Cailleux et al., 1986 ; Youbi, 1990). Les roches effusives sont des rhyolites, ignimbrites, dacites, andésites, avec des cinérites et des tufs. Leur affinité est calco-alkaline et peut être alcaline pour les plus récentes.

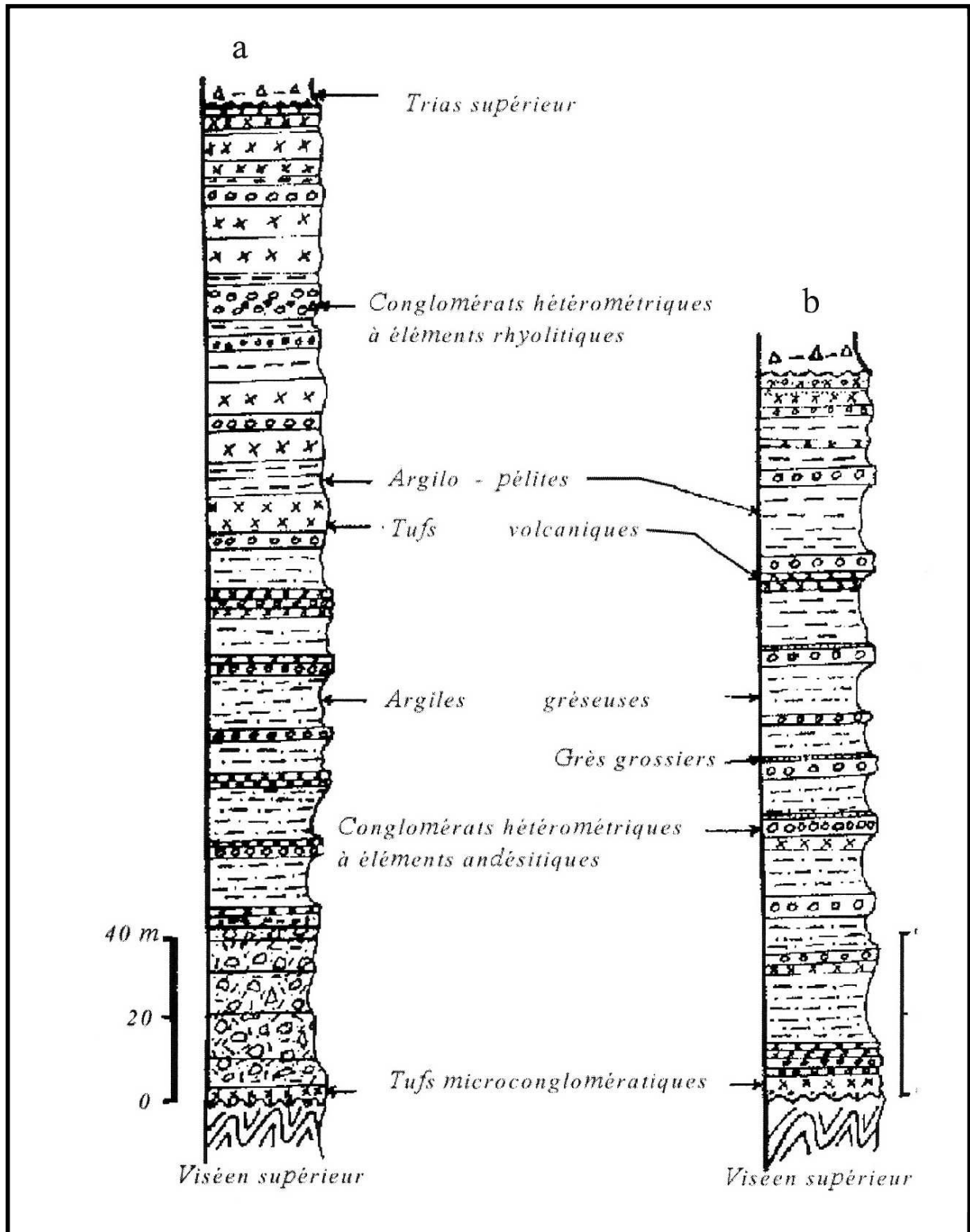


Figure.I.10 : Lithostratigraphie du Pérmien ; a: Faciès de Souk-es-Sebt ; b: Faciès de Tiddas (El Wartiti, 1981)

I.3.7. Le Trias

Les formations triasiques du bassin versant de Bouregreg appartiennent au synclinorium de Rommani-Khémisset. La série volcano-sédimentaire « triasique » de ce bassin, peut dépasser 1000 m au centre du bassin (figure. I.11). Elle a été subdivisée en cinq formations (Et-Touhami, 1994).

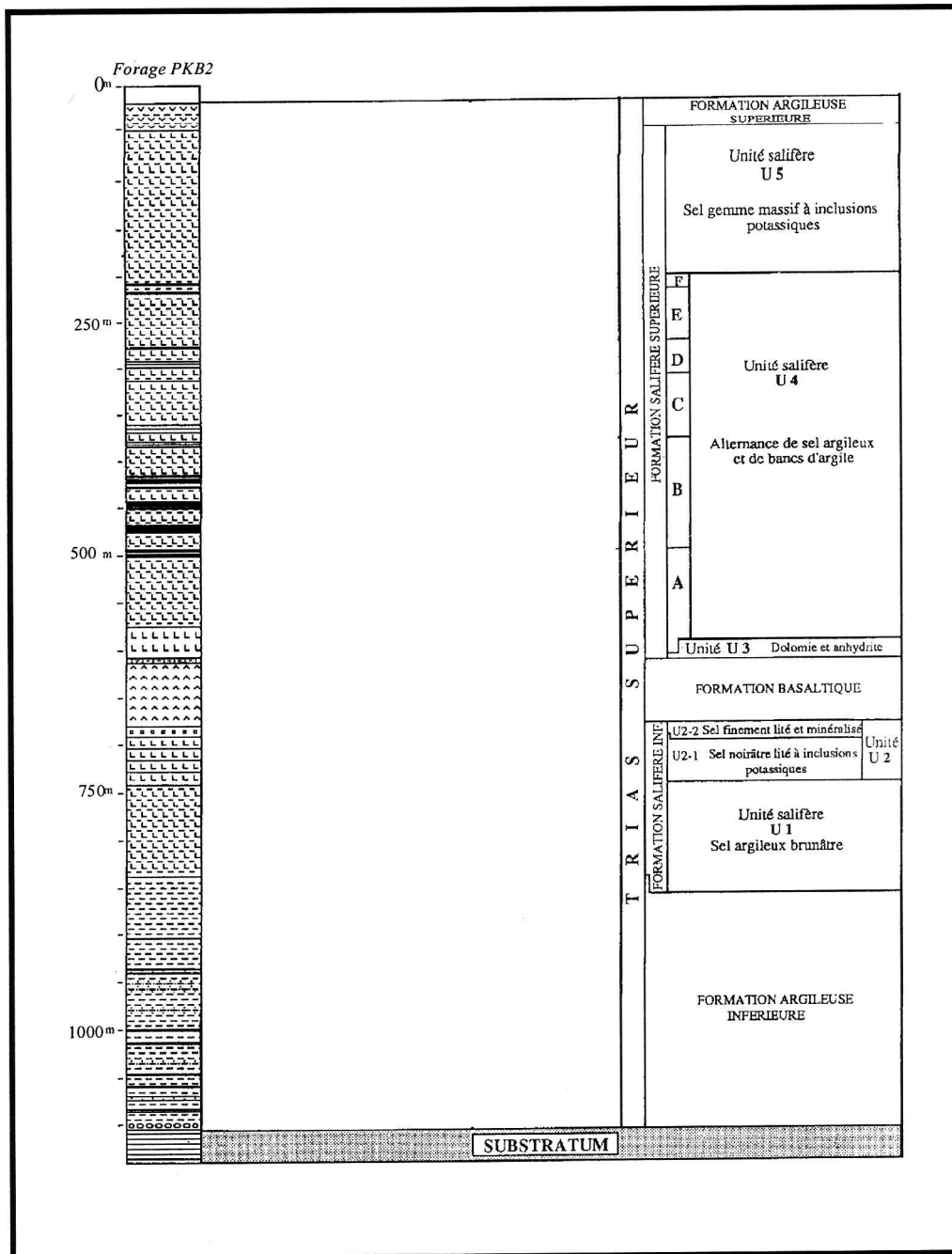


Figure.I.11 : Lithostratigraphie du Trias (Et-Touhami, 1994)

I.3.7.1 Formation argileuse inférieure

Cette formation discordante sur le socle paléozoïque est composée de conglomérat, d'argilites gréseuses et d'argilites fines. Elle est subdivisée en deux unités : l'unité U1, formée essentiellement d'un sel argileux brunâtre et l'unité U2 formée d'un sel noir lité et de sels potassiques en son sommet.

I.3.7.2. Formation basaltique

Elle est formée de l'empilement de plusieurs coulées doléritiques abritant parfois des lentilles carbonatées, salifères ou anhydritiques.

I.3.7.3. Formation salifère supérieure

Elle se compose de trois unités :

- unité carbonatée et gypseuse à l'affleurement et carbonaté et anhydritique en sondage (U3), elle repose sur les formations basaltiques;
- unité formée essentiellement par l'alternance de bancs d'argiles et de sels argileux (U4);
- unité renfermant des filets et des inclusions potassiques (U5).

I.3.7.4. Formation argileuse supérieure

Elle est limitée à sa base par le toit du sel et à son sommet, quand elle n'affleure pas, soit par les dépôts miocènes discordants, soit par les premiers bancs de dolomie « infraliasique » qui semblent concordants.

I.3.8. Le Mio-Pliocène

Dans la région étudiée, affleurent les termes datant du Tortonien supérieur, dit Miocène post-nappes (El Wartiti 1981). Ils affleurent sur la bordure Nord-Ouest du massif central marocain, dans le synclinorium du Rommani-Khémisset où ils surmontent les terrains paléozoïques et les gouttières triasiques qui s'y trouvent conservées. Ils ne reposent que très rarement sur les formations hercyniennes, et uniquement sous forme de petits placages d'épaisseur négligeable.

Les terrains miocènes ont subi les effets d'une tectonique cassante accompagnée d'un gauchissement notable des couches.

Le faciès habituel du Miocène connu au Maroc est constitué d'un grès à ciment calcaire (la molasse) et de marnes lithologiquement monotones. On trouve très souvent dans le secteur étudié, à la base de la molasse miocène, des bancs conglomératiques épais à intercalations de grès qui constituent des corniches résistantes au dessus des argiles tendres du Trias. Une coupe levée par El Wartiti (1981) au Nord-Est de Tiddas montre la succession suivante (figure.I.12) :

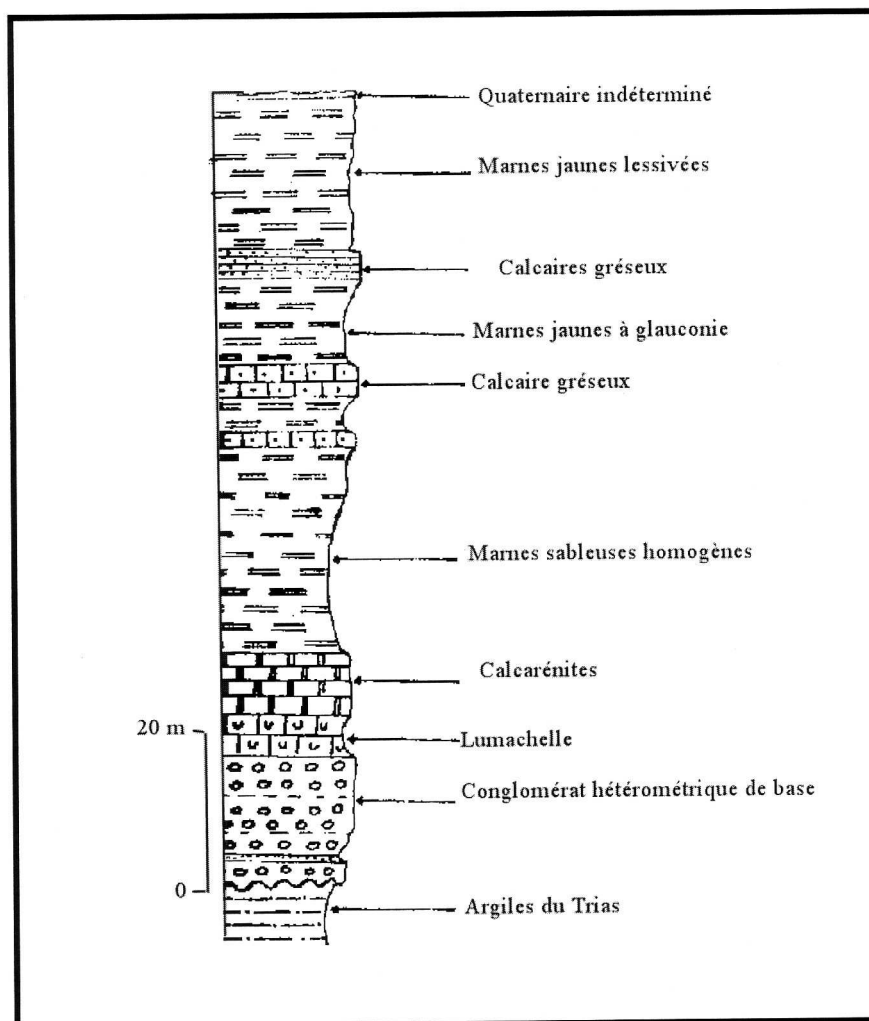


Figure.I.12 : Lithostratigraphie du Miocène au Nord-Est de Tiddas

(El Wartiti, 1981)

✓ un conglomérat de base hétérométrique constitué de bancs épais, à galets bien roulés de quartzites, de quartz, rarement de psammites, enrobés dans une matrice calcaire; son épaisseur peut atteindre jusqu'à 20 m ;

✓ une lumachelle de deux mètres d'épaisseur;

- ✓ une calcarénite bien développée d'environ 10 m de puissance et qui supporte toute la masse marneuse qui suit;
- ✓ des marnes sableuses homogènes affleurent sur 40 m d'épaisseur. Elles se terminent par quelques bancs calcaires à patine grise;
- ✓ des marnes jaunes à glauconie de 10 m de puissance;
- ✓ un niveau constitué de bancs grésocalcaires de 2 m de puissance;

La série se termine par 16 m d'une formation marneuse de couleur jaunâtre à blanchâtre riche en carbonate.

I.3.9. Le Quaternaire

Au dessus des formations miocènes (messiniennes) du bassin versant de Bouregreg, on peut distinguer quatre types de faciès quaternaires (El Wartiti, 1981) :

- ✓ des dépôts fluvio-lacustres sous forme de formations indurées dont l'épaisseur peut atteindre 3 m. Ils montrent une stratification, soulignée par des bancs conglomératiques à matrice calcaire, de 30 à 40 cm;
- ✓ des épandages continentaux représentés par des galets patinés de quartzites, de gravillons, quelques fragments de calcaires miocènes et de débris de basaltes triasiques. Ces éléments sont mêlés dans une matrice argilo-sableuse;
- ✓ des terrasses alluviales.

I.3.10. Les roches magmatiques

I.3.10.1. Les plutons granitiques

Le massif central marocain montre plusieurs affleurements granitiques dont l'importance cartographique est variable selon le degré d'érosion et la profondeur de mise en place des plutons (Boushaba et al., 1989). Les plus importants affleurements plutoniques dans le bassin versant du Bouregreg sont le granite du Ment et le granite d'Oulmès. Celui-ci est constitué de deux variétés, un granite à deux micas et un deuxième à muscovite (Termier et al., 1950).

Le granite du Ment est un complexe granitique formé par les venues successives de trois intrusions pétrographiquement distinctes, un granite-porphyrrique calco-alcalin, un leuco-granite à gros grain et un leuco-granite fin, (Boushaba, 1984 ; Boushaba et Gagny, 1986).

a - Le massif granitique du Ment est constitué de deux associations granitiques (Boushaba, 1990) :

La première association calco-alkaline, comprend :

- * le faciès granodioritique porphyroïde à biotite ferrifère et à enclaves soit d'origine sédimentaire soit des microgrenues claires et sombres correspondant à un stade précoce de la différenciation de ce faciès (Didier, 1973);
 - * le faciès à tendance monzonitique peu ou pas porphyroïde à sidérophylite, parfois à andalousite rétrotransformée en muscovite, topaze et tourmaline.
- Mrini (1985) donne à cette association un même âge de mise en place de 279 ± 6 Ma, un rapport isotopique initial du strontium de $0,7054 \pm 0,0015$ et conclut à une origine basique crustale avec une importante participation du matériel basique.

La seconde association de type leucogranite est constituée:

- * d'une cohorte d'une dizaine de petites intrusions sub-kilométriques de leucogranites fins à deux micas;
- * d'une intrusion de leucogranite grossier à sidérophylite, à topaze et à albite pure, leur âge de mise en place est de 270 ± 3 Ma et leur rapport isotopique initial du strontium de $0,7155 \pm 0,0014$ (Mrini, 1985) montre que ces leucogranites ont une origine typiquement crustale;
- * d'un leucogranite fin très évolué à zinnwaldite, topaze et albite pure. Tisserant (1977) a daté la zinnwaldite de ce faciès à 343 ± 6 Ma avec un rapport isotopique initial du strontium de 0,712 indiquant une origine crustale.

b - Le massif granitique d'Oulmès, cartographié par Termier et al. (1950), ne contient pas de faciès granodioritique, mais des granites hyperalumineux d'origine crustale et un abondant chevelu filonien minéralisé en Sn et W. Le métamorphisme à andalousite est syncinématique. Il a été daté à 260 Ma obtenus sur isochrones Rb/Sr (Mrini et al., 1992) qui indiqueraient une ouverture totale des systèmes isotopiques, due à des circulations hydrothermales tardives.

I.3.10.2. Les filons

La partie paléozoïque du bassin versant du Bouregreg est percée par plusieurs filons de roches magmatiques de nature variable (gabbro, microgranite, dolérite,...). Ces filons sont généralement orientés NE – SW.

I.3.10.3. Les Roches volcaniques

Dans le bassin versant de Bouregreg, il y a plusieurs types de roches volcaniques qui se sont mises en place depuis le Paléozoïque jusqu'au Quaternaire. Ainsi on distingue:

a - Episode tardihercynien

Il s'agit d'un volcanisme acide postérieur à la mise en place des granites dans le Massif hercynien marocain. Il est représenté par les andésites et les rhyolites à faciès variés, affleurant en massifs, coulées ou filons-couches. On les rencontre le plus souvent à la périphérie du massif hercynien.

b - Episode triasique

Il ne comprend qu'un complexe basaltique peu ou pas différencié qui se trouve toujours interstratifié dans les argilo-pélimitiques rouges du Trias supérieur. Il s'agit d'une activité volcanique de grande étendue. Elle est représentée par un empilement de plusieurs coulées sur une centaine de mètres d'épaisseur.

c - Episode plio-quaternaire

Elle se présente en une suite d'affleurements de roches exclusivement effusives alignées suivant une direction NW-SE reliant Tiddas à Khénifra, et indépendante des grandes structures du massif hercynien. Il s'agit d'un magmatisme alcalin sous-saturé ; les roches issues de ce volcanisme sont surtout des basaltes, des basanites et néphélinites à olivine.

Conclusion

La géologie du bassin versant de Bouregreg est marquée par la dominance de formations paléozoïques généralement d'origine sédimentaire dominées par les flyschs, les quartzites et les pélites. Ces roches ont été traversées par d'importantes masses de roches magmatiques plutoniques ou volcaniques de compositions chimiques différentes. Les dépôts secondaires et néogènes sont moins développés. Ils sont essentiellement localisés dans la partie basse du bassin. Le substratum du bassin étudié est traversé par une multitude de failles d'âge, de direction et de longueur variables.

I.4. Contexte climatique du bassin versant du Bouregreg

Le climat joue un rôle déterminant dans le cycle hydrologique. Il régit la répartition spatio-temporelle de la ressource hydrique et conditionne son potentiel hydrogéologique. De ce fait, la connaissance des conditions climatiques s'impose pour définir les différents étages bioclimatiques marquant la zone étudiée.

Dans ce chapitre nous étudions la répartition dans le temps et dans l'espace des paramètres climatiques (précipitations, température, évaporation). Dans le bassin de Bouregreg, les stations météorologiques qui disposent de séries de données longues et continues sont peu nombreuses. Les seules qui possèdent ces caractères sont: Oulmès, Rommani, Marchouch, Maâziz, Rabat et la station du barrage Sidi Mohammed Ben Abdellah. D'autres stations, comme celles de la DPA (Direction Provinciale de l'Agriculture), possèdent également des séries de données importantes mais qui se limitent à la pluviométrie ; c'est le cas de Tsalat, Ras El Fathia, Sidi Mohammed Chrif, Sidi Amar, Ezhiliga et Sidi Jaber. Dans certains cas, nous étions obligés d'utiliser les données des stations situées sur les bordures du bassin comme Tiflet, Khémisset, Khénifra, Bou Jaâd, Ben Slimane et Oued Cherrat.

Les séries de données qui ont été utilisées nous ont été fournies soit par l'administration de l'hydraulique de Ben Slimane soit par la direction nationale de la météo et qui sont tirées de quatre stations situées dans le sous bassin du Bouregreg. Ces séries s'étalent généralement sur une période de 30 ans (figure.I.13).

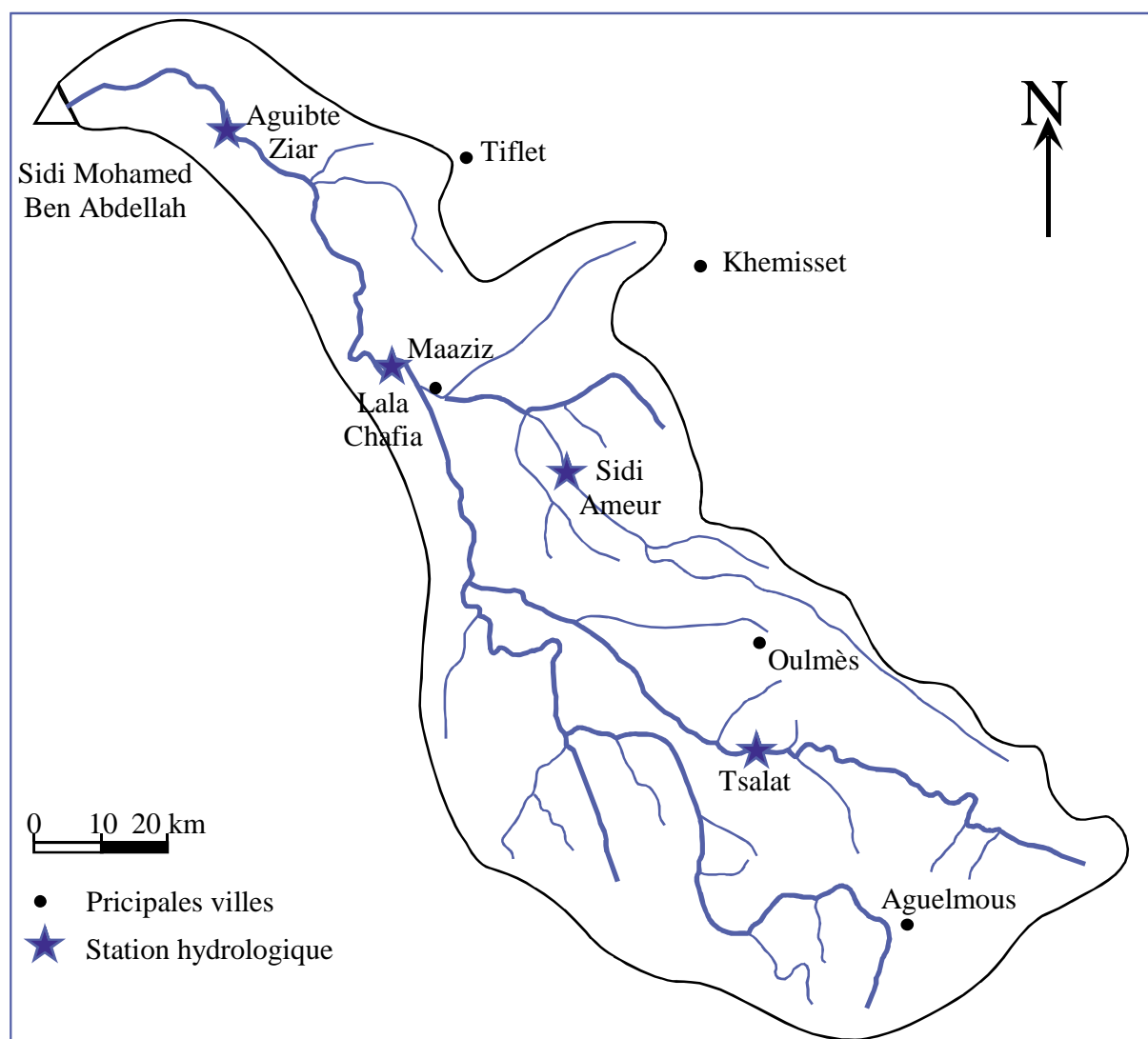


Figure.I.13 : Localisations des stations météorologiques du bassin versant du Bouregreg

I.4.1. Précipitations

Elles désignent toutes les eaux météoriques qui tombent sur la surface de la terre, tant sous forme liquide (bruine, pluie, averse) que sous forme solide (neige, grésil, grêle) et les précipitations déposées ou occultes (rosée, gelée blanche, givre,...). Les précipitations constituent l'unique « entrée » des principaux systèmes hydrologiques continentaux que sont les bassins versants, comme elles constituent un paramètre hydro-climatologique d'une grande importance dans leur fonctionnement.

Leur estimation se fait par la détermination de la lame d'eau précipitée sur la totalité du bassin, mais cette opération reste relativement délicate et nécessite donc l'utilisation de différentes méthodes (moyenne arithmétique, méthode des isohyètes, polygones de Thiessen) afin de

prendre en considération les contraintes géographiques existantes (altitude, topographie, exposition...). Il faut préciser que le climat régnant sur le bassin de Bouregreg est marqué par la présence simultanée de deux formes de précipitations qui caractérisent le climat méditerranéen : pluie et neige. En effet, l'ossature du bassin s'étale sur des tranches altitudinales contrastées allant de 0 à plus de 1600m ce qui fait que les basses zones ne reçoivent que des pluies; dans les régions élevées, la chute de neige est relativement fréquente (3 à 9 j/an à Oulmès) différemment des zones intermédiaires où le nombre de jours neigeux ne dépasse pas 4 jours sur une période allant de 2 à 5 ans.

I.4.1. 1. Précipitations annuelles

Les valeurs maximales relatives à la période de mesure ont été enregistrées à Oulmès (945 mm) en 1976-77, Tiflet (835,5 mm) en 1971-72 et à Tsalat (610,5 mm) en 1978-79 ; alors que les pluies minimales ont été mesurées en 1994/95 au niveau des stations Sidi Jabeur (167,2 mm), Sidi Amar (161,7 mm) et dans la station du barrage Sidi Mohamed Ben Abdellah (151,3 mm).

A l'échelle du bassin, le cycle hydrologique le plus élevé a été observé durant la période 1970-71 tandis que le cycle le plus bas (246,83 mm) a été enregistré en 1993/94 (figure.I.14); on remarque que la moyenne arithmétique des pluies tombées sur le bassin (432,92 mm) n'est nettement dépassée qu'au cours de dix années hydrologiques quant au reste des années, les valeurs affichées oscillent autour de la moyenne (432,92 mm).

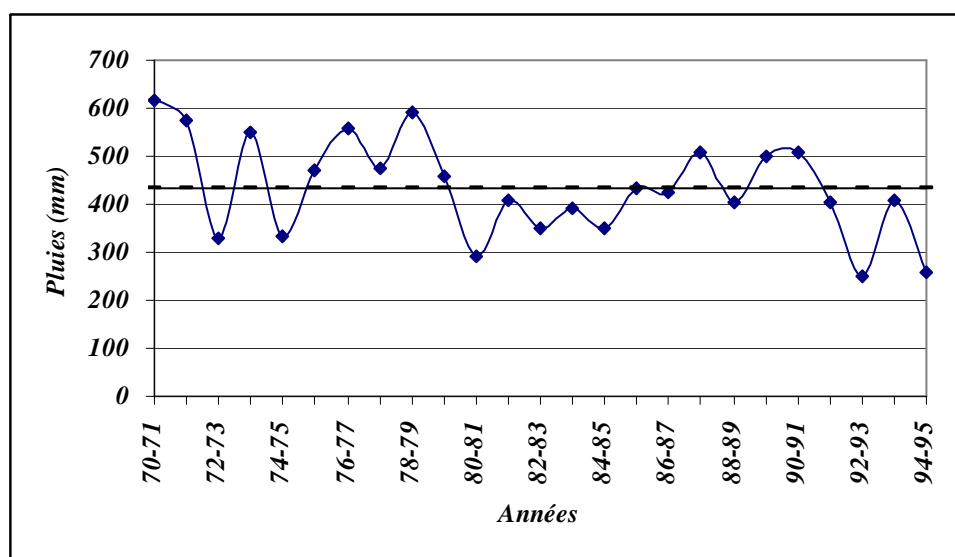
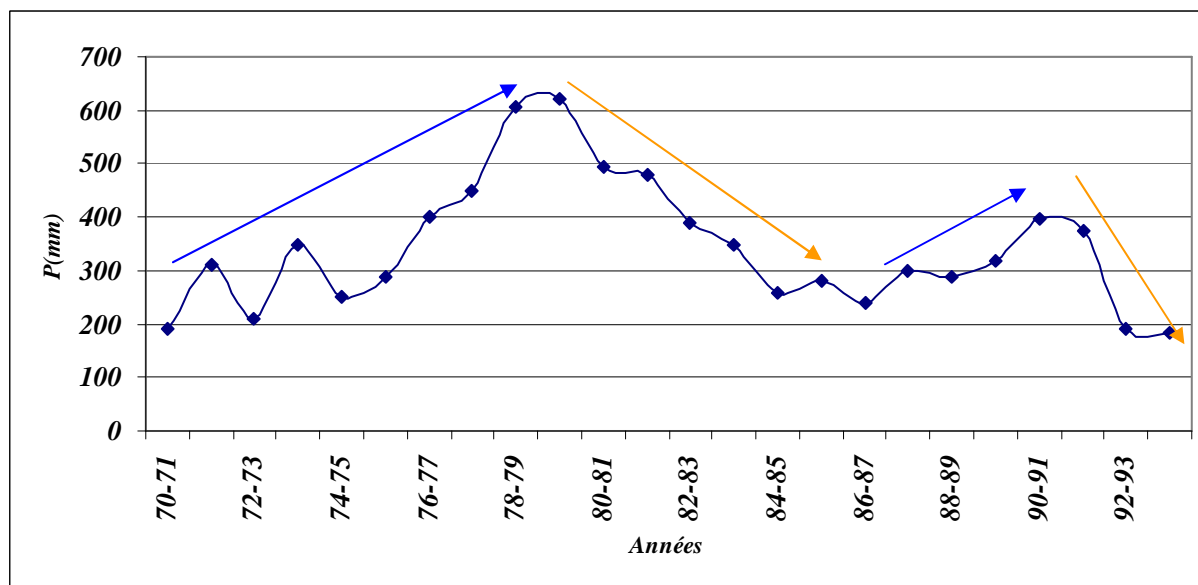


Figure.I.14 : Hauteurs des pluies annuelles à l'échelle du bassin du Bouregreg (1970-1995).

Pour une bonne étude et analyse des variations temporaires des précipitations, il est important d'introduire la notion du «CUSUM » qui désigne le cumul des écarts à la moyenne de la pluie enregistrée et qui permet de révéler les tendances générales de la série étudiée. L'observation de la figure.I.15 permet de mettre en évidence quatre tendances générales marquant la série des précipitations :



—→ Période humide —→ Période sèche

Figure.I.15 : Pluies annuelles (1970-95) : Variation du CUSUM

- * la première est humide relativement longue, elle s'étend de 1970 jusqu'à 1980 ;
- * la deuxième, sèche, elle a débuté en 1980 et ne s'est atténuée qu'après 1987;
- * la troisième période, humide, se manifeste dès le cycle hydrologique 1987/1988 et s'étend jusqu'à 1990-91 ;
- * la dernière période par rapport à la série étudiée est sèche, elle débute en 1991-1992 et se continue jusqu'au 1994-1995.

I.4.1. 2. Les précipitations saisonnières

La variation saisonnière des précipitations dans le bassin versant du Bouregreg est résumée sur le tableau.I.1.

Tableau. I.1 : Pluies saisonnières et leurs contributions dans les pluies moyennes annuelles (1970-1995)

| Saisons | Automne | Hiver | Printemps | Eté |
|-------------------------------------------|---------|-------|-----------|------|
| Précipitations moyennes saisonnières (mm) | 99,8 | 194,5 | 129,1 | 10,5 |
| Contribution (%) | 23,01 | 44,83 | 29,76 | 2,4 |

On remarque que la saison hivernale est la saison qui reçoit le maximum de précipitations (194,48 mm) suivie du Printemps et de l'Automne alors que l'été reste la saison la plus sèche avec seulement 2,4 % de la pluie totale (figure.I.16).

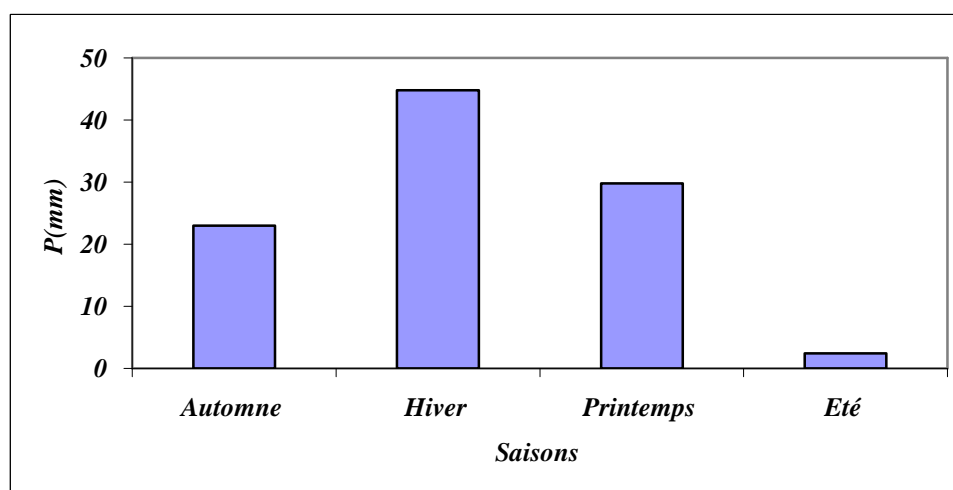


Figure.I.16 : Précipitation moyennes saisonnières en mm (1970-1995)

I.4.1. 3. Les précipitations mensuelles

Leur étude permet la connaissance de la répartition des pluies au cours de l'année, c'est ce qu'on appelle le régime pluviométrique. La pluviométrie moyenne mensuelle du bassin versant est donnée par le tableau.I.2.

Tableau.I.2 : Pluies moyennes mensuelles dans les stations situées à l'intérieur du bassin versant de Bouregreg (1970-1995)

| Station/mois | X | Y | Sept | Oct | Nov | Déc | Jan | Fév | Mar | Avr | Mai | Juin | Juil | Aôu | Somme |
|-------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|
| Marchouch | 377,5 | 323 | 0,56 | 25,7 | 47,1 | 70,9 | 61,1 | 46,6 | 58,6 | 53,7 | 17,6 | 2,44 | 0,74 | 0,48 | 385,37 |
| Tiflet | 416 | 367 | 7,2 | 34,9 | 69,1 | 85,8 | 72,4 | 64,5 | 68,8 | 53,3 | 24,9 | 4,61 | 1,15 | 0,73 | 487,34 |
| Rommani | 388 | 326 | 7,85 | 31,8 | 52 | 59,8 | 53,2 | 60,1 | 52,3 | 43,5 | 18,8 | 4,92 | 0,76 | 2,16 | 387,21 |
| Oulmes | 442,5 | 314,5 | 13,4 | 61 | 78,6 | 87,4 | 84,4 | 119 | 82,1 | 73,4 | 39,1 | 13,9 | 3,22 | 2,7 | 658,33 |
| Bge SMBA | 370,5 | 148 | 12,9 | 29,8 | 67,6 | 105 | 84,2 | 88,9 | 50 | 45,5 | 15,8 | 8,73 | 0,37 | 2,99 | 511,79 |
| Khémisset | 438,5 | 359,3 | 8,96 | 42,2 | 62,7 | 65,2 | 67,4 | 61,5 | 57,1 | 55,4 | 25,9 | 7,57 | 1,88 | 2,18 | 458,01 |
| Ezzhiliga | 394,3 | 299,9 | 3,95 | 28,2 | 59,6 | 42,1 | 44,5 | 59,8 | 52,7 | 40 | 12,5 | 4,8 | 0,21 | 0,89 | 349,15 |
| Maâziz | 415,1 | 341,9 | 8,49 | 32,6 | 49,9 | 62,9 | 55,2 | 62,4 | 63,8 | 51,9 | 22,5 | 5,81 | 2,33 | 0,2 | 418,11 |
| Tsalat | 441,6 | 303,8 | 12,2 | 41,6 | 55,2 | 54,5 | 63,6 | 79,7 | 64,8 | 49,8 | 31 | 12,2 | 6,07 | 6,72 | 477,3 |
| Sidi Amar | 425,1 | 336,1 | 5,58 | 30,5 | 52,9 | 47,6 | 54,6 | 63,6 | 56,3 | 44,3 | 24,8 | 8,2 | 1,2 | 1,6 | 391,16 |
| Sidi Jabeur | 404,6 | 331,6 | 10,4 | 29,4 | 38,6 | 45,5 | 45,8 | 51,2 | 42,3 | 37,3 | 18,4 | 7,8 | 1,6 | 1 | 329,3 |
| Ras El fathia | 394,3 | 351,7 | 7,31 | 36,9 | 58,8 | 58 | 64,6 | 66,3 | 55,1 | 43,2 | 20,5 | 4,22 | 1,06 | 2,29 | 418,2 |
| Sⁱ,M^{cd}Chérif | 385,9 | 328,5 | 4,81 | 30,4 | 47,1 | 50,6 | 59,6 | 58,6 | 47,1 | 44,7 | 19,8 | 3,92 | 0,58 | 1,72 | 368,93 |
| Max (mm) | | | 13,4 | 61 | 78,6 | 105 | 84,4 | 119 | 82,1 | 73,4 | 39,1 | 13,9 | 6,07 | 6,72 | 658,33 |
| Min (mm) | | | 0,56 | 25,7 | 38,6 | 42,1 | 44,5 | 46,6 | 42,3 | 37,3 | 12,5 | 2,44 | 0,21 | 0,2 | 329,3 |
| Moyenne mensuelle (mm) | | | 7,97 | 35 | 56,9 | 64,3 | 62,4 | 67,9 | 57,8 | 48,9 | 22,4 | 6,85 | 1,63 | 1,97 | 36,15 |

La pluie moyenne mensuelle est de 36,15 mm. Six mois de l'année présentent une lame d'eau moyenne supérieure à cette valeur alors que les autres ont des valeurs inférieures (tableau. I.3).

Le maximum des précipitations est enregistré pendant le mois de décembre (119,1 mm à Oulmès), tandis que le minimum, soit 0,2 mm est enregistré à Maâziz, pendant le mois d'août (figure.I.17). En effet, les mois de décembre, janvier et février sont les mois les plus arrosés. Quant à juillet et août, mois secs, ils ne reçoivent que quelques millimètres de pluies en moyenne.

Tableau.I.3 : Pluies moyennes mensuelles à l'échelle du bassin le bassin de Bouregreg (19970-1995)

| Mois | Sep | Oct | Nov | Déc | Jan | Fév | Mar | Avr | Mai | Juin | Juil | Aoû |
|-------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Précipitation | 7,97 | 34,99 | 56,85 | 64,26 | 62,35 | 67,87 | 57,8 | 48,9 | 22,4 | 6,9 | 1,63 | 1,97 |
| Moyennes (mm) | | | | | | | | | | | | |
| Contribution (%) | 1,84 | 8,07 | 13,1 | 14,81 | 14,37 | 15,64 | 13,3 | 11,3 | 5,17 | 1,6 | 0,38 | 0,45 |

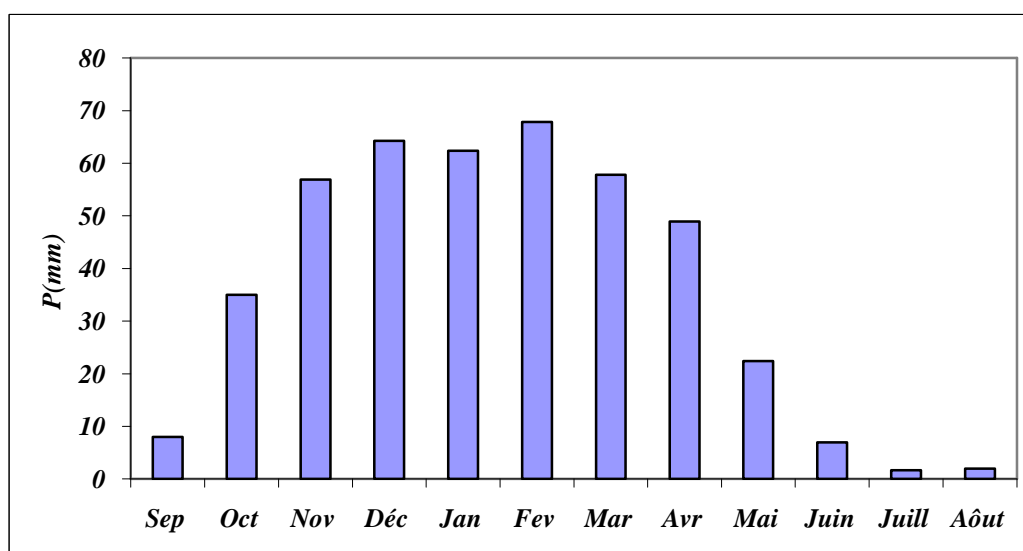


Figure.I.17 : Hauteurs des précipitations moyennes mensuelles (1970-1995)

I.4.2. Etude des températures

La température de l'air est l'une des composantes principales du climat. Elle constitue également un facteur primordial en hydrologie. Elle contrôle l'intensité de plusieurs paramètres du cycle d'eau : l'évaporation, la transpiration des végétaux... De ce fait, la caractérisation et l'identification du contexte climatique d'un bassin versant doit comporter obligatoirement, entre autres, l'étude de la température de l'air.

De l'ensemble des stations du bassin versant de Bouregreg, les données de températures ont été fournies seulement par cinq stations : Rabat, Rommani, Tiddas, Oulmès et Moulay Bou Azza. Dans le but de mieux caractériser la température atmosphérique qui règne sur le bassin, nous avons tenu compte des autres stations voisines tel que la station de Khénifra, El Khattouat et Tiflet.

Les températures moyennes mensuelles relevées dans le bassin versant de Bouregreg sont regroupées dans le tableau.I.4.

Tableau. I.4 : Températures moyennes mensuelles du bassin de Bouregreg

| | Sep | Oct | Nov | Déc | Jan | Fév | Mar | Avr | Mai | Juin | Juil | Août |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| Max (°C) | 23,7 | 19,9 | 16,6 | 13,8 | 12,8 | 13,4 | 5,2 | 16,6 | 19 | 23 | 26,4 | 26,4 |
| Min (°C) | 21,2 | 16,2 | 11,5 | 7,8 | 7 | 8,6 | 10,7 | 12,5 | 16 | 21 | 23 | 23,4 |
| Moyenne (°C) | 22,3 | 18,4 | 14 | 10,8 | 9,5 | 10,6 | 12,7 | 14,8 | 17 | 22 | 25,2 | 25,6 |

La représentation graphique de ces températures (figure.I.18) montre que les mois de décembre, janvier et février constituent le triplet le plus froid avec une moyenne minimum au mois de janvier (7° C). Juin, juillet, août et septembre forment la saison chaude avec une moyenne maximum en juillet et août d'environ 26,40 °C. On remarque également que la température monte régulièrement depuis le mois le plus froid (janvier) jusqu'au mois le plus chaud (août). Quant à la température moyenne annuelle elle est de l'ordre de 17,13 °C.

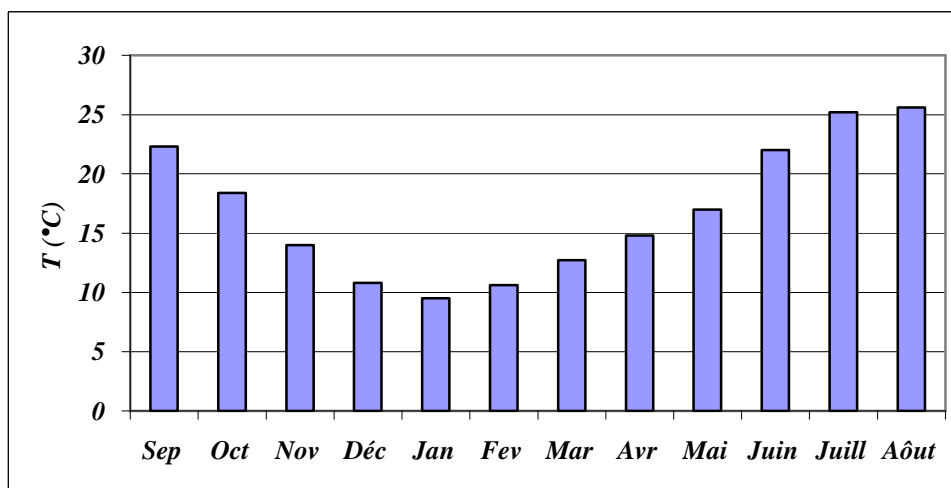


Figure.I.18 : Histogramme des températures moyennes mensuelles du bassin du Bouregreg

Si on observe le comportement de la température de l'air à l'échelle du bassin on constate que la disposition des isothermes permet de distinguer deux régions relativement froides où la température moyenne annuelle est inférieure à 15 °C. Elles sont situées de part et d'autre d'un couloir « chaud » qui s'étend depuis la partie haute du bassin (plus de 17 °C) jusqu'à l'exutoire où la moyenne dépasse 19 °C.

I.4.3. Relation températures- précipitations

I.4.3. 1. Le degré d'aridité

Pour définir le climat d'un bassin versant et évaluer son degré d'aridité, on fait appel à plusieurs indices, le plus utilisé est celui de De Martonne (1942) qui se note :

$$I = P / (T + 10)$$

Avec :

P : hauteur annuelle des précipitations (en mm)

T : Température moyenne annuelle (°C)

D'après la classification de De Martonne, le bassin versant de Bouregreg, avec un degré d'aridité de 16, est soumis à un climat semi-aride. De plus, certains auteurs utilisent, pour situer l'aridité ou plutôt la sécheresse dans l'année, un indice dit indice mensuel d'aridité donné par l'équation suivante :

$$i=12P/(T+10)$$

Avec :

P : pluie moyenne mensuelle (mm)

T : température moyenne mensuelle (°C)

Les résultats du calcul de cet indice à l'échelle du bassin versant étudié figurent sur le tableau.I.5. Les valeurs de cet indice indiquent que (figure.I.19):

- * les mois de juin, juillet et août forment une saison "aride" avec une sévérité accentuée au mois de juillet dans lequel la température enregistre 24,5 °C ;
- * le mois de septembre, avec un indice égal à 2,86 est considéré comme un mois aride à tendance semi-aride puisque la pluie y est plus abondante par rapport à ce qu'on a noté en juin, juillet et août.

Tableau.I.5 : Calcul de l'indice d'aridité mensuelle

| | Sep | Oct | Nov | Déc | Jan | Fév | Mar | Avr | Mai | Juin | Juil | Août |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| T (°C) | 22,3 | 18,4 | 14 | 10,8 | 9,5 | 10,7 | 12,7 | 14,8 | 17 | 21,5 | 25,2 | 25,6 |
| P (mm) | 7,9 | 35 | 56,8 | 64,3 | 62,4 | 67,9 | 57,8 | 49 | 22 | 6,8 | 1,6 | 1,97 |
| i | 2,9 | 14,8 | 28,4 | 37 | 38,4 | 39,4 | 30,5 | 24 | 9,9 | 2,6 | 0,6 | 0,6 |

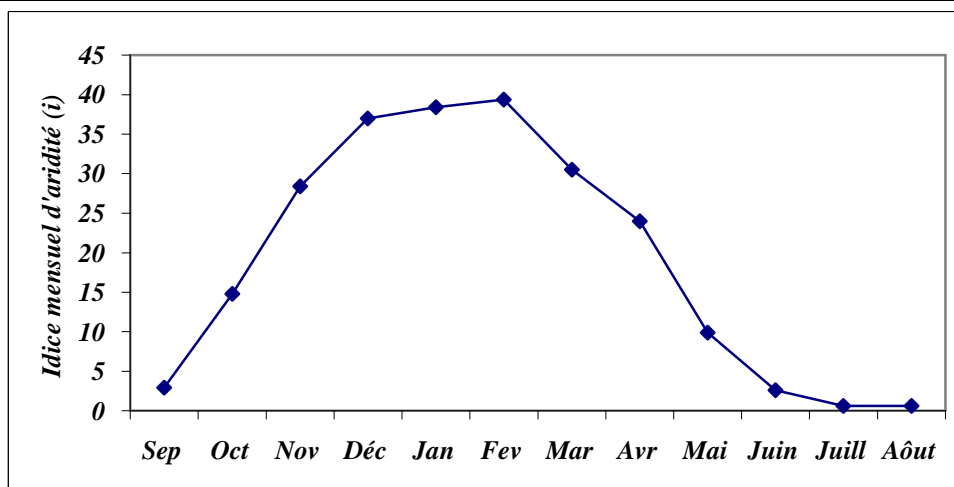


Figure.I.19 : Evolution de l'indice d'aridité mensuelle

- * les autres mois sont moins arides grâce à leurs pluviosités relativement importantes ;
- * les mois de décembre, janvier et février sont les moins arides avec des indices compris entre 34.82 et 39.13. Cette particularité est en relation avec les pluies importantes qui marquent cette période de l'année.

I.4.3. 2. Diagramme ombrothermique de GAUSSEN

Les travaux de Gausсен constituent l'une des plus importantes tentatives visant à mettre en relation le couvert végétal et les données climatiques. Le bilan hydrique annuel étant considéré comme déterminant pour la végétation, il importe de connaître la longueur de la saison sèche. Par définition sera biologiquement sec tout mois dont le total des précipitations P (mm) est égal ou inférieur au double de la température mensuelle moyenne exprimée en degré centigrade (Bagnouls et Gausсен, 1953).

La représentation graphique de ce diagramme (figure.I.20) montre que la période sèche s'étale sur six mois (mai, juin, juillet, août, septembre et octobre) alors que la période humide s'étend de novembre à avril. Février représente le mois le plus humide de l'année avec une moyenne de 67,87 mm.

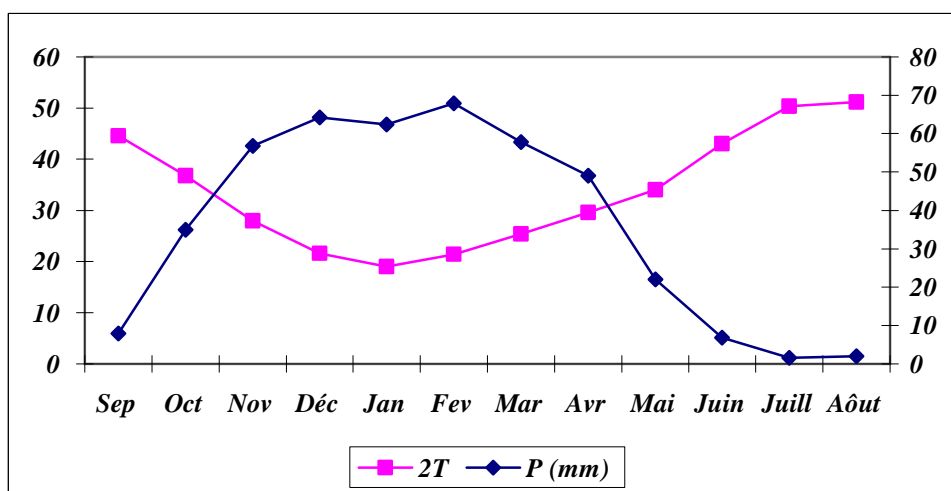


Figure.I.20 : Diagramme ombrothermique de Gausсен

I.4.3. 3. Etage bioclimatique

Le quotient pluviométrique d'Emberger (1955), qui propose une classification du climat méditerranéen, repose sur trois facteurs fondamentaux :

- * la moyenne annuelle des précipitations (P) en mm ;

- * la moyenne des maxima du mois le plus chaud (M) en °K;
- * la moyenne des minima du mois le plus froid (m) en °K ;

Ce quotient pluviométrique (Q) est donné par l'équation suivante :

$$Q = (2000 * P) / M^2 - m^2$$

Il est proportionnel à la hauteur des précipitations et inversement proportionnel à l'amplitude thermique. En effet, plus la pluviosité annuelle croît et /ou l'amplitude thermique décroît, le quotient augmente davantage. Suivant les valeurs de Q, cinq types de climat peuvent être distingués (figure.I.21):

- * climat humide ;
- * climat subhumide ;
- * climat semi-aride ;
- * climat aride;
- * climat hyper-aride ou saharien.

Les valeurs de Q pour les stations disponibles sont rangées dans le tableau.I.6.

Tableau.I.6 : Calcul du quotient pluviométrique des stations étudiées

| Station | P(mm) | M(OC) | m(°C) | Q | Caractéristiques bioclimatiques |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|
| Tiflet | 487,3 | 35,5 | 5,4 | 55.17 | Climat semi-aride |
| Rabat | 496,6 | 28 | 8,1 | 85.74 | Climat semi-aride |
| M^Y.Bou.Azza | 600 | 32 | 3,2 | 71.69 | Climat semi-aride |
| Oulmès | 658,3 | 33,8 | 3,2 | 73.8 | Climat sub-humide |
| Tiddas | 478 | 34,5 | 4,5 | 54.47 | Climat semi-aride |
| Rommani | 387,2 | 34,8 | 3,5 | 42.34 | Climat semi-aride |
| EL Khetouate | 543 | 32,1 | 2,4 | 62.99 | Climat semi-aride |

La projection des différentes stations sur le diagramme d'Emberger (figure.I.21) montre que le bassin de Bouregreg s'étend en grande partie sur le domaine bioclimatique semi-aride ; seule la station d'Oulmès se situe dans l'étage sub-humide à hiver tempéré.

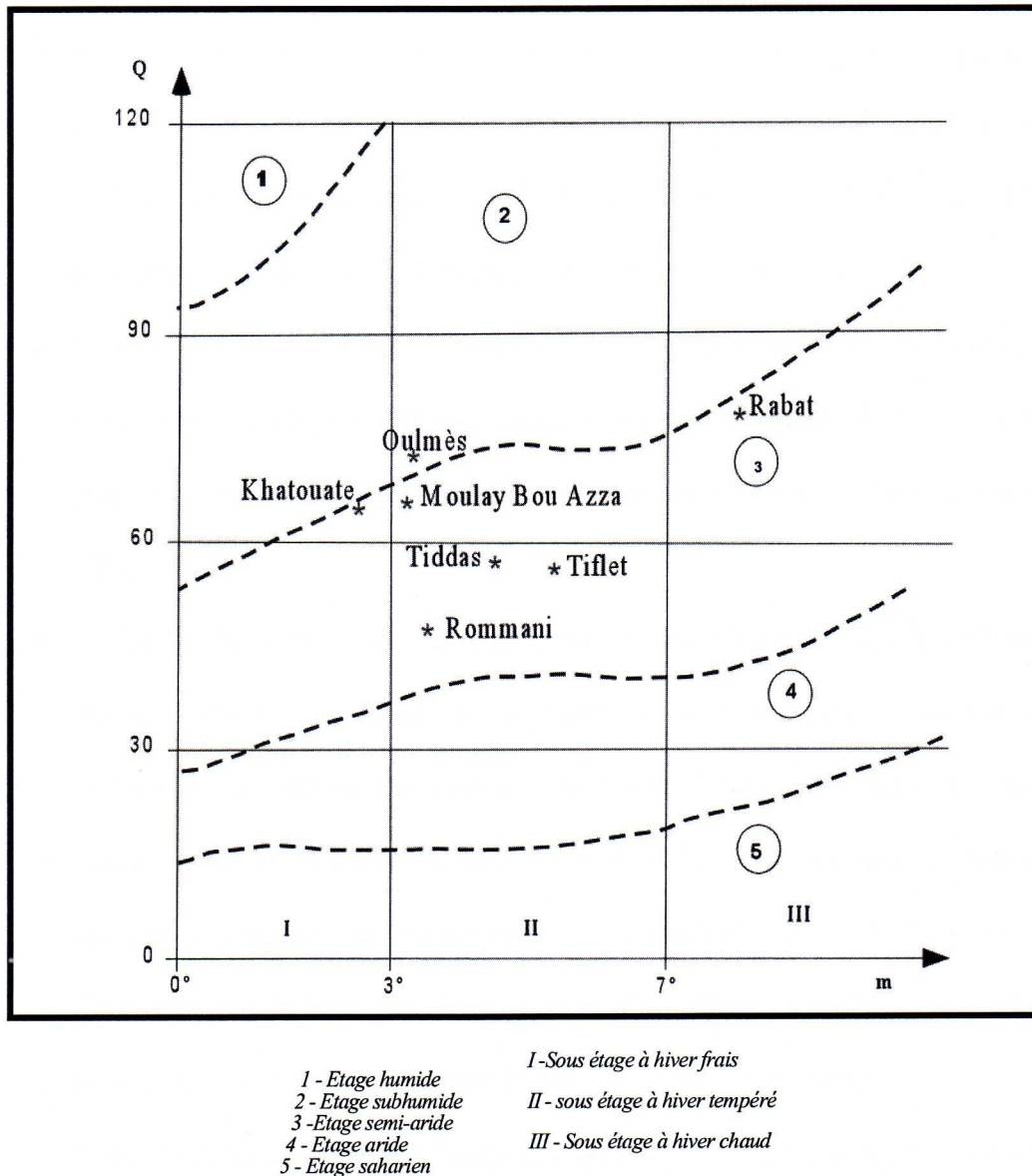


Figure.I.21 : Emplacement des stations météorologiques sur le diagramme d'Emberger

L'étude de la pluviométrie et de la température considérées comme paramètres essentiels pour caractériser un contexte climatique, nous a permis de subdiviser le bassin versant de l'Oued Bouregreg en trois zones climatiques distinctes :

- région 1 : englobe le bas Bouregreg (région de Rabat), ce domaine reçoit en moyenne plus de 500 mm/an en profitant de sa situation face aux influences océaniques. La température moyenne annuelle est de l'ordre de 18 °C et l'amplitude thermique ne dépasse guère 10 °C en moyenne;
- région 2 : Occupe la partie centrale du bassin et s'étale suivant la diagonale Rommani-Ezzhiliga. Cette zone reçoit annuellement une pluie inférieure à 400 mm ; la température qui y règne enregistre des valeurs oscillantes autour de 17 °C ;

- région 3 : Marque ce que nous appelons le haut Bouregreg, entre Oulmès et Mrirt, il s'agit d'une zone montagneuse très loin de l'océan, mais reçoit ses influences. La pluviosité moyenne annuelle dépasse 600 mm et l'altitude soutenue de ce domaine a pour effet d'abaisser les moyennes thermiques malgré son degré de continentalité assez élevé (15 °C à Oulmès). Ceci démontre que le haut Bouregreg jouit d'un climat plus doux que celui des deux autres domaines partageant le bassin versant en question.

Notons également que des exceptions peuvent se présenter pour des positions topographiques particulières comme le cas des cuvettes de Rommani, Maâziz...et les fonds de vallées très encaissées de la basse meseta car dans ces endroits, des phénomènes d'inversion thermiques demeurent les plus actifs.

En plus de la fluctuation des précipitations d'une station à l'autre, il y a également une variation dans le temps donnant une moyenne de 437 mm. L'hiver est la saison la plus pluvieuse avec une part de 44,83 % dans la pluie annuelle contre 2,4 % seulement pour l'été ; les deux mois de février et juillet sont respectivement le mois le plus arrosé et le plus sec. Quant à la température, janvier est considéré comme étant le mois le plus froid alors que juillet et août sont les plus chauds. La synthèse bioclimatique a montré que le bassin versant de Bouregreg s'inscrit globalement sous un climat semi-aride avec un léger passage à l'étage sub-humide vers le Nord-Ouest (région de Rabat) et le Sud-Est (région d'Oulmès) où l'influence est respectivement due au rapprochement de la mer et l'altitude.

I.5. L'évaporation et l'évapotranspiration

L'évaporation se définit comme étant le passage de la phase liquide à la phase vapeur, il s'agit de l'évaporation physique. Les plans d'eau et la couverture végétale sont les principales sources de vapeur d'eau. Le principal facteur régissant l'évaporation est la radiation solaire.

Le terme évapotranspiration englobe l'évaporation et la transpiration des plantes.

On distingue :

- *l'évapotranspiration réelle (ETR)* : somme des quantités de vapeur d'eau évaporées par le sol et par les plantes quand le sol est à une certaine humidité et les plantes à un stade de développement physiologique et sanitaire spécifique ;
- *l'évapotranspiration de référence (ET₀)* (anciennement évapotranspiration potentielle) : quantité maximale d'eau susceptible d'être perdue en phase vapeur, sous un climat donné, par un couvert végétal continu spécifié (gazon) bien alimenté en eau et pour un végétal

sain en pleine croissance. Elle correspond donc à l'évaporation de l'eau du sol et la transpiration du couvert végétal pendant le temps considéré pour un terrain donné.

L'évaporation est une des composantes fondamentales du cycle hydrologique et son étude est essentielle pour connaître le potentiel hydrique d'une région ou d'un bassin versant.

I.5. 1. L'évapotranspiration de référence (ET_0)

Pour son estimation, Thornthwaite (1948) a établi une équation qui se base sur la température moyenne mensuelle et qui s'écrit comme suit :

$$ET_0(ETP) = 16 \times (10 T/I)^\alpha$$

avec : ET_0 ou ETP = l'évapotranspiration de référence ou évapotranspiration potentielle (mm).

$$\alpha = 0,49239 + 1792 \times 10^{-5} \times I - 771 \times 10^{-7} \times I^2 + 675 \times 10^{-9} \times I^3$$

T = la température moyenne mensuelle (°C)

I = la somme des indices mensuels (i) de l'année sachant que :

$$i = (T/5)^{1,514}$$

Le tableau I.7 résume le calcul de l' ET_0 (mm) pour chaque mois:

Tableau. I.7 : Calcul de l'ETP mensuelle.

| | Sept | Oct | Nov | Dec | Jan | Fev | Ma | Avr | Mai | Jui | Juill | Aou |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| T (°C) | 22,34 | 18,44 | 14,04 | 10,82 | 9,5 | 10,6 | 12,7 | 14,8 | 17 | 21,5 | 25,2 | 25,62 |
| i (°C) | 9,64 | 7,21 | 4,77 | 3,22 | 2,64 | 3,16 | 4,12 | 5,17 | 6,4 | 9,11 | 11,57 | 11,87 |
| ETP (mm) | 99,7 | 71,16 | 44,07 | 27,88 | 22,1 | 27,2 | 37,2 | 48,4 | 61,9 | 93,4 | 123,2 | 126,9 |

Cette ETP évolue progressivement de 22,18 mm obtenue au mois de janvier pour atteindre son maximum (126.85 mm) au mois d'août (figure.I.22).

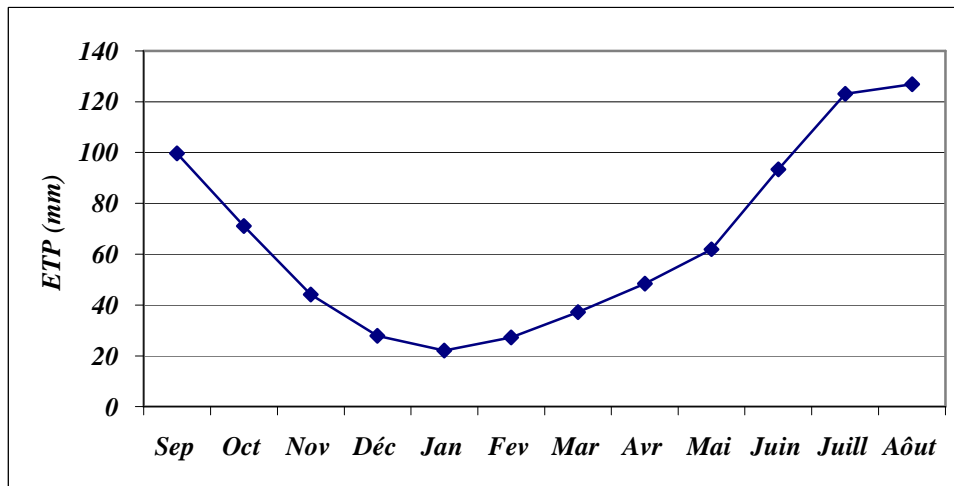


Figure.I.22 : Evolution mensuelle de l'ETP

Ainsi au cours d'une année, ET_0 pour le bassin versant de l'Oued Bouregreg est de 7562 hm^3/an .

I.5.2. Evapotranspiration réelle

Nous rappelons que l'évapotranspiration réelle est la quantité d'eau à l'état vapeur soustraite effectivement au sol par évaporation et par transpiration des végétaux. Plusieurs méthodes, basées sur la température et la hauteur des pluies moyennes annuelles ont été élaborées pour l'estimation de cette évapotranspiration.

I.5.2. 1. Méthode de Turc

$$ETR = \frac{P}{\sqrt{0.9 + \frac{P^2}{L^2}}}$$

Avec :

ETR est évapotranspiration réelle (mm) ;

P : pluie annuelle (mm) = 431,62 mm ;

T : température moyenne annuelle ($^{\circ}C$) = 17,3 $^{\circ}C$;

$L = 300 + 25T + 0,057^3$.

$$\boxed{ETR = 411,38 \text{ mm}}$$

I.5.2. 2. Méthode de Coutagne

$$ETR = P - \lambda P^2$$

Avec :

ETR est évapotranspiration réelle (mm) ;

P : pluie annuelle (mm), (431,62 mm) ;

$\lambda = 1/(0,8 + 0,16 T)$ c'est le coefficient régional (0.32) ;

T : température moyenne annuelle (°C).

$$\boxed{ETR = 371,55 \text{ mm}}$$

I.5.2. 3. Méthode du bilan de Thornthwaite

C'est une méthode du bilan hydrique du sol, dans laquelle on estime la réserve en eau facilement utilisable exprimée en mm de hauteur d'eau.

La quantité d'eau maximum emmagasinée par le sol dépend, pour sa saturation, de la nature, de la composition lithologique et de l'épaisseur de la couche superficielle du terrain et du climat. Thornthwaite a admis que le sol est saturé quand il a absorbé une lame d'eau équivalente à 100 mm. Dans les zones arides ou semiarides, cette valeur maximum peut être ramenée à 50 mm du fait que le sol n'est pas toujours saturé (Archambault et al., 1975). Le calcul de l'ETR par cette méthode dite du bilan de Thornthwaite dépend de la valeur de cette quantité facilement utilisable (RFU). De ce fait, lorsque la teneur en eau du terrain (pluie + RFU) est suffisante, l'ETR est égale à l'ETP et on aura dans ce cas un excédent en eau. Dans le cas contraire, on aura un déficit et l'ETR ne pourra affecter que la quantité d'eau disponible donc :

$$Si (P + RFU) > ETP \Rightarrow ETR = ETP$$

$$Si (P + RFU) < ETP \Rightarrow ETR = P + RFU$$

Lorsque la réserve facilement utilisable atteint son maximum et que l'ETR est égale à l'ETP, le surplus des précipitations alimentera l'infiltration et/ou le ruissellement. Le tableau.I.8 résume les résultats obtenus par cette méthode :

Tableau.I.8 : Calcul de l'ETP par la méthode de Thornthwaite

| | Sep | Oct | Nov | Déc | Jan | Fév | Mar | Avr | Mai | Juin | Juill | Août |
|-----------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|--------|-------|
| Pm | 7,97 | 35 | 56,85 | 64,3 | 62,4 | 67,87 | 57,8 | 49 | 22,4 | 6,85 | 1,6 | 1,974 |
| ETP (mm) | 99,7 | 71,16 | 44,07 | 27,88 | 22,18 | 27,25 | 37,2 | 48,4 | 61,9 | 93,3 | 123,22 | 126,8 |
| P-ETP | -91,73 | -36,16 | 12,78 | 36,42 | 40,22 | 40,62 | 20,7 | 0,65 | -39,5 | -86,5 | - | - |
| RFU | 0 | 0 | 12,78 | 48,2 | 50 | 50 | 50 | 50 | 10,5 | 0 | 0 | 0 |
| ETR | 7,97 | 35 | 44,07 | 27,88 | 22,18 | 27,25 | 37,2 | 48,4 | 61,9 | 17,3 | 1,6 | 1,97 |
| Déficit | 91,73 | 36,16 | | | | | | | | 76,0 | 121,62 | 124,8 |
| Excédent | | | | | 39,42 | 40,62 | 20,7 | 0,65 | 0 | | | |

L'examen du tableau.I.8 montre que le déficit de l'eau arrive à son maximum, dans le bassin de Bouregreg, durant les mois de juillet et août. C'est la période où les valeurs de l'évapotranspiration potentielle sont à leurs maximums. On note également la grande différence entre les valeurs de l'évapotranspiration potentielle et réelle. La première est de l'ordre de 783 mm alors que la seconde est de 332 mm. Cette différence est marquée surtout pendant les mois de juillet et août. L'évapotranspiration a été donc déterminée par trois méthodes (tableau.I.9) :

Tableau.I.9 : Calcul de l'ETR moyenne

| Méthode | Coutag | Turc | Thornthwai | Moyen |
|------------|--------|-------|------------|--------|
| ETR | 371,55 | 411,3 | 332,69 | 371,87 |

La valeur moyenne de l'ETR est de l'ordre de 371,87 mm, ce qui correspond à 85,68 % de la pluviométrie moyenne annuelle. Les 14,32% restant peuvent participer à l'alimentation des réserves souterraines et/ou le ruissellement superficiel.

Conclusion

L'analyse des paramètres climatiques du bassin versant de Bouregreg nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- les précipitations recueillies dans les stations sont très fluctuantes d'une station à l'autre et d'un cycle hydrologique à l'autre. La précipitation moyenne annuelle est de 431,62 mm;
- l'analyse des précipitations saisonnières a montré que l'hiver est la saison la plus pluvieuse alors que l'été est la saison la plus sèche ;
- la précipitation moyenne mensuelle est de 36,15 mm. Les deux mois, février et juillet, sont respectivement le mois le plus arrosé et celui qui reçoit la plus faible lame d'eau;

- pour les températures, le mois de janvier est le plus froid alors que août est le plus chaud. La température moyenne annuelle est de 17,13°C ;
- La combinaison entre la température et la précipitation, par le biais du calcul du degré d'aridité, a montré que le bassin versant du Bouregreg est, globalement, sous un climat semi-aride. Ce bassin est sous l'influence de deux étages bioclimatiques : le semi-aride et subhumide avec une prédominance du premier;
- ✓ Le calcul de l'évapotranspiration réelle par les méthodes de Turc, Coutagne et Thornthwaite a donné une valeur moyenne de 371,87 mm. Cette valeur reste toutefois inférieure à la précipitation moyenne annuelle soit 431,62 mm. Le surplus qui en résulte (59,75 mm) va contribuer à l'alimentation des nappes souterraines et/ou à l'alimentation du ruissellement superficiel.

I.6. Cadre pédologique

Les données pédologiques sont fragmentaires aux niveaux du bassin versant du Bouregreg. Les travaux de Beudet (1969) et de Ghanem (1981) nous ont permis de distinguer les différents types de sols suivants (figure.I.23) :

- les sols fersiallitiques
- les lithosols et régosols
- les vertisols
- les sols sableux
- les sols alluviaux bruts

Dans le haut pays, les sols bruns méditerranéens sont les mieux représentés, tandis que sur les bordures se trouvent des sols rouges méditerranéens, des vertisols, des sols isohumiques ainsi que des sols hydromorphes (Beudet, 1969).

I.6.1. Les sols fersiallitiques

Ce sont les sols rouges et bruns méditerranéens, leur profondeur varie de quelques centimètres à plusieurs mètres d'épaisseur. La diversité des roches mères, des reliefs et des matériaux originels se traduit par une diversification des profils texturaux de ces sols. Ils sont caractérisés par leur hydromorphie et par l'évolution rapide de la matière organique (Ghanem, 1981).

I.6.2. Les lithosols et régosols

Ce sont des sols peu évolués, non climatiques, leur étendue est plus vaste sur les schistes à passés quartzitiques et plus réduite sur les granites, il s'agit essentiellement d'affleurement de roches ou d'éboulis grossiers de versant. Ils sont très peu profonds, on les trouve surtout dans les régions à forte érosion.

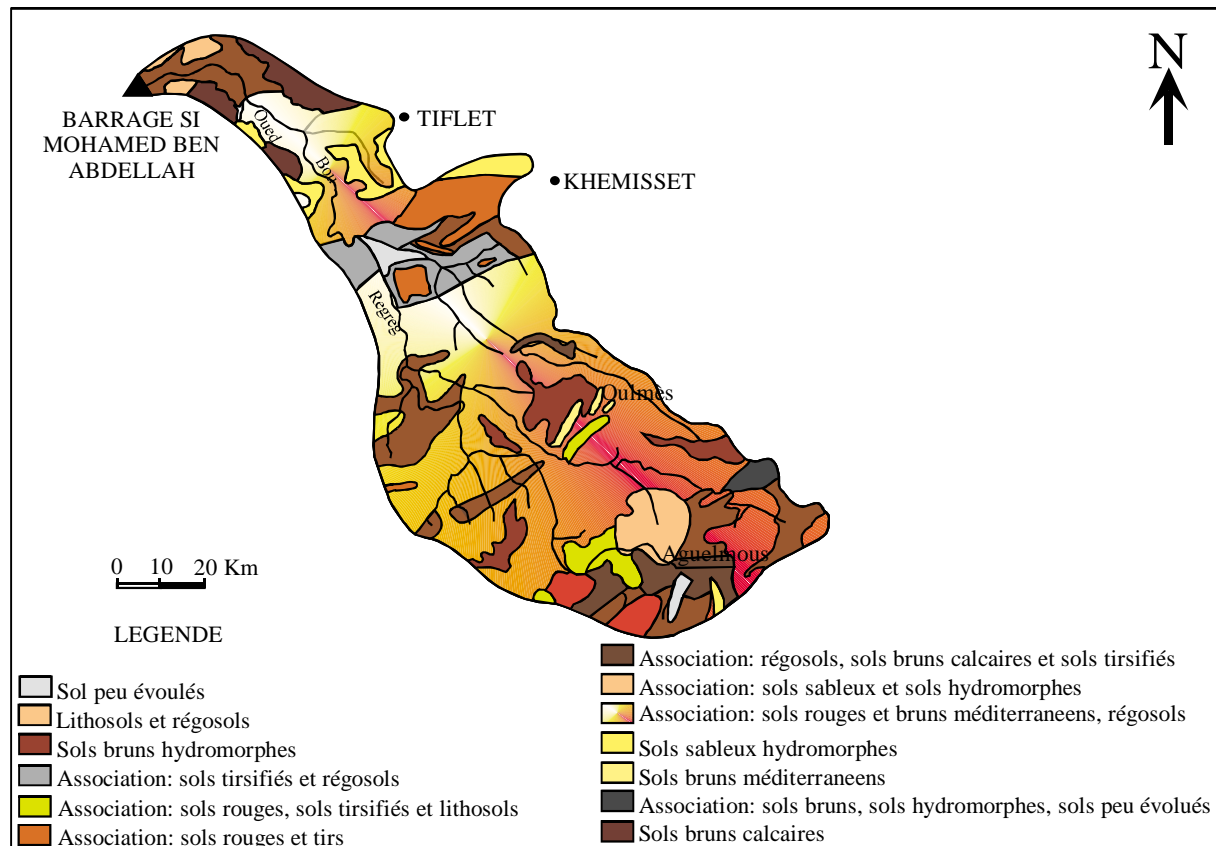


Figure.I.23: Carte pédologique du bassin versant de l'Oued Bouregreg
D'après Beaudet (1969).

I.6.3. Les vertisols

Ce sont des terres sombres et lourdes, caractérisées par une forte teneur en argiles, leur évolution est plus poussée et caractérisée par la néoformation de la sméctite, leur texture est argilo-limoneuse. Ghanem (1981) distingue trois ensembles de vertisols dans le bassin versant en fonction de la nature de la roche mère :

- les tirs ou vertisols sur basalte doléritique et argiles rouges triasiques au niveau de la dépression de Maâziz ;
- les tirs au vertisols sur molasse calcaire du Miocène ;

- les tirs ou vertisols sur calcaire du Pliocène.

I.6.4. Les sols sableux

Ils couvrent les cordons dunaires, les marnes miocènes et les surfaces granitiques. Ils sont peu évolués et ont une texture sableuse, non calcaire et riche en matière organique (Ghanem, 1981).

I.6.5. Les sols alluviaux bruts

Le Bouregreg et ses affluents ont déposé sur leurs rives d'importantes alluvions récentes sablo-limoneuses. Il s'agit d'un manteau peu épais de limons sableux et caillouteux à galets de quartz patinés et à gravillons de quartz cariés attribués au Villafranchien (Beudet, 1969 ; Ghanem, 1981).

Conclusion

Le bassin versant du Bouregreg offre une gamme variée de sols reflétant la diversité lithologique avec une dominance de sols rouges et bruns méditerranéens. Sur les versants du haut pays, les sols sont surtout des régosols et lithosols, la roche mère (schiste) est continuellement décapée par l'érosion. Dans la basse meseta, sur les basaltes et les argiles triasiques prédominent les tirs noirs et marrons. Des sols peu évolués d'apport alluvial et colluvial sont développés sur argiles rouges et sont localisés dans les dépressions et sur les terrasses alluviales.

I.7. Réseau hydrographique et activité hydrologique du bassin versant de Bouregreg

L'eau et les cours d'eau sont au coeur des préoccupations de la société contemporaine. Les crues, toujours dévastatrices de nos jours et les étiages, synonymes de pénurie hydrique, rappellent sans cesse que les rivières sont des milieux dynamiques et incertains.

Le climat semi aride associé à un substratum géologiquement défavorable, pour contenir des réserves d'eau, fait du bassin versant du Bouregreg un bassin de faibles potentialités hydriques. Les besoins croissants en eau aussi bien pour les communautés rurales que pour les centres urbains du bassin imposent une bonne gestion des volumes d'eau disponibles. En

plus, le haut Bouregreg avec ces pentes importantes, ses vallées étroites et profondes, pourrait être le siège de violentes crues qui doivent être bien maîtrisées pour réduire leurs impacts sur les zones avales. Pour atteindre ces objectifs il faut bien saisir et comprendre le comportement hydrologique du bassin étudié. Ceci ne peut être possible que par :

- une analyse détaillée du réseau hydrographique (structure, fréquence, pente générale, etc....) ;
- une étude minutieuse des débits d'écoulements (mensuels et annuels), leurs variations spatio-temporelles et leurs relations avec les précipitations.

I.7.1. Le réseau hydrographique

Le réseau hydrographique se définit comme l'ensemble des cours d'eau naturels ou artificiels, permanents ou temporaires, qui participent à l'écoulement. Il représente une des caractéristiques les plus importantes d'un bassin versant. Son évolution est contrôlée par quatre facteurs principaux :

la géologie : par sa plus ou moins grande sensibilité à l'érosion, la nature du substratum influence la forme du réseau hydrographique. Le réseau de drainage n'est habituellement pas le même dans une région où prédominent les roches sédimentaires, par comparaison à un substratum cristallin. La structure de la roche, sa forme, la densité des failles et les plissements agissent sur le comportement du réseau de drainage;

le climat: le réseau hydrographique est dense dans les régions montagneuses très humides et tend à disparaître dans les régions désertiques ;

la pente du terrain : détermine si les cours d'eau sont en phase érosive ou sédimentaire. Dans les zones plus élevées, les cours d'eau participent souvent à l'érosion de la roche sur laquelle ils s'écoulent. Au contraire, en plaine, les cours d'eau s'écoulent sur un lit où la sédimentation prédomine ;

l'action anthropique : le drainage des terres agricoles, la construction de barrages, l'endiguement, la protection des berges et la correction des cours d'eau modifient continuellement le tracé originel du réseau hydrographique.

I.7.2. Le régime hydrologique du bassin versant du Bouregreg

I.7.2.1. Stations de mesure et sources d'informations

Dans le bassin versant de Bouregreg, on dispose de sept principales stations de jaugeage (tableau.I.10), dont quatre d'entre elles sont réparties sur la rivière Bouregreg et ses affluents (figure.I.24).

La longueur des séries de mesures disponibles au niveau de ces stations varie entre 19 ans pour Tsalat et 47 ans pour le barrage Sidi Mohammed Ben Abdellah (SMBA). Les données relatives à ces stations comprennent les débits moyens annuels, les débits moyens mensuels, les pluies moyennes annuelles et les pluies moyennes mensuelles.

Tableau.I.10 : Principales stations hydrologiques du bassin versant du Bouregreg

| Stations | Tsalat | Lala Chafia | Aguibte Ziar | Sidi Jaber | Ras El Fathia | Barrage SMBA |
|--------------------------------------------|------------|-------------|--------------|------------|---------------|--------------|
| Rivières | Bouregreg | Bouregreg | Bouregreg | Grou | Grou | Bouregreg |
| Superficie du bassin km² | 690 | 3230 | 3329 | 3110 | 3470 | 9656 |
| Coordonnées | X= 441,60 | X= 408,40 | X=394,50 | X=404,60 | X=394,3 | X=374,65 |
| | Y = 303,80 | Y= 345,65 | Y=387,75 | Y=331,60 | Y=351,7 | Y=370,5 |
| Longueur de série (années) | 19 | 23 | 22 | 26 | 21 | 47 |

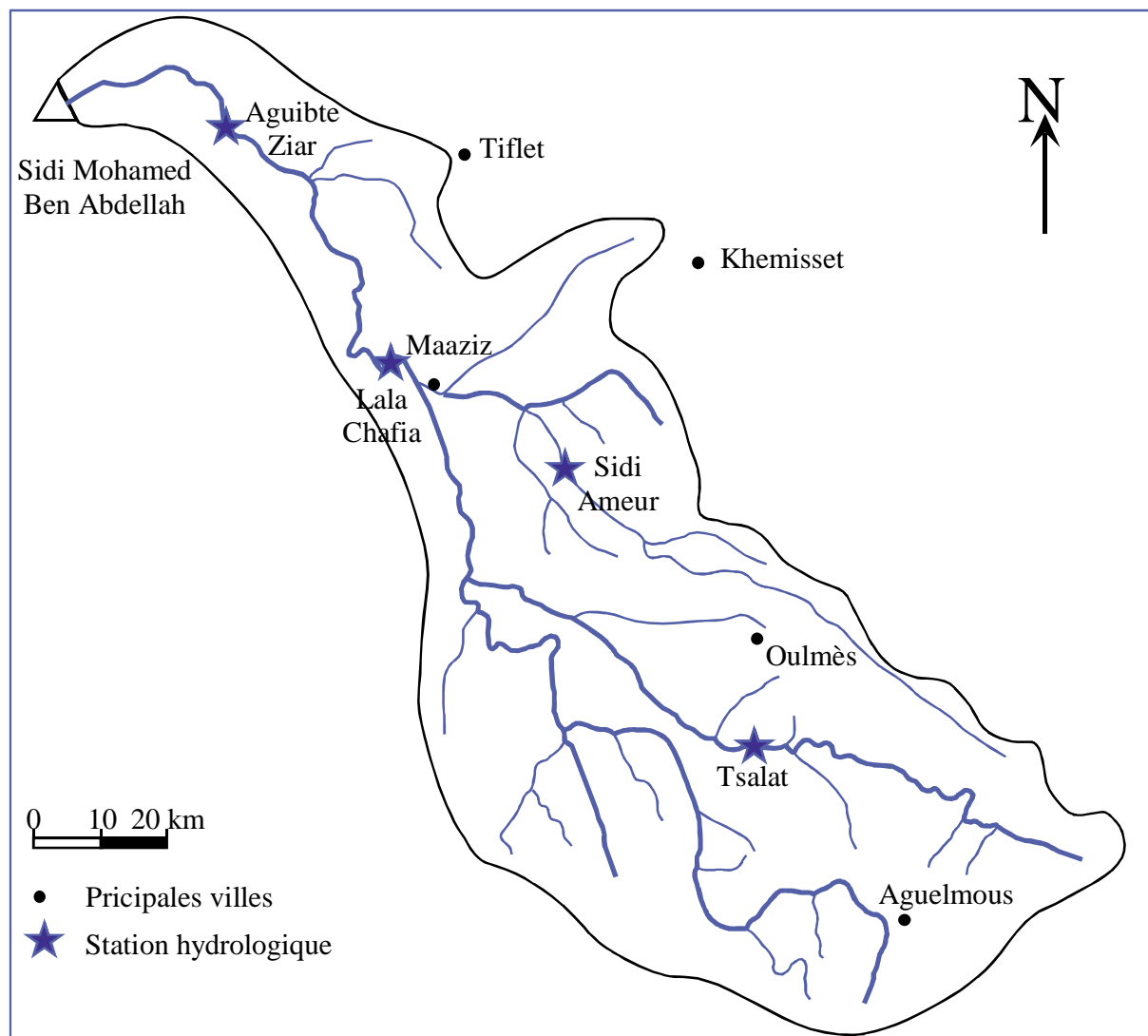


Figure.I.24 : Stations de jaugeage

I.7.2.2. Méthodologie

L'activité hydrologique du bassin versant de Bouregreg a été étudiée en analysant pour chaque station de jaugeage : les débits moyens annuels, les débits moyens mensuels et la liaison pluie-écoulement. Dans cette analyse on a fait appel à des notions de statistique : moyenne, écart-type, coefficient de variabilité, corrélation linéaire, coefficient de régression, moyenne mobile, etc. On a également utilisé des paramètres et des coefficients hydrologiques comme le coefficient mensuel de débit (CMD), la méthode des écarts (Ec) des débits moyens annuels (Q_{ma}) au débit moyen interannuel (Q_{mi}) pour les longues séries de mesures (cas du barrage Sidi Mohammed Ben Abdellah).

I.7.4. Régime hydrologique de la rivière Bouregreg

I.7.4.1. Débits moyens annuels

Les débits annuels du fleuve Bouregreg sont très variables. Cette variation se fait aussi bien dans l'espace que dans le temps. Lorsqu'on passe de l'amont (Tsalat) vers la partie moyenne du bassin (Lala Chafia) le débit augmente (tableau.I.11) et la moyenne observée passe de 1,75 m³/s à 5,67 m³/s; mais le débit spécifique n'a pas le même comportement. Il passe de 2,541/s/Km² à 1,76 1/s/Km².

Tableau.I.11 : Caractéristiques hydrologiques mensuelles du Bouregreg et du Grou

| Rivières | Stations | Débit mensuel Moyen (m ³ /s) | Débit mensuel max, (m ³ /s) | Débit mensuel min, (m ³ /s) | Débit automne (%) | Débit hiver (%) | Débit printemps (%) | Débit été (%) |
|-----------|------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-------------------|-----------------|---------------------|---------------|
| Bouregreg | Amont Tsalat | 2,51 | 7,5 | 0,4 | 6,53 | 62,87 | 29,8 | 2,41 |
| | Lala Chafia | 5,46 | 22,88 | 0,17 | 6,37 | 58,5 | 33,49 | 1,63 |
| | Aval Aguibte Ziar | 4,9 | 17,19 | 0,11 | 7,65 | 57,52 | 33,27 | 1,55 |
| Grou | Amont Sidi Jaber | 6,93 | 25,8 | 0,29 | 8,2 | 61,24 | 28,17 | 2,39 |
| | Aval Ras El Fathia | 7,83 | 24,82 | 0,28 | 10,63 | 58,22 | 29,03 | 2.12 |

Entre le centre du bassin et l'exutoire les débits annuels et les débits spécifiques restent approximativement les mêmes.

Le débit maximum du Bouregreg est de 18,74 m³/s, il a été observé au cours du cycle hydrologique 1978-79 (figure.I.25b) à Lala Chafia. Le minimum est de 0,22 m³/s noté en 1980-81 à Tsalat (figure.I.25a).

Les séries de mesures des débits annuels observées le long de Bouregreg, sont très hétérométriques. Elles ne montrent pas de périodicité particulière dans l'activité hydrologique de cette rivière. Pour réduire cette hétérogénéité, on a effectué le lissage des courbes selon la méthode de la moyenne mobile (ordre 3). Les courbes obtenues sont relativement plus simples, elles montrent une succession de « creux » et « sommets » indiquant respectivement les périodes de haute hydraulité et d'étiage (figure.I. 25a, b et c).

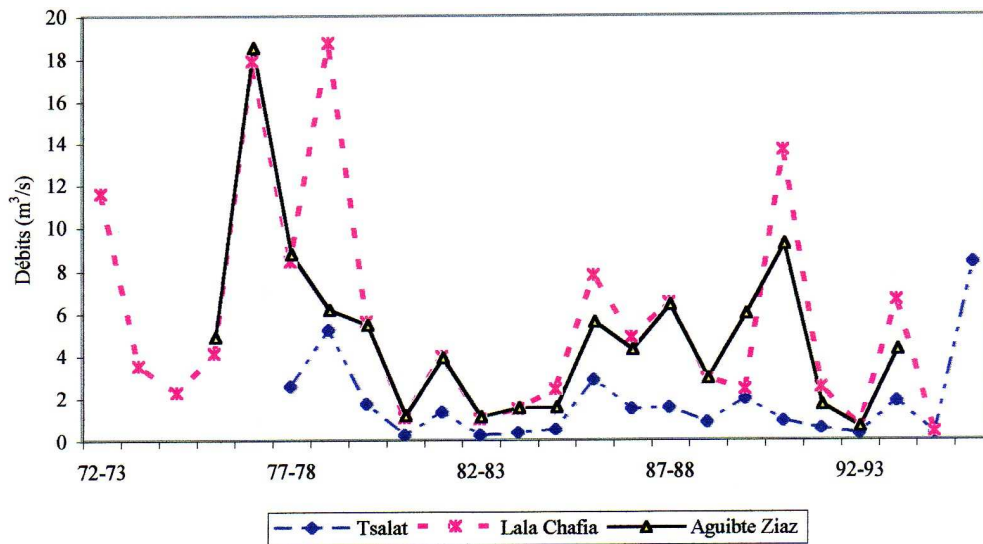


Figure.I.25a : Débits moyens annuels le long du Bouregreg

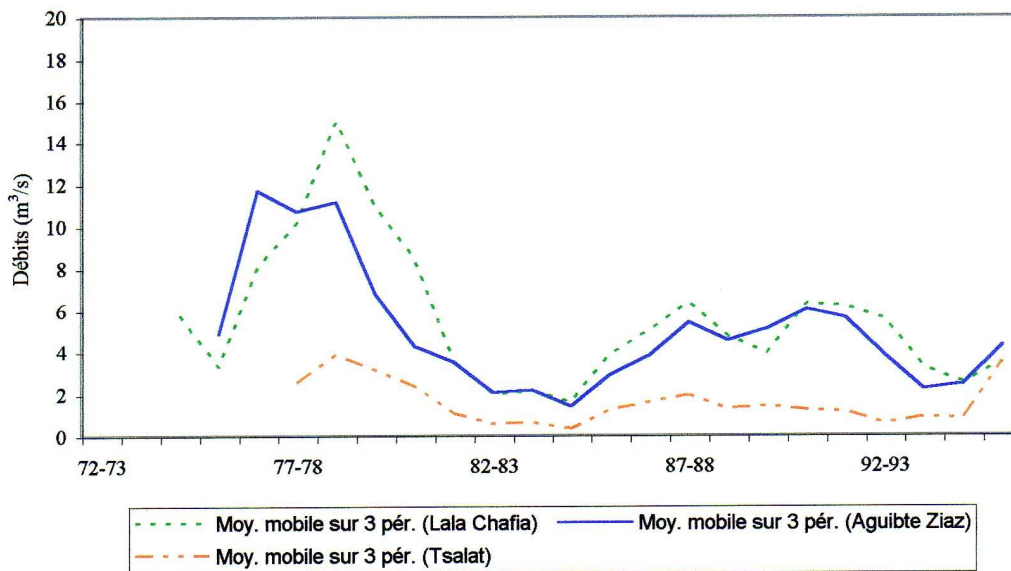


Figure.I.25b : Courbe de la moyenne mobile des débits moyens annuels du Bouregreg

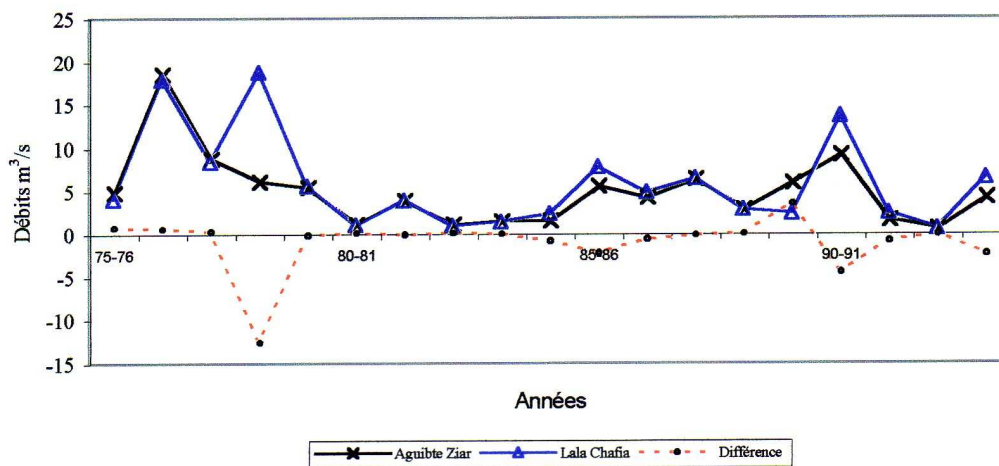


Figure.I.25c : Comparaison des débits moyens annuels de Lala Chafia et Aguibte Ziar

Ainsi pour le Bouregreg les séries chronologiques considérées montrent :

- une période à écoulement important entre 1976-77 et 1979-80 avec des débits moyens généralement compris entre 8 et 10 m³/s ;
- une période de faible hydraulité qui s'étend de 1980-81 à 1986-87 avec des débits moyens annuels qui varient entre 0,2 et 4 m³/s;
- une période où l'hydraulité devient de nouveau relativement importante. Elle est comprise entre 1987-88 et 1990-91 puis les écoulements fléchissent de nouveau.

La comparaison des débits moyens annuels des trois stations montre que lors du passage de Tsalat (en amont) à Lala Chafia (partie médiane), les apports liquides de la rivière augmentent (figure.I.25a et b). Par contre de Lala Chafia à Aguibte Ziar les débits diminuent ou, au moins, ils restent constants (fig.I. 25c). Cette évolution est anormale, puisque le débit brute augmentant généralement de l'amont vers l'aval, pourrait être liée à l'action simultanée de:

- la présence dans le lit de l'Oued (entre ces 2 stations) d'importante quantité d'alluvions ce qui favorise l'infiltration ;
- l'effet du pompage excessif pour des besoins agricoles ;
- l'effet de l'évaporation ;
- l'absence d'affluents entre les deux stations ce qui prive le cours d'eau principal de la compensation de ces pertes.

On peut également expliquer « ces anomalies » par des erreurs au cours des opérations de jaugeage.

I.7.4.2. Débits moyens mensuels

Ils varient d'une station à l'autre. Les débits moyens d'étiage varient entre 0,12 et 0,17 m³/s. Ils sont observés en juillet et août (tableau.I.11) alors que les maximums varient entre 7,5 et 22,9 m³/s et ils sont observés en décembre et février.

L'observation des figures.I.26a, b, c, permet de subdiviser l'année hydrologique du Bouregreg en trois parties :

- de septembre à novembre, période de faible écoulement où le débit mensuel oscille entre 0,40 m³/s à Tsalat et 2,53 m³/s à Aguibte Ziar ;
- de décembre à avril période de hautes eaux (CMD>1) avec des débits mensuels compris entre 7,50 m³/s à Tsalat et 22,90 m³/s à Lala Chafia ;

- de mai à août, période de basses eaux avec des débits mensuels compris entre $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ et $0,6 \text{ m}^3/\text{s}$.

Les propriétés de la saison de hautes eaux changent lorsqu'on passe de l'amont vers l'aval ; en effet :

A Tsalat, les écoulements les plus importants se manifestent entre décembre et mars avec un important creux en janvier (figure.I.26a). Ces quatre mois totalisent 81,93 % de l'écoulement annuel. A l'échelle saisonnière, l'hiver est la saison où l'écoulement est maximal avec un débit moyen de $61,23 \text{ m}^3/\text{s}$ (tableau.I.11).

A Lala Chafia, les écoulements les plus importants se manifestent en janvier, février et mars (figure.I.26b). Ces trois mois totalisent plus de 70% des écoulements annuels alors qu'en aval, à Aguibte Ziar, ils ne représentent que 66%.

Lorsqu'on suit l'évolution du débit moyen mensuel le long du Bouregreg (tableau.I.11) on retrouve l'anomalie signalée pour les débits annuels. Les débits mensuels moyens diminuent en passant de $5,46 \text{ m}^3/\text{s}$ en amont à $4,90 \text{ m}^3/\text{s}$ en aval.

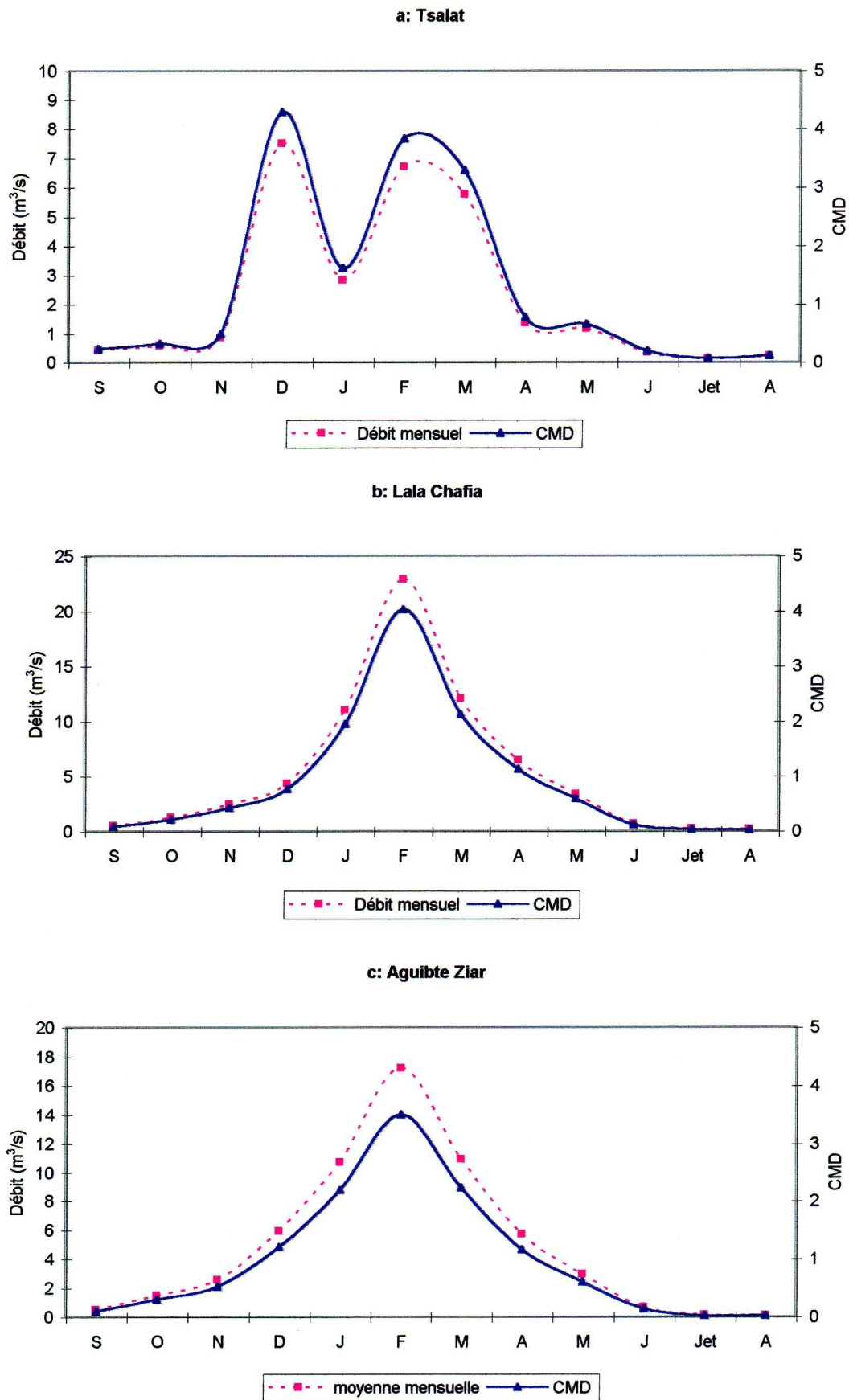


Figure.I.26: Activité hydrologique mensuelle le long du Bouregreg
 CMD : Coefficient mensuel de débit

I.7.4.3. Liaison pluie-écoulement

Cette liaison a été étudiée par l'ajustement linéaire des couples (pluie, écoulement) ; selon la méthode des moindres carrées.

D'après les diagrammes de dispersion (figure.I.27a, b, c), on constate que la liaison linéaire entre les variables étudiées varie lorsqu'on passe de l'amont vers l'aval. A Tsalat (figure.I.27a), cette liaison est inexistante puisque le coefficient de corrélation est très faible ($R = 0,27$).

A Lala Chafia, les couples (pluie, écoulement) sont moins dispersés par rapport à la droite d'ajustement (figure.I.27b), le coefficient de corrélation est 0,62, mais cette valeur ne permet pas encore de dire que les écoulements sont expliqués par les pluies. Le diagramme de dispersion correspondant à Aguibte Ziar (figure.I.27c) est différent des précédents, les couples (pluie, écoulement) sont proches de la droite d'ajustement, le coefficient de corrélation est devenu égal à 0,75. Cette valeur permet de dire qu'au niveau de cette station les écoulements pourraient être expliqués par les pluies.

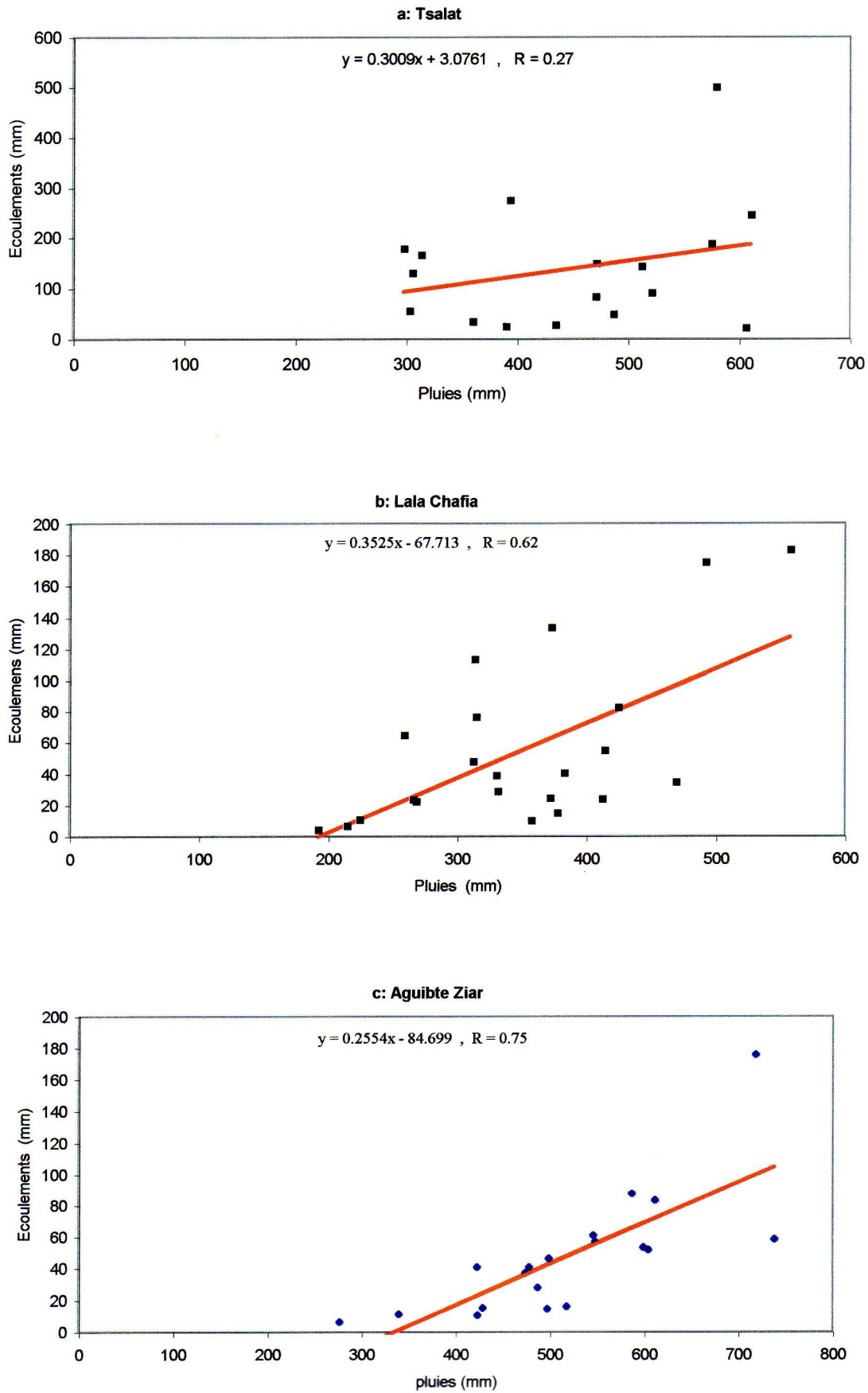


Figure.I.27: Diagrammes de dispersions des couples (pluie, écoulement) le long du Bouregreg

I.7.5. Station du Barrage

I.7.5.1. Variation des débits moyens annuels

La moyenne des apports liquides qui ont transité par cette station pendant les 47 ans, est de 22,93 m³/s. Le maximum a été enregistré en 1940-41, il est de 76,09 m³/s alors que le minimum est de 2,29 m³/s en 1944-45 (figure.I.28). Cette série de données est très dispersée (écart-type =17,61, coefficient de variabilité = 0,77).

Etant donnée la longueur considérable de cette série (47 ans), on peut retracer les grands événements hydrologiques qui ont affecté le bassin versant de Bouregreg dans sa totalité en appliquant la méthode des écarts (Ec) des débits moyens annuels (Q_{ma}) au débit moyen interannuel (Q_{mi}) (Probst et Tardy, 1987 ; Etchantchu, 1988 ; Haida et al., 2000 et Sibari et al., 2001).

$$Ec(\%) = ((Q_{ma} - Q_{mi})/Q_{mi}) \times 100$$

Les résultats obtenus (figure.I.29) montrent une succession de périodes déficitaires correspondant à des années sèches et de périodes excédentaires correspondant à des années humides. Au niveau du Bassin versant de Bouregreg, cette succession se caractérise par des irrégularités chronologiques et quantitatives très accentuées. Sur la période observée, 29 ans sont déficitaires contre 18 ans excédentaires. La période sèche la plus longue a été observée entre 1979-80 et 1985-86. Les périodes excédentaires sont très courtes, elles ne dépassent pas deux années successives.

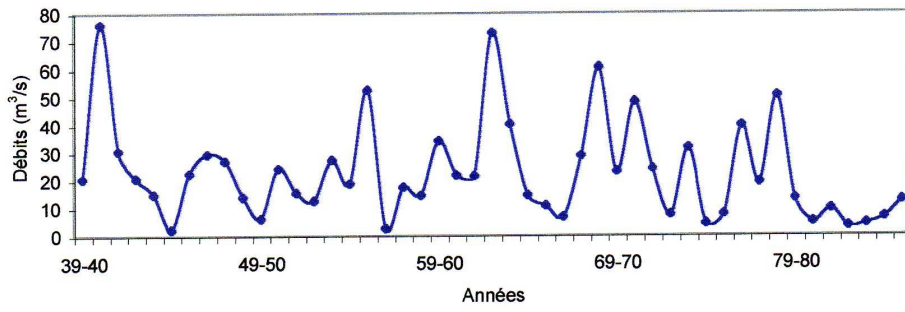


Figure.I.28 : Evolution chronologique des apports liquides au niveau du barrage

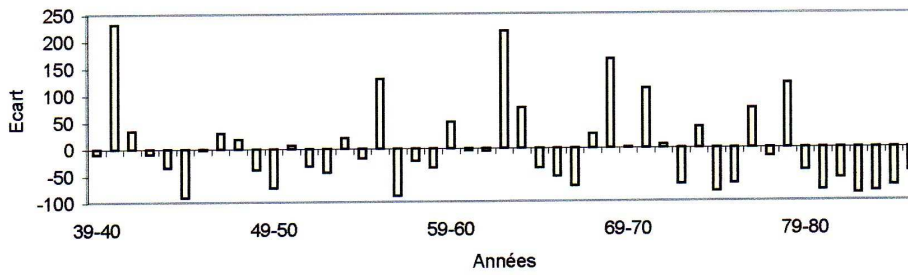


Figure.I.29 : Variations interannuelles des écarts par rapport aux débits moyens interannuels pour le bassin du Bouregreg, au niveau du barrage SMBA (1939-1985)

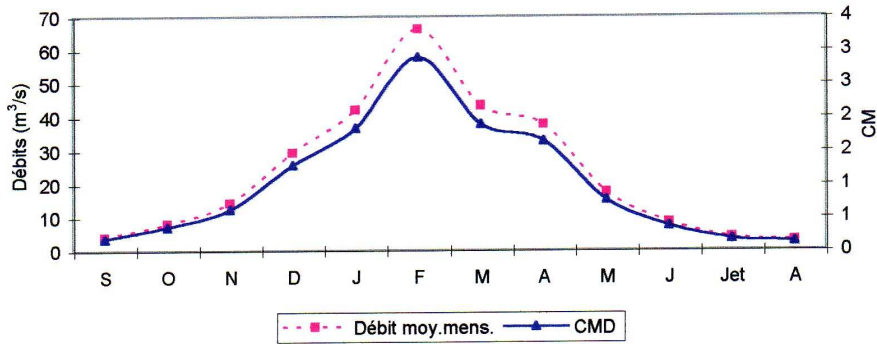


Figure.I.30 : Activité hydrologique mensuelle du bassin du Bouregreg, au niveau du barrage SMBA

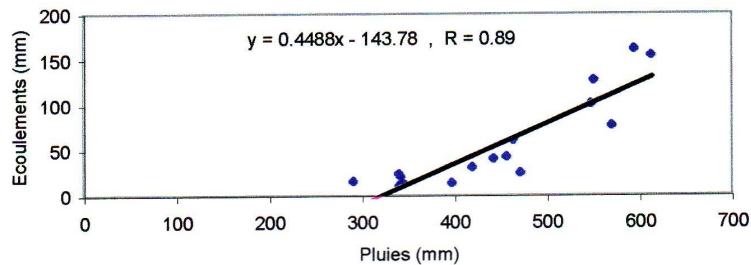


Figure.I.31 : Diagramme de dispersion des couples (pluies, écoulement) au niveau du barrage SMBA.

I.7.5.2. Débits moyens mensuels

Au niveau de cette station l'étendue des débits moyen mensuel est très grand. Le maximum est de $66,23 \text{ m}^3/\text{s}$ soit trois fois la moyenne et 21 % du total annuel ; alors que le minimum est de $2,95 \text{ m}^3/\text{s}$ en août. Cette série a un écart-type de 17,61 et un coefficient de variabilité de 0,77. D'après le coefficient mensuel de débit (CMD), la saison humide au niveau de cette station est de cinq mois (figure.I.30) : décembre, janvier, février, mars et avril.

I.7.5.3. Liaison pluie-écoulement :

Sur le diagramme de dispersion obtenu (figure.I.31), les points sont très rapprochés de la droite de régression. Le coefficient de corrélation est de 0.89. C'est au niveau de cette station que les écoulements sont les mieux liés aux pluies.

Conclusion

L'étude hydrologique menée dans le bassin versant de Bouregreg a permis de mettre en évidence un comportement hydrologique interannuel très irrégulier. Dans ce comportement et même lorsque les séries de mesure des débits annuels sont longues (47 ans), il y a absence de rythmicité dans l'activité hydrologique de ce bassin. Les irrégularités notées dans le bassin de Bouregreg sont semblables à celles observées par Haida et al. (1999) dans le bassin de Sebou et par Sibari (2000) dans le bassin de l'Inaouene : avant les années quatre-vingt, il y avait une alternance irrégulière d'années sèches et humides avec les périodes sèches plus longues (3 à 4 ans) que les humides (1 à 2 ans). En 1979-80, le bassin versant du Bouregreg en particulier et le Maroc en général ont connu une sécheresse sans précédente. Elle a duré plus de 7 ans successifs. Puis s'est installé de nouveau le régime de l'alternance irrégulière d'années sèches et humides.

L'activité hydrologique annuelle du bassin de Bouregreg est également marquée par la présence d'années où l'écoulement était très important au niveau de certaines stations (Sidi Jaber et Ras El Fathia en 1995-96). Ce comportement est probablement lié aux perturbations climatiques que connaît notre planète et qui engendrent de violentes averses qui frappent des régions géographiquement limitées :(Ourika (août 1995), El Hajeb (septembre 1997), Taza (septembre 2000).

L'étude comparative des débits moyens annuels, notés dans les stations hydrométriques, montre que les zones hydrologiquement les plus productives du bassin versant du Bouregreg se situent en amont de Lala Chafia et de Sidi Jaber. Il s'agit de zones à pentes fortes sur substratum schisteux et/ou magmatique à perméabilité très faible. Ces caractères favorisent le développement de crues violentes le long du Grou et du Bouregreg qui pourraient être à l'origine d'inondations catastrophiques en aval.

L'étude du comportement mensuel du débit a permis de mettre en évidence un régime hydrologique à caractère saisonnier. L'année hydrologique comprend une saison humide et une saison sèche. La saison humide dure trois à cinq mois, elle se situe en saison hivernale et printanière. Les principales crues sont généralement observées en février. Les étiages les plus sévères apparaissent en août.

Au niveau du bassin étudié, les écoulements des rivières sont rarement expliqués par les pluies. Ce caractère est en étroite relation avec la nature des précipitations. En cas d'averse, le substratum imperméable et les fortes pentes favorisent les écoulements et permettent la genèse de crues violentes en peu de temps (temps de concentration faible). Par contre en cas de pluies « calmes » et fines de longue durée on obtient, au niveau des pluviomètres, une importante valeur de précipitation alors qu'au niveau des stations hydrométriques les écoulements notés sont faibles. En plus la superficie des terrains en amont de la station de jaugeage a également une influence sur cette liaison. Mais d'une façon générale la liaison débit-écoulement s'améliore de plus en plus lorsqu'on s'approche de l'exutoire du bassin.

Enfin, l'activité hydrologique du bassin du Bouregreg est irrégulière. Elle dépend essentiellement de la nature des pluies. La nature lithologique imperméable du substratum limite la contribution des eaux souterraines à l'écoulement superficiel.

La moitié amont de ce bassin constitue un lieu privilégié pour la genèse des crues qui pourraient constituer une menace pour les zones avales.

I.8. Le couvert végétal

Le couvert végétal est l'un des facteurs importants par son rôle protecteur contre l'érosion. Il est capable de transformer à la fois l'action des agents et les mécanismes qu'il crée en s'interposant entre ces agents et le substratum géologique et pédologique (Ionesco, 1964). Les végétations retrouvées dans le bassin versant du Bouregreg sont déduites de la carte des formations végétales du plateau central de (Beaudet, 1969)

(figure.I.32) et des travaux de (Ghanem, 1981). Ainsi au niveau du bassin du Bouregreg, on peut subdiviser le couvert végétal en trois formations :

I.8.1. La forêt

Il existe trois grandes masses forestières dans le plateau central. La masse boisée, la plus importante, se tient dans le haut pays et, en continuité, dans la partie septentrionale du palier intermédiaire, entre la vallée du Grou et la cuvette de Souk el Arba du Beht. Il s'agit d'une forêt sur versants; en effet, toutes les parties planes de cette région sont dénudées.

Dans le haut pays où les dénivellations sont considérables, de l'ordre d'un millier de mètres entre les crêtes d'Aguelmous et le fond des grandes vallées, l'étagement des associations végétales est remarquable. Dans le massif des crêtes culminantes, sur les lambeaux de plateaux qui entourent Oulmès et sur les rebords des plateaux de Telt et de Zguit, le chêne-liège domine, associé à un sous-bois parfois très dense de cytises et de cistes. Dans les vallons les plus humides, particulièrement autour de Telt et d'Oulmès, le chêne vert apparaît remarquable en hiver alors qu'il est dépouillé de son feuillage.

Plus bas, au-dessous de 1000 m environ et jusqu'à 500 m d'altitude sur la bordure nord du plateau central, le chêne-liège et le chêne vert s'interpénètrent.

La dernière masse forestière couvre en partie la Meseta littorale. Sur ces bas plateaux, le chêne-liège domine, alors que le chêne vert est inconnu. Au Nord, la forêt de la Maâmora est la plus étendue du Maroc.

I.8.2. Le matorral

Il s'agit d'une formation issue de la dégradation de la forêt et se compose des végétaux ligneux dont la hauteur ne dépasse pas 7 m. Cette formation qu'elle soit claire ou dense, est inégalement répartie sur le bassin. En effet, le matorral dense est rencontré en mélange avec les forêts entre Tiddas et Maâziz au Nord-Est. Par contre le matorral clair, constitué essentiellement d'oléastres, Tizra, jujubier lentisque et le doum qui est considéré comme le plus dominant du fait qu'il vient remplacer le chêne, s'observe sur les bas versants des vallées (l'Oued Aguenour, Grou et Kourifla) où une semi aridité est bien claire. Enfin, cette catégorie de couvert végétal apparaît lâche et constituée d'arbustes isolés et dispersés dans la dépression orientale.

I.8.3. L'érme

C'est une formation végétale inférieure constituée de végétaux herbacés couvrant le sol de façon saisonnière. En dehors des surfaces cultivées, il existe dans les régions de forêt et de matorral denses des vides importants couverts d'une végétation basse (érme). Les plateaux asylvatiques du haut pays et les croupes dénudées des granites des Zaër supportent une végétation basse d'hémicryptophytes et de thérophytes dont le rythme saisonnier est bien marqué : en hiver et au printemps, sa densité et sa verdure évoquent une pelouse, en été au contraire, les herbes grillées feutrent le sol où persistent seulement les collets des plantes vivaces. Dans les régions de relief plus accusé, la chênaie cède par endroits la place à une formation dense mais basse de lavandes ; c'est le cas des croupes situées à l'Est d'Oulmès.

En résumé, la forêt de chêne-liège s'étend dans la zone littorale, sur les formations sableuses des Shouls et sur les glacis villafranchiens sablo-limoneux tronquant les terrains primaires schisteux et quartzitiques.

Les forêts sont conservées sur les versants des vallées taillées dans les terrains primaires. Dans les hauts plateaux contrastent les étendues de parcours dénudées avec des masses forestières de chêne liège associé au chêne vert. Il y a une inégale répartition des forêts sur les versants en fonction de leur exposition. Elle se traduit par des peuplements assez denses sur les versants exposés au Nord ou à l'Ouest et par des surfaces plus au moins dénudées sur les versants exposés au Sud et à l'Est (Ghanem, 1981). La transition vers les zones cultivées est rapide sur les bas plateaux où la déforestation est très poussée. Les termes denses les plus typiques s'observent sur les versants exposés au Nord des vallées des bas plateaux. Le long des cours d'eau se développe une végétation ripisilve à laurier rose. Les falaises ouljiennes ainsi que les cordons dunaires partiellement fixés sont colonisés par des espèces halophytes (Ghanem, 1981). La dépression orientale dépourvue de couverture forestière est couverte par un matorral lâche, constitué d'arbustes isolés et chétifs.

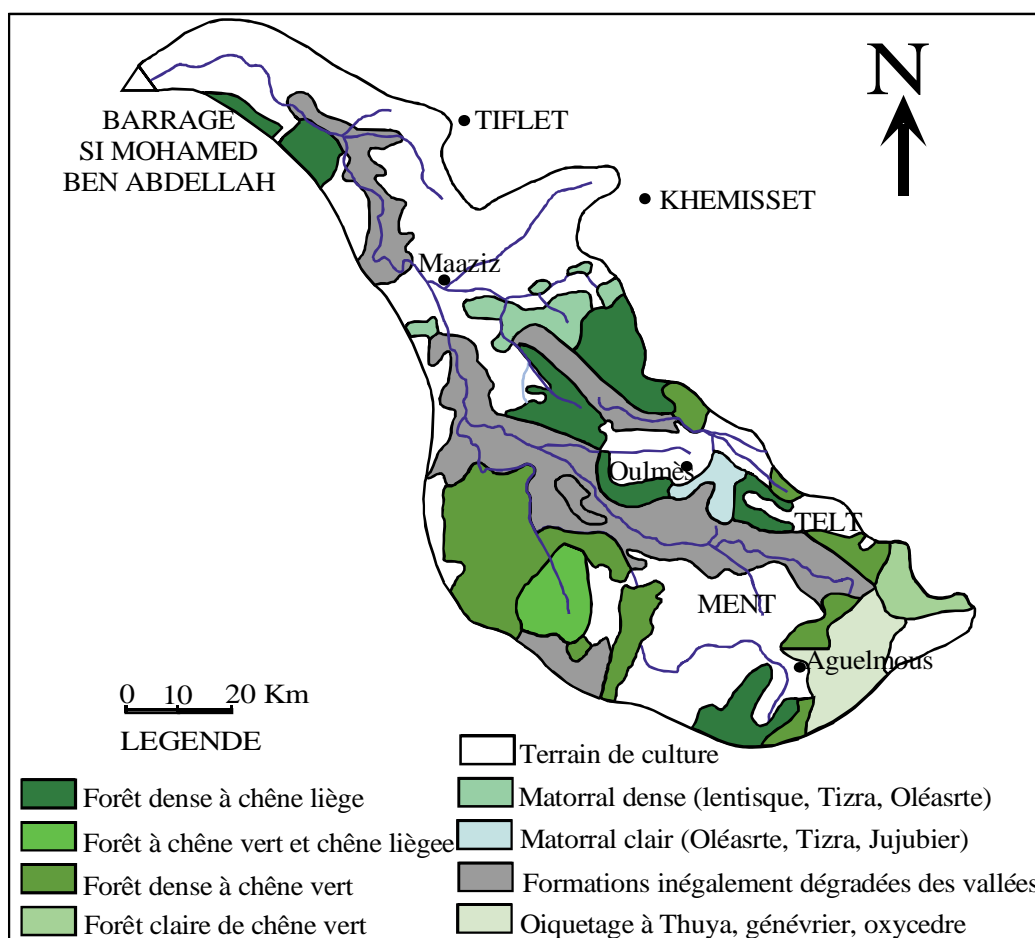


Figure.I.32 : Nature et répartition du couvert végétal dans le bassin versant du Bouregreg (D'après Beaudet, 1969)

I.9. Géographie humaine et densité de la population

L'étude de l'occupation actuelle des terres est importante vu la relation entre les caractéristiques physiographiques des terres et leurs utilisations actuelles. L'intensité de l'empreinte humaine et l'inégale sensibilité des milieux naturels sont utiles à l'étude de l'érosion.

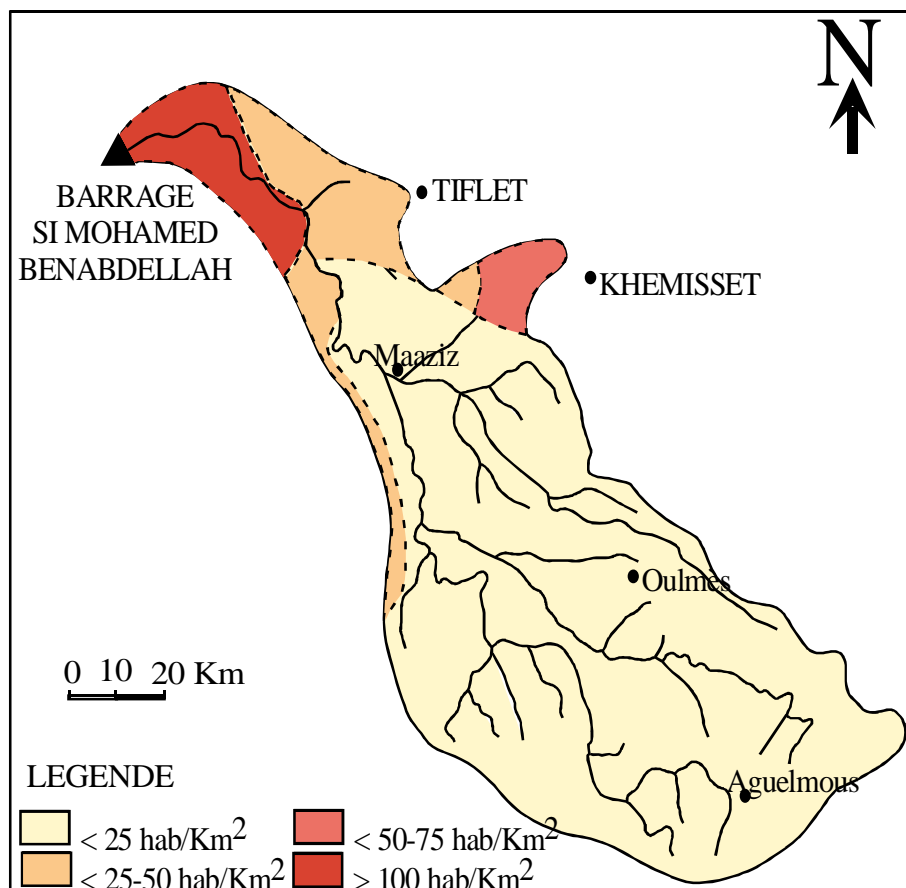


Figure.I.33 : Situation démographique du bassin versant du Bouregreg D'après D.R.P.E. (1982).

I.9.1. La basse meseta: elle est partagée par deux populations : Celle des Zaër et celle des Zemmours exerçant une activité agricole moderne. L'activité humaine dans ce domaine est bien particulière, du fait qu'elle se répartie entre la viticulture et la céréaliculture, dont la pratique est faite sur d'énormes parcelles au sein de propriétés modernes, ceci a entraîné la mise en place d'importantes agglomérations rurales notamment dans les régions de Merchouch et Rommani.

I.9.2. Le palier intermédiaire: les deux populations des Zaër et des Zemmour exercent une activité pastorale. Dans la partie septentrionale, les Zemmours sont fixés et vivent de l'agriculture. L'élevage est assez important (Beudet, 1969). Dans cette zone, l'activité humaine est relativement diversifiée mais reste liée à la nature de la population et à la région sur laquelle elle se développe. En effet, dans les dépressions du moyen Grou, on note un mode de vie nomade exercée par la population originaire du pays Zaïan ; quant aux parties septentrionales, dans le pays Zemmour, les gens sont sédentaires et pratiquent quelques cultures.

I.9.3. Le haut pays et la dépression orientale : ces régions sont occupées par une population de semi-nomades pratiquant une économie pastorale : les Zaïans exercent couramment un mode d'élevage extensif par migration saisonnière (transhumance) entre les "Almous" du Moyen Atlas constituant le pâturage montagnard d'été et les "Azarhars", pâturage d'hiver, dans les bassins et hautes plaines où ils pratiquent une céréaliculture autonome. La paysannerie villageoise présente a profité de l'existence, dans les vallées, des sols profonds fertiles et de faibles pentes mais les conditions topographiques et climatiques ont été un obstacle devant l'extension d'une agriculture intensive à part quelques arboricultures modernes de rosacées : pommiers et poiriers surtout dans la région d'Oulmès.

La région se marque également par la présence, sur le plateau d'Oulmès, d'une importante unité industrielle spécialisée dans l'exploitation des eaux des sources thermominérales célèbres comme la source Lala Haya dont l'eau est commercialisée sous le nom « eau d'Oulmès » et la source de Sidi Ali.

Tableau I.12: La population de la zone d'étude en 1000 habitants d'après D.R.P.E (1982), % : taux d'accroissement interannuel moyen.

| Zone | Totale de Population | | | Population Rurale | | | Population Urbaine | | |
|-----------|----------------------|--------|-----|-------------------|--------|-----|--------------------|-------|-----|
| | 1971 | 1982 | % | 1971 | 1982 | % | 1971 | 1982 | % |
| Bouregreg | 322,6 | 4716,2 | 3,2 | 932,6 | 1156,7 | 2,0 | 2390 | 355,9 | 3,7 |

I.9.4. Répartition de la population rurale

Par comparaison avec les régions voisines du bassin versant du Bouregreg les zones du haut pays, les zones du Haut et Moyen Atlas, ainsi que les cercles d' Oulmès et de Khénifra présentent les densités les plus faibles (<25 habitants/ km²) (figure.I.32). En ce qui concerne le taux de croissance de la population rurale entre 1971 et 1982 (tableau.I.13) on remarque quelques cas de taux négatifs, c'est le cas des cercles de Rommani, Oulmès, Khémisset et Tiflet. La proximité des villes industrielles à forte croissance semble expliquer le phénomène de migration accélérée dans les régions dépourvues d'irrigation.

Tableau I.13: La densité de la population par cercle dans la zone d'étude en 1982

(Données issues de la direction de la statistique).

| Pop Cercle | Pop. totale | | Pop. rurale | | Densité de Population rurale Hb/km ² |
|------------------|-------------|------|-------------|------|----------------------------------------------------|
| | 1 000 | % | 1000 | % | |
| Oulmès | 59,7 | 0,3 | 45,7 | -0,7 | 21 |
| Tiflet | 95,6 | 2 | 62,4 | 0,2 | 44 |
| Khémisset | 97,6 | -0,2 | 97,4 | 0,2 | 57 |

Conclusion

Si l'étude de tous les paramètres physiques du bassin versant permettent de connaître les facteurs qui contribuent à l'érosion, il est aussi nécessaire d'y ajouter des éléments socio-économiques qui interviennent nettement dans le choix de la stratégie pour la lutte contre l'érosion d'une part et d'autre part pour dégager l'action continue de l'Homme dans l'accélération des phénomènes d'érosion.

Chapitre II

Méthodologie

Chapitre II

Méthodologie

Introduction.

Au cours des dernières décennies, suite au développement de l'urbanisation et des activités industrielles et agricoles, les eaux des bassins de la plupart des cours d'eau du monde y compris ceux du Maroc ont vu leur qualité se dégrader. L'importance de ces impacts anthropiques sur le fonctionnement du système fluvial est particulièrement bien mise en évidence par l'étude de polluants persistants tels que les métaux lourds (Chiffolleau et al, 1994; Cossa et al, 1994; Estèbe et al, 1998; Flores-Rodriguez et al, 1994; Garnaud et al, 1999; Granier et al, 1990; Gromaire et al, 2001; Idlafkih et al, 1995), ou de certains nutriments comme les nitrates et les phosphates (Vervier et al, 1999). Cependant, le suivi de ces seuls marqueurs est, le plus souvent, insuffisant pour déterminer l'origine précise de ces contaminations, pour la plupart générées par de multiples activités. Parallèlement, compte tenu de la forte affinité de ces éléments pour les particules fines et la forte mobilité de celles-ci dans le réseau hydrographique, les suivis des échantillons d'eau, de matière en suspension et de sédiments et des polluants qu'elles transportent sont apparus de plus en plus indispensables pour caractériser les processus de transferts des polluants dans les bassins, vers les lacs, les réservoirs, et surtout les océans.

La plupart des études actuelles évoquées à l'instant se consacrent à une palette très limitée de marqueurs pris le plus souvent isolément, et, en général, traités comme les polluants eux-mêmes. Cette approche ne permet guère d'identifier les sources, le plus souvent diversifiées, de ces seuls éléments, ni de suivre leur devenir. Or, chaque source de pollution est un émetteur de multiples éléments, ces éléments pouvant être en proportions variables d'une source à l'autre. Les processus de transferts des polluants, incluant la recherche des sources comme des puits, seront sans doute mieux cernés par l'analyse d'une plus large palette d'éléments, l'objectif final étant de pouvoir établir les signatures multi-élémentaires associées aux différentes composantes des transferts particulières en rivières.

Dans cette perspective, une méthodologie a été élaborée. Elle combine :

- Un dispositif d'échantillonnage couvrant l'ensemble du bassin, prenant en compte la multiplicité des activités anthropiques, et permettant un suivi saisonnier sur la période hydrologique été 2003- hiver 2005,

- L'analyse par ICP-MS, INAA et par ICP-AES des échantillons récoltés, permettant l'identification d'une gamme d'éléments ne se limitant pas aux seuls contaminants faisant l'objet de normes ou étant connus pour leurs effets nocifs sur l'homme et l'environnement,

- Un traitement statistique permettant de traiter la base de données constituée sur l'ensemble du bassin et sur la durée de l'échantillonnage.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à présenter, en la justifiant, la stratégie d'échantillonnage adoptée ainsi que la description des trois méthodes d'analyses utilisées en incluant aussi bien les aspects théorique et instrumental que les méthodes de préparation des échantillons.

De l'été 2003 à l'hiver 2005, dans le souci de répondre aux préoccupations locales et d'établir un premier diagnostic de la composition chimique des eaux de la rivière Bouregreg au Maroc, des séries de prélèvements ponctuels pour l'analyse des éléments majeurs et traces dans les échantillons d'eau, de matière en suspension, de sédiments et de roches ont été réalisées aux stations principales du fleuve ainsi que sur ses principaux affluents. Ces prélèvements ont été poursuivis sur presque deux cycles hydrologiques (2003-2004 et 2004-2005) dans le but d'étudier la géochimie du Bouregreg. Ce suivi sur l'ensemble du bassin versant du Bouregreg constitue une première dans cette région du Maroc.

Le choix du bassin versant du Bouregreg pour ce type d'étude a été basé sur le fait que ce bassin connaît des problèmes d'érosion qui se traduisent par une sensibilité de ce bassin aux différents agents de l'érosion.

Le barrage Sidi Mohammed Ben Abdallah a été édifié en 1974 sur le cours inférieur de l'oued Bouregreg. Il connaît un problème d'envasement de $2,5 \text{ Mm}^3/\text{an}$, ce qui correspond à une dégradation spécifique annuelle de $370 \text{ t}/\text{km}^2/\text{an}$ (Lahlou, 1986).

Les effets de cet envasement sont multiples et interviennent à des niveaux différents dans la gestion du barrage, dans le bassin versant et son contexte socio-économique.

Plusieurs études ont été effectuées dans la zone qui englobe ce bassin versant. Nous citerons les études : géomorphologique (Beaudet, 1969), pédologique (Ghanem, 1981), envasements des barrages (Lahlou, 1986), et sédimentologique (Ben Mohammadi, 1991).

Selon les objectifs de notre étude, à savoir la connaissance globale des processus de transfert des éléments majeurs et en traces dans le bassin et de caractériser les sources (naturelles et anthropique), nous essayons dans ce chapitre d'adopter un protocole visant à atteindre les objectifs précis et exploitant le potentiel technologique du laboratoire. Ce protocole comprend l'échantillonnage, la

préparation des échantillons, l'analyse instrumentale et la mise en forme des données.

II.1. L'échantillonnage

L'objectif de caractériser les différentes sources présentes sur le bassin et d'évaluer, en particulier, l'impact anthropique sur le système fluvial, nous a conduit à prendre en compte le bassin versant du Bouregreg dans sa globalité. Le bassin versant a donc été exploré dans son ensemble en remontant l'ordre des cours d'eau, l'objectif final étant de déterminer à quelle échelle spatiale les échantillons récoltés se différencient les uns des autres, et à quelle logique obéissent les différences observées. Les différences lithologiques ont également été prises en compte. Au total, 10 sites d'échantillonnage ont été exploités. Les sites de prélèvements sont représentés dans la figure II.1.

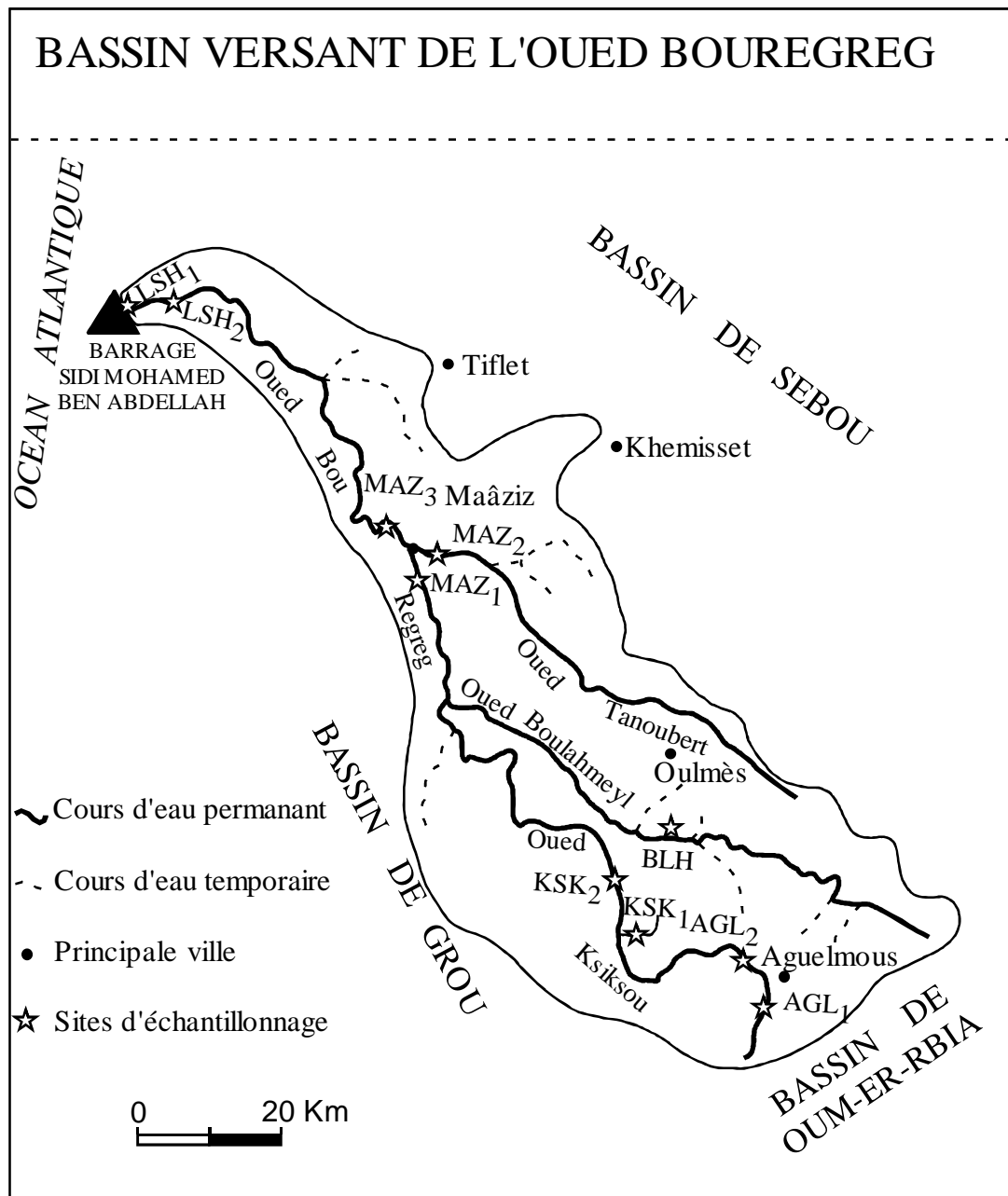


Figure II.1. : Carte montrant la localisation des sites d'échantillonnages

II.1.1. Les fréquences de prélèvements

La dimension temporelle a également été prise en compte dans notre suivi. En effet, afin de couvrir au mieux les périodes d'étiage et de crue, les campagnes de prélèvement ont été réalisées semestriellement au cours de l'année.

La première campagne d'échantillonnage qui s'est déroulée d'avril 2003 à juin 2003 et concernait l'ensemble des sites du bassin représentait donc une campagne préliminaire au cours de laquelle, nous avons pu échantillonner sur 20 stations situées le long de la rivière

Bouregreg. Au cours de cette campagne préliminaire, on n'a pas tenu compte des résultats des échantillons d'eau et de la matière en suspension puisque les échantillons d'eau étaient acidifiés avant filtration. Seuls les échantillons de sédiments de cette campagne ont été retenus. En fait, l'acidification de l'échantillon empêche non seulement la sorption sur les parois du récipient et sur les particules en suspension, mais elle peut redissoudre en parties ces particules. C'est la raison pour laquelle, qu'au cours des campagnes suivantes on a utilisé la filtration de l'eau avant acidification.

La seconde campagne d'échantillonnage a été réalisée en juin 2004, incluant la totalité du bassin du Bouregreg en gardant toujours les 10 stations déterminées préalablement. La troisième campagne a été réalisée en août 2004. Enfin, en février 2005 (campagne n°4), le Bouregreg ainsi que ses principaux affluents ont été explorés.

II.1.2. Collection des échantillons - Protocole d'échantillonnage

La source principale de non-représentativité d'un échantillon réside moins dans les erreurs analytiques que dans l'évolution de la concentration après le prélèvement, ceci va être d'autant plus vrai pour les éléments majeurs et traces. Si les contaminations peuvent être minimisées, le maintien de l'intégrité de l'échantillon dépend du choix du récipient et de son mode de conservation entre le prélèvement et l'analyse. L'unanimité n'est pas faite sur la technique à adopter pour une conservation parfaite des échantillons, mais il existe trois techniques classiques plus ou moins adaptées suivant les paramètres mesurés : l'ajout de réactifs bactéricides (Chloroforme, sels mercuriques, thymol), l'acidification ($\text{pH} < 2$) et la filtration. Cependant toute addition de réactifs chimiques aux échantillons risque d'entraîner des contaminations plus importantes pour les traces que les évolutions qu'ils sont censés inhiber, et de créer des interférences suivant les méthodes de dosages. Il est communément admis que la méthode unique, la plus simple et la plus efficace pour la conservation est la congélation de l'eau vers -20°C à -30°C , aussitôt après le prélèvement. Cette procédure draconienne est difficilement conciliable avec les impératifs logistiques de certaines études sur des fleuves marocains, comme le Bouregreg, où la conservation des échantillons est un problème majeur. Les stations sont la plupart du temps loin du laboratoire où l'on trouve les infrastructures nécessaires. Elles sont de plus éloignées les unes des autres et/ou difficilement accessibles, impliquant des temps de stockage assez long. Les moyens de réfrigération sont limités, problème aggravé par des températures extérieures élevées, et il est souvent nécessaire d'envoyer les échantillons dans des laboratoires d'analyse à l'extérieur du Maroc... Ajouté à

cela, on y trouve des eaux très peu chargées. Il s'agissait donc de définir une procédure adéquate pour les prélèvements ponctuels, simple et efficace avec le minimum de moyens, sachant que la congélation des échantillons n'est pas possible.

L'analyse des éléments majeurs et traces dans les eaux des rivières nécessite quelques précautions supplémentaires liées aux très faibles concentrations des éléments dans les eaux et aux contaminations extérieures. Ceci est d'autant plus vrai que la filtration s'effectue dans des conditions limites : pas de production d'eau milliQ sur place, pas de hotte à flux laminaire, temps de la filtration important (deux à quatre heures suivant la période de l'année). Une première précaution pour éviter la pollution des échantillons est d'utiliser un matériel préalablement lavé (bouteilles, filtres, système de filtration...) au laboratoire et donc très propre. Ensuite, il s'agit de manipuler dans les meilleures conditions possibles (loin de sources éventuelles de pollution comme les feux de bois, les pots d'échappement...).

Tout le matériel pour le prélèvement et la filtration des échantillons qui a servi à l'analyse des éléments majeurs et traces a été lavé au laboratoire à l'acide nitrique de haute pureté, puis rincé au moins 3 fois avec de l'eau distillée. Il est conservé et protégé de la poussière dans des sacs en polyéthylène.

Pour notre cas, les échantillons d'eau ont été destinés essentiellement à une mesure multi-élémentaire par ICP-MS. Les prélèvements ainsi que des mesures in situ ont été réalisés au milieu de la rivière à une profondeur allant jusqu'à 50 cm lorsque cela est possible. Pour ce qui est de l'analyse des éléments majeurs et traces, les prélèvements d'eau sont effectués au même moment que ceux de sédiments et stockés dans des flacons en polyéthylène de 2000 ml lavés avec HNO₃ concentré en contact pendant une nuit puis rincés avec de l'eau distillée.

Les prélèvements se font, dans la mesure du possible, dans une zone où l'eau n'est pas stagnante et dans le sens du courant. La zone en amont doit être dégagée de matériaux contaminants ponctuels (débris métalliques, ordures, effluents urbains, ...). Le prélèvement est effectué en immersion complète, le flacon étant rebouché sous l'eau et ne devant pas contenir d'air afin de limiter au maximum les contaminations d'une part et l'évolution des échantillons d'autre part.

Chaque bouteille de 2000 ml est remplie individuellement directement dans la rivière après rinçage 3 fois avec l'échantillon à prélever. Pour limiter d'éventuelles contaminations de l'échantillon du prélèvement à l'analyse pour les dosages dans la phase dissoute, les échantillons sont ensuite transportés au laboratoire et la filtration des échantillons est réalisée immédiatement après le prélèvement. Deux types de filtration sous pression sont menées en deux étapes : la première filtration est effectuée à l'aide des filtres de nitrate de cellulose de

porosité 0,45 μm et de diamètre 47 mm. Le filtrat retenu est ensuite filtré de nouveau à l'aide des filtres de même nature mais de porosité 0,22 μm . Le choix des deux porosités à 0,45 μm et 0,22 μm a pour but d'approcher qualitativement le rôle des colloïdes tout en effectuant une filtration rapide. Après filtration les échantillons de l'eau sont acidifiés avec HNO_3 concentré de type NORMATOM (3 gouttes). Le filtrat est ensuite réparti sur des flacons de 50 ml destinés aux analyses par ICP-MS. Le filtre est conservé avec sa charge particulaire jusqu'à l'analyse.

Les échantillons de sédiments sont prélevés le long de la berge de l'oued, dans des sacs en plastique. Dans chaque site de prélèvement la masse prélevée est d'environ 500g. Les échantillons sont ensuite transportés au laboratoire, séchés dans une étuve à une température de 105°C et broyés à l'aide d'un broyeur en agate. Pour que les résultats reflètent la composition réelle des échantillons, aucun additif de conservation n'a été ajouté.

Il est à signaler que lors de la dernière campagne de prélèvement qui s'est déroulée en février 2005, et dans le but de déterminer le fond géochimique du bassin versant du Bouregreg, une série des échantillons de roches qu'on rencontre sur la totalité du bassin a été prélevée.

Les sites de prélèvement des différents types de roches sont représentés sur la figure II.2.

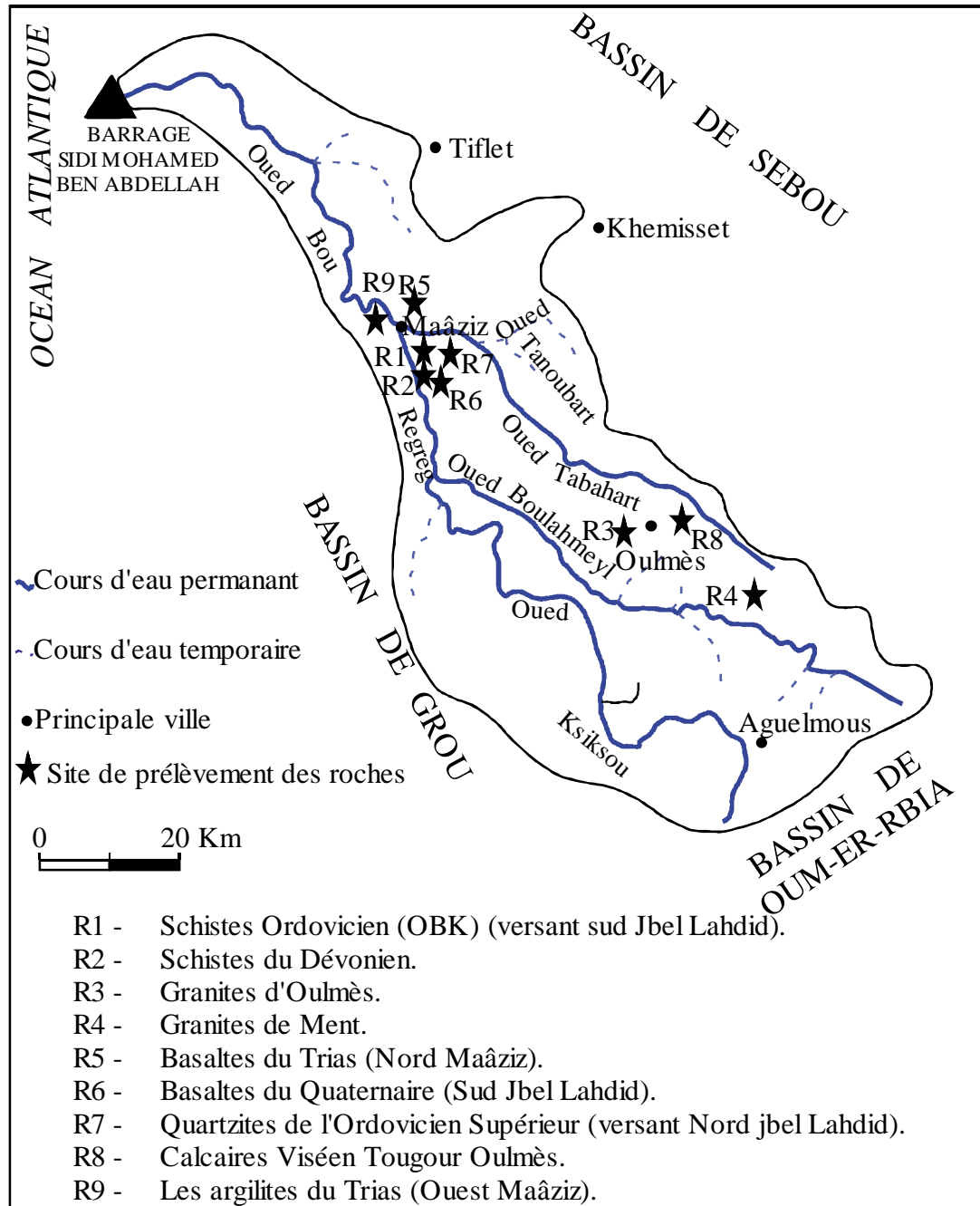


Figure II.2 : Carte montrant la localisation des sites d'échantillonnage des différents types de roches du bassin versant du Bouregreg

II.2. Méthodes d'analyse élémentaire :

La caractérisation chimique des échantillons d'eau, de matière en suspension, de sédiments et de roches de la rivière Bouregreg faisant l'objet de cette étude a été réalisée en utilisant trois types de méthodes d'analyses élémentaires : l'analyse par activation neutronique instrumentale (Instrumental Neutron Activation Analysis) INAA, la

spectrométrie de masse associée à un plasma inductif d'argon (Inductively Coupled-Plasma Mass Spectrometry) ICP-MS et la spectrométrie d'émission atomique à plasma couplé par induction (Inductively Coupled-Plasma Atomic Emission Spectrometry) (ICP-AES).

L'analyse par activation neutronique a été réalisée en utilisant les neutrons des deux réacteurs Orphée et Osiris du centre de Saclay accessibles depuis les installations du Laboratoire Pierre Süe (LPS). Seuls les échantillons solides (matière en suspension, sédiments et roches) ont été analysés par cette technique à cause du problème de radiolyse que posent l'analyse des échantillons d'eau sous l'action des neutrons. Pour les échantillons d'eau on a préféré l'analyse par ICP-MS qui a été utilisée aussi pour l'analyse des autres matrices collectées (matière en suspension et sédiments).

Il est à signaler aussi que l'analyse des échantillons de sédiments par ICP-MS a été réalisé aussi bien au LPS qu'au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) à Vandoeuvre-lès-Nancy en France. Les échantillons de sédiments ont été alors analysés selon deux modes de mise en solution bien différents : la digestion acide à base d'un mélange de HNO₃, HCl et du HF au LPS ; alors qu'au CRPG la digestion a été faite selon une fusion alcaline à base du métaborate de lithium. Les sédiments sont des matériaux pour lesquels on peut rencontrer des difficultés de mise en solution. Pour cette raison, on a préféré s'appuyer sur des résultats convergents, par au moins 2 techniques différentes de dissolution.

La même mise en solution à l'aide de la fusion alcaline à base du métaborate de lithium a aussi servi pour l'analyse des échantillons par ICP-AES au CRPG de Nancy. Cette technique est souvent utilisée pour le dosage des éléments majeurs.

II.2.1. Analyse multi-élémentaire par activation neutronique

L'analyse par activation neutronique est une méthode d'analyse multi-élémentaire. Sa mise en oeuvre consiste à irradier l'échantillon à analyser dans un flux de neutrons et à identifier, ensuite, après irradiation, les isotopes radioactifs créés à partir des éléments à doser (Revel, G, 1999). Par son principe même, la méthode est unique parmi les méthodes d'analyse : l'excitation concerne le noyau de l'atome et les mesures portent sur les isotopes radioactifs artificiels ainsi créés. Il en résulte un certain nombre d'avantages : l'analyse est non seulement multi-élémentaire et très sensible (limite de détection pouvant atteindre 10⁻¹²g et moins quelquefois) mais de plus sa réponse est indépendante de la forme chimique de l'élément. La masse de l'échantillon peut varier dans une large mesure, de quelques milligrammes à plusieurs grammes, et sa préparation est en général très simple. La plupart des risques d'erreur

(pertes et pollutions), qui accompagnent les méthodes classiques, peuvent être évités ou à défaut contrôlés. Après irradiation, un décapage permet de s'affranchir des pollutions de surface et les contaminations, introduites lors des séparations chimiques éventuelles, ne peuvent ni fausser les résultats, ni dégrader les limites de détection. Les mesures de radioactivité permettent d'identifier de façon très sélective chacun des atomes présents et d'en quantifier le nombre. L'étalonnage est généralement obtenu à partir soit de l'élément lui-même, soit d'un moniteur de flux, irradiés simultanément ou dans des conditions comparables. Par contre, la mise en oeuvre de l'analyse par activation nécessite, dans la majorité des cas, des moyens lourds pour l'irradiation et la manipulation de substances radioactives. De plus, ses temps de réponse sont tributaires de la période de décroissance des radio-isotopes utilisés et peuvent atteindre plusieurs semaines.

La méthode s'applique sans modification majeure à de très nombreux matériaux (métaux, semi-conducteurs, échantillons archéologiques, biologiques, géologiques...) dont la forme et la masse peuvent varier dans une large mesure.

Actuellement la méthode est surtout utilisée comme méthode d'analyse de traces et d'ultratraces, soit en tant que telle, soit pour calibrer et vérifier les résultats obtenus par d'autres méthodes, en général plus accessibles et plus rapides mais qui n'ont pas toujours la fiabilité de l'analyse par activation. Il est possible de doser simultanément, sur un même échantillon, jusqu'à une quarantaine d'éléments présents dans des domaines de concentration très différents.

II.2.1.1. Principes généraux

II.2.1.1.1 But de l'irradiation et différents modes

Le but de l'irradiation est de créer des radio-isotopes qui pourront être identifiés avec certitude et quantifiés avec précision après irradiation. Aussi, ces radio-isotopes doivent avoir une probabilité non négligeable d'être produits à partir des éléments à doser et leur durée de vie devra être suffisamment longue pour permettre leur détection. Pour doser la totalité des éléments, il est nécessaire de faire appel à plusieurs modes d'irradiation. Le tableau II.1 résume les caractéristiques de ceux les plus couramment utilisés en analyse par activation. Dans la pratique, le choix sera fait en fonction des propriétés des radio-isotopes créés dans l'échantillon à partir du ou des éléments à doser et des autres éléments présents.

Tableau II. 1 : Méthodes d'analyse par activation neutroniques

| Particules incidentes | Réactions nucléaires produites | Sources d'irradiation | Domaines d'application |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Neutrons thermiques | (n,γ) | Réacteurs nucléaires | Dosages très sensibles, 10^{-13} à 10^{-9} g, de très nombreux éléments à partir de $Z > 11$. Analyse d'ultratraces et analyses multiélémentaires. Possibilité d'irradier plusieurs échantillons simultanément. |
| Neutrons rapides | (n,p) (n,α) (n,2n) etc. | Accélérateurs de neutrons Sources radioactives Réacteurs nucléaires (irradiation sous Cd) | Analyse multiélémentaire de certains échantillons naturels. Dosage de contrôle sur sites ou en milieu industriel. Sensibilité en général moindre qu'avec les neutrons thermiques, à intensité de flux égale. |

II.2.1.1.2. Radioactivité induite par l'irradiation

Une réaction nucléaire peut être sous la forme : $A(x,y)B$

avec

A Isotope de l'atome cible de l'élément à doser sur lequel la réaction nucléaire a lieu,

B Radio-isotope produit par l'irradiation qui est souvent, mais pas toujours, un isotope de A,

x Particule incidente,

y Rayonnement émis pendant l'irradiation, ou particule éjectée du noyau.

Le nombre d'atomes B formés durant l'irradiation (d_B^F) par unité de temps dt sera proportionnel au nombre d'atomes de la cible (N_A), à la probabilité de la réaction (σ_{AB} appelée section efficace et qui a la dimension d'une surface) et au débit des particules incidentes Φ (nombre de particules par unité de temps et de surface, souvent appelé flux)

d'où :

$$d_B^F = N_A \sigma_{AB} dt \quad (1)$$

Le nombre d'atomes radioactifs B détruits par décroissance radioactive pendant cette même unité de temps sera, pour un nombre (N_B) d'atomes présents à l'instant t :

$$d_B^D = N_B \lambda dt \quad (2)$$

λ étant la constante de désintégration du radio-isotope B, exprimée aussi sous la forme du temps T que met le radio-isotope à perdre la moitié de sa radioactivité ($\lambda = \ln 2 / T$). Le temps T est appelé période de décroissance radioactive.

Le nombre d'atomes effectivement présents dans un instant dt pendant la durée d'irradiation

$$\text{sera : } d_B^F - d_B^D = N_A \sigma_{AB} \Phi dt - N_B \lambda dt \quad (3)$$

Soit

$$\frac{dN_B}{dt} + N_B \lambda = N_A \sigma_{AB} \Phi \quad (4)$$

Compte tenu de la faible valeur des probabilités de réaction, on peut considérer N_A comme étant constant et en intégrant cette équation par rapport au temps on obtient :

$$N_B = \frac{N_A \sigma_{AB} \Phi}{\lambda} + C^{te} e^{-\lambda t} \quad (5)$$

Pour $t=0$, $N_B=0$ (cible supposée initialement inactive) :

$$C^{te} = -\frac{N_A \Phi \sigma_{AB}}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (6)$$

$$N_B = \frac{N_A \sigma_{AB} \Phi}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (7)$$

Si on raisonne en **activité** A, exprimée en désintégration par seconde ou becquerel Bq (ancienne unité le curie Ci, 1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq), λ exprimé en s^{-1} :

$$A = \lambda N_B \quad (8)$$

D'où

$$A = N_A \Phi \sigma_{AB} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (9)$$

Si l'on remplace N_A par la concentration massique de l'élément naturel recherché C_A l'activité spécifique A_s sera :

$$A_s = \frac{C_A \cdot \theta \cdot N \cdot \Phi \cdot \sigma_{AB} (1 - e^{-\lambda t})}{M} \quad (10)$$

Avec θ teneur isotopique en atome,

N Nombre d'Avogadro, ($N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

M Masse atomique de l'élément.

Si la section efficace est exprimée en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) :

$$A_s = \frac{C_A \cdot \theta \cdot 0,6 \cdot \Phi \cdot \sigma_{AB} (1 - e^{-\lambda t})}{M} \quad (11)$$

Lorsque le temps d'irradiation augmente et tend vers l'infini, $e^{-\lambda t}$ tend vers 0 et A_s tend vers une valeur limite qui ne pourra être dépassée et qui est appelée activité à saturation :

$$A_s^S = \frac{C_A \cdot \theta \cdot 0,6 \cdot \Phi \cdot \sigma_{AB}}{M} \quad (12)$$

d'où
$$A_s = A_s^S (1 - e^{-\lambda t}) \quad (13)$$

Au moment des mesures de radioactivité, s'il s'est écoulé un temps t' depuis la fin de l'irradiation, la radioactivité mesurée sera :

$$A_s^{t'} = A_s e^{-\lambda t'} = A_s^S (1 - e^{-\lambda t}) (e^{-\lambda t'}) \quad (14)$$

Les courbes des figures II.3 et II.4 représentent ces équations et montrent comment, en fonction de la période du radio-isotope créé, l'activité croît pendant l'irradiation et décroît après irradiation.

En principe, à partir des formules (12) et (14), il est possible de déduire directement de l'activité mesurée $A_s^{t'}$, la concentration massique de l'élément à doser, en connaissant les caractéristiques :

- de la réaction nucléaire (abondance isotopique, section efficace et période de décroissance du radio-isotope produit) ;
- de l'irradiation (durée et flux de particules) ;
- de la mesure (durée, temps qui s'est écoulé depuis la fin de l'irradiation, efficacité du système de détection).

Si les paramètres de la réaction nucléaire et les durées d'irradiation et de mesure sont en général connus avec précision, il n'en est pas de même pour le flux de particules qui peut varier dans le temps et dans l'espace au cours de l'irradiation. Aussi, dans la pratique en analyse par activation, l'étalonnage est fait, soit avec un étalon direct (l'élément lui-même ou l'un de ses composés stoechiométriques), soit avec des échantillons calibrés (standards), soit encore avec un moniteur de flux plus ou moins élaboré. Il n'est pas nécessaire de disposer d'un étalon ayant une concentration du même ordre de grandeur que celle de l'élément à doser. L'utilisation d'un moniteur de flux, préalablement pesé, permet de doser l'ensemble

des éléments dans tous les échantillons irradiés simultanément, quelles qu'en soient leur nature et leur concentration.

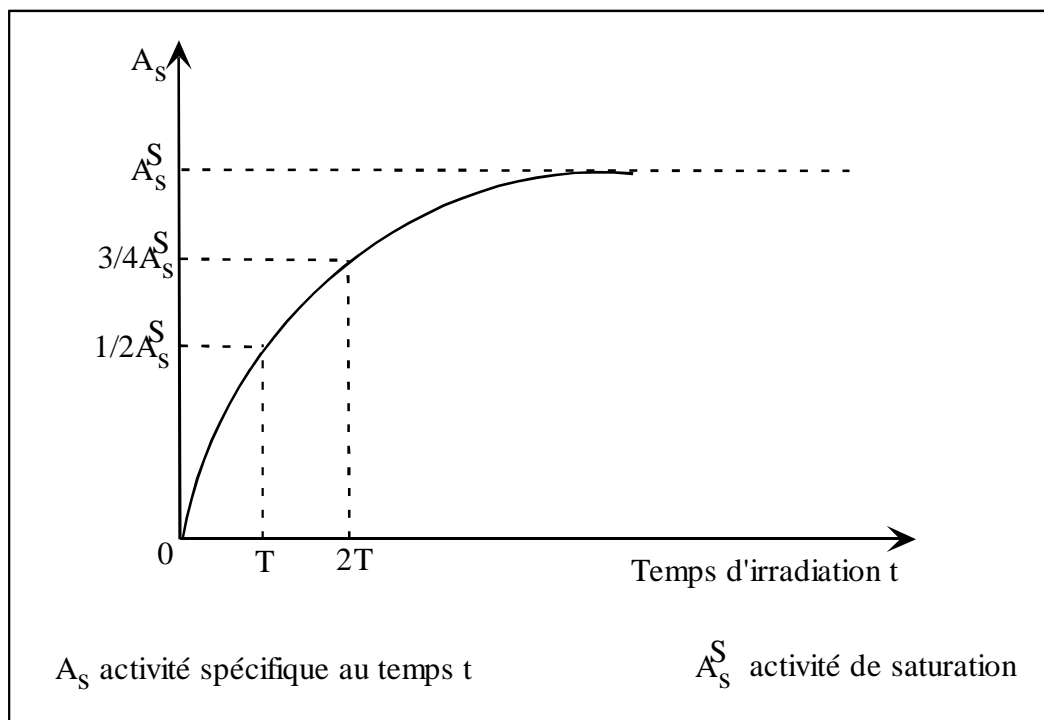


Figure II.3 : Accroissement de la radioactivité d'un élément au cours de l'irradiation

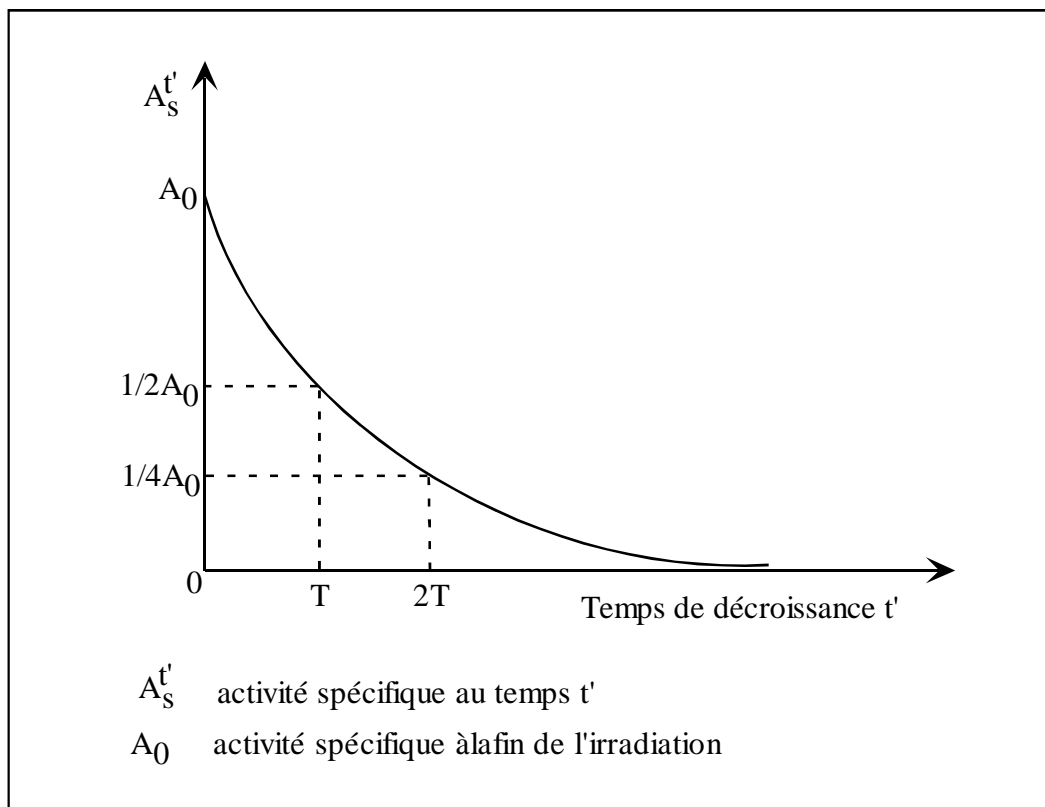


Figure II.4 : Décroissance de la radioactivité d'un élément après la fin de l'irradiation

II.2.1.1.3 Mesure des radioactivités induites

Le but de l'analyse consiste à identifier le plus sûrement et le plus précisément possible les radio-isotopes créés par l'irradiation qui peuvent émettre plusieurs types de rayonnement. En analyse par activation on privilégie, toutes les fois que cela est possible, le rayonnement γ qui permet, avec les détecteurs modernes à semi-conducteur, de faire une spectrométrie très fine. Dans les cas favorables, il est ainsi possible d'identifier simultanément de nombreux éléments en présence les uns des autres sans avoir recours à aucune séparation chimique avant mesure; on parle alors d'analyse instrumentale. La figure II.5 montre un spectre γ obtenu sur un échantillon de sédiment irradié par les neutrons de réacteur. Plus de trente éléments peuvent être identifiés et dosés par spectrométrie γ après une seule irradiation.

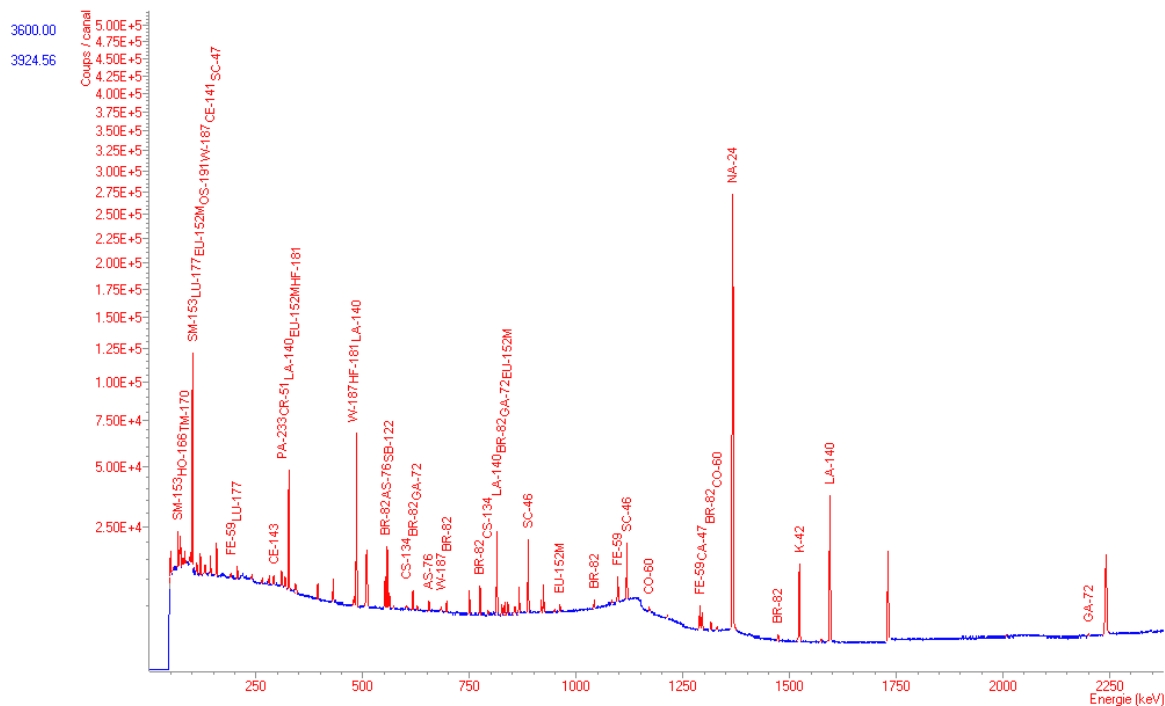


Figure II.5 : Spectre γ d'un échantillon de sédiment irradié pendant 7 heures dans le réacteur Orphée à un flux de neutrons de $1,23 \cdot 10^{13}$, après 7 jours de décroissance et 1 heure de comptage

Ces mesures sont faites de plus en plus souvent au moyen d'installations automatisées, construites autour d'un micro-ordinateur doté d'une carte d'acquisition qui se charge aussi du traitement des spectres. Le système tient compte des pertes éventuelles de comptage et applique la méthode d'étalonnage choisie pour calculer les teneurs de chacun des éléments recherchés et éventuellement détectés.

II.2.1.1.4. Optimisation des conditions d'analyse

Outre le choix de la particule la plus appropriée pour produire le radio-isotope permettant de doser le plus sensiblement et le plus sélectivement l'élément recherché, il est possible de jouer sur les temps d'irradiation et de mesure. Des formules et des courbes ont été proposées pour les optimiser (Fedoroff M, 1971).

Exemple :

L'aluminium est souvent dosé par son radio-isotope ^{28}Al , de période $T = 2,3$ min et le fer par son radio-isotope ^{59}Fe , $T = 44,6$ j. Les courbes des figures II.3 et II.4 montrent que pour doser l'aluminium dans le fer, on aura intérêt à faire une irradiation courte (une à quelques minutes) et à mesurer la radioactivité de ^{28}Al aussitôt après irradiation. Dans ces conditions, l'aluminium aura approché l'activité maximale qu'il peut atteindre, le fer au contraire sera très peu activé et ne perturbera pas les mesures de radioactivité. Au contraire, pour doser le fer dans l'aluminium, l'irradiation devra être la plus longue possible (atteindre la saturation demanderait plus d'un an, ce qui n'est guère réaliste). Il faudra ensuite laisser décroître la radioactivité de l'aluminium. Elle deviendra indécélable en moins d'une heure, alors que celle du fer n'aura pratiquement pas décru pendant ce même temps.

En fait, compte tenu de la diversité des périodes des radio-isotopes créés à partir des différents éléments présents dans un échantillon réel, une irradiation préliminaire mettra en évidence les plus gênants et guidera, souvent plus utilement, l'expérimentateur vers les meilleurs compromis pour doser un ou plusieurs éléments déterminés. Pour l'analyse systématique du plus grand nombre possible d'éléments, surtout si l'on privilégie l'analyse purement instrumentale, il y aura souvent intérêt à faire plusieurs irradiations de différentes durées en optimisant les conditions de mesure en conséquence. Ainsi, en faisant trois irradiations respectivement de une minute, trente minutes et seize heures il est possible de doser plus d'une quarantaine d'éléments dans les sols et les plantes par analyse neutronique instrumentale (Pham Thi Huynh M et al, 1997)

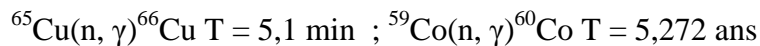
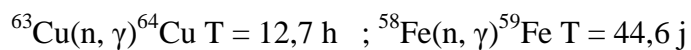
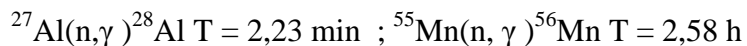
II.2.1.2. Analyse par activation aux neutrons

Actuellement, plus de 80 % des analyses faites par activation le sont après irradiation aux neutrons ; on parle alors d'irradiation neutronique. La méthode est souvent désignée sous le sigle NAA : Neutron Activation Analysis.

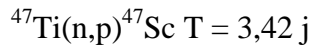
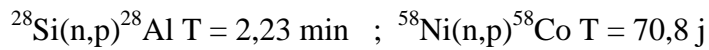
II.2.1.2.1. Réactions nucléaires mises en jeu

La réaction nucléaire la plus probable et la plus simple est la réaction (n,γ) produite par les neutrons de faible énergie dits neutrons thermiques ($E_{25^\circ\text{C}} = 0,025 \text{ eV}$). Cette réaction conduit à des isotopes qui ont un neutron de plus dans leur noyau que les isotopes stables qui leur ont donné naissance et dont ils conservent les propriétés chimiques. Les 82 éléments naturels de l'hydrogène au bismuth contiennent 270 isotopes stables ou de très longue période à partir desquels il est possible de créer par réaction (n,γ) près de 200 isotopes radioactifs, dont environ la moitié se prête à l'analyse par activation neutronique. Par ailleurs, les neutrons thermiques sont les particules dont on peut le plus aisément obtenir des flux très intenses dans de grands volumes ; aussi, ce mode d'irradiation est le plus utilisé en analyse par activation. Les périodes de décroissance des radio-isotopes utilisés varient de quelques minutes à plusieurs années et pour le cuivre, qui a deux isotopes stables non contigus, on dispose de deux possibilités d'analyse avec deux radio-isotopes ayant des caractéristiques nucléaires très différentes.

Exemples :



Les neutrons d'énergie supérieure (en général à 1 MeV) peuvent produire des réactions de type (n,p) , (n,α) , $(n,2n)$... dans lesquelles une ou plusieurs particules peuvent être éjectées du noyau, ce qui conduit à un radio-isotope de nature chimique différente de l'élément cible.

Exemples :

Ces réactions sont utilisées dans les cas où la réaction (n, γ) est peu propice au dosage sensible ou dans les cas où l'on veut éviter les fortes radioactivités produites par les réactions (n, γ) sur les éléments majeurs. Il est en effet possible d'atténuer fortement ces dernières en irradiant les échantillons à travers un matériau absorbant les neutrons thermiques, tel le bore ou le cadmium. On parle alors d'irradiation épithermique ou rapide, la méthode est désignée sous le sigle ENAA : Epithermal Neutron Activation Analysis (J. L. Joron, 1997).

II.2.1.2.2. Sources de neutrons

La principale source de neutrons est constituée par des réacteurs nucléaires, destinés à usage industriel ou expérimental. Pour être utilisables en analyse par activation, ces réacteurs doivent être équipés de canaux d'irradiation et, si possible, d'un dispositif de transfert des échantillons irradiés du réacteur au laboratoire d'analyse. Ces dispositifs, pneumatiques ou hydrauliques, sont plus ou moins rapides (quelques secondes à quelques minutes) selon les possibilités de l'installation, en général conçue en fonction de la période des radio-isotopes que l'on souhaite utiliser. Les flux disponibles dans les réacteurs vont de 10^{11} à 10^{15} n.cm⁻².s⁻¹. Ces flux sont plus ou moins purs en neutrons thermiques suivant la conception du réacteur et les positions des tubes d'irradiation. À titre d'exemple la figure II.6 montre un spectre d'énergie classique pour les neutrons dans un réacteur. Pour pratiquer l'analyse par activation, il est intéressant de disposer de flux à la fois purs en neutrons thermiques pour éviter les réactions nucléaires qui peuvent interférer avec les réactions (n, γ) (par exemple la réaction $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ sur le silicium qui conduit au même radio-isotope que $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$ sur l'aluminium) et de flux riches en neutrons épithermiques et rapides pour certaines analyses ou certains dosages (par exemple celui nickel par la réaction $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$).

Compte tenu des coûts d'investissement et de fonctionnement, pratiquement aucun réacteur dans le monde n'est destiné uniquement à l'analyse par activation. Par contre, des réacteurs relativement compacts de type Slowpoke (Canada), Triga Mark I et Mark II (États-Unis) ou

II-III 3 et IV-V 3 (ex-URSS) ayant des flux de 10^{11} à 10^{13} $\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, peuvent être destinés principalement à des déterminations en très grande série (Rosenberg R et al, 1987).

La plupart des laboratoires pratiquants l'analyse par activation neutronique sont connectés à un réacteur existant, ce qui entraîne des contraintes d'installation et de fonctionnement mais réduit considérablement le coût tout en apportant l'accès à des flux plus intenses (de 10^{13} à quelques 10^{14} $\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). À titre d'exemple, le tableau II. 2 indique les flux disponibles au laboratoire Pierre-Süe, laboratoire mixte CEA-CNRS, situé dans le centre nucléaire de Saclay et qui est connecté aux réacteurs Orphée (14 MW) et Osiris (70 MW) par un réseau de convoyeurs hydrauliques et pneumatiques.

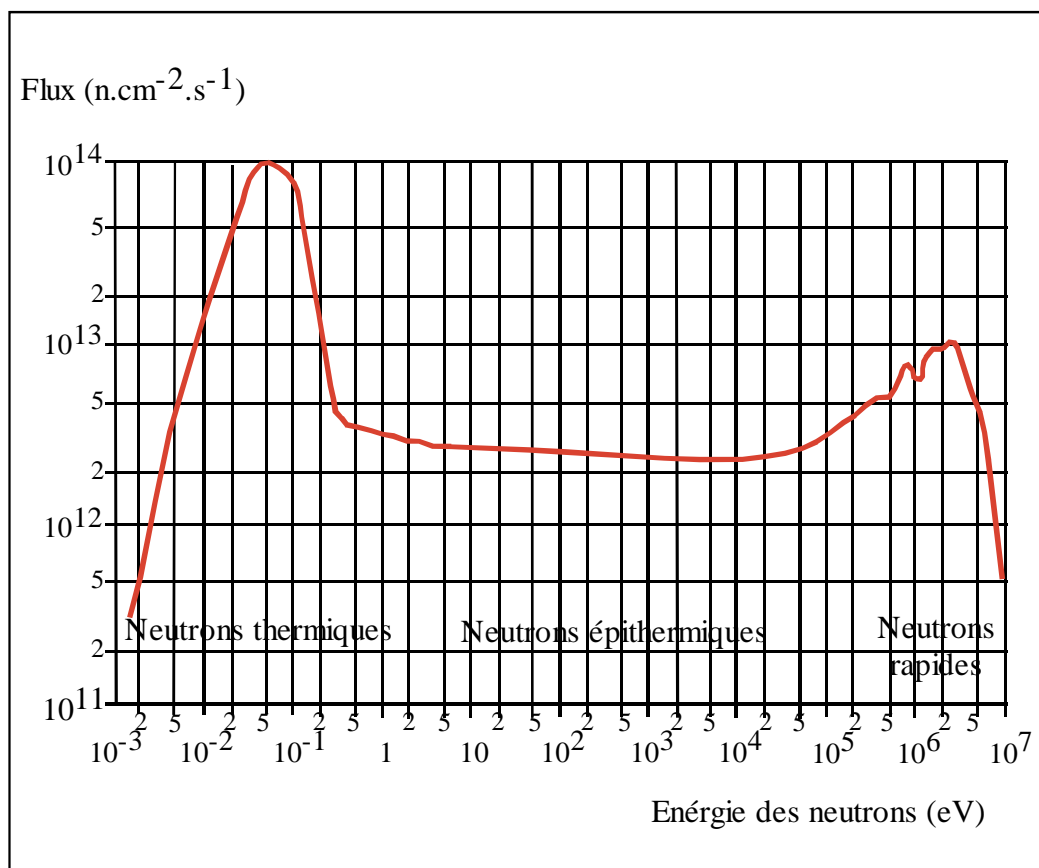


Figure II.6 : Spectre des neutrons dans l'eau du réacteur Osiris dans une position proche de celles utilisées pour l'analyse par activation (canaux H1 et H2).

L'objectif de notre travail étant de pouvoir analyser une palette d'éléments aussi large que possible, nous avons choisi de privilégier le mode d'irradiation permettant de transmuter le plus grand nombre d'isotopes possibles.

Le réacteur Orphée du Commissariat à l'Énergie Atomique de Saclay, auquel le Laboratoire Pierre Süe (LPS, CEA-CNRS) a directement accès, offre cette possibilité d'irradiation. La

particularité de ce réacteur réside dans l'utilisation de l'eau lourde, ce qui permet un fort ralentissement des neutrons. Le flux de neutrons thermiques peut atteindre $2,3 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la canal P₄ et il représente 99,8 % du flux total de neutrons (neutrons thermiques + neutrons rapides). Cependant, pour des questions de maintenance et de rentabilité, ce réacteur ne fonctionne pas en continu sur toute l'année. Pendant les périodes de fermeture du réacteur Orphée, les échantillons ont donc été irradiés sur l'autre réacteur du centre de Saclay : Osiris (également accessible depuis le LPS). Dans le réacteur Osiris, l'eau légère est utilisée comme modérateur. Ce réacteur produit un flux de neutrons thermiques beaucoup plus fort que celui d'Orphée, et l'importance relative des neutrons épithermiques par rapport au flux de neutrons total y est également plus marquée. Les principales caractéristiques des deux réacteurs ainsi que le nombre d'irradiations réalisées pour cette étude sont indiqués dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Estimation de neutrons ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) disponibles au laboratoire Pierre sùe (CEA Saclay) dans les canaux des réacteurs Osiris et Orphée

| Réacteurs | Osiris | | Orphée | | |
|-----------------------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|---------------------|
| | H ₁ | H ₂ | P ₁ et P ₂ | P ₃ | P ₄ |
| Neutrons thermiques (E = 0,025 eV) | $0,77 \cdot 10^{14}$ | $1,2 \cdot 10^{14}$ | $1,23 \cdot 10^{13}$ | $1,65 \cdot 10^{13}$ | $2,5 \cdot 10^{13}$ |
| Neutrons épithermiques (E > 0,1 eV) | $1,9 \cdot 10^{12}$ | $4 \cdot 10^{12}$ | $6,15 \cdot 10^9$ | $8,25 \cdot 10^9$ | $4,5 \cdot 10^{10}$ |
| Neutrons rapides (E > 0,5 MeV) | $9,6 \cdot 10^{12}$ | $2,3 \cdot 10^{13}$ | $3,5 \cdot 10^9$ | $8,2 \cdot 10^9$ | $1,2 \cdot 10^{10}$ |

II.2.1.2.3 Analyse aux neutrons de réacteur

La figure II.7 indique le schéma de principe de l'analyse par activation telle qu'elle est habituellement pratiquée.

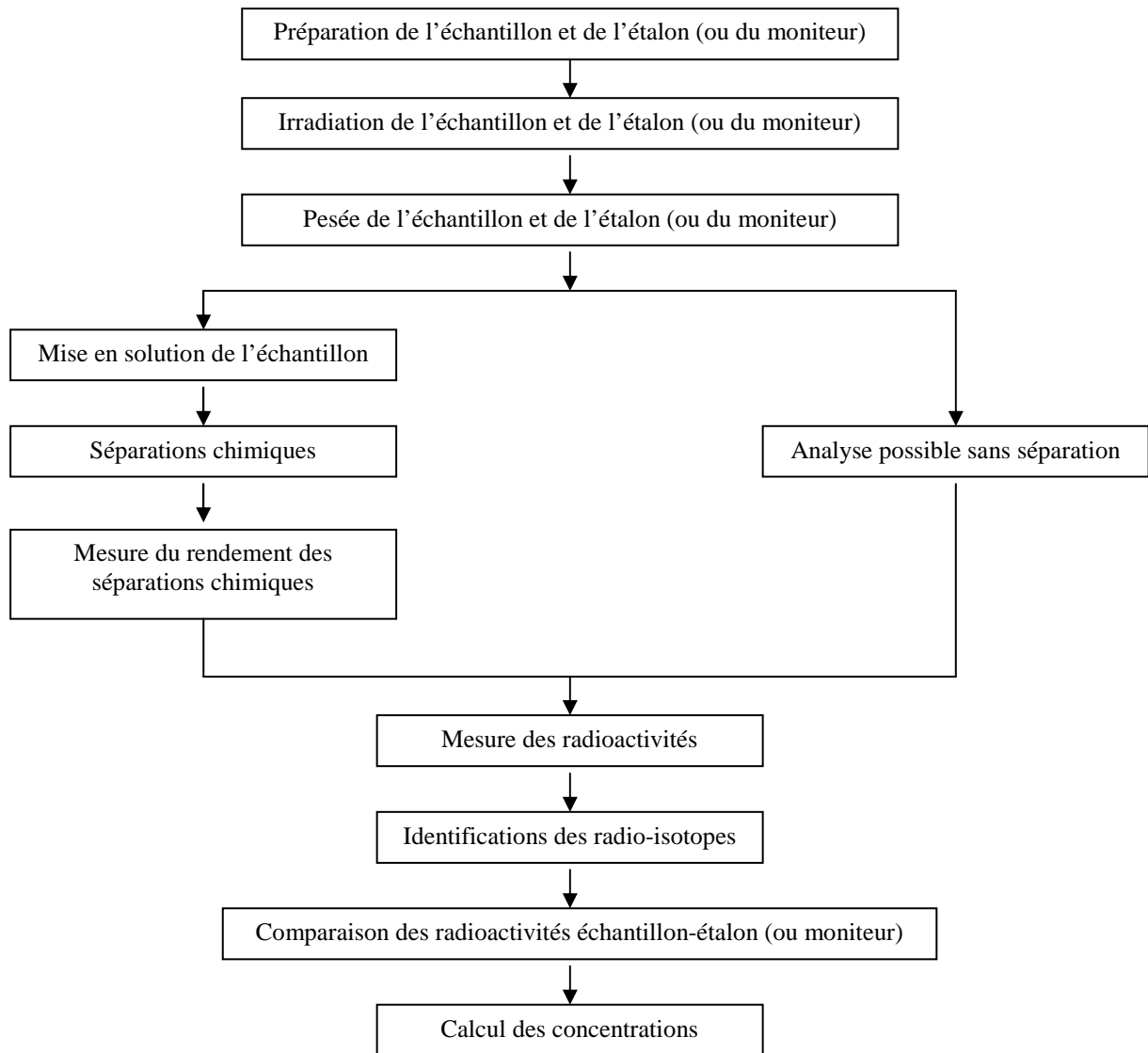


Figure II.7 : Schéma de principe de l'analyse par activation

II.2.1.2.3.1 Méthodes d'étalonnage

La méthode d'étalonnage la plus simple consiste à partir de l'élément lui-même sous une forme chimique connue, d'en faire une solution titrée et d'en déposer une quantité convenable sur un support s'activant aussi peu que possible durant l'irradiation (papier filtre par exemple). Dans les mêmes conditions d'irradiation et de mesure, le rapport des radioactivités du même élément dans l'échantillon et dans l'étalon ramenées à la même masse (activités spécifiques) est égal au rapport des concentrations :

$$C_{éc} = \frac{A_{éc} \cdot C_{ét}}{A_{ét}} \quad (15)$$

avec $C_{éc}$ et $C_{ét}$ concentration de l'élément dans l'échantillon et dans l'étalon,
 $A_{éc}$ et $A_{ét}$ activités spécifiques de l'élément dans l'échantillon et dans l'étalon.

Cette méthode est simple et sûre, mais lorsque l'on a un grand nombre d'éléments à doser, il faut préparer un grand nombre d'étalons qui occupent beaucoup de place dans la navette d'irradiation. Leur préparation et leur mesure prennent beaucoup de temps. Aussi, deux autres méthodes d'étalonnages sont utilisées. L'une consiste à utiliser des étalons de référence commercialisés par les instituts internationaux, spécialisés dans les matériaux de référence (AIEA et BCR en Europe, NIST aux États-Unis par exemple). Ces standards ont des teneurs certifiées en un certain nombre d'éléments et l'on peut en trouver de nature semblable à celle de l'échantillon à analyser, ce qui permet de tester sur eux l'ensemble de la procédure analytique. Par contre, beaucoup d'éléments ne sont pas certifiés et pour ceux qui le sont, l'étalonnage est un étalonnage secondaire, tributaire de l'intervalle de confiance de la certification. De plus, il peut parfois y avoir des interférences de raies entre les radio-isotopes créés par irradiation.

Une autre méthode s'est développée et répandue dans les laboratoires d'analyse par activation. Cette méthode, dite du K0 (Simonits A et al, 1975), est basée sur un moniteur de flux qui sert de référence pour tous les éléments. La méthode prend en compte les caractéristiques nucléaires des radio-isotopes, les conditions d'irradiation, la variation des sections efficaces en fonction de l'énergie des neutrons et l'efficacité de la détection aux différentes énergies mesurées. La formule (15) devient :

$$C_{éc} = \frac{A_{éc}}{A_{m0}} \frac{1}{K_0} \frac{f + Q_{m0}(\alpha)}{f + Q_{éc}(\alpha)} \frac{\epsilon_{m0}}{\epsilon_{éc}} \quad (16)$$

avec

f: Rapport du flux de neutrons thermiques au flux de neutrons épithermiques,

Q: Le rapport de l'intégrale de résonance (qui intègre les variations de la section efficace en fonction des débits et des énergies des neutrons épithermiques et rapides) à la section efficace pour les neutrons thermiques,

α : Facteur qui traduit l'écart à la loi de la variation du flux épithermique en fonction de l'inverse de l'énergie,

ϵ : Efficacité du détecteur à l'énergie de la raie mesurée,

K_0 : Facteur qui combine les caractéristiques nucléaires et de détection de l'isotope d'un élément et du moniteur.

L'or, le zirconium et le fer sont les éléments les plus souvent utilisés comme moniteurs de flux. Si elle est bien maîtrisée, la méthode du K_0 conduit pratiquement à la même précision et à la même justesse que celle par étalonnage direct avec un étalon mono-élémentaire. De plus, la méthode permet de doser tous les éléments détectés, y compris ceux qui n'étaient pas attendus. Aussi la méthode du K_0 a-t-elle de plus en plus tendance à se répandre dans les laboratoires qui pratiquent de façon permanente l'analyse par activation neutronique (De Corte F et al, 1997). Ces méthodes d'étalonnage supposent qu'échantillons et étalons soient irradiés de façon homogène dans le même flux de neutrons. Ce n'est pas toujours le cas car certains matériaux ont une section efficace de capture neutronique très importante (plus de 100 barns pour l'argent, près de 4 000 pour le bore par exemple). Il faut alors tenir compte de l'atténuation du faisceau de neutrons au sein même des échantillons épais et à leur voisinage (effet d'ombre). Des formules tenant compte des caractéristiques nucléaires et géométriques de ces échantillons ont été proposées (Fedoroff M et al, 1979).

II.2.1.2.3.2 Préparation de l'échantillon

La forme géométrique de l'échantillon importe peu. En effet, les neutrons, à cause de leur charge nulle, ont un grand pouvoir de pénétration dans la matière, sauf pour quelques éléments (bore, cadmium...) qui ont une très forte section efficace de capture neutronique (plusieurs milliers de barns). Théoriquement, il est possible d'appliquer la méthode aux solides, aux liquides et aux gaz. En fait, sauf exception, à cause des phénomènes de radiolyse et des risques de contamination, les échantillons sont irradiés sous forme solide, enveloppés par exemple dans du papier d'aluminium ou placés dans un tube scellé en silice. Ces deux matériaux peuvent être obtenus très purs et ils conduisent à des radio-isotopes dont la radioactivité décroît rapidement après irradiation. Les masses irradiées peuvent varier de quelques milligrammes à quelques grammes et même beaucoup plus si le dispositif prévu pour l'irradiation le permet (Overwater R.M.W et al, 1996).

Dans la majorité des cas, échantillons, étalons, ou moniteurs de flux, sont placés dans une navette fermée, adaptée au dispositif de transfert. Cette navette peut être en matière plastique pour les irradiations courtes (moins d'une heure à 10^{13} n.cm⁻².s⁻¹), en graphite ou en aluminium pour les irradiations plus longues.

L'analyse par activation neutronique permet de doser un grand nombre d'éléments dans les échantillons de roches et de sédiments, sans aucune séparation chimique préalablement aux mesures de radioactivité. C'est d'ailleurs un grand avantage de cette méthode qui évite ainsi des dissolutions souvent difficiles. Les échantillons de roches et de sédiments collectés sont broyés grossièrement avec un broyeur à mâchoire puis subissent un broyage très fin à l'aide d'un broyeur en agate qui permet d'éviter toute contamination en W, Co, Ta...etc. Par broyages successifs, on a abouti à une poudre à grains très fins ($< 100\mu\text{m}$) qui est représentative de l'échantillon collecté au départ. Les résultats que nous avons retenus pour les échantillons de sédiments et de roches sont ceux obtenus ainsi, directement à partir de la poudre irradiée. Les échantillons d'un poids moyen de 100 mg sont pesés et enveloppés de deux manières différentes selon le mode d'irradiation voulu. Pour les échantillons de la matière en suspension, les filtres chargés ont été découpés en des petits morceaux afin de faciliter leur préparation sous forme de pastilles d'un diamètre de 1 cm. Pour avoir ces pastilles, les morceaux de filtres ont été mélangés avec de la cellulose.

Ainsi, dans le cas des irradiations courtes, l'échantillon a été enveloppé dans du plastique et placé dans une navette en polyéthylène avec 3 à 6 mg de fil d'or IRMM-530 (Al/Au l'alliage contenant 0,100 % certifiés) comme un moniteur de flux. Les navettes ainsi préparées ont été irradiées pendant 30 s à 2 min. Après l'irradiation, quatre comptages successifs respectivement de 2, 5, 15 et 60 minutes ont été effectués pour chaque échantillon. Cette procédure nous a permis la détermination de Na, K, Ti, Al, V, Mn et Dy.

Pour les irradiations longues, environ 100 mg d'échantillon ont été pesés et enveloppés dans une feuille d'aluminium de très haute pureté. Les échantillons ont été placés dans une navette d'aluminium qui peut contenir jusqu'à 10 échantillons. Un moniteur de flux en fer et une quantité d'environ 100 mg d'un matériau de référence certifié qui est le (Soil7), distribué par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique ont été préparés de la même façon. Le temps d'irradiation était d'environ 7 heures. Après irradiation, les échantillons ont été comptés trois fois sur un détecteur germanium HPGE après 7, 15 et 30 jours de décroissance.

L'utilisation des conteneurs cadmium avec Osiris permet d'élargir les possibilités analytiques en traces dans les échantillons analysés (MES, sédiments et roches), c'est pour cela, pour certains éléments (Rb, Cs, Ba, Sr, Ni, Tb, Zr, Hf, Th et U), les irradiations ont été aussi effectués derrière cadmium (activation à l'aide des neutrons épithermiques). De telles irradiations thermiques et épithermiques ont été développées au LPS (Joron et al, Chayla et al, et Raimbault et al en 1997). Ils ont été appliqués pour la détermination de Rb, Cs, Ba, Sc, Cr,

Fe, Co, Ni, Zn, As, Sb, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Zr, Hf, Ta, Mo, W, Th et U, en utilisant les deux réacteurs.

Les caractéristiques des comptages effectués qu'il s'agisse d'irradiations longues ou courtes sont représentées respectivement dans les tableaux II.3 et II.4

Tableau II.3 : Caractéristiques des comptages effectués dans le cas des longues irradiations.

| | 1 ^{er} Comptage | | | 2 ^{ème} Comptage | | | 3 ^{ème} Comptage | | |
|--------------------------|--------------------------|---------|---------------|---------------------------|---------|---------------|---------------------------|----------|----------------|
| Temps de refroidissement | 7 jours | | | 15 jours | | | 30 jours | | |
| Temps de comptage | 1H | | | 4 H | | | 8 H | | |
| Elément | Radio-isotope | Période | Energie (keV) | Radio-isotope | Période | Energie (keV) | Radio-isotope | Période | Energie (keV) |
| Na | ²⁴ Na | 15,02 H | 1368,4 | | | | | | |
| Sc | | | | | | | ⁴⁶ Sc | 83,60 J | 889,3 |
| Cr | | | | | | | ⁵¹ Cr | 27,69 J | 320 |
| Fe | | | | ⁵⁹ Fe | 44,60 J | 1099,2 | | | |
| Co | | | | | | | ⁶⁰ Co | 5,27 A | 1173,2 |
| Zn | | | | | | | ⁶⁵ Zn | 244 J | 1115,5 |
| As | ⁷⁶ As | 26,32 H | 559,2 | | | | | | |
| Br | ⁸² Br | 35,30 H | 554,3 | | | | | | |
| Rb | | | | ⁸⁶ Rb | 18.66 J | 1076,6 | | | |
| Sr | | | | | | | ⁸⁵ Sr | 64,84 J | 514,00 |
| Zr | | | | | | | ⁹⁵ Zr | 64,03 J | 756,7 |
| Mo | ⁹⁹ Mo | 66,02 H | 140,5 | | | | | | |
| Sb | | | | | | | ¹²⁴ Sb | 60,20 J | 1691 |
| Cs | | | | | | | ¹³⁴ Cs | 2,06 A | 795,8 |
| Ba | | | | ¹³¹ Ba | 11,53 J | 496,3 | | | |
| La | ¹⁴⁰ La | 40,2 H | 1596,5 | | | | | | |
| Ce | | | | ¹⁴¹ Ce | 32,50 J | 145,4 | | | |
| Nd | | | | ¹⁴⁷ Nd | 10,98 J | 91,1 | | | |
| Sm | ¹⁵³ Sm | 46,70 H | 103,2 | | | | | | |
| Eu | | | | | | | ¹⁵² Eu | 13,51 A | 121,80 |
| Tb | | | | | | | ¹⁶⁰ Tb | 72, 10 J | 965,1 |
| Yb | | | | ¹⁷⁵ Yb | 4,19 J | 396,3 | | | |
| | | | | ¹⁶⁹ Yb | 32,02 J | 63,1 | | | |
| Lu | | | | ¹⁷⁷ Lu | 6,74 J | 208,4 | | | |
| Hf | | | | ¹⁸¹ Hf | 42,39 J | 133,40 | | | |
| Ta | | | | | | | ¹⁸² Ta | 114,43 J | 1121,30 |
| W | ¹⁸⁷ W | 23,90 H | 685,7 | | | | | | |
| Th | | | | ²³³ Pa | 27,00 J | 312 | | | |
| U | ²³⁹ Np | 2,35 J | 277,6 | | | | | | |

Tableau II.4 : Caractéristiques des comptages effectués dans le cas des courtes irradiations.

| | 1 ^{er} Comptage | | | 2 ^{ème} Comptage | | | 3 ^{ème} Comptage | | | 4 ^{ème} Comptage | | |
|---------|-----------------------------------------------------|---------|------------------|---------------------------|---------|------------------|---------------------------|---------|------------------|---------------------------|---------|------------------|
| T.R | Directement après irradiation d'environ 30s à 2 Mn. | | | | | | | | | | | |
| T.C | 120 s | | | 300 s | | | 900 s | | | 3600 s | | |
| Elément | Radio- | Période | Energie (keV) | Radio- | Période | Energie (keV) | Radio- | Période | Energie (keV) | Radio- | Période | Energie (keV) |
| | isotope | | | isotope | | | isotope | | | isotope | | |
| Na | | | | | | | | | | ²⁴ Na | 15,02 H | 1368,4 |
| Al | ²⁸ Al | 2,24 Mn | 1778,9 | ²⁸ Al | 2,24 Mn | 1778,9 | | | | | | |
| K | | | | | | | | | | ⁴² K | 12,36 H | 1524,7 |
| Ti | ⁵¹ Ti | 5,75 Mn | 320 | ⁵¹ Ti | 5,75 Mn | 320 | | | | | | |
| V | ⁵¹ V | 3,75 Mn | 1434 | ⁵¹ V | 3,75 Mn | 1434 | | | | | | |
| Mn | | | | | | | ⁵⁶ Mn | 2,58 H | 846,8 | | | |
| Dy | | | | | | | ¹⁶⁵ Dy | 2,33 H | 94,7 | | | |

T.R = Temps de refroidissement

T.C = Temps de comptage

II.2.1.2.3.3 Traitement de l'échantillon après irradiation

L'ouverture des navettes irradiées est effectuée par un technicien spécialisé à l'aide de télémanipulateurs dans une cellule blindée. La transmission des navettes à la salle de comptage se fait par pneumatique. Dans cette salle, les échantillons sont manipulés avec des gants derrière un mur de plomb pour la protection de l'opérateur.

Échantillon et moniteur sont extraits de la navette d'irradiation dans un laboratoire aménagé à cet effet. Les échantillons, séparés les uns des autres à l'aide de pinces en plastique à usage unique, sont ensuite disposés dans des pots en polyéthylène convenables pour le comptage. L'ensemble des opérations se fait derrière un muret de plomb afin de protéger le manipulateur des irradiations. Les échantillons sont ensuite apportés dans la salle de comptage à bas bruit de fond où ils seront stockés dans un château de plomb avant d'être analysés sur les détecteurs de rayons gamma.

En analyse classique de traces, l'échantillon, s'il est solide, est généralement décapé pour éliminer les pollutions de surface difficilement évitables. En analyse par activation, les pollutions naturelles introduites après la fin de l'irradiation ne peuvent pas fausser les mesures de radioactivité. Dans le cas favorable des matériaux relativement purs s'activant peu ou donnant des radio-isotopes de périodes courtes (aluminium, magnésium, silicium, leurs oxydes...), il est possible avec les dispositifs modernes de spectrométrie γ de détecter et de doser sur un même échantillon une quarantaine d'éléments. On parle alors d'analyse par

activation neutronique instrumentale (INAA : instrumental neutron activation analysis). Dans les autres cas, la séparation chimique après irradiation permet d'optimiser les performances de la méthode désignée alors sous le sigle RNAA (radiochemical neutron activation analysis). Les radio-isotopes créés par l'irradiation ayant les mêmes propriétés chimiques que les éléments dont ils ont le numéro atomique, les séparations chimiques feront appel aux mêmes méthodes que celles utilisées par l'analyse quantitative classique (précipitation, extraction par solvant, échange d'ions, électrolyse, combustion...)

L'emploi des détecteurs à semi-conducteurs et des micro-ordinateurs a profondément transformé l'usage des séparations chimiques en analyse par activation. La résolution en énergie des détecteurs à semi-conducteurs est environ 30 fois meilleure que celle des scintillateurs précédemment utilisés ce qui a permis d'étendre considérablement le domaine de l'analyse par activation neutronique instrumentale.

II.2.1.2.3.4 Mesures des radioactivités, traitement des spectres γ

La figure II.8 représente le schéma d'une chaîne de spectrométrie γ . Cette chaîne se compose d'un détecteur à semi-conducteur qui est actuellement dans la majorité des cas en germanium de très haute pureté. Ces détecteurs permettent de mesurer les rayons γ dans une gamme d'énergie de l'ordre de la centaine de keV jusqu'à quelques MeV. Le pouvoir séparateur de ces détecteurs est de 1,5 à 1,8 keV pour une énergie de l'ordre du MeV. L'efficacité dépend de la taille du cristal qui peut atteindre actuellement 1 dm³. Quelquefois, l'émission X de certains radio-isotopes (des terres rares, du brome, du cuivre...) peut conduire à des déterminations plus sensibles que l'émission γ (Habib S et al, 1981), notamment dans les matériaux biologiques (Rapaport M.S et al, 1979), et géologiques (Voldet Pet al, 1982). Le détecteur alors utilisé est soit en silicium dopé lithium Ge(Li) pour des énergies de 1 à 30 keV, soit en germanium de haute pureté sous forme planaire pour des énergies de 1 à 150 keV.

Le détecteur est associé à un préamplificateur, un amplificateur et une haute tension. Le signal sortant de l'amplificateur est envoyé dans un codeur multicanaux (en général 4 000 ou 8 000) qui permet d'exploiter totalement la résolution en énergie du détecteur. Différents systèmes ont été proposés pour compenser les pertes de comptage au cours de la mesure des échantillons très radioactifs. Parmi ceux-ci, celui proposé par G.P. Westphal (1981,1996) donne de très bons résultats, surtout pour les dosages utilisant des radio-isotopes de période courte. Une chaîne de mesure au LPS est équipée d'un tel système.

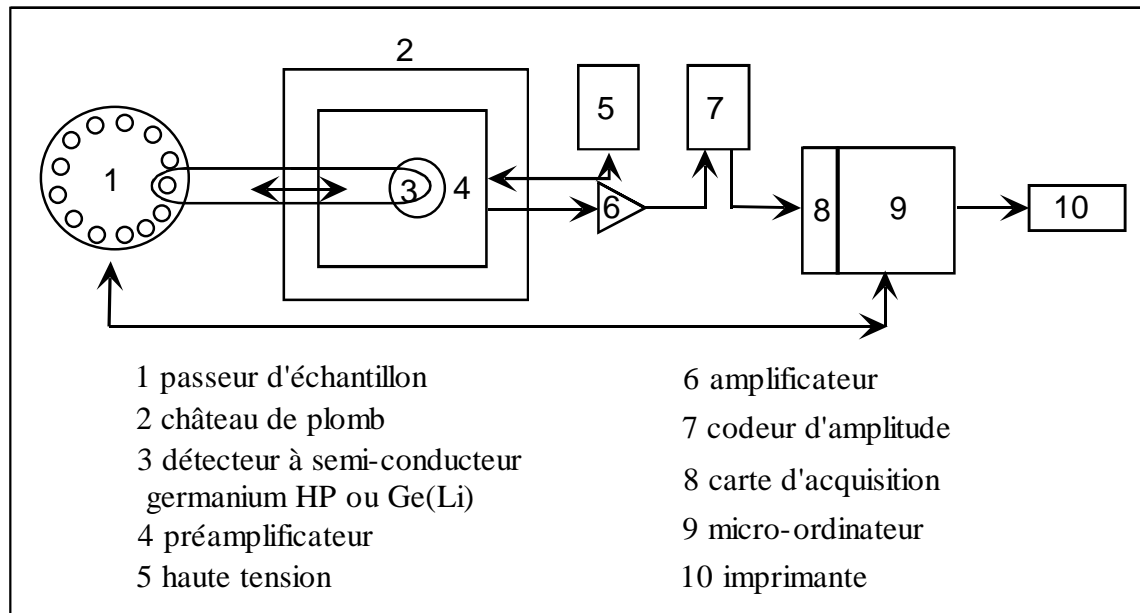


Figure II.8 : Schéma d'une installation de mesure des rayons γ utilisée en analyse par activation.

Un micro-ordinateur pilote à la fois la mesure et le traitement du signal. Un passeur automatique d'échantillons, mécanique ou pneumatique, permet de disposer jusqu'au 12 échantillons et de les placer successivement sur le détecteur. Le traitement du signal comprend la recherche et l'identification des différents pics, leur sommation bruit de fond déduit. Les activités sont ramenées au même temps, en général celui de la fin de l'irradiation. Le calcul des concentrations est fait pour chaque élément sur un ou plusieurs pics avec le calcul de l'erreur et de la limite de détection. Des logiciels de calcul peuvent être développés en tout ou en partie par les utilisateurs, ce qui permet d'avoir des programmes plus sûrs, mieux adaptés aux problèmes à traiter et beaucoup plus complets, par exemple en y intégrant la méthode du K_0 (Piccot D et al, 1997),

II.2.1.2.3.5 Performances de l'analyse par activation neutronique

- **Sensibilité**

L'analyse par activation neutronique passe pour particulièrement sensible. Elle permet en effet dans les cas favorables de discerner un atome parmi mille milliards (10^{12}). Comme la quantité de matière concernée par l'analyse atteint souvent le gramme et plus, les limites de détection peuvent être largement inférieures au picogramme. Ces limites de détection sont du même ordre que celles optimales que l'on peut atteindre en principe par les méthodes de

spectrométrie de masse. En effet, ces dernières méthodes sont capables de détecter un nombre d'atomes beaucoup plus faible, mais elles concernent des quantités de matière elles aussi beaucoup plus faibles. De plus, l'analyse par activation, en raison de l'absence de blancs après irradiation, profite pleinement de ses limites théoriques et les atteint couramment. Le tableau II.5 indique les éléments qu'il est possible de doser et les limites qu'il est possible d'atteindre par NAA. En analyse par activation neutronique, la limite de détection est imposée principalement par le bruit de fond au moment des mesures. Aussi, les limites de détection expérimentalement obtenues sont d'autant plus faibles que le matériau est plus pur. Il est admis que le nombre d'impulsions mesurées au voisinage d'une énergie donnée suit une distribution statistique normale (loi Laplace-Gauss). Avec une telle distribution, l'écart-type est égal à la racine carrée du bruit de fond mesuré B_F et la valeur de la limite de détection prend la forme :

$$L_D = K \sqrt{B_F} \quad (17)$$

K étant généralement pris égal à 5 ou 6.

Une formule plus élaborée a été proposée par Currie (1968) qui distingue le seuil de détection L_C , nombre d'impulsions en dessous duquel on peut estimer que l'élément n'est pas présent avec une probabilité de 95 % :

$$L_C = (1,645)^2 + \sqrt{B_F + \sigma_{BF}^2} \quad (18)$$

de la limite de détection L_D à partir de laquelle le nombre d'impulsions mesurées ne peut être inférieur à L_C , avec une probabilité de 95 % :

$$L_D = (1,645)^2 + 2L_C = 2,71 + 3,29\sqrt{B_F + \sigma_{BF}^2} \quad (19)$$

avec σ_{BF} écart type sur la mesure du bruit de fond.

$$L_D = 2,71 + 4,65\sqrt{B_F} \quad (20)$$

Si le bruit de fond est mesuré pendant le même temps que l'échantillon.

Cette formule dite de Currie est très généralement adoptée dans les publications concernant l'analyse par activation. Pour un bruit de fond de quelques impulsions (entre 1 et 6), elle conduit à des limites de détection très voisines de celles obtenues par la formule (17) en prenant $K = 6$.

Tableau II.5 : Limites de détection obtenues après irradiation aux neutrons de réacteurs (μg) (Revel. G, 1999) (1)

| Ia | IIa | IIIa | Va | VIa | VIIa | VIII | | | | Ib | IIb | IIIb | IVb | Vb | VIb | VIIb | O |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ^1H | | | | | | | | | | | | | | | | | ^2He |
| ^3Li | ^4Be | | | | | | | | | | | ^5B | ^6C | ^7N | ^8O | ^9F | ^{10}Ne |
| ^{11}Na | ^{12}Mg | | | | | | | | | | | ^{13}Al | ^{14}Si | ^{15}P | ^{16}S | ^{17}Cl | ^{18}Ar |
| 10^{-5} | 10^{-2} | | | | | | | | | | | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-2} | 10^{-1} | 10^{-5} | 10^{-6} |
| ^{19}K | ^{20}Ca | ^{21}Sc | ^{22}Ti | ^{23}V | ^{34}Cr | ^{25}Mn | ^{26}Fe | ^{27}Co | ^{28}Ni | ^{29}Cu | ^{30}Zn | ^{31}Ga | ^{32}Ge | ^{33}As | ^{34}Se | ^{35}Br | ^{36}Kr |
| 10^{-5} | 10^{-2} | 10^{-7} | 10^{-3} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-7} | 10^{-3} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-6} | 10^{-3} | 10^{-7} | 10^{-5} | 10^{-6} | |
| ^{37}Rb | ^{38}Sr | ^{39}Y | ^{40}Zr | ^{41}Nb | ^{42}Mo | ^{43}Tc | ^{44}Ru | ^{45}Rh | ^{46}Pd | ^{47}Ag | ^{48}Cd | ^{49}In | ^{50}Sn | ^{51}Sb | ^{52}Te | ^{53}I | ^{54}Xe |
| 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-1} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-2} | * | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-4} | 10^{-6} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-3} | 10^{-6} | 10^{-3} | 10^{-5} | |
| ^{55}Cs | ^{56}Ba | TR | ^{72}Hf | ^{73}Ta | ^{72}W | ^{75}Re | ^{76}Os | ^{77}Ir | ^{78}Pt | ^{79}Au | ^{80}Hg | ^{81}Tl | ^{82}Pb | ^{83}Bi | ^{84}Po | ^{85}At | ^{86}Rn |
| 10^{-6} | 10^{-2} | | 10^{-5} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-4} | 10^{-7} | 10^{-3} | 10^{-8} | 10^{-5} | 10^{-2} | | 10^{-2} | * | * | * |
| ^{87}FR | ^{88}Ra | ^{89}Ac | ^{90}Th | ^{91}Pa | ^{92}U | | | | | | | | | | | | |
| * | * | * | 10^{-5} | * | 10^{-6} | | | | | | | | | | | | |
| | | | ^{57}La | ^{58}Ce | ^{59}Pr | ^{60}Nd | ^{61}Pm | ^{62}Sm | ^{63}Eu | ^{64}Gd | ^{65}Tb | ^{66}Dy | ^{67}Ho | ^{68}Er | ^{69}Tm | ^{70}Yb | ^{71}Lu |
| | | | 10^{-7} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-3} | * | 10^{-7} | 10^{-7} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-5} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-6} |

(1) Irradiation : flux $1 \times 10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; durée : à saturation ou 3 jours au plus.

Détection par mesure β : 30 à 60 imp/min rendement 10% ; par mesure γ : rendement 2% sur le pic 1332 keV du ^{60}Co .

* Eléments constitués par des radio-isotopes de très forte activités spécifique, détectables avec une grande sensibilité ($< 10^{-3}$).

• Précision

En moyenne les dosages par activation neutronique sont obtenus avec une précision de l'ordre de 5 à 10 %. Sauf aux très faibles teneurs pour lesquelles la statistique de mesure devient prépondérante, la principale cause d'imprécision provient des conditions d'irradiation. En effet, les flux ne sont pas homogènes dans le temps et dans l'espace, aussi l'échantillon n'est jamais irradié par rigoureusement le même nombre de neutrons que l'étalon, ce qui introduit une erreur systématique habituellement estimée de 3 à 5 %. Cette erreur peut être ramenée en dessous de 1 % par des dispositifs spéciaux, par exemple en entourant l'échantillon d'étalons.

• Justesse

C'est probablement la qualité dominante de l'analyse par activation par rapport aux autres méthodes d'analyse. Les causes d'erreur générales de l'analyse classique (pertes et pollutions) sont, sinon toujours éliminées, du moins minimisées et contrôlées. Par contre, l'analyse par activation présente certaines causes d'erreur qui lui sont propres et qu'il importe de connaître. La création d'un même radio-isotope à partir de plusieurs éléments différents est la principale de ces causes d'erreur. Les réactions (n,γ) sont généralement très sélectives. Les réactions interférentes peuvent provenir soit d'éléments voisins dans la classification périodique, par les réactions (n,p) , (n,α) , $(n,2n)$, en général beaucoup moins probables que la (n, γ) , soit de la fission de l'uranium. À titre d'exemple, le tableau II.6 donne les blancs introduits par les neutrons rapides pour le dosage du sodium dans le magnésium, l'aluminium et le silicium pour les irradiations faites dans deux réacteurs du centre d'études de Saclay. L'un d'eux, Orphée, est équipé d'un caisson à eau lourde qui permet d'avoir un rapport $\Phi_{\text{therm}} / \Phi_{\text{rap}}$ pouvant atteindre 4500 alors que dans l'autre, Osiris, ce rapport est de l'ordre de 7. Ces risques d'interférence sont bien connus ; ils peuvent être mesurés, à défaut d'être éliminés, en faisant simultanément l'analyse du même échantillon hors et dans du cadmium.

Tableau II.6 : Production du radio-isotope $^{24}\text{Na}^*$ utilisé pour le dosage du sodium par activation neutronique

| Elément | Réaction nucléaire | Teneur apparente en sodium produite par l'élément après irradiation dans le réacteur | |
|-----------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| | | Osiris | Orphée |
| Na | $^{23}\text{Na}(n, \gamma) ^{24}\text{Na}^*$ | 1 | 1 |
| Mg | $^{24}\text{Mg}(n, p) ^{24}\text{Na}^*$ | 3×10^{-4} | 2×10^{-5} |
| Al | $^{27}\text{Al}(n, \alpha) ^{24}\text{Na}^*$ | $1,6 \times 10^{-4}$ | 1×10^{-5} |
| Si | $^{26}\text{Si}(n, p\alpha) ^{24}\text{Na}^*$ | 3×10^{-10} | $<1 \times 10^{-10}$ |

* isotope radioactif

Tableau II.7 : Teneurs apparentes produites par la fission de l'uranium par une irradiation de 72 heures dans le canal H₂ du réacteur Osiris

| Elément dosé | Radio-isotope utilisé | Rendement de fission de ^{235}U Dans les neutrons thermiques | Teneur apparente de l'élément produite pour l'uranium | |
|--------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|
| | | | Calculée | Mesurée |
| Zr | $^{95}\text{Zr}^*$ | 6,4% | 10,5 | 9,2 |
| Mo | $^{99}\text{Mo}^*$ | 6,5% | 3,5 | 2,8 |
| La | $^{140}\text{Ba} \xrightarrow{\beta^-} ^{140}\text{La}$ | 6,3% | 0,002 | 0,003 |
| Ce | ^{141}Ce | 6% | 0,3 | 0,2 |

* isotope radioactif

Tous ces cas sont en nombre très limité pour les irradiations faites aux neutrons de réacteur et ils sont bien connus des expérimentateurs. La fission de l'uranium peut également créer des radio-isotopes identiques à ceux utilisés pour le dosage par activation neutronique des éléments de numéro atomique voisin de 95 et 140. Le tableau II.7 indique le risque d'erreur introduit dans le dosage de certains de ces éléments. Ce risque n'est pas négligeable compte tenu des valeurs de la section efficace de fission de l'uranium 235 dans les neutrons thermiques et épithermiques (de l'ordre de 600 barns). Il est bien connu pour le dosage des terres rares dans des échantillons géologiques. Dans les cas extrêmes, par exemple le dosage des terres rares dans les roches uranifères, la séparation chimique de l'uranium avant irradiation peut s'avérer nécessaire, les blancs introduits par cette séparation étant soigneusement mesurés. Dans la majorité des cas, une telle opération n'est pas nécessaire car les teneurs en uranium sont faibles en général. Toutefois, pour le dosage de traces de zirconium dans un échantillon inconnu, une vérification de la teneur en uranium s'impose. Par contre, la spectrométrie γ est très sélective car il est pratiquement impossible de confondre deux radio-isotopes émetteurs γ si les mesures sont faites correctement, c'est-à-dire plusieurs fois espacées dans le temps pour vérifier les périodes de décroissance et si tous les pics γ de chaque radio-isotope sont contrôlés.

L'analyse par activation occupe une place à part parmi les méthodes d'analyse. En général elle est réservée aux analyses de traces dans les cas difficiles. Comme les autres méthodes, l'analyse par activation n'échappe pas à de nombreuses causes d'erreur, d'autant plus difficiles à mettre en évidence, et donc à éviter, que les teneurs à doser sont plus faibles et les échantillons de référence plus rares. Cependant, par son principe même, l'analyse par activation offre à l'analyste la possibilité d'éviter la plupart d'entre elles (Revel G, 1984). L'analyse par irradiation dans les neutrons de réacteur, sans séparation chimique des radio-isotopes produits (INAA), est à préférer toutes les fois où elle conduit à une sensibilité suffisante. Cette méthode est largement multi-élémentaire, elle permet de doser une soixantaine d'éléments dont une quarantaine après une seule irradiation dans les cas favorables. La totalité de l'échantillon est concernée par l'analyse. Sa sensibilité est particulièrement grande et il est possible d'analyser plusieurs échantillons simultanément. La méthode du K_0 simplifie encore ces analyses en ayant à préparer et à mesurer qu'un seul moniteur de flux pour l'ensemble des échantillons analysés et des éléments dosés, quelle que soit leur concentration.

II.2.2. Analyse multi-élémentaire par ICP-MS

Le spectromètre de masse couplée à un plasma inductif d'argon est un instrument largement utilisé en géochimie. Il est devenu un instrument incontournable pour l'analyse des éléments en trace et "ultra-traces" dans les roches, l'eau, les sols, ainsi que la plupart des matériaux, depuis la matière organique jusqu'aux composants électroniques.

Son nom usuel ("ICP-MS") est dérivé des initiales de l'appellation anglaise "Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer". L'échantillon à analyser subit d'abord un traitement chimique visant à dissoudre totalement les différents composants qui le constituent. La solution ainsi obtenue est ensuite introduite à l'aide d'une pompe péristaltique dans une chambre de vaporisation où il est transformé en un aérosol de très fines gouttelettes à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans un plasma d'argon à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour ioniser complètement la plupart des éléments. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse. Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Un détecteur d'ions enregistre alors les ions transmis; pour un isotope donné, le nombre d'ions

mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel permettant le traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement.

Même si l'ICP-MS peut être utilisé pour mesurer certains rapports isotopiques, il ne peut rivaliser dans ce domaine avec les spectromètres de masse à secteur magnétique, en particulier ceux dotés de multi-collecteurs. Le véritable domaine de prédilection de l'ICP-MS est l'analyse multi-élémentaire des éléments en trace. En "routine", cet appareil permet d'analyser en quelques minutes 50 à 70 éléments différents dans les matériaux les plus variés. Il est par ailleurs doué d'une excellente sensibilité, lui permettant de détecter des éléments présents au niveau du ppt dans une solution de roche ou dans de l'eau, soit une partie par trillion (1 ppt = 10^{-12} g/g). Sans aucune séparation chimique, il permet l'analyse de nombreux éléments en trace au niveau du ppb (10^{-9} g/g) dans tous les types de roches, après leur mise en solution.

II.2.2.1. Les principales composantes de l'ICP-MS.

Schématiquement, une ICP-MS comprend quatre parties importantes: a) un système d'introduction couplé à un générateur d'ions, en l'occurrence une torche à plasma d'argon à très haute température; b) une interface et un système de focalisation des ions; c) un séparateur de masse de type quadripôle; d) un détecteur d'ions (Bouhnick-Le-Coz M. et al, 2001). La figure II.9 montre l'ICP-MS utilisé au laboratoire Pierre Süe alors que la figure II.10 illustre l'assemblage de ces quatre parties, dont les caractéristiques et la mise en oeuvre sont détaillées plus bas.



Figure II.9 : Photo de l'ICP- MS utilisé au laboratoire Pierre Süe

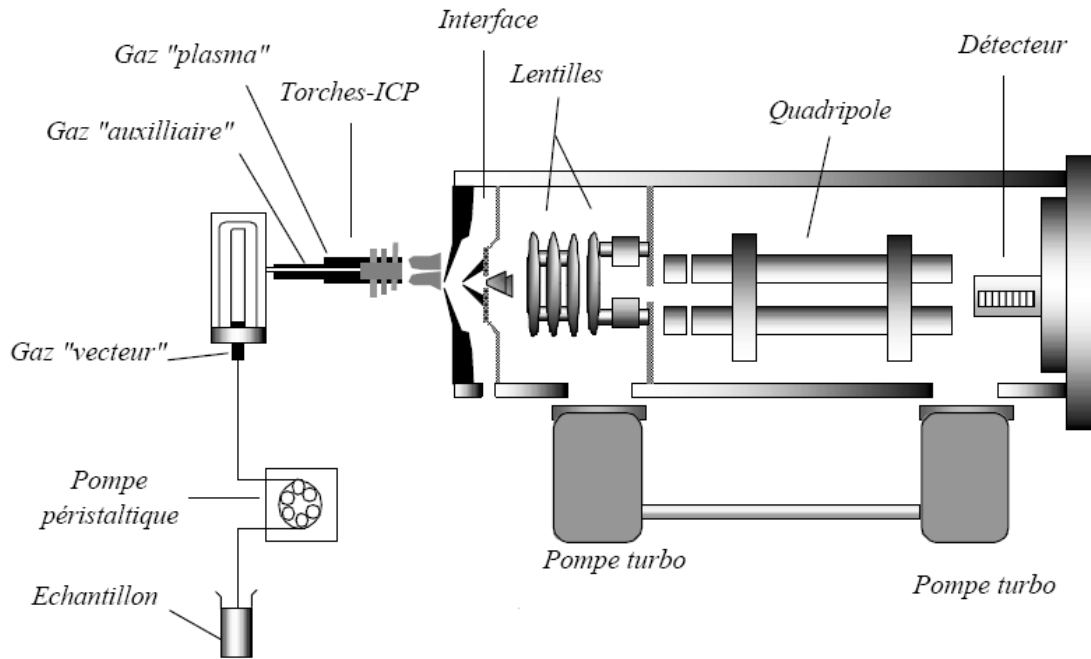


Figure II.10: Schéma type d'une ICP-MS

II.2.2.1.1. Le système d'introduction et la torche à plasma

L'échantillon liquide (filtré et acidifié, dans le cas d'une eau naturelle ou mis en solution dans les cas des échantillons de matière en suspension ou de sédiments) est entraîné à l'aide d'une pompe péristaltique jusqu'au nébuliseur. Il est ensuite introduit dans la torche sous forme d'aérosol par pompage au travers du nébuliseur. Les arrivées du gaz vecteur (l'argon, en l'occurrence) et de la solution à analyser sont perpendiculaires (figure II.11).

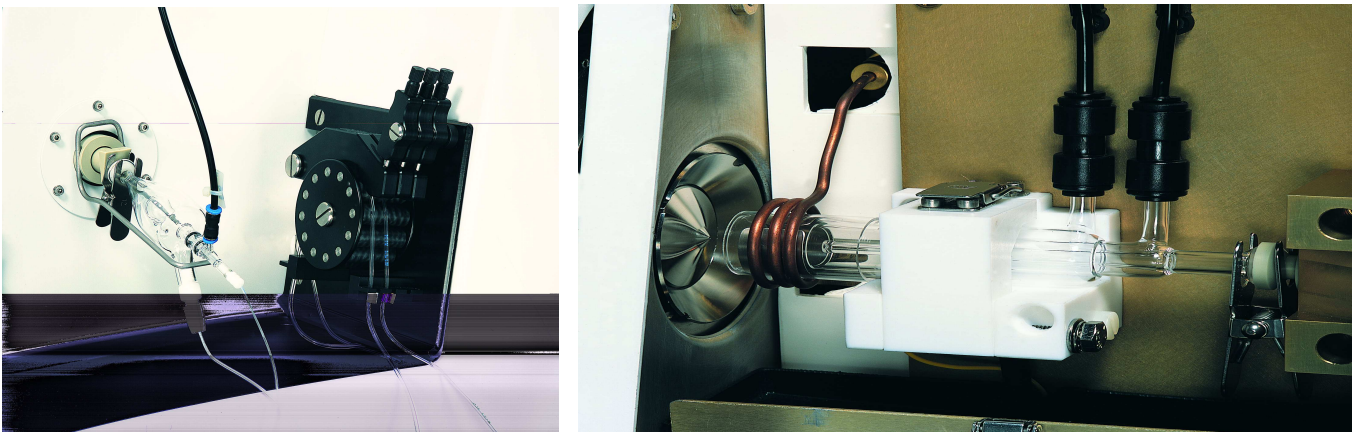


Figure II.11: Photos du nébuliseur et de la torche à plasma

L'aérosol est produit par collision du flot de gaz argon avec la solution. Seules les gouttes suffisamment petites (<10µm) sont introduites dans la torche à plasma, ce qui représente environ 10% de la solution initiale.

Au niveau de la torche de l'ICP-MS, l'échantillon se mélange à un flot continu d'argon ionisé à très haute température (5000 à 10000°K). Ce plasma d'argon sert à atomiser, exciter et ioniser les éléments contenus dans l'aérosol. Il se forme alors un plasma électriquement neutre, associant électrons et éléments ionisés. Le potentiel d'ionisation élevé de l'argon (15.8eV) permet une ionisation forte de plus de 75% des éléments de la classification périodique (à l'exception toutefois de certains gaz rares ou des halogènes comme le chlore ou le fluor).

II.2.2.1.2. L'interface et le système de focalisation

L'interface est l'élément central. Sa fonction est de transférer un échantillon représentatif du plasma d'ions vers une chambre sous vide où les ions sont ensuite focalisés. Le transfert des ions se fait par pompage, depuis la partie torche sous pression atmosphérique vers le quadripôle et le détecteur opérant sous vide (10^{-1} à 10^{-4} Pascal). L'interface est constituée de deux cônes successifs, généralement en nickel munis d'un orifice central de diamètre décroissant au travers desquels les ions vont passer. La traversée des deux cônes se fait à des vitesses supersoniques. Le premier cône ("échantillonneur") sert à extraire les ions du plasma. Le deuxième ("écrémeur") prélève le centre du jet supersonique. Derrière le deuxième cône se trouve un système de 8 lentilles, à potentiel variable, permettant de focaliser les ions sous forme d'un faisceau avant leur arrivée dans le quadripôle.

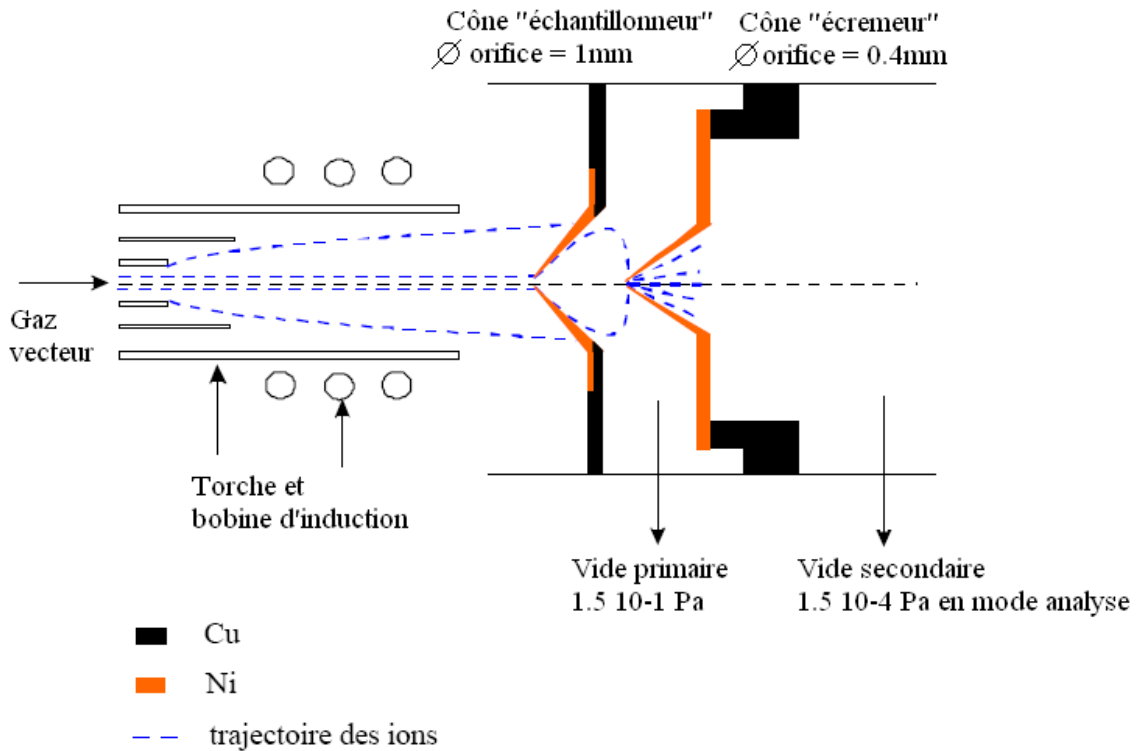


Figure II.12: Schéma de l'interface torche/quadripôle dans le cas de l'ICP-MS ThermoElemental X Series

II.2.2.1.3. Le filtre de masse quadripolaire

Le quadripôle est constitué de quatre barreaux métalliques parallèles (figure II.13). Des tensions continues et alternatives sont appliquées à ces barreaux, créant un champ électrique à l'intérieur de ce système. Ce filtre de masse sépare les ions selon leur rapport masse/charge en accord avec leur stabilité dans le champ électrique.

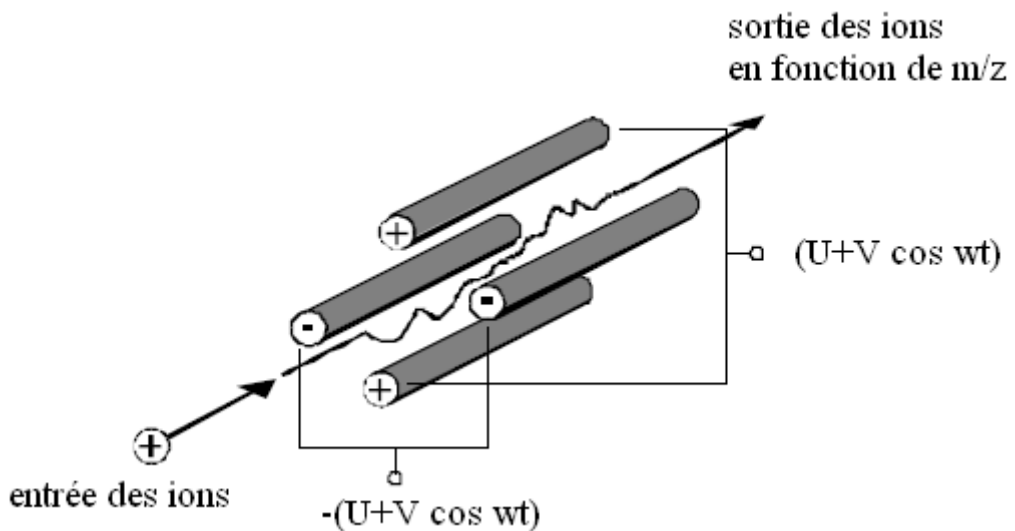


Figure II.13: Filtre de masse quadripolaire

II.2.2.1.4. Le détecteur

Après séparation, les ions sont détectés et comptés par un multiplicateur d'électrons. Nous insistons sur le fait qu'un quadripôle sépare des ions ou des molécules chargées en fonction du rapport masse/charge et non pas en fonction de la masse. Ainsi, deux isotopes de même masse et appartenant à deux éléments chimiques différents ne seront pas distingués au niveau du détecteur. De même un ion monochargé de masse M ne sera pas distingué d'un ion de masse $2M$ doublement chargé.

Selon le courant ionique détecté, le détecteur fonctionne suivant deux modes:

1) le mode comptage d'impulsions P (Pulse Counting) fonctionne pour les faibles et moyennes concentrations (≤ 1 ppm). Ce mode utilise le courant ionique directement issu de l'électron-multiplicateur.

2) le mode analogique A (Analog) fonctionne pour les fortes concentrations (de 1 à 100 ppm). Les impulsions sont trop fortes pour être détectées individuellement. Le courant ionique issu du multiplicateur est converti en impulsions.

Afin d'étendre la dynamique, les deux modes de détection précités bénéficient d'une commutation automatique appelée "dual mode". La linéarité de l'ensemble du système couplant les deux modes de détection est garantie par le constructeur sur 8 ordres de grandeur. Un troisième mode d'analyse est utilisé pour prendre compte des interférences diverses qui sont dues principalement à la recombinaison dans le plasma d'argon avec des éléments comme O, N, H venant de l'air ou l'eau, mais aussi avec les éléments principaux de la matrice dissoute. On emploie une cellule de collision (CCT, Collision Cell Technology), introduite par Thermo-Electron. Une telle cellule est utilisée pour diminuer les interférences de recombinaison Argon. On y fait circuler un gaz stable comme He ou H₂, dont l'énergie cinétique est suffisante pour casser les ions ArM⁺. Ainsi, la détermination par exemple du ⁵⁶Fe interféré avec ⁴⁰Ar¹⁶O) et de ⁷⁵As interféré avec le ⁴⁰Ar³⁵Cl devient possible. Cependant, d'autres interférences comme des recombinaisons comme les oxydes d'éléments principaux et des interférences isobariques existent toujours. Il n'était ainsi pas possible de déterminer ⁸⁰Se, en raison des hautes concentrations du Ca.

II.2.2.2. Corrections de dérive, d'interférence et de blanc

II.2.2.2.1. Les dérives au cours du temps

Les résultats d'une mesure par ICP-MS sont donnés en nombre de coups par seconde pour un rapport masse/charge donné. Ceci impose que la réponse coup/concentration du système ait été préalablement établie. Ceci implique également que les effets de dérive de l'instrument induit, par exemple, par un colmatage progressif des cônes au cours du temps ou par l'électronique, soient corrigés. Deux types de standardisation sont possibles pour corriger de tels effets:

1) **Standardisation externe**: cette standardisation consiste à intercaler entre les échantillons à analyser, à un pas de temps régulier, des solutions standards multiélémentaires, synthétiques ou naturelles, et de concentrations connues. Cette méthode a l'avantage de pouvoir corriger les effets de dérive survenant sur la totalité du spectre de masses. A l'inverse, elle a comme inconvénient de pouvoir introduire des biais dans les corrections, liés aux éventuelles différences de matrice entre les échantillons et les solutions standards.

2) **Standardisation interne**: cette deuxième standardisation consiste à ajouter des éléments de concentrations connues et peu, ou non présents dans les échantillons. Les éléments les plus fréquemment utilisés sont le béryllium (^9Be), l'indium (^{115}In) et le rhénium (^{185}Re). Ces derniers permettent de corriger les dérives du signal au cours d'une série d'analyses.

II.2.2.2.2. Les interférences

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le pouvoir séparateur des ICP-MS étant fonction du rapport masse/charge, des interférences peuvent se produire au niveau du détecteur induisant des erreurs dans la mesure des concentrations de certains éléments. Quatre grands types d'interférences sont à considérer (cf. tableau II.8):

(1) Celles dues à l'existence de deux isotopes de même masse pour deux éléments différents;

Exemple: $^{87}\text{Rb}^+$ sur $^{87}\text{Sr}^+$, et inversement;

(2) Celles dues à la formation d'oxydes et/ou d'hydroxydes; exemple: $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sur $^{56}\text{Fe}^+$, ou $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ sur $^{57}\text{Fe}^+$;

(3) les interférences dues aux ions ou aux molécules ionisées doublement chargées; exemple $^{138}\text{Ba}^{++}$ sur $^{69}\text{Ga}^+$;

(4) celles dues aux molécules polyatomiques de type ArNa, ArCl.

En considérant les interférences possibles sur la mesure des concentrations de certains éléments par ICP-MS, nous avons fait le choix des isotopes les moins exposés aux interférences.

Les isotopes de chaque élément à doser (tableau II.8) sont choisis en fonction de trois critères :

1/ Leurs abondances isotopiques :

Les isotopes les plus abondants donnent un signal plus important. Dans la mesure du possible, plusieurs isotopes sont sélectionnés parmi les plus abondants. La concentration obtenue sur chaque isotope doit être la même à l'incertitude de la mesure près. Le résultat final est la moyenne des concentrations pondérée des erreurs sur chaque isotope.

2/ Les interférences avec les éléments voisins de mêmes masses (interférences isobariques) ou de masses voisines.

Ex1 : Sm150 (abondance: 7,4%) et Nd150 (abondance: 5,6%)

Ex2 : Débordement du Ce140 sur Pr141

3/ Les interférences avec les oxydes et hydroxydes de baryum et des lanthanides (Ln) légers (interférences spectroscopiques). Les oxydes (LnO, BaO) et hydroxydes (LnOH, BaOH) se forment dans le plasma. La fraction d'oxyde formé dépend des conditions expérimentales (distance de la torche aux cônes, débit d'argon au nébuliseur) et de l'élément (Vaughan and Horlick, 1986). La correction des interférences est nécessaire pour des concentrations supérieures au ppb. Autrement, le biais induit est de l'ordre de l'incertitude de la mesure. Les coefficients d'interférence varient d'une expérience à l'autre et il faut les calculer pour chaque série d'analyses. Pour leur calcul on utilise des solutions mono-élémentaires à la concentration de l'étalon le plus concentré. Pour le baryum, on utilise une solution 100 ppb, ce qui correspond aux teneurs moyennes dans les échantillons d'eau.

Le tableau II.8 indique les isotopes choisis avec leur abondance isotopique.

Tableau II.8: Interférences pouvant intervenir lors des mesures

| Symbole | Masse | Abondance | Interférences |
|--------------|----------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7Li | 7,016 | 92,48 | 1H + 6Li(7.5%), 14N ⁺⁺ (99.6%) |
| 9Be | 9,0122 | 100 | 18O ⁺⁺ (0.2%), 19F ⁺⁺ (100.0%) |
| 11B | 11,0093 | 81,02 | 1H + 10B(19.0%), 23Na ⁺⁺ (100.0%) |
| 27Al | 26,9815 | 100 | 16O + 11B(80.8%), 55Mn ⁺⁺ (100.0%) |
| 47Ti | 46,9518 | 7,75 | 16O + 31P(99.8%), 40Ar + 7Li(92.1%), 12C + 35Cl(74.6%) |
| 51V | 50,944 | 99,76 | 12C + 39K(92.0%), 40Ar + 11B(80.7%), 16O + 35Cl(75.2%), 14N + 37Cl(24.5%) |
| 52Cr | 51,9405 | 83,76 | 40Ar + 12C(98.5%), 1H + 51V(99.7%), 12C + 40Ca(95.8%) |
| 55Mn | 54,938 | 100 | 16O + 39K(92.9%), 109Ag ⁺⁺ (48.6%) |
| 56Fe | 55,9349 | 91,52 | 40Ar + 16O(99.4%), 1H + 55Mn(100.0%), 16O + 40Ca(96.7%), 17O H + 39K(92.8%) |
| 59Co | 58,9332 | 100 | 14N + 45Sc(99.6%), 40Ar + 19F(99.6%), 1H + 58Ni(67.7%), 118Sn ⁺⁺ (24.0%) |
| 60Ni | 59,9308 | 26,16 | 1H + 59Co(100.0%), 40Ar + 20Ne(90.6%), 12C + 48Ti(72.6%), 120Sn ⁺⁺ (33.0%) |
| 63Cu | 62,9296 | 69,09 | 40Ar + 23Na(99.6%), 12C + 51V(98.7%) |
| 65Cu | 64,9278 | 30,91 | 14N + 51V(99.4%), 17O H + 48Ti(73.3%), 1H + 64Zn(48.9%) |
| 66Zn | 65,926 | 27,81 | 14N + 52Cr(83.5%), 1H + 65Cu(30.9%) |
| 68Zn | 67,9248 | 18,56 | 17O H + 51V(99.5%), 40Ar + 28Si(91.8%), 12C + 56Fe(90.5%), 16O + 52Cr(83.6%) |
| 75As | 74,9216 | 100 | 16O + 59Co(99.8%), 40Ar + 35Cl(75.1%), 12C + 63Cu(68.3%), 17O H + 58Ni(67.6%) |
| 82Se | 81,9167 | 8,84 | 1H + 81Br(49.4%), 17O H + 65Cu(30.8%), 16O + 66Zn(27.7%) |
| 85Rb | 84,9118 | 72,15 | 40Ar + 45Sc(99.6%), 16O + 69Ga(60.1%), 1H + 84Kr(56.9%), 14N + 71Ga(39.7%) |
| 88Sr | 87,9056 | 82,56 | 40Ar + 48Ti(73.2%), 17O H + 71Ga(39.7%), 14N + 74Ge(36.4%), 1H + 87Rb(27.8%), 16O + 72Ge(27.4%) |
| 89Y | 88,9059 | 100 | 14N + 75As(99.6%), 1H + 88Sr(82.5%), 17O H + 72Ge(27.4%) |
| 90Zr | 89,9047 | 51,46 | 1H + 89Y(100.0%), 16O + 74Ge(36.5%), 12C + 78Se(23.3%) |
| 93Nb | 92,9064 | 100 | 14N + 79Br(50.4%), 12C + 81Br(48.9%), 1H + 92Zr(17.1%), 1H + 92Mo(15.0%) |
| 95Mo | 94,9058 | 14,78 | 40Ar + 55Mn(99.6%), 16O + 79Br(50.4%), 14N + 81Br(49.2%), 17O H + 78Se(23.5%) |
| 107Ag | 106,9051 | 51,35 | 14N + 93Nb(99.6%), 17O H + 90Zr(51.3%), 1H + 106Pd(27.1%), 12C + 95Mo(14.6%) |
| 111Cd | 110,9042 | 12,86 | 12C + 99Tc(98.9%), 40Ar + 71Ga(39.6%), 17O H + 94Zr(17.4%), 16O + 95Mo(14.7%) |
| 115In | 114,9039 | 95,84 | 16O + 99Tc(99.8%), 40Ar + 75As(99.6%), 12C + 103Rh(98.9%), 1H + 114Cd(28.8%) |
| 118Sn | 117,9016 | 24,01 | 16O + 102Ru(31.3%), 12C + 106Pd(26.8%), 40Ar + 78Se(23.5%), 14N + 104Ru(18.2%) |
| 121Sb | 120,9038 | 57,25 | 14N + 107Ag(51.2%), 40Ar + 81Br(49.2%), 12C + 109Ag(48.1%), 1H + 120Sn(33.0%) |
| 125Te | 124,9044 | 6,99 | 40Ar + 85Rb(71.9%), 16O + 109Ag(48.5%), 17O H + 108Pd(26.6%) |
| 133Cs | 132,9054 | 100 | 40Ar + 93Nb(99.6%), 12C + 121Sb(56.6%), 1H + 132Xe(26.9%) |
| 137Ba | 136,9058 | 11,32 | 16O + 121Sb(57.1%), 14N + 123Sb(42.6%), 17O H + 120Sn(32.9%) |

| | | | |
|--------------|----------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 139La | 138,9064 | 99,911 | 40Ar + 99Tc(99.6%), 12C + 127I(98.9%), 1H + 138Ba(71.6%), 16O + 123Sb(42.6%) |
| 140Ce | 139,9054 | 88,48 | 1H + 139La(99.9%), 17O H + 123Sb(42.6%), 12C + 128Te(31.4%), 14N + 126Te(18.6%) |
| 141Pr | 140,9077 | 100 | 14N + 127I(99.6%), 1H + 140Ce(88.5%), 12C + 129Xe(26.1%), 40Ar + 101Ru(16.9%) |
| 146Nd | 145,9131 | 17,26 | 16O + 130Te(34.4%), 40Ar + 106Pd(27.0%), 14N + 132Xe(26.8%), 17O H + 129Xe(26.4%) |
| 147Sm | 146,9149 | 15,07 | 14N + 133Cs(99.6%), 40Ar + 107Ag(51.1%), 17O H + 130Te(34.4%), 16O + 131Xe(21.1%) |
| 153Eu | 152,9212 | 52,23 | 14N + 139La(99.5%), 12C + 141Pr(98.9%), 1H + 152Sm(26.6%), 40Ar + 113Cd(12.3%), 16O + 137Ba(11.3%) |
| 157Gd | 156,924 | 15,68 | 16O + 141Pr(99.8%), 17O H + 140Ce(88.3%), 1H + 156Gd(20.5%) |
| 159Tb | 158,9254 | 100 | 17O H + 142Nd(27.0%), 1H + 158Gd(24.9%), 12C + 147Sm(14.9%) |
| 163Dy | 162,9287 | 24,97 | 12C + 151Eu(47.2%), 40Ar + 123Sb(42.6%), 1H + 162Dy(25.5%), 17O H + 146Nd(17.2%) |
| 165Ho | 164,9303 | 100 | 12C + 153Eu(51.7%), 14N + 151Eu(47.6%), 1H + 164Dy(28.2%), 16O + 149Sm(13.8%) |
| 166Er | 165,9303 | 33,41 | 1H + 165Ho(100.0%), 14N + 152Sm(26.5%), 12C + 154Sm(22.3%), 40Ar + 126Te(18.6%), 17O H + 149Sm(13.8%) |
| 169Tm | 168,9342 | 100 | 16O + 153Eu(52.1%), 1H + 168Er(27.1%), 17O H + 152Sm(26.6%), 40Ar + 129Xe(26.3%), 12C + 157Gd(15.5%) |
| 172Yb | 171,9364 | 21,82 | 40Ar + 132Xe(26.8%), 14N + 158Gd(24.8%), 12C + 160Gd(21.6%), 16O + 156Gd(20.4%), 17O H + 155Gd(14.7%) |
| 175Lu | 174,9408 | 97,4 | 16O + 159Tb(99.8%), 1H + 174Yb(31.8%), 17O H + 158Gd(24.8%), 12C + 163Dy(24.7%), 14N + 161Dy(18.8%) |
| 178Hf | 177,9437 | 27,23 | 40Ar + 138Ba(71.4%), 12C + 166Er(33.0%), 14N + 164Dy(28.1%), 16O + 162Dy(25.5%), 17O H + 161Dy(18.8%), 1H + 177Hf(18.5%) |
| 181Ta | 180,948 | 99,9877 | 16O + 165Ho(99.8%), 40Ar + 141Pr(99.6%), 12C + 169Tm(98.9%), 1H + 180Hf(35.1%), 17O H + 164Dy(28.1%), 14N + 167Er(22.9%) |
| 182W | 181,9482 | 26,31 | 1H + 181Ta(100.0%), 17O H + 165Ho(99.7%), 16O + 166Er(33.3%), 40Ar + 142Nd(27.0%), 14N + 168Er(27.0%), 12C + 170Er(14.7%) |
| 185Re | 184,953 | 37,07 | 16O + 169Tm(99.8%), 1H + 184W(30.6%), 17O H + 168Er(27.0%), 12C + 173Yb(16.0%), 14N + 171Yb(14.3%) |
| 204Pb | 203,972 | 1,37 | 17O H + 187Re(62.8%), 12C + 192Os(40.5%), 1H + 203Tl(29.5%), 40Ar + 164Dy(28.1%), 14N + 190Os(26.3%), 16O + 188Os(13.2%) |
| 206Pb | 205,9745 | 25,15 | 1H + 205Tl(70.5%), 14N + 192Os(40.9%), 40Ar + 166Er(33.3%), 12C + 194Pt(32.4%), 16O + 190Os(26.3%), 17O H + 189Os(16.1%) |
| 207Pb | 206,9759 | 21,11 | 14N + 193Ir(61.3%), 16O + 191Ir(38.4%), 12C + 195Pt(33.3%), 17O H + 190Os(26.3%), 1H + 206Pb(25.1%), 40Ar + 167Er(22.8%) |
| 208Pb | 207,9766 | 52,38 | 16O + 192Os(40.9%), 17O H + 191Ir(38.4%), 14N + 194Pt(32.7%), 40Ar + 168Er(27.0%), 12C + 196Pt(25.1%), 1H + 207Pb(21.1%) |
| 209Bi | 208,9804 | 100 | 40Ar + 169Tm(99.6%), 12C + 197Au(98.9%), 16O + 193Ir(61.4%), 1H + 208Pb(52.4%), 17O H + 192Os(40.9%), 14N + 195Pt(33.6%) |
| 232Th | 232,0381 | 100 | 40Ar + 192Os(40.8%) |
| 238U | 238,0508 | 99,28 | 1H + 237Np(100.0%), 40Ar + 198Hg(10.0%) |

II.2.2.2.3. Les blancs

Un autre groupe de corrections systématiquement effectuées lors des analyses par ICP-MS est la soustraction des blancs dus aux pollutions du système lui-même (effets de mémoire) ou aux pollutions des réactifs et matériels utilisés lors de la préparation des échantillons. Dans le contexte de l'étude présentée, les contaminations provenant du système sont déterminées et retranchées aux échantillons en introduisant et en analysant une solution d'acide nitrique 10M dopée en (Be, In et Re) et fabriquée à partir d'eau déminéralisée (système "MilliQ", conductivité maximale à 18M Ω) et d'acide nitrique concentré (qualité Merk pour analyses à 14N). Lorsque des réactifs chimiques variés sont employés pour dissoudre l'échantillon, on réalise un blanc de réactif sans échantillon avec exactement la même composition. Le blanc est ensuite soustrait.

II.2.2.3. Etalonnage et standards de référence

L'étalonnage des ICP-MS est classiquement effectué à l'aide de solutions "étalons" préparées à partir de solutions mères du commerce, aux concentrations élémentaires certifiées. La justesse des résultats est quant à elle établie en analysant successivement des standards internationaux aux concentrations certifiées par les fournisseurs et/ou ayant fait l'objet d'analyses croisées et répétées par plusieurs laboratoires français et/ou étrangers.

Tableau II.9: Composition et teneurs des solutions mères utilisées pour les gammes d'étalonnage

| Nom | Type | Éléments | Concentration | Matrice |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------|
| Solution 1 « CLMS1 » | Multiélémentaire | 29 éléments : Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn. | 10 μ g/g | 5% HNO ₃ |
| Solution 2 « CLMS2 » | Multiélémentaire | 17 éléments : Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Yb, Y. | 10 μ g/g | 5% HNO ₃ |
| Solution 3 « CLMS3 » | Multiélémentaire | 12 éléments : B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, W, Ti. | 10 μ g/g | H ₂ O + trac HF |
| Solution 4 « CLMS4 » | Multiélémentaire | 10 éléments : Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te. | 10 μ g/g | 10% HCl + 1% HNO ₃ |

II.2.2.3.1. Solutions mères

Les solutions mères que nous avons utilisées pour préparer les gammes d'étalonnage ayant servi à cette étude nous ont été fournies par la société *Accustandard Inc.* (produit – système qualité ISO 9001). Le catalogue des éléments contenus dans chacun des différents lots et les concentrations afférentes sont présentées dans le tableau II.9.

II.2.2.3.2. Standards

Trois standards internationaux ont été utilisés dans cette étude pour établir la justesse des résultats produits. Ils se compose de: 2 eaux naturelles (eaux du fleuve St Laurent) faiblement concentrées **SLRS-4**- distribuées par le *Conseil National de Recherche du Canada (CNRC)*; et le **NIST-SRM 1640** distribué par le NIST (National Institute of Standards and Technology) ; 1 matériau de référence du sol **SOIL-7** distribué par *l'Agence Internationale de l'Energie (AIEA)*. Les concentrations des éléments certifiés par les fournisseurs sont présentées dans le tableau II.10.

Tableau II.10: Concentrations certifiées pour les trois standards utilisés.

| | SLRS-4 (ppb) | NIST-SRM1640 (ppb) | SOIL-7 (ppm) | |
|-------|--------------|--------------------|--------------|---------------------|
| 7Li | | | 31 | fourchette 15-42 |
| 27Al | | | 47000 | 44000-51000 |
| 47Ti | | | 3000 | 2600-3700 |
| 51V | 0,32 | 12,99 | 66 | 59-73 |
| 52Cr | 0,33 | 38,6 | 60 | 49-74 |
| 55Mn | 3,37 | 121,5 | 631 | 604-650 |
| 59Co | 0,033 | 20,28 | 8,9 | 8,4-10,1 |
| 60Ni | 0,67 | 27,4 | 26 | 21-37 |
| 63Cu | 1,81 | 85,2 | 11 | 9-13 |
| 68Zn | 0,93 | 53,2 | 104 | 101-113 |
| 85Rb | | | 51 | 47-56 |
| 88Sr | 26,3 | 124,2 | 108 | 103-114 |
| 89Y | | | 21 | 15-27 |
| 90Zr | | | 185 | 180-201 |
| 93Nb | | | 12 | 7-17 |
| 95Mo | | 46,75 | | |
| 111Cd | 0,012 | 22,79 | 1,3 | 1,1-2,7 |
| 121Sb | 0,23 | 13,79 | 1,7 | 1,4-1,8 |
| 133Cs | | | 5,4 | 4,9-6,4 |
| 137Ba | 12,2 | 148 | 159 | 131-196 |
| 139La | | | 28 | 27-29 |
| 140Ce | | | 61 | 50-63 |
| 146Nd | | | 30 | 22-34 |
| 147Sm | | | 5,1 | 4,8-5,5 |
| 153Eu | | | 1 | 0,9-1,3 |
| 159Tb | | | 0,6 | 0,5-0,9 |
| 163Dy | | | 3,9 | 3,2-5,3 |
| 165Ho | | | 1,1 | 0,8-1,5 |
| 172Yb | | | 2,4 | 1,9-2,6 |
| 175Lu | | | 0,3 | 0,1-0,4 |
| 178Hf | | | 5,1 | 4,8-5,5 |
| 181Ta | | | 0,8 | 0,6-1 |
| 204Pb | | | 60 | 55-71 |
| 206Pb | | | 60 | 55-71 |
| 207Pb | 0,086 | 27,89 | 60 | 55-71 |
| 208Pb | | | 60 | 55-71 |
| 232Th | | | 8,2 | 6,5-8,7 |
| 238U | 0,05 | | 2,6 | 2,2-3,3 |

II.2.2.4. Les avantages de la méthode

- **La précision :** la précision de la méthode est très bonne si on la compare, sur des échantillons de référence à celle d'autres méthodes de mesures d'éléments à l'état de traces. Pour une analyse multi-élémentaire la technique ICP-MS peut atteindre des

précisions d'environ 2%. Pour certaines déterminations, des précisions bien meilleures peuvent être obtenues si les techniques de dilution isotopique sont utilisées conjointement à l'ICP-MS.

- **La sensibilité** : la sensibilité dépend du potentiel d'ionisation et de la composition isotopique de l'élément analysé. En absence d'interférence, elle est souvent inférieure à la ppb, jusqu'à ppt en solution pour quelques éléments..
- **La facilité de calibration** : les étalons internes permettent de compenser les variations d'efficacité dues aux composés présents dans l'échantillon, où aux fluctuations de l'installation. L'établissement d'une courbe de réponse pour chaque élément à partir de solutions multi-élémentaires certifiées, permet de déterminer la concentration des éléments à doser dans la solution.
- **La rapidité** : une fois les échantillons sont préparés, l'analyse ne demanderait pour des analyse en routine que quelques minutes et il serait possible d'analyser jusqu'à 100 échantillons par jour. En revanche, le temps d'analyse est souvent beaucoup plus long car cela nécessite de multiplier les dilutions par échantillon, et d'examiner de façon critique les résultats, de façon à éviter les interférences.

Les calculs des limites de détermination et des incertitudes ont été effectués sur plus de 8 matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période minimale de 6 mois ($n > 25$ par matériaux).

La limite de détermination est calculée comme étant 6 fois l'écart-type relatif (1σ) sur environ 60 mesures de blancs de préparation.

L'incertitude sur les mesures correspond à l'écart-type relatif (1σ) pour chaque type de méthode.

Tableau II.11: Limite de détermination et incertitudes des éléments traces (ICP-MS)

| | >100 µg/g | > 50 µg/g | >10 µg/g | > 1 µg/g | > 0,1 µg/g | Limites µg/g |
|-----------|-----------|-----------|----------|----------|------------|--------------|
| As | - | - | < 7% | < 20% | - | 0,5 |
| Ba | - | < 5% | < 10% | - | - | 3 |
| Be | - | < 5% | < 10% | < 20% | - | 0,9 |
| Bi | - | - | < 5% | < 10% | - | 0,05 |
| Cd | - | - | < 6% | < 20% | - | 0,3 |
| Ce | - | - | < 5% | < 10% | < 15% | 0,05 |
| Co | - | < 5% | < 10% | < 15% | - | 0,3 |
| Cr | - | < 5% | < 15% | - | - | 5 |
| Cs | - | < 5% | < 10% | < 15% | - | 0,2 |
| Cu | < 5% | < 10% | < 15% | - | - | 5 |
| Dy | - | - | - | < 7% | < 20% | 0,05 |
| Er | - | - | - | < 5% | < 10% | 0,04 |
| Eu | - | - | - | < 5% | < 12% | 0,02 |
| Ga | - | - | < 5% | < 10% | - | 0,13 |
| Gd | - | - | - | < 6% | < 15% | 0,07 |
| Ge | - | - | < 5% | < 15% | < 20% | 0,08 |
| Hf | - | - | - | < 5% | < 10% | 0,04 |
| Ho | - | - | - | < 5% | < 10% | 0,01 |
| In | - | - | - | < 5% | < 20% | 0,1 |
| La | - | - | < 5% | < 10% | < 15% | 0,05 |
| Lu | - | - | - | < 5% | < 10% | 0,01 |
| Mo | - | - | < 5% | < 10% | < 15% | 0,15 |
| Nb | - | - | - | < 5% | - | 0,1 |
| Nd | - | - | < 5% | < 10% | < 15% | 0,15 |
| Ni | < 5% | < 10% | - | - | - | 5 |
| Pb | - | - | < 10% | < 20% | - | 0,6 |
| Pr | - | - | - | < 5% | < 15% | 0,04 |
| Rb | - | - | < 8% | - | - | 1 |
| Sb | - | - | - | < 5% | - | 0,1 |
| Sm | - | - | < 5% | < 10% | < 15% | 0,06 |
| Sn | - | - | < 5% | < 10% | - | 0,5 |
| Sr | < 5% | - | < 10% | - | - | 4 |
| Ta | - | - | - | < 5% | < 10% | 0,01 |
| Tb | - | - | - | < 5% | < 10% | 0,01 |
| Th | - | - | - | < 7% | - | 0,08 |
| Tm | - | - | - | < 5% | < 10% | 0,01 |
| U | - | - | < 5% | < 8% | - | 0,1 |
| V | - | < 5% | < 10% | - | - | 1,5 |
| W | - | - | < 10% | < 15% | - | 0,1 |
| Y | - | - | - | < 5% | - | 0,05 |
| Yb | - | - | - | < 5% | < 10% | 0,03 |
| Zn | - | < 5% | < 10% | - | - | 4 |
| Zr | - | < 5% | < 10% | < 15% | - | 0,5 |

II.2.2.5. Conditions d'analyse par la méthode ICP-MS.

Comme indiqué ci-dessus, l'étude est réalisée sur un système X7Series ICP-MS, Thermo Elemental du Laboratoire Pierre Sue au CEA de Saclay, muni d'un passeur d'échantillons, et piloté par un logiciel d'exploitation PlasmaLab.

II.2.2.5.1. Analyse des échantillons d'eau.

A partir de la solution mère obtenue après filtration et acidification des échantillons d'eau, on a préparé des dilutions 10,100 et 1000 avec 500µl des standards internes Be, In, et Re à 100ppb et 500 µl de HNO₃ concentré NORMATOM en vue de rechercher les éléments majeurs et traces.

Le calibrage en masse de l'appareil est fait avec une solution qui représente une gamme d'éléments des masses légères aux masses lourdes et permettent de calibrer en masse et en efficacité.

Le blanc est mesuré avec de l'eau de haute pureté (50ml de l'eau MilliQ) additionnée de 500µl de HNO₃ et de 500µl d'une solution des étalons internes Be, In, et Re pour aboutir à une solution à 1ppb de ces éléments.

Pour les analyses, on passe d'abord tous les échantillons dilués puis des échantillons non dilués. Le blanc et les étalons sont faits en début et en fin de série de mesures et éventuellement en cours pour les grandes séries.

II.2.2.5.2. Analyse des échantillons de matière en suspension et de sédiments.

Il est nécessaire de mettre les échantillons de sédiments sous forme de solution diluée. Plusieurs méthodes d'attaque ont été proposées pour les sédiments. Des essais préliminaires faits au micro-onde avaient mis en évidence des risques de pollution importants et non reproductibles.

La technique d'analyse par ICP-MS développée au LPS est impliquée dans plusieurs programmes de recherche différents comme la pollution environnementale, les sciences de la terre et des sciences biologiques. Pour éviter la pollution de l'appareil par des éléments comme B et Li, il a été décidé de ne pas utiliser des processus de fusion alcaline pour dissoudre des échantillons. Il a été préféré d'essayer d'utiliser des attaques acides pour la dissolution des échantillons solides (matière en suspension, sédiments, roches...). Cependant,

on s'attendait à ce que quelques éléments dans quelques échantillons solides aient besoin de techniques plus efficaces. C'est la raison pour laquelle les échantillons ont été aussi analysés après digestion par fusion alcaline au CRPG/SARM (le Centre de Recherche Pétrographique et Géologique/Service d'Analyse et de Recherche sur les Minéraux) à Vandoeuvre-lès-Nancy, en France, par ICP-MS pour des éléments de trace et ICP-AES pour des éléments majeurs.

Au LPS, nous nous sommes orientés vers une attaque en récipient fermé qui nous paraissait plus sûre bien qu'elle puisse entraîner la perte de certains éléments volatils.

Cette méthode consiste à mettre en solution des échantillons de sédiments et de matière en suspension à travers une digestion acide dans un système de four minéralisateur à micro-onde fermé de type Milestone ETHOS PLUS (figure II.14) avec un carousel de haute pression HPR-1000/10S pour la détermination des métaux par ICP-MS.



Figure II.14 : Photo du four minéralisateur à micro-onde fermé type Milestone ETHOS PLUS

Au cours de ce travail, nous avons adopté la procédure suivante :

Un prélèvement de 100 mg sous forme de poudre dans le cas des sédiments, et un filtre chargé dans le cas de la matière en suspension est placé dans un conteneur en Téflon dans lequel on ajoute 6 ml de HNO_3 + 3 ml de HCl + 3ml de HF . Ce conteneur est placé dans une bombe fermée en Téflon

Les échantillons de sédiments et de matière en suspension sont pesés puis mis dans des segments en téflon. Les acides cités ci-dessus sont ajoutés à l'échantillon tout en manipulant sous hotte d'attaque. Les segments sont ensuite fermés hermétiquement avec une clef dynamométrique avant passage au minéralisateur. La minéralisation se déroule selon le programme suivant :

Tableau II.12 : Programme de minéralisation des échantillons de matière en suspension et de sédiments dans le Milestone ETHOS PLUS

| <i>Etape</i> | <i>Temps (mn)</i> | <i>Température (°C)</i> | Puissance du Micro-onde (Watt) |
|--------------|-------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 1 | 5 | 130 | 1000 |
| 2 | 15 | 220 | 1000 |
| 3 | 25 | 220 | 1000 |

Après les phases de digestion et de refroidissement, les segments sont ouverts sous hottes d'attaque, le mélange acide est transvasé dans des pots en téflon. L'évaporation presque à sec est effectuée à l'aide d'un bain de sable. A cette étape, on se débarrasse de la totalité des acides de départ. Le résidu est ensuite repris par l'acide nitrique (3ml), puis dilué à 50 ml avec de l'eau ultra pure.

A partir de cette solution qu'on considère comme solution mère, on prépare des dilutions successives avec de l'eau ultra pure (facteurs 10, 100 et 1000). Les séries de dilution sont analysées par ICP-MS.

Le calibrage et les analyses ont été faits selon une procédure similaire à celle adoptée pour l'eau.

Au CRPG de Nancy, tous les échantillons ont été mis en solution comme d'habitude selon la procédure de fusion alcaline décrite par Govindaraju et récapitulés comme suit :

Un gramme de chaque échantillon a été pesé dans un creuset en porcelaine et placé dans un four à une température d'environ 1000°C pendant 4 h pour enlever la plupart de la matrice organique. Après refroidissement dans une sécheuse, environ 200 mg d'échantillon sec ont été pesés dans un creuset en alliage or/platine avant d'ajouter une quantité d'environ 600 mg de métaborate de lithium (LiBO₂). Le creuset a été alors couvert et chauffé de nouveau à 1000°C pour effectuer une fusion alcaline de l'échantillon. Après refroidissement, l'échantillon a été mis en solution avec de l'acide nitrique 10 % (v/v). La solution mère a été faite jusqu'à 250 ml avec l'eau ultrapure. Cette solution type était alors prête après la dilution appropriée pour l'analyse des éléments traces par ICP-MS.

L'étalonnage est assuré par des standards géochimiques ou environnementaux appropriés ayant subi le même traitement que les échantillons. Les solutions étalons, dont les concentrations atomiques en éléments sont connues, permettent la détermination de la composition élémentaire des échantillons. Elles ont été réalisées dans les mêmes conditions que les solutions de base.

II.2.3. Analyse multi-élémentaire par ICP-AES

La spectrométrie d'Emission Atomique à Source Plasma Couplée par Induction (ICP-AES) est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel. Le spectromètre excite la matière et mesure le rayonnement que celle-ci émet. Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration.

Pour être excité, l'échantillon est dissocié en atomes dans un plasma. Le plasma utilisé, est un plasma d'argon entretenu au coeur d'une bobine d'induction parcourue par des courants de haute fréquence qui provoquent des températures très élevées du plasma. Les échantillons sont injectés sous forme d'aérosols dans le plasma, ils sont dissociés et partiellement ionisés sous l'effet des hautes températures.

Le principal point fort de l'ICP-AES est d'être pratiquement insensible aux effets de matrice; elle se caractérise aussi par une très grande sensibilité allant du ppb jusqu'au pourcent (Charles B et al, 1997 ; Perkin Elmer, 2000).

Cette technique analyse des échantillons aussi divers que l'eau, le sang, les métaux, les roches, les céramiques, les végétaux... (Murray R et al, 2000; Andrew Ryan, 1997). Les matériaux solides sont d'abord soumis à une dilution avant leurs passages dans le spectromètre ICP-AES. Son champ d'applications couvre plusieurs secteurs : agronomie, minéralogie, géochimie, sciences environnementales, industries ... (Jarvis L et al, 1992).

Dans notre travail, la spectrométrie ICP-AES a été appliquée sur des échantillons de sédiments et de roches. Les analyses ont été élaborées au CRPG de Nancy, en France. Cette méthode d'analyse va nous permettre de mesurer, les éléments majeurs (Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, Na, K, P et Ti).

II.2.3.1. Principe de l'émission atomique

La spectrométrie d'émission atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, lorsque son énergie varie au cours du passage d'un de ses électrons d'une orbitale à une autre. La technique d'émission atomique mesure l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie moindre. L'énergie est libérée sous forme de rayonnement lumineux de longueur d'onde et plus précisément sous forme d'un photon de fréquence ν transportant l'énergie $h\nu$. Il s'en suit l'émission d'une onde lumineuse de longueur d'onde, comprise entre l'ultra violet lointain et le proche infrarouge, caractéristique de l'atome émetteur, traduisant sa transition d'un état excité vers un niveau d'énergie plus bas. Pour

séparer les différentes longueur d'onde émises, nous utilisons un réseau optique et pour mesurer l'intensité lumineuse, un photomultiplicateur. L'intensité de la raie est une fonction de la concentration de l'élément qui l'a générée. On obtient l'analyse quantitative de l'échantillon par comparaison avec des étalons de concentrations connues.

Pour être excité, l'échantillon est dissocié en atomes dans un plasma. Ce dernier terme désigne un gaz neutre partiellement ionisé. Les températures atteintes par la flamme (4000-15000 K) sont plus élevées que celles des flammes chimiques (3000 K). Le plasma utilisé est un plasma d'argon entretenu au coeur d'une bobine d'induction parcourue par des courants de haute fréquence qui provoquent des températures très élevées (10000 K) du plasma (Walsh J. N. et al, 1980). Les échantillons sont injectés sous forme d'aérosol dans le plasma, ils sont dissociés et partiellement ionisés sous l'effet des hautes températures. Lors de l'échauffement thermique, les ions d'argon transfèrent de l'énergie aux atomes des solutions à étudier.

II.2.3.2. Composantes d'un spectromètre d'émission atomique

Les principales composantes d'un spectromètre d'émission atomique sont identifiées comme suit (figure II.15) :

- Un système d'introduction d'échantillon (nébuliseur)
- Une torche ICP ;
- Un générateur à haute fréquence ;
- Un système optique qui analyse le spectre émis par le plasma ;
- Un système de traitement de signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis ;
- Un système informatique qui réalise l'interface avec l'utilisateur.

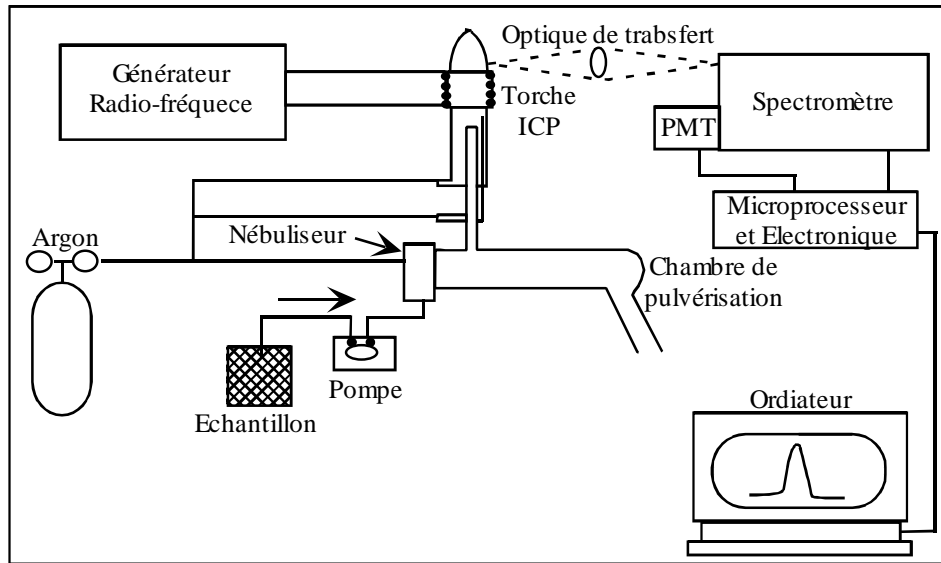


Figure II.15 : Les principales composantes d'un spectromètre ICP-AES.

Dans ce qui suit, on ne développera pas en détails les parties communes entre l'ICP-MS et l'ICP-AES à savoir le système d'introduction d'échantillon, le nébuleur et la torche puisque la description a été déjà citée dans le paragraphe concernant l'ICP-MS.

II.2.3.2.1. Système optique

Après leur passage dans le cœur du plasma, les atomes et les ions qui ont été excités émettent, en retournant à des états de niveau d'énergie moins élevé, un rayonnement lumineux. La prochaine étape alors, dans l'ICP-AES, est la différenciation de la radiation émise par un élément donné de celle émise par d'autres éléments et molécules.

La discrimination de cette émission dans le domaine UV-Visible est réalisée par un dispositif optique.

Le dispositif optique est constitué de deux unités placées de part et d'autre de l'émission à observer : un monochromateur et un polychromateur.

II.2.3.2.1.1. Monochromateur

Du fait des hautes températures d'excitation, les spectres d'émission des atomes sont en général très riches. Les interférences optiques ne pourront donc être évitées qu'à condition d'avoir un dispositif de très haute résolution d'où l'utilité d'un monochromateur.

Un monochromateur comprend (figure II.16) :

- Une fente d'entrée par laquelle arrive la lumière émise par le plasma ;
- Un miroir collimateur qui transmet la lumière au réseau ;
- Un réseau qui diffracte la lumière ;
- Un miroir qui transmet la lumière sur la fente de sortie ;
- Une fente de sortie qui récupère la lumière en fonction de la longueur d'onde.

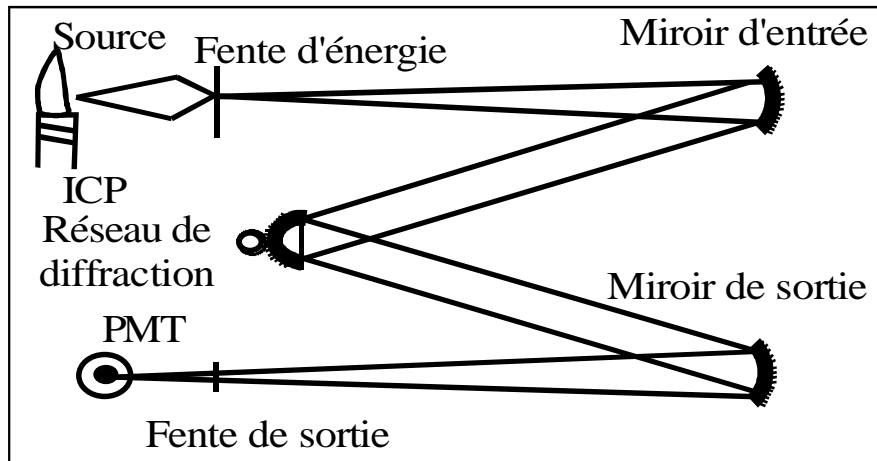


Figure II.16 : Monochromateur (montage Czerny-Turner).

II.2.3.2.1.2. Polychromateur

Quand plusieurs fentes de sortie ainsi que des détecteurs sont utilisés dans le même spectromètre, le dispositif est appelé un polychromateur. Chaque fente de sortie est alignée avec une ligne d'émission atomique ou ionique d'un élément donné pour permettre des analyses simultanées multi-élémentaires.

Un polychromateur comprend:

- Une fente d'entrée par laquelle arrive la lumière émise par le plasma ;
- Un réseau concave, tangent au cercle et de rayon de courbure égale au diamètre du cercle, qui diffracte la lumière ;

Différentes fentes de sortie, toutes placées sur le cercle de Roland. Les intensités récoltées sur ces fentes sont mesurées par des photomultiplicateurs.

II.2.3.3. Introduction aux procédures de correction

Comment passe-t-on des intensités mesurées aux concentrations? Il n'y a pas, en analyse par émission ICP, de méthode de correction intrinsèque qui permette de mesurer la concentration

directement à partir du signal ; on travaille toujours par comparaison avec des échantillons étalons dont on connaît les teneurs en éléments recherchés.

Le principe de la méthode de correction est simple :

- ❖ D'une part, on sait par expérience que l'intensité lumineuse sur une raie analytique donnée est, sur un très large domaine de concentrations (jusqu'à 10^5 fois la limite de détection), directement proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant dans la source.
- ❖ De plus, à la différence d'autres méthodes d'émission atomique utilisant des décharges de plus basse température (flamme, plasma micro ondes), les liaisons moléculaires sont cassées du fait des très hautes températures d'excitation, et tous les éléments sont atomisés ; ainsi il n'y a pratiquement pas d'effets de matrice (Boss et al, 1997 ; Tyler, 1991). On effectue donc les corrections sur les différents éléments indépendamment les uns des autres en construisant pour chacun une droite d'étalonnage à partir de deux points :
- ❖ Un point zéro, correspondant à une solution réputée pure de même acidité que les échantillons analysés.
- ❖ Un point haut, correspondant à une solution contenant, dans une matrice de même acidité que les échantillons, des teneurs moyennes des différents éléments recherchés.

On doit rappeler cependant que la linéarité de la courbe de réponse (intensité en fonction de la concentration) est limitée à environ cinq ordres de grandeur. On observe que, pour un élément donné, à partir de 10^5 fois la limite de détection, l'intensité mesurée en ICP est inférieure à ce que donnerait une réponse linéaire. Cette courbure traduit un phénomène, d'auto-absorption: si l'élément est présent à forte concentration dans le plasma, le rayonnement émis par un atome tend à être réabsorbé par d'autres atomes du même élément. Pratiquement, en analyse d'échantillons de roches, c'est avant tout pour quelques éléments majeurs, en particulier le magnésium (au-dessus de 2,5 % MgO en riche dans le cas d'une dilution à 100 ml), que cet effet est à prendre en considération (Potss, 1987 ; Walsh et al, 1980).

On doit noter également que des effets de matrice apparaissent sur certains éléments "réfractaires" présents en grande quantité (par exemple, en géochimie, sur l'Aluminium). La pente de la droite de réponse doit être ajustée en fonction des concentrations des autres éléments majeurs coexistants. Ce premier stade de correction nous donne les teneurs des éléments dans la solution. Il faut ensuite prendre en compte des interférences spectrales. On peut distinguer deux types (Boss, 1997 ; Potts, 19987):

- ❖ Interférences entre pics : le pic de l'élément à analyser est situé à proximité d'un pic d'un autre élément.
- ❖ Interférence pic/fond : l'élément interférent provoque une montée du fond dans la zone où se trouve le pic analysé (exemples : interférences de Al sur W, de Ca sur Eu).

Les interférences du deuxième type sont déjà prises en compte au moment de l'analyse quand on mesure successivement sur le même échantillon le pic et le fond à une distance donnée à gauche et à droite du pic.

Pour corriger les interférences entre pics, l'expérience montre qu'une simple soustraction donne de bons résultats. Pour corriger l'interférence sur l'élément X de l'élément Z dont on connaît par ailleurs la teneur, on soustrait à la teneur de X l'interférence produite par Z :

$$\text{Teneur [X]} = \text{Teneur [X]} - \text{Teneur [Z]} * \text{Coeff d'interf [Z].[X]};$$

où Coeff d'interf sont les coefficients d'interférence relevés de la table des interférences. Pour connaître cette table des interférences, des échantillons synthétiques mono-élémentaires correspondants aux différents éléments dont on a reconnu, au cours des études spectrales préliminaires, qu'ils provoquent des interférences significatives sur les éléments traces étudiés, ont été mesurés.

II.2.3.4. Préparation des échantillons

L'appareillage utilisé à CRPG/SARM était un Jobin-Yvon JY 70 ICP-AES. Tous les échantillons ont été préparés de la même façon que celle pour le dosage des éléments traces par ICP-MS. Ainsi, un gramme de chaque échantillon a été pesé dans un creuset en porcelaine et placé dans un four à une température d'environ 1000°C pendant 4 h pour enlever la plupart de la matrice organique. Après refroidissement dans une sécheuse, environ 200 mg d'échantillon sec ont été pesés dans un creuset en alliage or/platine avant d'ajouter une quantité d'environ 600 mg de métaborate de lithium (LiBO₂). Le creuset a été alors couvert et chauffé de nouveau à 1000°C pour effectuer une fusion alcaline de l'échantillon. Après refroidissement à 600°C, l'échantillon a été mis en solution avec de l'acide nitrique 10 % (v/v). La solution mère a été faite jusqu'à 250 ml avec l'eau ultrapure. Cette solution type était alors prête après la dilution appropriée pour l'analyse des éléments majeurs et mineurs par ICP-AES.

L'étalonnage est assuré par des standards géochimiques ou environnementaux appropriés ayant subi le même traitement que les échantillons. Les solutions étalons, dont les concentrations atomiques en éléments sont connues, permettent la détermination de la

composition élémentaire des échantillons. Elles ont été réalisées dans les mêmes conditions que les solutions de base.

II.2.3.5. Limites de détermination et incertitudes

Les calculs des limites de détermination et des incertitudes ont été effectués de la même façon que celle décrite ci-dessus dans le cas de l'analyse par ICP-MS au CRPG de Nancy.

Tableau II.13 : limite de détermination et incertitudes des éléments majeurs (ICP-AES)

| Oxydes | > 20% | > 10% | > 5% | > 1% | > 0,5% | > 0,2% | >0,1% | Limites % |
|------------------------------------|-------|-------|------|-------|--------|--------|-------|-------------|
| SiO₂ | < 1% | - | - | < 10% | - | - | - | 0,20 |
| Al₂O₃ | - | < 1% | < 3% | - | < 10% | - | - | 0,10 |
| Fe₂O₃ | - | - | < 1% | - | < 5% | - | - | 0,1 |
| MnO | - | - | - | - | - | < 2% | < 5% | 0,03 |
| MgO | - | - | < 1% | - | - | < 10% | - | 0,10 |
| CaO | - | - | < 2% | < 10% | - | - | - | 0,01 |
| Na₂O | - | - | - | < 2% | - | - | < 10% | 0,05 |
| K₂O | - | - | - | - | < 2% | - | < 10% | 0,05 |
| TiO₂ | - | - | - | < 2% | - | - | < 20% | 0,05 |
| P₂O₅ | - | - | - | < 5% | - | < 10% | - | 0,05 |

II.3. Validation des techniques analytiques au moyen de standards de référence.

Dans ce paragraphe, nous présentons comment nous avons assuré le contrôle de qualité de nos résultats d'analyses élémentaires à travers une étude inter-comparative des techniques que nous avons utilisées dans la caractérisation chimique du bassin versant du Bouregreg : ICPa et INAA. L'inter-comparaison a porté sur deux types de matériaux standard de référence pour l'eau (le **SLRS-4**- eaux du fleuve St Laurent faiblement concentrées distribuées par le Conseil National de Recherche du Canada (CNRC); et le **NIST-SRM 1640** distribué par le NIST (National Institute of Standards and Technology) et un matériau de référence du sol **SOIL-7** distribué par l'Agence Internationale de l'Energie (AIEA).

II.3.1. Validation des analyses d'eau par ICP-MS au moyen du SLRS-4 et du NIST-SRM 1640.

Le tableau II .14 montre la moyenne des concentrations et le pourcentage de déviation pour les éléments ayant des concentrations certifiés aussi bien dans SLRS-4 que dans le NIST-SRM 1640.

Table II.14: Résultats obtenus par ICP-MS pour SLRS-4 et le NIST-SRM 1640 (ppb)

| Isotope | SLRS-4 | | | NIST-SRM 1640 | | |
|-------------------|----------------|------------|--------|----------------|------------|--------|
| | Concentrations | Ref values | 1 D(%) | Concentrations | Ref values | 2 D(%) |
| ⁷ Li | -- | -- | -- | 48,44±0,68 | 50,7±1,5 | -4,46 |
| ⁸⁸ Sr | 29,34±0,17 | 26,3±3,2 | 11,56 | 124,4 ±1,7 | 124,2±1,2 | 0,16 |
| ¹³⁷ Ba | 12,35±0,20 | 12,2±0,6 | 1,23 | 148 ±1 | 148±2 | 0 |
| ²⁷ Al | 62,02±11,41 | 54±4 | 14,85 | 55,48 ±5,32 | 52±2 | 6,69 |
| ⁵² Cr | 0,321±0,006 | 0,33±0,02 | -3,03 | 37,91 ±2,04 | 38,6±1,5 | -1,81 |
| ⁵¹ V | 0,332±0,004 | 0,32±0,03 | 3,13 | 12,99 ±0,31 | 12,99±0,38 | 0 |
| ⁵⁵ Mn | 3,42±0,041 | 3,37±0,2 | 1,48 | 117,5 ±2,7 | 121,5±1,2 | -3,29 |
| ⁵⁶ Fe | 105,7±1,7 | 103±5 | 2,62 | 35,07 ±0,94 | 34,3±1,7 | 2,24 |
| ⁵⁹ Co | 0,0421±0,004 | 0,033±0,06 | 12,12 | 20,03 ±0,52 | 20,28±0,41 | -1,23 |
| ⁶⁰ Ni | 0,73±0,08 | 0,67±0,08 | 8,96 | 26,69 ±0,61 | 27,4±0,8 | -2,59 |
| ⁶³ Cu | 1,83±0,05 | 1,81±0,08 | 1,1 | 85,11 ±1,87 | 85,2±0,8 | -0,11 |
| ⁶⁶ Zn | 1,08±0,13 | 0,93±0,10 | 15,05 | 53,19 ±0,95 | 53,20±1,06 | -0,02 |
| ⁷⁵ As | 0,62±0,01 | 0,68±0,06 | -8,82 | 24,9±0,4 | 26,67±0,53 | -6,64 |
| ¹²¹ Sb | 0,241±0,004 | 0,23±0,04 | 4,35 | 13,83 ±0,15 | 13,79±0,41 | 0,29 |
| ¹¹¹ Cd | 0,0111±0,0003 | 0,012±0,02 | -8,33 | 22,67 ±0,27 | 22,79±0,92 | -0,53 |
| ⁹⁵ Mo | 0,202±0,007 | 0,21±0,02 | -4,76 | 46,45 ±0,37 | 46,75±0,46 | -0,64 |
| ²⁰⁶ Pb | 0,081±0,002 | 0,08±0,07 | 0 | 28,67±0,23 | 27,89±0,27 | 2,8 |
| ²³⁸ U | 0,0501±0,0006 | 0,05±0,03 | 0 | -- | -- | -- |

Ref values: valeurs de référence

1 D(%) : pourcentage de déviation entre les valeurs analytiques et les valeurs de référence de SLRS4

2 D(%) : pourcentage de déviation entre les valeurs analytiques et les valeurs de référence du NIST-SRM1640

Pour le SLRS-4 : On peut constater que, dans tous les cas, la quantité mesurée est très proche de celle censée être présente dans l'échantillon standard. Cependant, on peut observer que pour certains éléments (Sr, Al, Co et Zn), les concentrations que nous avons mesurées sont surestimées par rapport aux valeurs de référence. Pour les autres éléments, les valeurs mesurées par ICP-MS montrent un pourcentage de déviation inférieur à 10 %. Ainsi, Ba, Cr, V, Mn, Fe, Cu, Sb, Mo, et le Pb présentent un pourcentage de déviation < 5% ; alors que Ni, As et le Cd ont un pourcentage de déviation entre 5 et 10%.

D'autre part, les résultats obtenus pour le NIST-SRM1640 montre un bon accord entre les valeurs analytiques et les valeurs de référence. Les concentrations des éléments présentant des pourcentages de déviations < 5% par rapport aux valeurs de référence sont : Li, Sr, Ba, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Sb, Cd, Mo, et Pb. Seulement Al et As ont un pourcentage de déviation entre 5 et 10%. Ceci suggère une bonne intercomparabilité des résultats entre nos valeurs analytiques et les valeurs de référence.

II.3. 2. Validation de INAA et ICP-MS par voie acide au moyen du CRM SOIL-7.

Pour les sédiments, nous avons analysé par INAA et par ICP-MS le standard international Soil-7 distribué par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique de Vienne. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.15

Les 38 éléments pourraient tous être quantifiés en utilisant les deux techniques (ICP-MS et INAA). Pour INAA, sur 30 éléments analysés, 24 éléments ont montré un pourcentage de déviation inférieur à 10 % et pour 20 de ces éléments, notamment Na, K, Ca, Sc, Rb, Cs, Ba, Al, V, Mn, Fe, Co, As, Sb, La, Yb, Hf, Ta, Th et U, on observe un pourcentage de déviation inférieur à 5%. Pour ICP-MS, 27 éléments ont montré un pourcentage de déviation inférieur à 10 % et 21 de ces éléments présentent un pourcentage de déviation inférieur à 5 %.

Les concentrations ont été calculées à partir des valeurs moyennes en tenant compte du nombre de résultats. On donne les résultats avec un intervalle de confiance correspondant à 3 fois l'écart-type (3σ). La plupart des concentrations d'élément sont compatibles avec les valeurs recommandées à 10 % près. Quelques éléments montrent des différences de concentrations obtenues par ICP-MS par rapport aux valeurs recommandées par l'AIEA. Il s'agit du Ti, Cr, Co, Rb, Zr et Hf. Pour Ti, Cr et le Co les concentrations restent dans l'intervalle de confiance donné par l'AIEA. Pour Rb, les concentrations sont un peu plus élevées que la valeur maximum proposée, tandis que pour le Zr et Hf, les concentrations étaient en défaut significatif. Pour les deux derniers éléments, le rendement chimique de dissolution n'est pas assez efficace. Toutefois, les éléments Rb et Hf sont bien déterminés par INAA. Ainsi, en utilisant INAA ou ICP-MS par voie acide ou les deux, toutes les concentrations d'élément de Table II.15 sauf Zr peuvent être déterminés avec précision sur le Soil-7.

D'autre part, deux effets de matrices sont importants dans notre cas ; c'est celui lié à la présence de beaucoup de baryum, qui nuit au dosage de Ga, au dosage de Eu et peut-être Sm (La peut aussi interférer sur Gd, Eu). Quand il y a des anomalies liées à trop de Eu qui ne s'expliqueraient pas par la géochimie, c'est que cela vient d'un artefact métrologique.

Dans le chapitre III (Résultats et discussions), on va pas exploiter les données relatives au Zr et au Eu.

**Tableau II.15 : Résultats obtenus par INAA et ICP-MS pour le Soil-7
(Matériau de référence certifié par l'AIEA) (ppm)**

| Element | INAA (10) | RSD % | ICPa (4) | RSD % | Certified values | Confidence interval | D1(%) INAA-Ref | D2(%) ICPa-Ref |
|---------|--------------|----------|-------------|----------|---------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| Na | 2300 | 3 | | | **2400 | 2300 – 2500 | -4,17 | |
| Al | 48000 | 3 | 43000 | 3 | **47000 | 44000 – 51000 | 2,13 | -8,51 |
| K | 12000 | 9 | | | **12100 | 11300 – 12700 | -0,83 | |
| Ca | 163000 | 4 | | | **163000 | 157000 – 74000 | 0,00 | |
| Sc | 8,5 | 4,0 | | | *8,3 | 6,9 - 9,0 | 2,41 | |
| Ti | 2600 | 12 | 2600 | 8 | **3000 | 2600 – 3700 | -13,33 | -13,33 |
| V | 67 | 7 | 67 | 4 | *66 | 59 – 73 | 1,52 | 1,52 |
| Cr | 69 | 4 | 67 | 3 | *60 | 49 – 74 | 15,00 | 11,67 |
| Mn | 625 | 3 | 630 | 4 | *631 | 604 – 650 | -0,95 | -0,16 |
| Fe | 26000 | 4 | 24500 | 4 | **25700 | 25200 – 26300 | 1,17 | -4,67 |
| Co | 8,5 | 4,0 | 10,2 | 4,0 | *8,9 | 8,4 - 10,1 | -4,49 | 14,61 |
| Ni | | | 28 | 4 | **26 | 21 – 37 | | 7,69 |
| Cu | | | 11 | 4 | *11 | 9 – 13 | | 0,00 |
| Zn | 116 | 6 | 103 | 4 | *104 | 101 – 113 | 11,54 | -0,96 |
| As | 13,5 | 5,0 | 12,4 | 6,0 | *13,4 | 12,5 - 14,2 | 0,75 | -7,46 |
| Rb | 53 | 8 | 58 | 3 | *51 | 47 – 56 | 3,92 | 13,73 |
| Sr | 76 | 28 | 104 | 4 | *108 | 103 – 114 | -29,63 | -3,70 |
| Y | | | 21 | 4 | *21 | 15 - 27 | | 0,00 |
| Zr | 220 | 29 | 140 | 7 | *185 | 180 – 201 | 18,92 | -24,32 |
| Nb | | | 12 | 4 | **12 | 7 – 17 | | 0,00 |
| Cd | | | 1,3 | 5,0 | **1,3 | 1,1 - 2,7 | | 0,00 |
| Sb | 1,7 | 12,0 | 1,7 | 4,0 | *1,7 | 1,4 - 1,8 | 0,00 | 0,00 |
| Cs | 5,4 | 4,0 | 5 | 2 | *5,4 | 4,9 - 6,4 | 0,00 | -7,41 |
| Ba | 160 | 19 | 151 | 3 | **159 | 131 – 196 | 0,63 | -5,03 |
| La | 27 | 4 | 28 | 8 | *28 | 27 – 29 | -3,57 | 0,00 |
| Ce | 58 | 3 | 56 | 4 | *61 | 50 – 63 | -4,92 | -8,20 |
| Nd | 24 | 12 | 29 | 3 | *30 | 22 – 34 | -20,00 | -3,33 |
| Sm | 4,6 | 4,0 | 5 | 4 | *5,1 | 4,8 - 5,5 | -9,80 | -3,92 |
| Eu | 0,9 | 7,0 | 1 | 5 | *1 | 0,9 - 1,3 | -10,00 | 0,00 |
| Tb | 0,6 | 12,0 | 0,6 | 3,0 | *0,6 | 0,5 - 0,9 | 0,00 | 0,00 |
| Dy | 3,7 | 16,0 | 4 | 4 | *3,9 | 3,2 - 5,3 | -5,13 | 2,56 |
| Yb | 2,3 | 9,0 | 2,3 | 3,0 | *2,4 | 1,9 - 2,6 | -4,17 | -4,17 |
| Lu | 0,3 | 7,0 | 0,3 | 3,0 | **0,3 | 0,1 - 0,4 | 0,00 | 0,00 |
| Hf | 4,9 | 6,0 | 3,6 | 4,0 | *5,1 | 4,8 - 5,5 | -3,92 | -30,20 |
| Ta | 0,8 | 13,0 | 0,8 | 8,0 | *0,8 | 0,6 - 1,0 | 0,00 | 0,00 |
| Pb | | | 64 | 3 | *60 | 55 – 71 | | 6,67 |
| Th | 8,1 | 5,0 | 8 | 4 | *8,2 | 6,5 - 8,7 | -1,22 | -2,44 |
| U | 2,4 | 33,0 | 2,7 | 3,0 | *2,6 | 2,2 - 3,3 | -7,69 | 3,85 |

() Nombre d'analyses

$$D1(\%) = \frac{X1 - X}{X} * 100 \text{ et } D2(\%) = \frac{X2 - X}{X} * 100$$

Où X1 et X2 sont respectivement les valeurs obtenues par INAA et ICP-MS et X est la valeur certifiée ou recommandée.

RSD (%) : écart-type relatif.

** Valeurs certifiées.

* Valeurs recommandées.

II.4. L'analyse statistique des données

L'étude du bassin versant du Bouregreg telle que nous l'avons envisagée à travers l'évolution spatiale et temporelle de la composition chimique élémentaire des matrices récoltées (Eau, matière en suspension, sédiments et roches) conduit à l'obtention d'un ensemble complexe de données tridimensionnelles : variables (éléments chimiques), temps (dates de prélèvement), espace (sites d'échantillonnage). Plusieurs questions peuvent alors se poser : quelles sont les variables liées? Les relations identifiées entre les variables définissent-elles une structure spatiale commune à toutes les dates? Ces relations sont-elles stables dans le temps? Ou bien, ces relations définissent-elles une structure temporelle commune à tous les sites? Dans ce cas, ces relations sont-elles homogènes dans l'espace? Pour décomposer et analyser les aspects spatiaux et temporels d'une base de données de ce type, de nombreuses méthodes d'analyse ont été développées. Parmi celles-ci, les principales stratégies utilisées se basent sur : (1) des représentations graphiques des données, (2) différents tests statistiques, non paramétriques (KHI2), ou paramétriques (coefficient de corrélation, test de Student, ANOVA...), (3) des méthodes d'ordination (ACP, AFC...) ou de classification (cluster). Ces différentes stratégies, loin d'être exclusives, sont au contraire souvent mises en oeuvre de façon complémentaire.

Les représentations graphiques permettent d'apprécier rapidement, de façon visuelle, des gradations progressives ou, au contraire, des ruptures dans l'évolution temporelle ou spatiale des variables. Elles permettent également la mise en évidence de relations éventuelles entre deux variables. Ces représentations graphiques sont donc très souvent utilisées. Néanmoins, elles deviennent vite difficilement interprétables lorsque le nombre de sites, de dates ou de variables est important. Pour contourner ce problème, des graphiques peuvent être réalisés à partir de valeurs moyennes (dans le temps ou dans l'espace) ou d'indices. L'inconvénient majeur de l'utilisation de ces valeurs est de résumer a priori les informations recueillies par des paramètres univariés ne fournissant qu'une image, soit très globale, soit très réduite, de l'état du système fluvial. Aussi, cette approche est essentiellement utilisée pour réaliser une première description globale du système avant d'effectuer des tests statistiques. La plupart de ces tests statistiques (Test du χ^2 , Test exact de Fisher, Test t de Student ou ANOVA,) ont l'avantage, non seulement d'identifier l'existence ou non des effets d'un paramètre (espace, temps, variables) sur un autre, mais aussi de quantifier ces différents effets en leur donnant un degré de signification. Cependant, ces tests sont le plus souvent utilisés sur des quantités

univariées et, par conséquent, ils ne rendent pas compte de l'importance des différents facteurs les uns par rapport aux autres. Aussi, de nombreux chercheurs mettent en oeuvre, en compléments de ces calculs, des méthodes d'analyses de données multivariées. Les analyses multivariées ont plusieurs finalités, mais elles peuvent se résumer à des méthodes statistiques de réduction de l'information. Elles sont cependant descriptives et il y a peu de moyens de quantifier les résultats par des degrés de signification. Pour essayer d'isoler les facteurs de covariabilité, mais aussi les anomalies des données dont nous disposons, une étude statistique classique ne suffit pas et ne permet pas, au premier abord, d'appréhender les variations tant spatiales que temporelles.

Il existe plusieurs méthodes statistiques qui permettent de résumer l'information contenue dans une matrice de données. Parmi celles-ci, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) permet : (1) de réduire le nombre de variables, et (2) de détecter une structure dans les relations entre variables, ce qui revient à ordonner les variables. Par conséquent, l'ACP est utilisée comme une méthode de synthèse des données (on dit encore "réduction"), ou de détection de structure. Dans notre cas, nous avons exploité les deux potentialités de cet outil statistique. Une description plus détaillée sur le principe et les conditions d'utilisation de l'ACP sera donnée dans l'annexe I

Conclusion

En résumé, l'ensemble de la méthodologie retenue a été développé de manière à répondre à un souci d'identification de signatures composites les plus caractéristiques possibles. Cette méthodologie comprend :

- un échantillonnage le plus exhaustif possible sur l'ensemble du bassin, et à un intervalle de temps semestriel.
- une identification d'un maximum d'éléments,
- un traitement statistique global de la base de données ainsi constituée

Le nombre important de sites de prélèvements a pour finalité de couvrir raisonnablement l'ensemble du bassin du Bouregreg en prenant en compte les hétérogénéités naturelles et anthropiques. La fréquence des échantillonnages permet de couvrir aussi bien les situations d'étiages que celles de crues.

Les précautions prises, aussi bien lors de l'échantillonnage que lors des opérations de détection et de quantification des éléments associés aux différentes matrices représentatives du bassin versant, comme la méthode même d'identification des éléments (INAA, ICP-MS et

ICP-AES) retenue, visent à assurer une fiabilité maximale des données quantitatives prises isolément.

L'ensemble des tests et résultats présentés dans ce paragraphe démontre que l'ICP-MS est un instrument bien adapté au dosage simultané des éléments majeurs et traces en solution dans les eaux douces naturelles. La justesse des résultats, aussi bien pour des solutions faiblement concentrée (SLRS-4 et NIST-SRM 1640) est souvent inférieure à 5%.

D'autre part, on peut affirmer que l'on a ainsi pu valider les techniques d'analyse ICP-MS et INAA pour des échantillons de sols (Soil-7) simples ne présentant pas de problèmes particuliers de mise en solution. Reste alors à vérifier cela dans le cas des échantillons sédimentaires réels prélevés le long du bassin versant du Bouregreg. Cela fera l'objet du 3^{ème} chapitre.

Enfin, l'analyse en composantes principales finalise notre démarche orientée vers une prise en compte d'un maximum d'éléments, en synthétisant l'information collectée en fonction de facteurs susceptibles d'expliquer les distributions spatiales et/ou temporelles d'une gamme d'éléments caractérisés par leurs signatures multiélémentaires.

Chapitre III

Résultats & Discussions

Chapitre III

Résultats & Discussions

Introduction

Les chapitres précédents I et II, ont permis de définir et de mettre en évidence les facteurs qui contrôlent la composition chimique des différentes matrices collectées (eau, matière en suspension, sédiments et roches) le long de la rivière Bouregreg. Ces chapitres ont été consacrés aussi à l'analyse et à la quantification des données obtenues. Ils se concluent:

- Par la mise au point d'un protocole analytique
- Par des bases de données retenues pour l'ensemble des matrices analysées (roches, sédiments, matière en suspension retenue sur les filtres 0,45 μ m et une partie de la phase colloïdale retenue sur les filtres à 0,22 μ m après passage à 0,45 μ m et la phase supposée dissoute (<0,22 μ m)).

Ainsi, à une station donnée, le contenu chimique de l'eau d'une rivière dépend de nombreux facteurs dont, la proportion d'eau provenant du ruissellement ou des nappes (avec des compositions en éléments dissous différentes), les apports atmosphériques (pluies et poussières), les réactions à l'intérieur du système gouvernées par des processus internes (réactions biologiques ou physico-chimiques), le mélange des eaux de plusieurs tributaires, les apports anthropiques... (Meybeck, 1984 ; Berner & Berner, 1987 ; Sigg et al, 1994 ; Appelo & Postma, 1993 ; Langmur, 1997).

Les apports en éléments traces par l'atmosphère peuvent être considérables dans les régions industrialisées. Le bassin versant du Bouregreg se situant dans une zone rurale, loin de toute pollution industrielle, nous pouvons considérer que la contribution des apports atmosphériques en éléments traces est faible.

Le chapitre présent est destiné à la discussion géochimique s'appuyant sur les résultats des analyses des roches, des sédiments, de la matière en suspension, des colloïdes et de la phase supposé dissoute (solution). Cette discussion sera engagé suivant le plan retenu suivant : roches, sédiments, matière en suspension, colloïdes et phase dissoute (solution). La présentation et la discussion, sous cette forme, des résultats obtenus ont pour but de montrer les processus de transfert des éléments majeurs et en traces entre les différentes composantes du bassin versant du Bouregreg en partant de la roche mère jusqu'à la rivière.

III.1. Résultats dans les roches du bassin versant du Bouregreg.

Dans cette partie, nous présentons les différents résultats obtenus dans les roches qui constituent le substratum géologique du bassin versant du Bouregreg. Ensuite, nous étudions la répartition des concentrations en éléments majeurs et traces mesurées dans ces roches. Le but d'analyser ces échantillons géologiques est d'étudier le fond géochimique du bassin versant du Bouregreg et d'essayer de comprendre dans quelles mesures ces formations géologiques contribuent à l'alimentation de la rivière par les éléments majeurs et traces.

Dans ce cadre, les caractéristiques géochimiques pour les éléments majeurs et traces des roches du bassin du Bouregreg ont été étudiées à partir des résultats de la campagne de prélèvement réalisée en hiver 2005.

Toutes les analyses chimiques ont été réalisées sur une série des roches récoltées le long du bassin versant du Bouregreg. Il s'agit alors des échantillons suivants :

- R1 = Schistes de l'Ordovicien (OBK),
- R2 = Schistes du Dévonien,
- R3 = Granites de Ment,
- R4 = Granites de Oulmès,
- R5 = Basaltes du Trias,
- R6 = Basaltes du Quaternaire,
- R7 = Quartzites de l'Ordovicien Supérieur,
- R8 = Calcaires Viséen et
- R9 = Les argilites du Trias.

Tous ces échantillons ont été analysés par INAA, ICP-MS et ICP-AES selon des méthodes déjà décrites dans le chapitre 2. L'ensemble des résultats d'analyse chimique des roches du bassin versant du Bouregreg, sont présentés dans le tableau III.1. Les teneurs en éléments majeurs sont données en % et celle en éléments traces sont données en ppm.

Le tableau III.1 nous permet d'avoir une vue d'ensemble sur les différences entre les compositions chimiques des roches du bassin versant du Bouregreg.

Tableau III.1 : Concentrations des roches du bassin versant du Bouregreg
 Les éléments majeurs (Na, K, Ca, Ti, Al, Mn, Fe et Si) sont exprimés en % alors que les
 éléments traces sont exprimés en ppm.

| Elément | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 | R6 | R7 | R8 | R9 |
|--------------------------------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| SiO ₂ | 54 | 52 | 73 | 73 | 52 | 46 | 98 | 57 | 49 |
| Al ₂ O ₃ | 27 | 20 | 13 | 15 | 14 | 19 | 1 | 4 | 15 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,8 | 6,3 | 3,2 | 1,1 | 9,2 | 5,3 | 0,2 | 2,4 | 9,3 |
| MnO | 0,03 | 0,02 | 0,06 | 0,05 | 0,1 | 0,4 | 0,01 | 0,12 | 0,2 |
| CaO | 0,45 | 5,69 | 1,29 | 0,39 | 8,75 | 6,17 | 0,08 | 20,08 | 5,59 |
| Na ₂ O | 0,86 | 0,64 | 3,3 | 2,97 | 2,02 | 4,78 | 0,01 | 0,07 | 0,76 |
| K ₂ O | 3,58 | 3,43 | 4,63 | 4,51 | 0,42 | 5,38 | 0,26 | 0,86 | 3,61 |
| TiO ₂ | 1,29 | 0,92 | 0,31 | 0,24 | 1,04 | 0,64 | 0,21 | 0,38 | 0,84 |
| Rb | 183 | 169 | 242 | 406 | 17 | 152 | 8 | 33 | 117 |
| Cs | 16,47 | 10,58 | 10,1 | 31,61 | 1,14 | 3,92 | 0,2 | 2,11 | 11,16 |
| Sr | 150 | 167 | 64 | 67 | 119 | 84 | 40 | 64 | 74 |
| Sc | 22,8 | 18,8 | 8,34 | 2,02 | 38,9 | 0,48 | 0,65 | 4,84 | 16,5 |
| Ba | 1443 | 447 | 385 | 146 | 155 | 2223 | 71 | 143 | 294 |
| Y | 41,81 | 25,29 | 61,24 | 5,35 | 19,1 | 58,57 | 3,78 | 29,88 | 27,38 |
| Cr | 148,65 | 127,5 | 20,5 | 19,2 | 309,45 | 7,49 | 16,21 | 27,23 | 108,96 |
| V | 203,4 | 293,95 | 16,56 | 18,73 | 284,3 | 86,3 | 6,65 | 38,8 | 135,85 |
| Co | 15,98 | 6,61 | 3,26 | 1,29 | 45,95 | 3,24 | 0,41 | 5,5 | 20,02 |
| Ni | 46,66 | 45,73 | 7,42 | 6,52 | 95,64 | 3,58 | 5,26 | 14,54 | 53,06 |
| Zn | 104 | 121 | 59 | 55 | 74 | 307 | 5 | 50 | 98 |
| As | 16,83 | 44,38 | 2,61 | 18,92 | 1,12 | 2,69 | 2,34 | 53,37 | 13,59 |
| Sb | 0,43 | 1,06 | 0,38 | 0,76 | 0,14 | 0,38 | 6,29 | 0,35 | 0,63 |
| Sn | 5,12 | 3,76 | 7,36 | 26,13 | 0,91 | 1,32 | 0,35 | 0,86 | 2,54 |
| La | 72 | 48 | 49 | 13 | 11 | 314 | 9 | 84 | 37 |
| Ce | 138 | 89 | 109 | 29 | 34 | 538 | 20 | 195 | 78 |
| Pr | 15,89 | 9,91 | 11,95 | 3,21 | 2,91 | 47,63 | 1,9 | 21,71 | 8,47 |
| Nd | 62,29 | 38,59 | 50,19 | 13,04 | 12,82 | 158,15 | 7,58 | 92,5 | 33,92 |
| Sm | 10,7 | 6,24 | 9,56 | 2,62 | 3,29 | 17,17 | 1,23 | 17,08 | 6,54 |
| Gd | 8,16 | 4,67 | 8,34 | 2,04 | 3,48 | 12,52 | 0,83 | 10,64 | 5,61 |
| Tb | 1,27 | 0,81 | 1,47 | 0,27 | 0,61 | 1,78 | 0,15 | 1,37 | 0,91 |
| Dy | 7,44 | 4,2 | 8,94 | 1,22 | 3,61 | 8,4 | 0,79 | 6,13 | 5,01 |
| Ho | 1,44 | 0,85 | 2,01 | 0,18 | 0,71 | 1,82 | 0,13 | 0,98 | 0,96 |
| Er | 4,01 | 2,49 | 5,88 | 0,43 | 1,92 | 5,33 | 0,39 | 2,57 | 2,68 |
| Tm | 0,6 | 0,39 | 0,93 | 0,07 | 0,3 | 0,81 | 0,06 | 0,36 | 0,4 |
| Yb | 4,24 | 2,81 | 6,26 | 0,48 | 2,13 | 6,08 | 0,56 | 2,8 | 2,56 |
| Lu | 0,6 | 0,42 | 0,89 | 0,06 | 0,31 | 0,88 | 0,09 | 0,4 | 0,41 |
| Hf | 6,09 | 4,89 | 8,3 | 1,82 | 3,07 | 16,03 | 7,7 | 12,15 | 4,63 |
| Ta | 1,89 | 1,45 | 1,42 | 3,08 | 0,47 | 16,53 | 0,25 | 0,62 | 1,24 |
| Nb | 24,07 | 17,76 | 12,58 | 11,11 | 6,05 | 493,5 | 3,07 | 6,43 | 14,46 |
| Mo | 0,79 | 1,36 | 1,75 | 0,9 | 0,59 | 5,52 | 0,88 | 0,7 | 2,18 |
| W | 2,45 | 2,24 | 1,13 | 1,98 | 0,32 | 1,45 | 2,11 | 1,05 | 1,44 |
| Pb | 13,4 | 22,39 | 27 | 23,93 | 2,29 | 21,52 | 3,98 | 8,88 | 28,5 |
| Th | 21,42 | 15,36 | 25,63 | 6,99 | 2,35 | 40,28 | 3,43 | 11,09 | 11,13 |
| U | 3,18 | 2,56 | 7,73 | 5,22 | 1,46 | 14,46 | 0,7 | 2,01 | 2,39 |
| Th/Ta | 11,33 | 10,59 | 18,05 | 2,27 | 5 | 2,44 | 13,72 | 17,89 | 8,98 |
| Yb/Ta | 2,2434 | 1,9379 | 4,408 | 0,156 | 4,5319 | 0,3678 | 2,24 | 4,516 | 2,0645 |

Les roches prélevées dans le bassin versant du Bouregreg présentent d'une manière générale, une variabilité des concentrations en éléments majeurs et traces plus ou moins importante selon les éléments et selon le type de roches analysées.

Dans un premier temps, on peut remarquer que les quartzites de l'ordovicien (R7) présentent les plus faibles teneurs par rapport aux autres échantillons géologiques et cela sur l'ensemble des éléments à l'exception de Sb et Si qui sont relativement élevés dans les quartzites que dans les autres roches.

Les basaltes du quaternaire (R6) et du trias (R5) montrent des concentrations relativement élevées par rapport aux autres roches du bassin versant du Bouregreg. Ces basaltes sont riches en Na, K, Sr, Sc, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, et en terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd et Tb) et pauvres en As, Sb, Mo, W, Pb et Th. On note aussi qu'il y a des variations remarquables entre ces deux types de basaltes. Ces variations sont généralement liées aux différences de profondeur de fusion, d'assemblage minéral de la source et de taux de fusion et de cristallisation ayant mené à la formation des laves contenant ces basaltes.

Les schistes (R1 et R2) se caractérisent par des teneurs en Ti, Al et V qui sont relativement élevés.

Les granites (R3 et R4) présentent de fortes teneurs en Rb, Cs, Y, Sn et en terres rares lourdes (Dy, Ho, Er, Tm, Tb, Lu). Notons bien que les granites de Ment (R4) sont plus enrichis en terres rares que les granites d'Oulmès (R3). Ceci peut être expliqué par le fait que le granite d'Oulmès a subi une forte altération par rapport à celui de Ment qui reste encore moins altéré (A. Gmira, 1994).

La géochimie des éléments majeurs confirme le caractère calco-alcalin de ces roches par les faibles teneurs en TiO_2 (<1% pour la plupart des roches étudiées) et des teneurs en Al_2O_3 relativement élevées (jusqu'à 27 % dans les schistes de l'ordovicien).

Dans les éléments en traces, les éléments hygromagmaphiles (Th, Ta, La, Hf) et les éléments de transition (Ni, Cr, Co, Sc ; tableau III.1) ainsi que les terres rares révèlent l'importance de la cristallisation fractionnée qui est ici le mécanisme majeur de la différenciation des laves à partir d'une même souche magmatique. Le caractère calco-alcalin de cette souche est confirmée par le rapport élevé Th/Ta, supérieur à 10 dans la plupart des échantillons analysés, caractéristiques des laves des zones de subduction (Joron et al, 1977), et le fractionnement des terres rares, avec un enrichissement en terres rares légères et un appauvrissement en terres rares lourdes.

III.1.1. Spectres des éléments normalisés à la croûte continentale

Les teneurs en éléments majeurs et traces des roches analysées ont été normalisées aussi bien aux teneurs de la croûte continentale moyenne (CCM) (figure III.1) qu'aux teneurs de la croûte continentale supérieure (CCS) (figure III.2) données par Taylor et McLennan (1985). Le but de ces normalisations est de voir la typologie du bassin versant vis-à-vis de ces croûtes continentales (moyenne et supérieure).

Les diagrammes de normalisation des concentrations des éléments par rapport à la CCM présentent les mêmes formes que ceux par rapport à la CCS. Notons bien que la normalisation par rapport à la CCM montre des rapports de concentrations plus élevées que la normalisation par rapport à la CCS et cela est valable sur l'ensemble des éléments analysés. Nous pouvons déduire donc que le bassin versant du Bouregreg se comporte comme une croûte continentale supérieure plutôt qu'une croûte continentale moyenne.

D'autre part, ces diagrammes des concentrations normalisées aussi bien à CCM qu'à CCS n'ont pas la même forme sur l'ensemble du bassin. Ces diagrammes sont assez différenciés les uns des autres. On note bien que les quartzites de l'ordovicien se différencient bien par rapport aux autres roches étudiées, par leurs faibles teneurs enregistrées sur la plupart des éléments et avec un enrichissement en Si.

La normalisation à la CCM ou à la CCS montre des anomalies négatives en Na, Ca, Sc et en éléments de transitions (Ti, Al, Cr, V, Mn, Fe, Co et Ni), pour tous les roches analysées. Au contraire, des anomalies positives en K, Rb, Cs, Ba, As, Sb, Hf, Th et U sont observées sur l'ensemble du bassin du Bouregreg.

Les schistes (R1 et R2) montrent une forme identique pour la plupart des éléments et changent de comportement pour Pb, Sn, Ba, Co et Ca. Les éléments montrant des anomalies négatives sont Na, Ca, Mn et Sr. Au contraire, les éléments présentant des enrichissements relatifs des roches par rapport à la croûte continentale sont : As, Cr, Sb et V et dans une moindre mesure le Ni, Th, Ti et Ba. Les autres éléments W, K, Si, Al, Mo, Fe, Hf, Rb, Ta, Cu, U, Zn, Zr et Nb, semblent avoir les mêmes tendances de variations tant dans le bassin du Bouregreg que dans la croûte continentale supérieure. Leurs rapports de concentrations par rapport à la croûte continentale supérieure sont presque égaux à l'unité.

Les granites (R3 et R4) semblent avoir la même allure sur la plupart des éléments sauf sur Y. Les anomalies négatives rencontrées sont bien marquées pour Ba, Ca, Co, Ni, Sc, Sr et V. A l'opposé, les anomalies positives sont retrouvées pour As, Sb, Cs, Rb, Sn, Th et U.

Dans le cas des basaltes (R5 et R6), on remarque bien qu'il y a une forte différenciation entre ces deux types de roches surtout au niveau des éléments suivants : Ba, Co, Cr, Cs, Hf, Na, Nb, Ni, Pb, Sc, Ti, U, V, et Zr. Les éléments Ba, Cs, Hf, Na, Pb, U et Zr sont bien abondants dans les basaltes du quaternaire (R6), alors que l'autre partie de ces éléments semble plus abondante dans les basaltes du trias. Al, Ca, Fe et Si présentent des concentrations presque identiques dans les deux roches. Ces concentrations sont relativement similaires à ce qu'on trouve normalement dans la croûte continentale supérieure.

Les quartzites de l'ordovicien (R7) montrent les plus faibles teneurs dans l'ensemble des roches analysées. En relation par rapport à la croûte continentale supérieure, on note bien des anomalies négatives en Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sc, Sn, V et Y. Les anomalies positives sont enregistrées pour As, Cu, Hf, Sb et Si.

Les diagrammes des calcaires viséen (R8) et des argilites du trias (R9) semblent avoir une même forme pour la plupart des éléments à l'exception de Co, Hf, K, Ti, V, Zn, et Zr. Les anomalies négatives sont bien marquées sur Ba, Na, et Sr, alors que les anomalies positives sont enregistrées sur As, Ca, Sb, Mn. Une autre remarque très importante est que As et Sb sont plus fortement enrichis que les autres éléments.

Sur l'ensemble des roches analysées, deux points singuliers apparaissent à partir des diagrammes de normalisation. Il s'agit des échantillons (R4 = Granite d'Oulmès) et (R7=Quartzites de l'Ordovicien) qui présentent des valeurs nettement inférieures par rapport aux autres échantillons. Le pourcentage de contribution de ces deux types de roches dans le bassin du Bouregreg est non négligeable (R4= 5,16% et R7 = 8,12% de la superficie globale du bassin). De préférence, on a gardé ces points en indiquant les interprétations possibles pour ça (les granites d'Oulmès R4 sont connues comme des granites qui connaissent déjà des altérations importantes et les quartzites de l'ordovicien R7 affleurent souvent loin de ces formations granitiques).

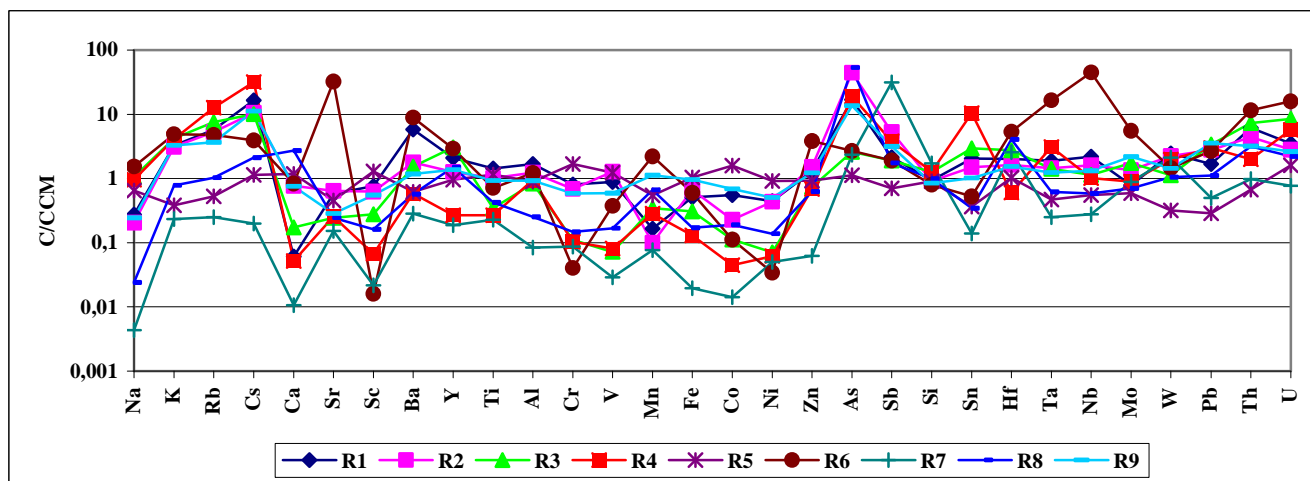


Figure III.1 : Diagramme de normalisation des concentrations des roches du bassin versant du Bouregreg à la croûte continentale moyenne. C/CCM désigne le rapport des concentrations des éléments dans les roches du bassin versant du Bouregreg et la croûte continentale moyenne.

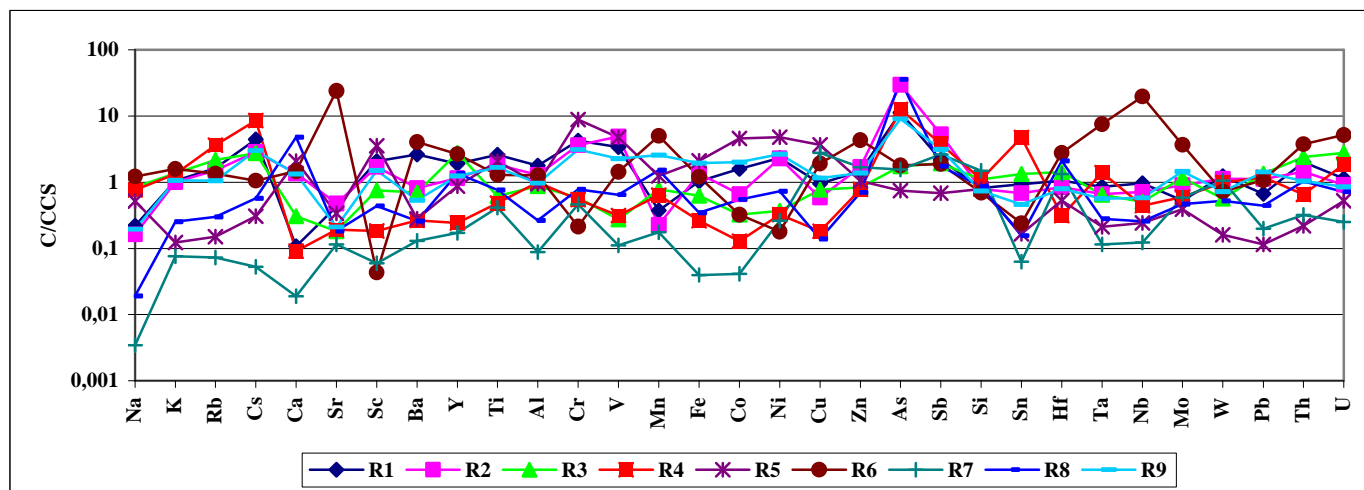


Figure III.2 : Diagramme de normalisation des concentrations des roches du bassin versant du Bouregreg à la croûte continentale supérieure. C/CCS désigne le rapport des concentrations des éléments dans les roches du bassin versant du Bouregreg et la croûte continentale supérieure.

Les diagrammes normalisés à la croûte continentale des terres rares pour les différents échantillons de roches du Bouregreg (figures III.3 et III.4), montrent bien une uniformité sur l'ensemble des terres rares avec un léger enrichissement des terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes pour les échantillons R1, R2, R4, R6, R7, R8 et R9 ; alors que les autres échantillons (R3 et R9) montrent bien un enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères. En regardant les normalisations des concentrations des éléments le long du bassin versant du Bouregreg par rapport à la croûte continentale supérieure et les normalisations par rapport à la croûte continentale moyenne, on voit bien que les rapports de ces normalisations sont plus proche de la croûte continentale supérieure.

A partir de cela, on peut considérer que les spectres normalisés de terres rares dans le bassin versant du Bouregreg sont représentatifs de celui de la croûte continentale supérieure dans son ensemble.

Dans le reste du manuscrit, on va se limiter à la normalisation par rapport à la croûte continentale supérieure.

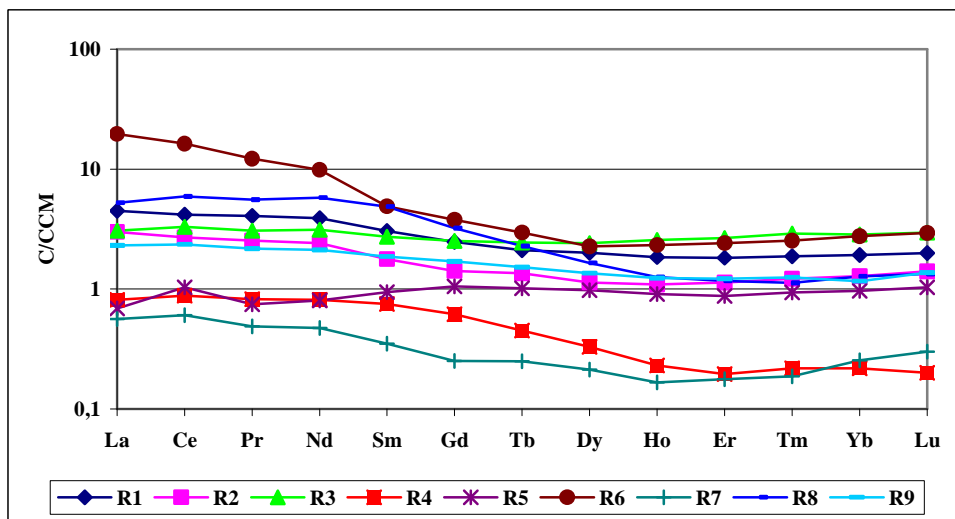


Figure III.3 : Diagramme de normalisation des teneurs en terres rares des roches du bassin versant du Bouregreg par rapport à la croûte continentale moyenne.

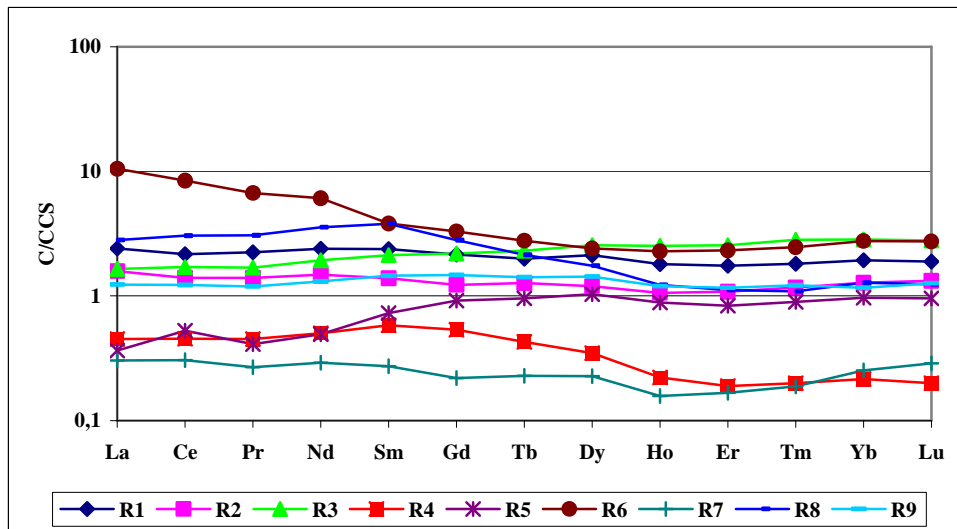


Figure III.4 : Diagramme de normalisation des teneurs en terres rares des roches du bassin versant du Bouregreg par rapport à la croûte continentale supérieure.

III.1.2. Analyse en Composantes Principales (cas des roches).

Afin de déterminer d'éventuelles relations entre les différents éléments majeurs et traces dans les roches du bassin du Bouregreg, une analyse en composantes principales a été réalisée station par station avec le coefficient de Pearson.

Le principe de l'analyse factorielle en composantes principales est détaillé en annexe 1. Les options prises de cette analyse tiennent avant tout compte des objectifs que l'on s'est fixé. Nos objectifs étaient d'obtenir différents groupes d'éléments en fonction de leurs coefficients de corrélation, faire ressortir les axes de similitudes par groupes d'éléments, identifier les éléments chimiques caractéristiques des échantillons prélevés sur les différents sites répartis sur l'ensemble du bassin du Bouregreg.

L'analyse en composantes principales a été effectuée sur 10 observations et 45 variables (Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Sc, Ba, Y, Ti, Al, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Sb, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Nb, Mo, W, Pb, Th, U).

Les composantes principales 1, 2 et 3 prennent en compte 78 % de l'inertie globale; 48 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la première composante principale 1, 18 % sont expliqués par l'axe principale 2 et 12 % d'informations sont expliqués par l'axe 3.

III.1.2.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables.

Dans le plan formé par les composantes principales 1 et 2 (figure III.5), les variables les plus corrélées à la CP 1 sont : Sr, Ba, Zn, les terres rares, Zr, Ta, Nb, Mo, Th et U et dans une moindre mesure, K, Na, Mn, et Hf. Parmi ces variables, celles qui contribuent le plus à former la CP 1, on trouve d'une part les terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd), Ta, Nb, Mo, Th et U et d'autre part, les terres rares moyennes et lourdes (Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Ces variables sont toutes corrélées entre elles puisqu'elles définissent des vecteurs propres de même direction. Leur corrélation est d'autant plus forte que les variables sont positionnées aux extrémités de l'axe défini par la CP 1.

Sur l'axe défini par la CP 2, les variables les plus corrélées à cette composante principale sont : Sc, Ti, Cr, V, Fe, Co, Ni, Sb et Si. D'autres variables (Al, Ca, As, Pb, Rb, W, Cs, Sn, K, Na) étant proches du centre du plan factoriel, leur corrélation n'est certainement pas très forte. Ces variables sont probablement mieux expliquées par d'autres composantes principales.

Les éléments définissant des vecteurs propres de même direction sont bien corrélés. Ainsi, cinq autres groupes d'éléments peuvent être distingués :

- * La, Ce, Pr, Nd, Ta, Nb, Mo, Th et U
- * Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu
- * Sc, Cr, Ni, Co, V
- * Ti, Fe
- * Cs, Sn, Si, Sb et W.

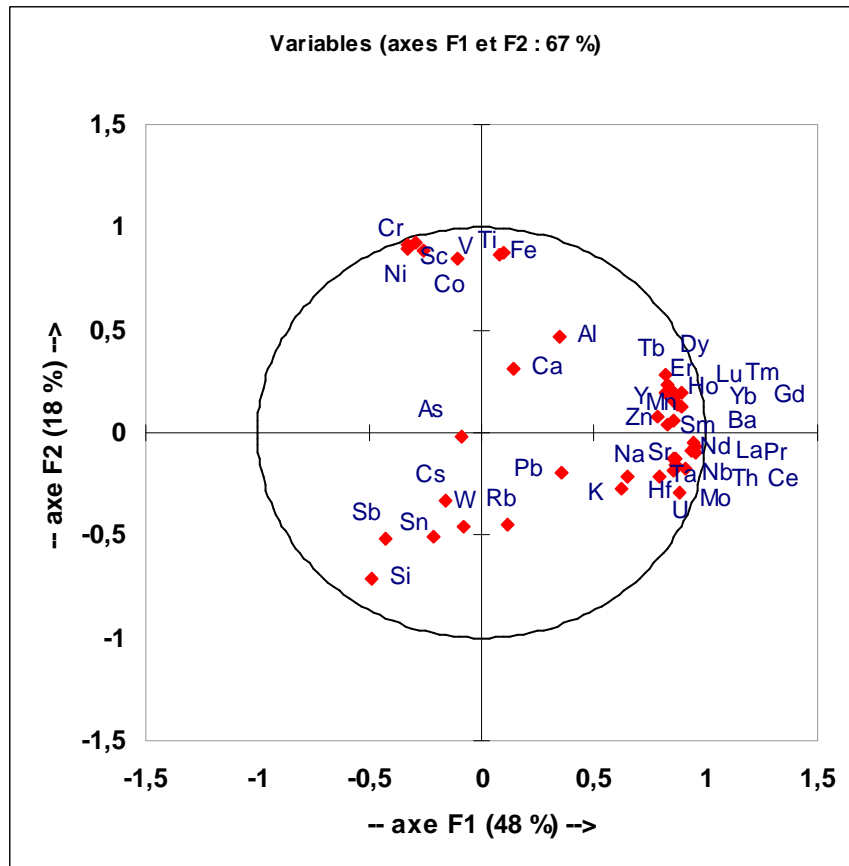


Figure III.5 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2

Les éléments Ba, Y, Ti, Mn, Fe, Zn, et les terres rares moyennes et lourdes (Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) occupent le quart supérieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liaisons "positives" avec les CP 1 et 2. Il est à signaler que Al et Ca occupent aussi ce quart supérieur droit, mais ils ne sont pas bien expliqués par le plan défini par la CP1 et la CP2. Ils sont expliqués par d'autres composantes principales autres que la CP1 et la CP2. Les terres rares moyennes et lourdes sont plus liées à la CP1 alors que le Fe et le Ti sont plus liés à la CP2. Les variables Na, K, Pb, Sr, les terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd), Hf, Nb, Ta, Mo, Pb, Th et U occupent le quart inférieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liens "positifs" avec la CP 1 et "négatifs" avec la CP 2. Pour le La, Ce, Pr, Nd, Nd, Ta, Mo, Th et U, leur lien est plus fort avec la CP 1 qu'avec la CP 2.

D'autre part, et du fait de leurs positions au centre du plan factoriel, nous pouvons en déduire que K, Na, Hf et Pb ne sont pas très bien expliqués par les composantes principales 1 et 2. Dans ce plan factoriel, le Hf est plus corrélé avec le Na.

Le quart inférieur gauche du plan factoriel est occupé par Cs, Sn, Sb, Si, As et W. Cela dénote des liens négatifs avec la CP 1 et la CP 2. Le W et As ne se corréleront avec aucune variable, tandis que les quatre premières variables sont corrélées entre elles.

Le Cr, Ni, Sc, Co et V occupent le quart supérieur gauche. Ils sont fortement corrélés entre eux et avec le Fe et le Ti.

III.1.2.2. Relation entre les composantes principales 1 et 3, et les variables

Les composantes principales 1 et 3 (figure III.6), prennent en compte presque 61 % de l'inertie globale ; 48 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la première composante principale et 12 % par la troisième composante principale.

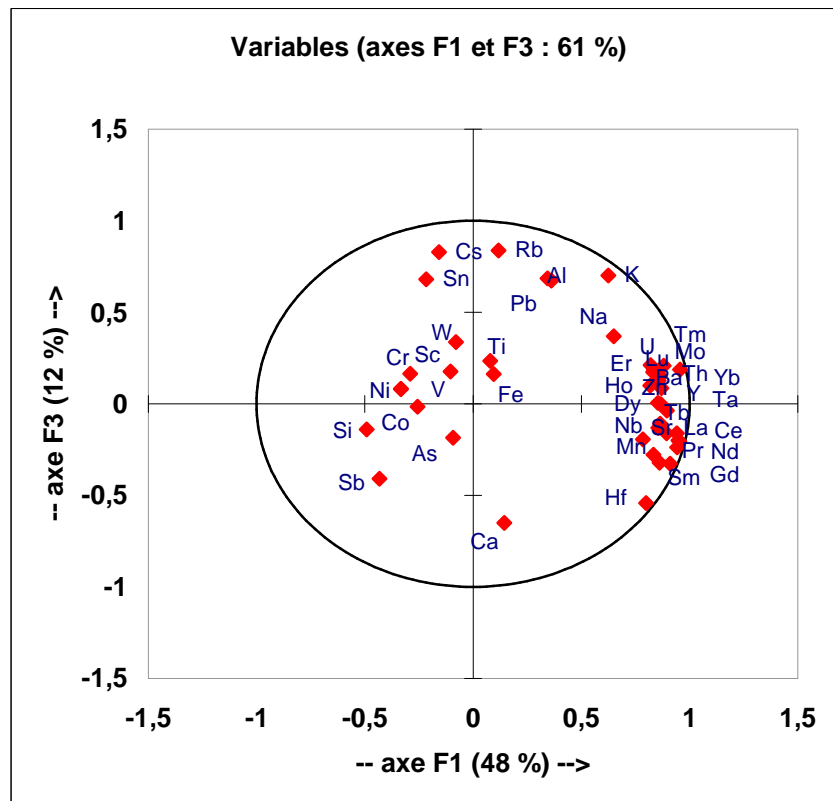


Figure III.6 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 3

Les éléments les plus liés à l'axe défini par la CP 1 sont déjà mentionnés dans le paragraphe précédent. Il s'agit de (Y, Sr, Ba, Mn, Zn, Sn, les terres rares (du La au Lu), Hf, Ta, Nb, Mo, Th et U et dans une moindre mesure le K et Na. Sur l'axe défini par la CP 3, les éléments les plus liés à cette composante principale sont le Rb, Cs, K, Ca, Al, Sn et Pb.

D'autres éléments comme Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, As, Si, Sb et W sont situés dans le centre du plan factoriel formé par la CP1 et la CP3. Ils sont déjà expliqués par la CP2.

Dans ce cas, cinq groupes d'éléments ont été identifiés, qui sont représentés comme suit :

- * Ba, Y, Zn, les terres rares lourdes (Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu), Ta, Th et U.

- * Sr, Mn, les terres rares légères et moyennes (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb), Hf, Nb et Mo.
- * Rb, Al, Pb.
- * Sn, Cs.
- * Ca forme à lui seul un groupe différent des autres groupé ainsi définis.

III.1.2.3. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations

Les coordonnées des observations ("scores") dans le plan factoriel CP 1, CP 2 d'une part et dans le plan factoriel CP1 et CP3 d'autre part ont été représentées respectivement sur les figures III.7 et III.8. Ceci a pour objectif d'identifier les liens existant entre les échantillons et leur composition chimique.

La répartition des échantillons sur le plan factoriel CP 1, CP 2 fait apparaître qu'il est possible d'isoler plus aisément des petits groupes d'échantillons. Quatre ensembles ont été identifiés (figure III.7). Le premier ensemble regroupe les échantillons mal expliqués par les composantes principales 1 et 2, ce sont essentiellement les échantillons R1, R2, R3, R8 et R9. Un deuxième ensemble est essentiellement défini par l'échantillon R6 (basaltes du Quaternaire) qui est plus lié à la CP1. Cet ensemble est caractérisé par une composition chimique riche en Na, K, Sr, Ba, Mn, Zn, les terres rares légères et moyennes, Hf, Ta, Mo, Th et U. Le troisième ensemble est représenté par l'échantillon R5 (basaltes du Trias) qui se trouve plus lié à la CP2. Sa localisation dans cet ensemble est liée à sa composition riche en Cr, Co, Ni. Le dernier ensemble défini est celui formé par les échantillons R4 (granites d'Oulmès) et R7 (Quartzites de l'ordovicien) qui sont relativement liés à la CP2.

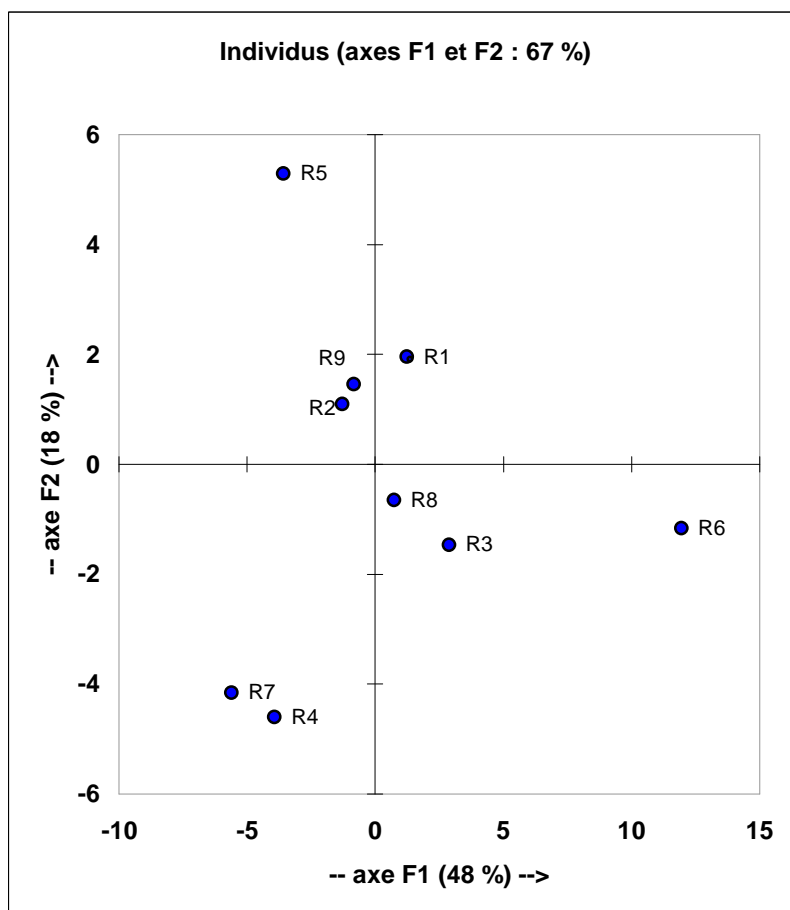


Figure III.7 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2.

III.1.2.4. Relation entre les composantes principales 1 et 3 et les observations

Dans cette représentation, on retrouve presque les mêmes groupes déjà trouvés dans le paragraphe précédent. Ainsi, le premier ensemble réunit les échantillons mal expliqués par le plan factoriel déterminé par la CP1 et la CP2. Il s'agit des échantillons R1, R2, R3 et R9 qui se localisent presque au centre du plan factoriel. L'échantillon R6 garde toujours le même comportement que celui dans le paragraphe d'avant (affinité à la CP1). Un autre ensemble formé d'un seul échantillon qui est le R8 (Calcaires Viséen). Cet échantillon est caractérisé par une composition particulière en Ca et en As. Le granite d'Oulmès (R4) est plus lié à la CP2 et il se caractérise par des teneurs relativement élevées en Rb, Cs et Sn.

Le dernier ensemble est celui formé par les échantillons R5 (basaltes du Trias) et le R7 (Quartzites de l'Ordovicien). Ces deux échantillons sont plus liés à la CP1 qu'à la CP2 et se caractérisent par des teneurs relativement élevées en Sc, Cr, Fe, CO, Ni, Cr pour le R5 et en faibles concentrations pour la plupart des éléments pour le R7.

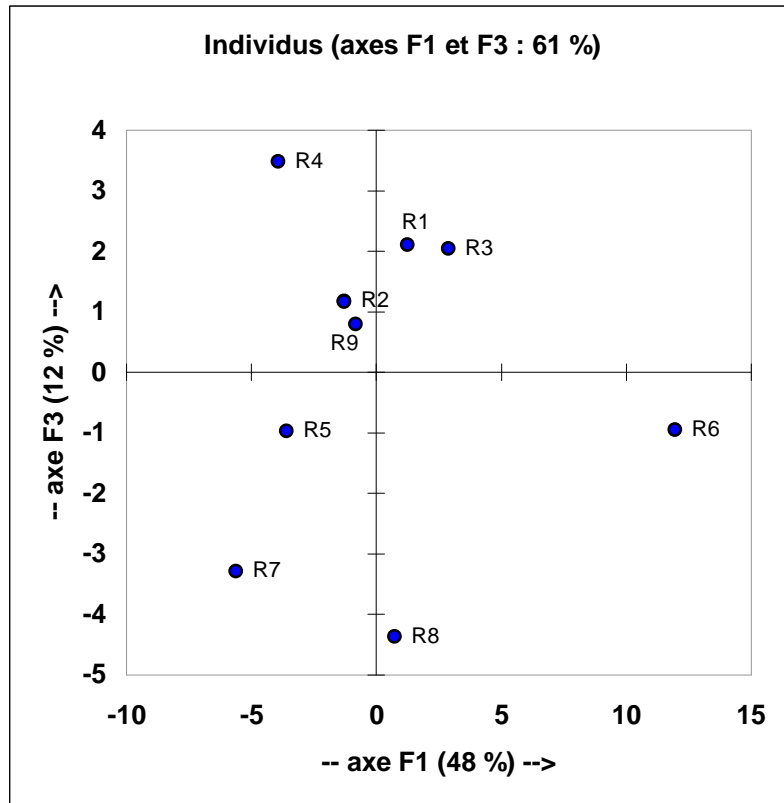


Figure III.8 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 3.

III.1.2.5. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables

En résumé, les trois premières composantes principales permettent d'expliquer 78 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée. L'ensemble des composantes principales permet de discriminer des groupes de variables ayant des affinités plus ou moins grandes les unes avec les autres. Les associations d'éléments identifiées sur le premier plan factoriel témoignent davantage de la structure globale de l'ensemble des échantillons, tandis que les plans factoriels suivants décrivent davantage une information singulière portant sur quelques éléments et le plus souvent liée à quelques échantillons en particulier. En prenant en compte la totalité des informations apportées par les trois composantes principales, les différents éléments pris en compte dans l'analyse sont groupés comme l'indique le tableau III.2 qui permet de distinguer :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- (Sr, Ba, Y, Mn, Zn, les terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et Lu), Hf, Ta, Nb, Mo, Th et U.

- Na, K et Mn représentent le groupe d'éléments qui est moyennement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- (Sc, Ti, Cr, V, Fe, Co, Ni) représentent le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.
- (Sb, Si) représentent le groupe formé par des éléments qui sont corrélés, mais dans une moindre mesure, à la composante principale 2.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 3 :

- (Rb, Cs, Ca, Al) représentent le groupe formé par des éléments qui sont corrélés à la composante principale 2.

Ces groupes d'éléments sont exclusivement expliqués par les composantes 1, 2, 3. Ils ne forment pas de vecteurs bien définis sur les autres plans factoriels.

Tableau III.2 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 3 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels.

| | Composante Principale 1 | Composante Principale 2 | Composante Principale 3 |
|----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Na | 0,649 | -0,214 | 0,370 |
| K | 0,625 | -0,270 | 0,701 |
| Rb | 0,117 | -0,448 | 0,838 |
| Cs | -0,157 | -0,334 | 0,828 |
| Ca | 0,144 | 0,309 | -0,651 |
| Sr | 0,855 | -0,126 | -0,131 |
| Sc | -0,291 | 0,926 | 0,165 |
| Ba | 0,857 | 0,059 | 0,125 |
| Y | 0,864 | 0,178 | 0,153 |
| Ti | 0,079 | 0,862 | 0,233 |
| Al | 0,344 | 0,472 | 0,686 |
| Cr | -0,334 | 0,900 | 0,082 |
| V | -0,105 | 0,843 | 0,177 |
| Mn | 0,784 | 0,080 | -0,194 |
| Fe | 0,095 | 0,876 | 0,163 |
| Co | -0,257 | 0,883 | -0,016 |
| Ni | -0,333 | 0,920 | 0,080 |
| Zn | 0,871 | 0,138 | 0,085 |
| As | -0,093 | -0,020 | -0,185 |
| Sb | -0,433 | -0,513 | -0,409 |
| Si | -0,491 | -0,713 | -0,141 |
| Sn | -0,217 | -0,508 | 0,680 |
| La | 0,940 | -0,088 | -0,161 |
| Ce | 0,948 | -0,076 | -0,200 |
| Pr | 0,953 | -0,065 | -0,206 |
| Nd | 0,942 | -0,048 | -0,237 |
| Sm | 0,833 | 0,035 | -0,278 |
| Gd | 0,894 | 0,124 | -0,162 |
| Tb | 0,896 | 0,199 | -0,037 |
| Dy | 0,817 | 0,282 | 0,099 |
| Ho | 0,831 | 0,234 | 0,173 |
| Er | 0,835 | 0,211 | 0,187 |
| Tm | 0,820 | 0,197 | 0,211 |
| Yb | 0,859 | 0,196 | 0,154 |
| Lu | 0,862 | 0,198 | 0,155 |
| Hf | 0,798 | -0,216 | -0,542 |
| Ta | 0,853 | -0,188 | 0,005 |
| Nb | 0,864 | -0,124 | -0,109 |
| Mo | 0,867 | -0,157 | -0,002 |
| W | -0,079 | -0,458 | 0,337 |
| Pb | 0,361 | -0,190 | 0,673 |
| Th | 0,955 | -0,097 | 0,187 |
| U | 0,881 | -0,289 | 0,208 |

III.1.2.6. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations

L'analyse des coordonnées des observations dans les plans factoriels CP 1, CP 2 et CP 3 met avant tout en évidence la présence d'un continuum de situations. Les échantillons de roches prélevés présentent une composition chimique élémentaire relativement hétérogène, cela est justifié par les grandes variabilités remarquables entre les différents échantillons analysés.

En conclusion, à l'issue de l'analyse, il semble qu'au niveau des variables (éléments) un maximum d'éléments apparaissent comme porteurs d'information dont on ne peut préjuger si elle est d'ordre spatial et ou temporel. Le tableau III.2 récapitule ces éléments.

Au niveau des observations (échantillons), il n'apparaît pas, de prime abord une information très structurée. Il semble à ce niveau que, information spatiale et information temporelle interfèrent. Les données temporelles restent cependant mobilisables dans l'interprétation des singularités spatiales qui pourront être mises en évidence.

III.2. Résultats dans les sédiments du Bouregreg.

Les sédiments sont des dépôts qui proviennent de l'altération et de la désagrégation de roches préexistantes. Ces dépôts sont ensuite transportés par les cours d'eau et/ou le vent, pour finalement se déposer dans des bassins de sédimentation et former des roches sédimentaires.

L'érosion des roches continentales peut être éolienne (vent), hydrique (précipitations, ruissellement des eaux courantes, action des vagues), ou encore anthropique (engendrée par le travail des sols). Les processus d'érosion naturelle se produisent lentement au cours des temps géologiques. Ils créent une désagrégation des particules arrachées aux roches. Les activités des plantes et des animaux, et surtout celles des hommes avec l'agriculture (qui entraîne souvent l'élimination de la végétation qui retient le sol, ainsi que la réduction de la structure du sol devenant plus vulnérable à l'érosion) contribuent à cette dégradation. Le transport des sédiments est principalement assuré par les eaux de ruissellement en surface (on parle alors de sédiments en suspension). Le débit des cours d'eau conditionne aussi le taux de transport des sédiments et permet de trier les particules en suspension en fonction de leurs poids et tailles.

Les caractéristiques géochimiques pour les éléments majeurs et traces des sédiments du bassin du Bouregreg ont été étudiées à partir des 4 campagnes de prélèvements réalisées de l'été 2003 à l'hiver 2005.

Les résultats bruts sur l'ensemble des échantillons dans les sédiments sont en annexe 2. Les concentrations moyennes sur les 4 campagnes de prélèvement dans les sédiments sont présentées dans le tableau III.3.

D'une manière générale, la variabilité spatiale des concentrations en éléments majeurs et traces dans les sédiments du Bouregreg est plus ou moins importante selon les éléments (tableau III.3).

Les valeurs minimales sont enregistrées en amont du bassin versant (station de référence AGL1) et dans une moindre mesure dans les sites AGL2 et KSK2 situés juste après la station de référence.

En général, le long de la rivière Bouregreg les concentrations de la majorité des éléments augmentent significativement dans la station KSK1 qui montre bien des valeurs élevées sur plus que la moitié des éléments analysés et plus particulièrement pour les terres rares. L'augmentation des concentrations dans ce site peut s'expliquer par la nature géologique des terrains traversés par la rivière. Notons bien que la station KSK1 est située dans une région purement granitique (région de Ment).

Les autres éléments (Al, Fe, Mn, Ca, Cs, Ba, Cr, Co, Ni, Sb, Hf, Ta, Nb et Mo) voient leurs teneurs maximales enregistrées dans les sites situés au centre (MAZ1, MAZ2 et MAZ3) et dans une moindre mesure en aval du bassin versant (LSH1 et LSH2). Pour ces éléments le phénomène de sédimentation plus favorisé dans ces stations qu'en amont du bassin peut expliquer ces teneurs relativement élevées. Il est à signaler qu'en amont du bassin du Bouregreg les pentes fortes sont dominantes ; alors que dans le centre (région de Maaziz) et en aval (région de Larbaa des shouls), ces pentes sont faibles ce qui favorise la sédimentations des particules en suspension dans ces régions.

D'autre part et à l'exception du Na_2O , CaO et Sn qui présentent des variations relativement élevées, les faibles variations sur la plupart des éléments calculées de l'amont vers l'aval du bassin versant du Bouregreg, montrent bien une distribution homogène des teneurs des éléments le long des sites étudiés sur la rivière Bouregreg.

Tableau III.3 : Concentrations moyennes des sédiments du bassin versant du Bouregreg. Les éléments majeurs (Na, K, Ca, Ti, Al, Mn, Fe et Si) sont exprimés en % alors que les éléments traces sont exprimés en ppm.

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 72,03 | 71,31 | 72,57 | 66,60 | 67,34 | 61,51 | 61,36 | 58,52 | 67,42 | 70,56 |
| Al ₂ O ₃ | 9,77 | 11,17 | 11,67 | 12,03 | 13,43 | 14,61 | 15,04 | 20,40 | 11,79 | 13,19 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,10 | 3,73 | 3,36 | 3,58 | 5,48 | 5,51 | 6,94 | 5,98 | 5,65 | 5,84 |
| MnO | 0,09 | 0,07 | 0,06 | 0,07 | 0,09 | 0,10 | 0,10 | 0,14 | 0,10 | 0,10 |
| CaO | 0,83 | 0,64 | 0,68 | 0,80 | 0,70 | 2,97 | 1,94 | 2,72 | 2,35 | 1,74 |
| Na ₂ O | 0,41 | 0,38 | 1,36 | 1,60 | 0,71 | 0,62 | 0,71 | 1,38 | 0,71 | 0,70 |
| K ₂ O | 2,18 | 3,13 | 4,87 | 5,43 | 2,86 | 2,54 | 2,86 | 3,16 | 2,22 | 2,36 |
| TiO ₂ | 0,65 | 0,62 | 0,51 | 0,67 | 0,96 | 0,87 | 0,93 | 0,85 | 0,87 | 0,92 |
| Rb | 108 | 136 | 192 | 225 | 147 | 118 | 130 | 154 | 101 | 103 |
| Cs | 7 | 7 | 7 | 9 | 9 | 9 | 9 | 12 | 7 | 7 |
| Sr | 81 | 68 | 81 | 90 | 95 | 137 | 130 | 189 | 156 | 142 |
| Sc | 11 | 10 | 8 | 10 | 19 | 15 | 18 | 18 | 13 | 13 |
| Ba | 425 | 439 | 467 | 506 | 552 | 512 | 524 | 626 | 488 | 470 |
| Y | 24 | 19 | 36 | 50 | 22 | 28 | 21 | 29 | 29 | 26 |
| Cr | 64 | 59 | 33 | 24 | 87 | 107 | 116 | 101 | 94 | 92 |
| V | 73 | 92 | 46 | 39 | 150 | 114 | 131 | 117 | 104 | 117 |
| Co | 12 | 10 | 8 | 8 | 16 | 18 | 20 | 19 | 17 | 17 |
| Ni | 27 | 27 | 11 | 9 | 41 | 46 | 48 | 47 | 39 | 39 |
| Zn | 141 | 171 | 99 | 79 | 181 | 123 | 156 | 166 | 129 | 129 |
| As | 44 | 49 | 27 | 18 | 34 | 22 | 32 | 31 | 25 | 24 |
| Sb | 3 | 5 | 3 | 1 | 4 | 3 | 7 | 5 | 4 | 3 |
| Sn | 8 | 14 | 23 | 9 | 6 | 3 | 4 | 4 | 4 | 6 |
| La | 46 | 36 | 49 | 60 | 57 | 47 | 53 | 50 | 58 | 57 |
| Ce | 96 | 75 | 101 | 129 | 118 | 93 | 107 | 102 | 120 | 109 |
| Pr | 11 | 8 | 12 | 13 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | 14 |
| Nd | 41 | 30 | 42 | 54 | 50 | 37 | 43 | 41 | 49 | 48 |
| Sm | 7 | 5 | 8 | 11 | 9 | 7 | 8 | 7 | 8 | 9 |
| Gd | 6,3 | 4,5 | 7,2 | 8,7 | 6 | 6,7 | 6,3 | 6,9 | 6,7 | 7,5 |
| Tb | 0,9 | 0,7 | 0,9 | 1,2 | 1,1 | 1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1 |
| Dy | 4,8 | 4,6 | 6,3 | 8,3 | 5,7 | 5,3 | 5,4 | 5,4 | 5,5 | 5,7 |
| Ho | 0,9 | 0,7 | 1,3 | 1,7 | 1 | 1 | 0,9 | 1 | 1 | 0,9 |
| Er | 2,5 | 2,1 | 3,9 | 5,2 | 2,6 | 2,8 | 2,2 | 2,8 | 3 | 2,7 |
| Tm | 0,4 | 0,3 | 0,6 | 0,8 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Yb | 3 | 2 | 5 | 6 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Lu | 0,4 | 0,4 | 0,7 | 1 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Hf | 9 | 7 | 10 | 13 | 8 | 8 | 6 | 6 | 9 | 9 |
| Ta | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Nb | 14 | 10 | 18 | 21 | 18 | 20 | 17 | 22 | 22 | 22 |
| Mo | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,9 | 1,3 | 1,3 | 1,5 | 1,4 | 1,5 | 1,1 |
| W | 2 | 3 | 4 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| Pb | 51 | 64 | 41 | 32 | 87 | 34 | 42 | 77 | 51 | 38 |
| Th | 13 | 11 | 20 | 28 | 19 | 13 | 14 | 16 | 13 | 12 |
| U | 3 | 3 | 5 | 8 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Th/Ta | 13 | 11 | 10 | 14 | 19 | 6,5 | 7 | 8 | 6,5 | 6 |
| Yb/Ta | 3 | 2 | 2,5 | 3 | 4 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |

III.2.1. Spectres des éléments normalisés à la composition moyenne des roches.

Dans le but d'examiner la composition globale des sédiments du Bouregreg, les abondances en éléments majeurs et en éléments en traces dans les sédiments ont été normalisées aux abondances moyennes des roches du bassin.

Dans les 10 stations étudiées du bassin du Bouregreg, les diagrammes des concentrations moyennes normalisées à la valeur moyenne des roches sont assez bien superposables à quelques exceptions près pour les stations KSK1 et KSK2 qui sont nettement remarquables par rapport aux autres stations.

La figure III.9 montre que les spectres des concentrations moyennes normalisées dans les sédiments ont la même forme quelle que soit la station.

Indépendamment des variations de concentrations évoquées ci-dessus, l'observation des comportements des éléments dans ces diagrammes, nous permet de faire les remarques suivantes :

- 1) Les éléments qui sont placés au-dessus de la valeur 1 sont plus associés aux sédiments ; au contraire, les éléments qui sont au-dessous de la valeur 1 sont plus associés aux roches.
- 2) La normalisation à la moyenne des roches montre des anomalies négatives en Ca, Na, Ta et Nb pour tous les sites de prélèvement, et en Cr, V et Ni pour les sites KSK1 et KSK2. Au contraire, des anomalies positives en As, Sb, Sn et Pb sont observées sur l'ensemble du bassin du Bouregreg.

Les autres éléments Si, Al, Fe, Mn, K, Ti, Rb, Cs, Ba, Y, Cr, V, Co, Ni, Zn, Hf, Th et U semblent avoir les mêmes tendances de variations tant dans les sédiments que dans les roches du bassin du Bouregreg. Leurs rapports de concentrations par rapport à la moyenne des roches sont presque égaux à l'unité.

La présence de ces éléments dans les sédiments montre bien le rôle que joue l'altération que connaît le bassin versant du Bouregreg dans le transport des éléments.

Les terres rares dans les sédiments ont été largement utilisés pour documenter l'évolution chimique de la croûte continentale (e.g. Taylor et McLennan, 1985 ; Condie, 1991) ainsi que l'altération chimique dans les bassins versants (Aubert et al, 2001). La composition en terres rares des sédiments et des Matières en Suspension (MES) de grandes rivières mondiales (e.g. Amazone, Indus, Mississippi, Congo) ont également fait l'objet d'un effort important, en terme de facteurs contrôlant les taux d'érosion des sols dans le but d'estimer les flux de matériels continentaux apportés aux océans (Dupré et al, 1996 ; Braun et al., 1998 ; Gaillardet

et al, 1999), mais aussi en terme de processus d'adsorption/désorption des terres rares colloïdales et dissoutes (Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Elderfield et al, 1990 ; Sholkovitz, 1995).

Le diagramme normalisé à la moyenne des roches des terres rares (figure III.10) pour les différents échantillons de sédiments du Bouregreg montre bien une uniformité des profils avec des faibles enrichissements en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères. Les rapports La/Lu varient de 0,4 à 0,8). Des très faibles fractionnements ont été observés avec des valeurs moyennes comprises entre 0,7 à 1,3 fois celles de la moyenne des roches. L'uniformité remarquable des spectres normalisés des terres rares démontre ainsi l'efficacité du mélange et de l'homogénéisation réalisés au cours des processus d'érosion, de transport et de sédimentation. Cette homogénéisation sera d'autant plus poussée que plusieurs cycles d'érosion-sédimentation se seront succédés (recyclage de sédimentation).

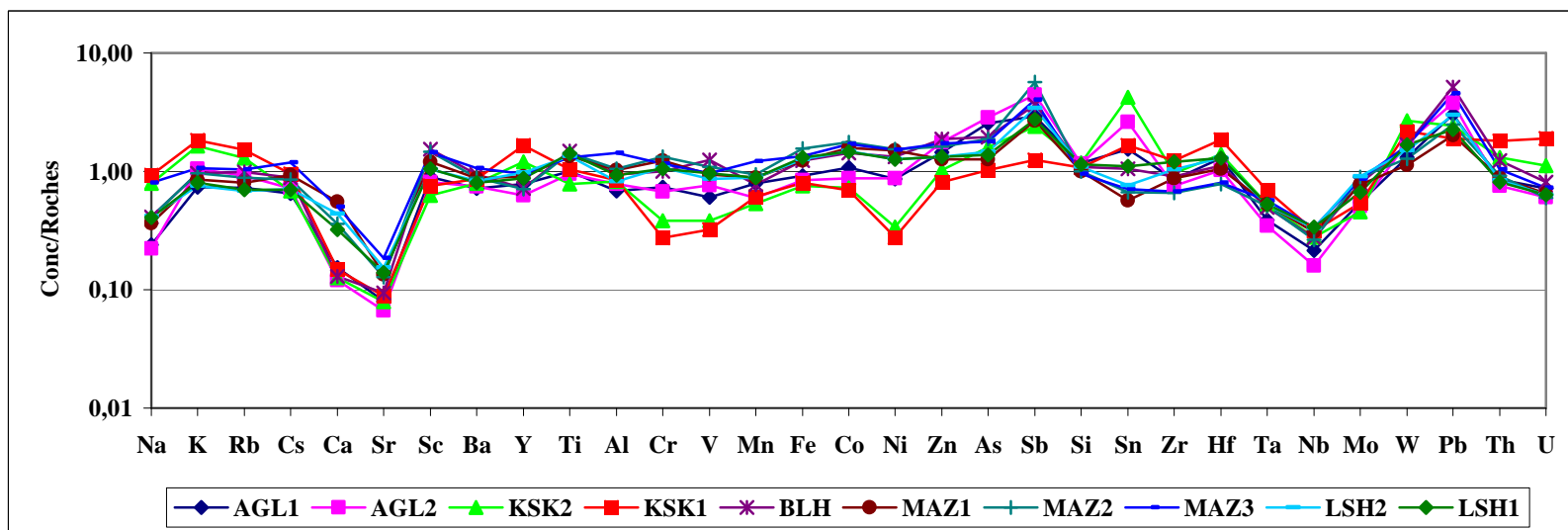


Figure III.9 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes des sédiments du Bouregreg à la moyenne des roches.

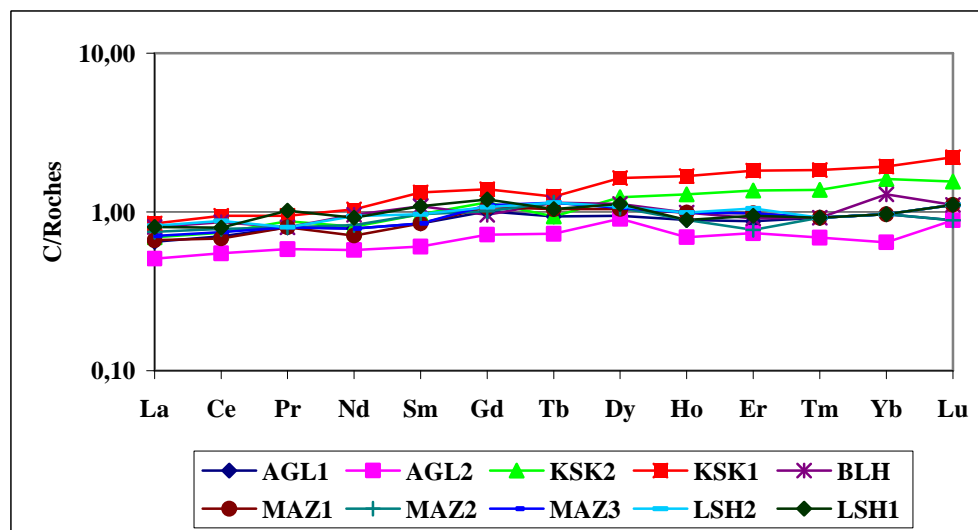


Figure III.10 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares des sédiments du Bouregreg à la moyenne des roches

III.2.2. Spectres des éléments normalisés à la croûte continentale

Dans le but d'examiner la composition globale des sédiments du Bouregreg, les abondances en éléments majeurs de ces particules ont été normalisées aux abondances de la croûte continentale supérieure données par Taylor et McLennan (1985). La normalisation à la CCS est justifiée par le fait que le bassin versant du Bouregreg est composé de différentes formations géologiques : un bouclier granitique dans le centre (Oulmès) et à l'Est (Ment) et une zone sédimentaire composée de formations détritiques comme à base de schistes. L'existence de telles formations doit être prise en considération dans l'interprétation des données, puisque les éléments mentionnés ci-dessus peuvent apparaître anormalement enrichis comparés à CCS. Les dépôts schisteux sont abondants dans le bassin du Bouregreg et ils sont plus sensibles à l'érosion que les granites.

Dans les 10 stations étudiées du bassin du Bouregreg, les diagrammes des concentrations moyennes normalisées à la croûte continentale supérieure sont assez bien superposables à quelques exceptions près pour les stations KSK1 et KSK2 qui sont nettement remarquables par rapport aux autres stations.

La figure III.11 montre que les spectres des concentrations moyennes normalisées dans les sédiments ont la même forme quelle que soit la station.

La normalisation à la croûte continentale supérieure montre des anomalies négatives en Na, Mg, Ca et Sr, pour tous les sites de prélèvement, et en Ni pour les sites KSK1 et KSK2. Au contraire, des anomalies positives en Li, Cs, As, Sb, Hf, Pb, et Bi sont observées sur l'ensemble du bassin du Bouregreg

Les éléments montrant des anomalies négatives sont les éléments alcalins et alcalino-terreux les plus solubles. En effet, il est bien établi que ces éléments sont les plus facilement mobilisés durant l'altération des silicates (e.g. Nesbitt et al, 1980 ; Drever, 1982). Au contraire, l'enrichissement relatif des sédiments par rapport à la croûte continentale en Li, Cs, As, Sb, Cd et Hf est dû à la soustraction des éléments les plus solubles lors de l'altération des roches et des sols qui a pour effet de concentrer les éléments restants moins solubles.

Les autres éléments Si, Fe, Mn, Rb, Y, U, W, Co, Sn, Th, et Ti, semblent avoir les mêmes tendances de variations tant dans le bassin du Bouregreg que dans la croûte continentale supérieure. Leurs rapports de concentrations par rapport à la croûte continentale supérieure sont presque égaux à l'unité. Il apparaît aussi dans la figure III.11 que certains éléments comme V, Ni, Zn, Cr, Cs, Cu, Pb et Bi sont relativement enrichis par rapport à leurs voisins : l'hypothèse d'un apport supplémentaire en ces éléments, notamment en Ni, par la matière

organique (complexation avec des molécules organiques) a été avancée par Dupré et al (1996) sur le bassin du Congo. As et Sb sont aussi fortement enrichis dans les sédiments.

Les terres rares dans les sédiments ont été largement utilisés pour documenter l'évolution chimique de la croûte continentale (e.g. Taylor et McLennan, 1985 ; Condie, 1991) ainsi que l'altération chimique dans les bassins versants (Aubert et al, 2001). La composition en terres rares des sédiments et des Matières En Suspension (MES) de grandes rivières mondiales (e.g. Amazone, Indus, Mississippi, Congo) ont également fait l'objet d'un effort important, en terme de facteurs contrôlant les taux d'érosion des sols dans le but d'estimer les flux de matériels continentaux apportés aux océans (Dupré et al, 1996 ; Braun et al., 1998 ; Gaillardet et al, 1999), mais aussi en terme de processus d'adsorption/désorption des terres rares colloïdales et dissoutes (Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Elderfield et al, 1990 ; Sholkovitz, 1995).

Le diagramme normalisé à la croûte continentale supérieure des terres rares (figure III.12) pour les différents échantillons de sédiments du Bouregreg montre bien une uniformité des profils avec de très faibles fractionnements qui ont été observés avec des valeurs moyennes comprises entre 1,3 à 1,8 fois supérieures à celles de la croûte continentale supérieure. Taylor et McLennan (1985) notent que l'uniformité remarquable des spectres normalisés des terres rares contraste avec la grande variabilité observée dans les roches sources ignées, démontrant ainsi l'efficacité du mélange et de l'homogénéisation réalisés au cours des processus d'érosion, de transport et de sédimentation. Cette homogénéisation sera d'autant plus poussée que plusieurs cycles d'érosion –sédimentation se seront succédé (recyclage de sédimentation). On considère donc que les spectres normalisés de terres rares dans le bassin versant du Bouregreg sont représentatifs de celui de la croûte continentale supérieure dans son ensemble.

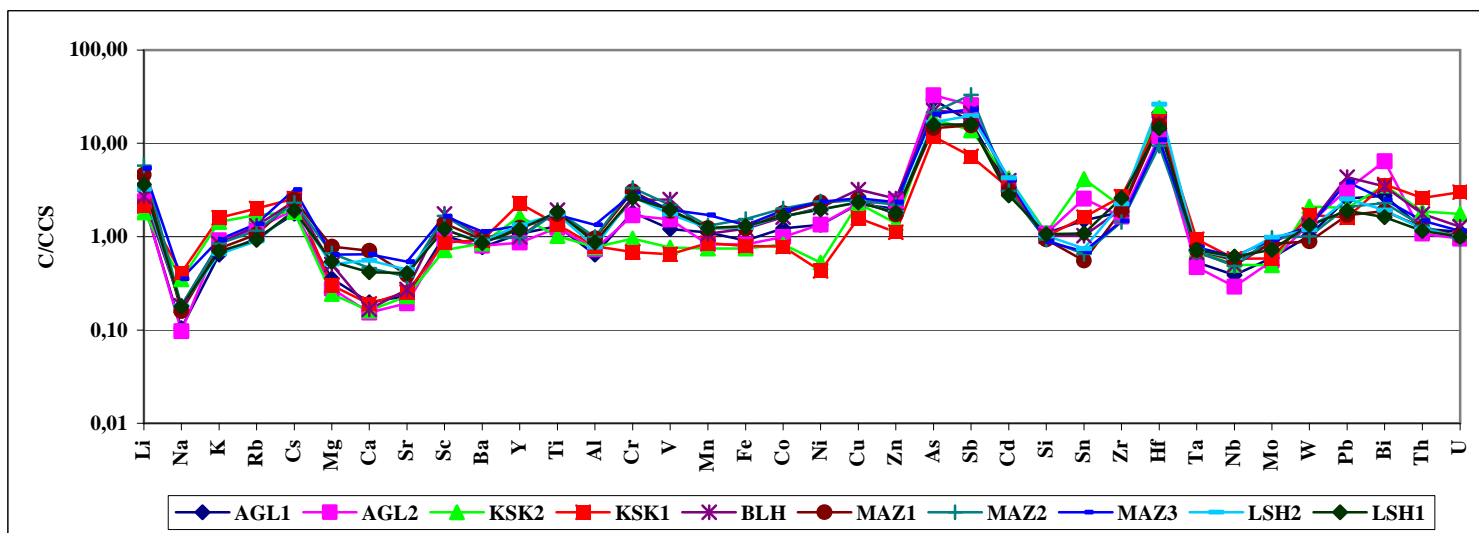


Figure III.11 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes des sédiments du Bouregreg à la croûte continentale supérieure.

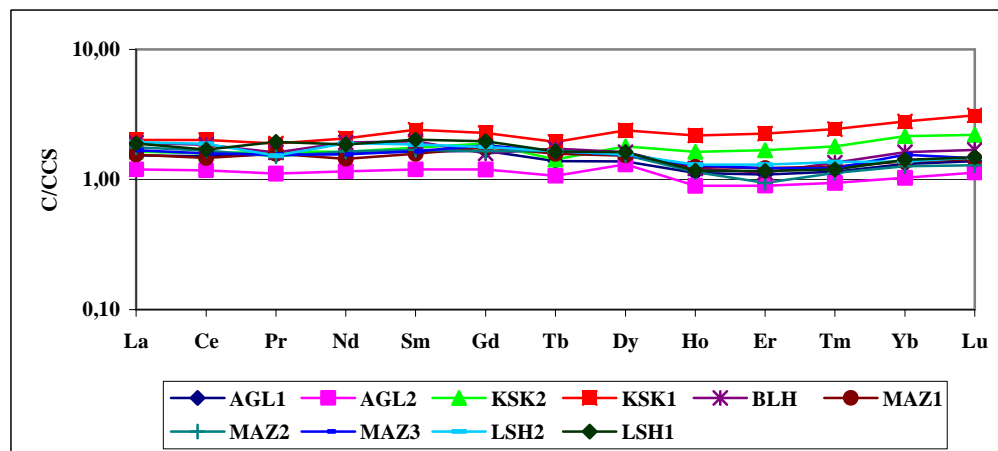


Figure III.12 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares des sédiments du Bouregreg à la croûte continentale supérieure.

III.2.3. Facteur d'enrichissement

En calculant le facteur d'enrichissement (FE) pour chaque élément, on peut distinguer leurs différentes origines : naturelle et/ou anthropique (Duce et al, 1975 ; Atteia, 1994 ; Roy, 1996 ; Freydier et al, 1997).

Ce type de "représentation" permet de mettre en évidence un excès ou un déficit pour un élément donné par rapport à un réservoir de référence. A partir des abondances de chaque élément dans ce réservoir, qui est, dans notre étude, la croûte continentale supérieure définie par Taylor et McLenan (1985), on peut calculer le FE selon l'équation :

$$FE (i) = \frac{\{[C_i]/[C_{Al}]\}_{éch}}{\{[C_i]/[C_{Al}]\}_{CCS}}$$

Avec $\{[C_i]/[C_{Al}]\}_{éch}$: Rapport des concentrations dans les roches de l'élément *i* et de l'élément de référence (*Al*) de l'échantillon.

$\{[C_i]/[C_{Al}]\}_{CCS}$: Rapport des concentrations de l'élément *i* et de l'élément de référence (*Al*) dans la croûte continentale supérieure.

L'*Al* est pris comme élément de référence. La normalisation par rapport à *Al* a été choisie parce que les concentrations de *Al* montrent des variations très limitées partout dans le bassin versant du Bouregreg.

Le facteur d'enrichissement compare les concentrations élémentaires dans les roches au contenu dans la CCS. Les résultats obtenus pour les facteurs d'enrichissement dans les sédiments sont présentés respectivement dans les figures III.13 et III.14. Dans ces dernières, les éléments ont été classés arbitrairement, pour plus de lisibilité, par facteur d'enrichissement moyen croissant pour les valeurs moyennes et individuelles (chaque échantillon).

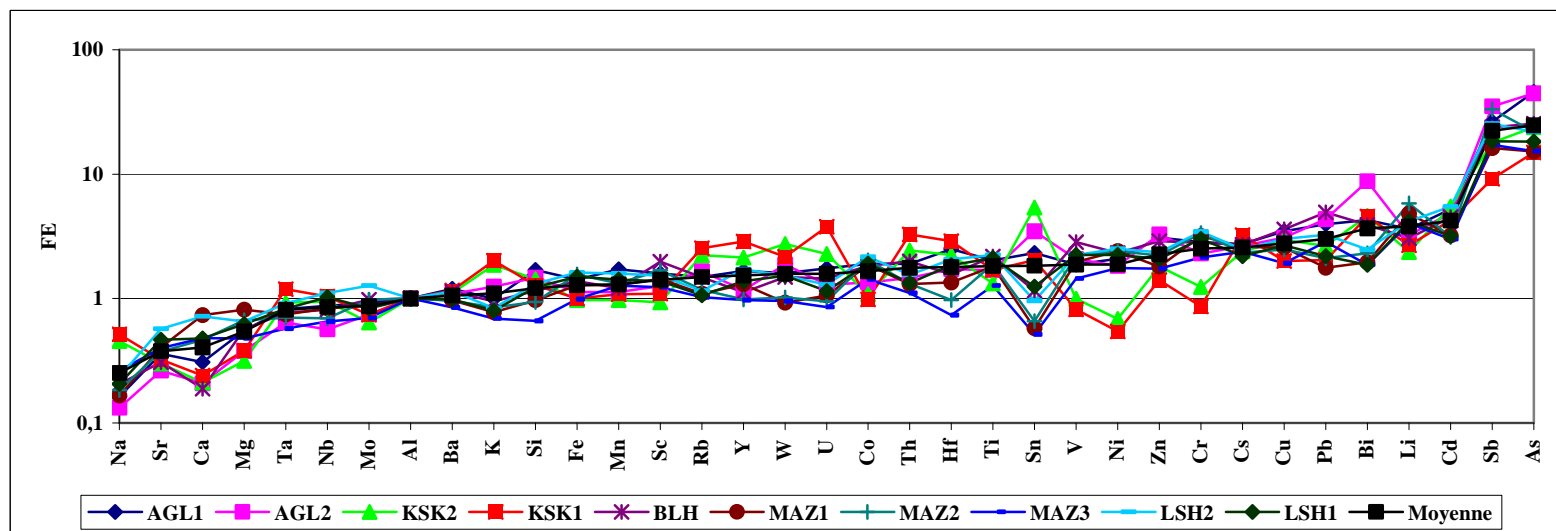


Figure III. 13 : Facteur d'enrichissement dans les sédiments de la rivière Bouregg.

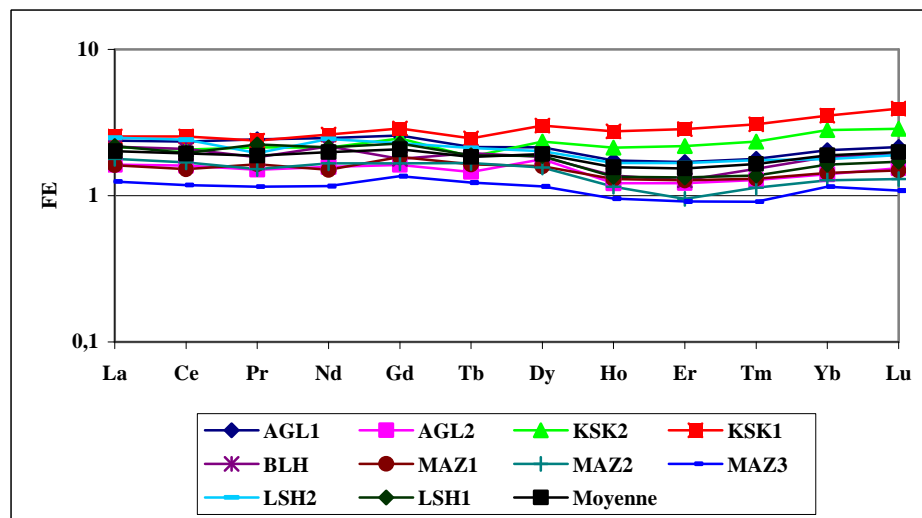


Figure III. 14 : Facteur d'enrichissement dans les sédiments de la rivière Bouregg (cas des terres rares).

Les FE moyens obtenus à partir des concentrations moyennes ne dépassent guère la valeur 10 que pour Sb et As. Notons bien que ces éléments présentent ces facteurs d'enrichissement relativement élevés sur l'ensemble des stations.

Deux valeurs limites (2 et 10) sont arbitrairement utilisées comme seuils pour séparer les éléments pour lesquels des apports autres que crustaux devront être invoqués. Ces valeurs ont pour but de séparer les échantillons « moyennement enrichis » et « fortement enrichis ». Ces seuils étant fixés de façon arbitraire, certaines exceptions seront prises en compte.

Plusieurs groupes d'éléments ont été distingués selon différents critères (valeurs seuil, FE moyens et variabilité individuelle des FE de chaque élément):

- * Les éléments pour lesquels le FE moyen est inférieur à 2 seront considérés comme "jamais enrichis" et d'origine crustale.
- * A l'opposé de ce groupe, on considère que les éléments dont les FE moyens sont compris entre 2 et 10, comme "parfois enrichis" par rapport à la croûte continentale.
- * Les éléments pour lesquels le FE moyen est supérieur à 10 seront considérés comme " toujours et fortement enrichis".

D'après le tableau III.4 qui regroupe les facteurs d'enrichissement pour les sédiments dans les différentes stations de la rivière Bouregreg, plusieurs groupes d'éléments sont ainsi définis :

- * Les éléments qui ne sont jamais enrichis sont Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Sc, Ba, Y, Ti, Al, Mn, Fe, Co, Si, les terres rares, Hf, Ta, Nb, Mo, W, Th et U. Ces éléments peuvent être considérés comme des éléments d'origine crustale, dérivant de l'altération des roches silicatées.
- * Les éléments qui sont fortement enrichis sont As et Sb. Ces éléments sont des métalloïdes, et donc susceptibles d'être d'origine anthropique. Les FE sont très importants en amont de la rivière (site AGL1 et AGL2) et tout près de la station MAZ2 puis diminuent jusqu'à l'aval (site LSH2 et LSH1). Ceci suggère qu'un apport de ces éléments est possible au niveau de ces stations suite à la présence d'une décharge publique située en contact direct avec la rivière.
- * Les autres éléments Li, Cs, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Zr, Pb et Bi sont donc les éléments parfois enrichis mais dont les FE individuelles peuvent être très variables.

De l'analyse des sédiments on en déduit :

- L'importance de l'héritage géochimique de l'environnement géologique du bassin versant du Bouregreg (comparaison avec les roches, permanence des distributions le long du fleuve,.....). Cela découle du comportement très compatible et de l'inertie de

certaines éléments au cours de l'altération (éléments de transitions 3d (Co, Ni, Cr, ...), éléments de transition interne f (lanthanides, Zr, Hf, Nb, Ta,....)).

- L'homogénéité géochimique du bassin qui traduit à son tour un héritage lors de l'accrétion crustale (magmatisme-métamorphisme-sédimentation).
- La typologie de ce domaine continental ; plutôt de type croûte continentale supérieure.

Tableau III.4 : Facteurs d'enrichissement pour les sédiments dans les différentes stations de la rivière Bouregreg

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Li | 3,63 | 3,24 | 2,37 | 2,67 | 3,06 | 4,81 | 5,82 | 4,03 | 4,17 | 4,19 |
| Na | 0,16 | 0,13 | 0,46 | 0,52 | 0,21 | 0,17 | 0,18 | 0,26 | 0,23 | 0,21 |
| K | 1,00 | 1,25 | 1,87 | 2,02 | 0,95 | 0,78 | 0,85 | 0,69 | 0,84 | 0,80 |
| Rb | 1,49 | 1,65 | 2,23 | 2,54 | 1,48 | 1,10 | 1,18 | 1,02 | 1,16 | 1,06 |
| Cs | 2,74 | 2,65 | 2,39 | 3,23 | 2,72 | 2,61 | 2,34 | 2,39 | 2,48 | 2,19 |
| Mg | 0,55 | 0,38 | 0,32 | 0,38 | 0,57 | 0,81 | 0,67 | 0,48 | 0,66 | 0,62 |
| Ca | 0,31 | 0,21 | 0,21 | 0,24 | 0,19 | 0,74 | 0,47 | 0,48 | 0,72 | 0,48 |
| Sr | 0,36 | 0,26 | 0,30 | 0,32 | 0,31 | 0,41 | 0,38 | 0,40 | 0,57 | 0,47 |
| Sc | 1,59 | 1,26 | 0,93 | 1,10 | 1,99 | 1,44 | 1,69 | 1,23 | 1,53 | 1,38 |
| Ba | 1,20 | 1,09 | 1,11 | 1,16 | 1,14 | 0,97 | 0,96 | 0,85 | 1,14 | 0,99 |
| Y | 1,67 | 1,17 | 2,14 | 2,88 | 1,12 | 1,30 | 0,98 | 0,97 | 1,72 | 1,38 |
| Ti | 2,02 | 1,69 | 1,33 | 1,70 | 2,18 | 1,82 | 1,89 | 1,27 | 2,25 | 2,11 |
| Al | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Cr | 2,84 | 2,30 | 1,24 | 0,87 | 2,81 | 3,19 | 3,36 | 2,14 | 3,45 | 3,02 |
| V | 1,88 | 2,08 | 1,00 | 0,82 | 2,84 | 1,97 | 2,21 | 1,45 | 2,24 | 2,24 |
| Mn | 1,72 | 1,13 | 0,97 | 1,08 | 1,21 | 1,28 | 1,32 | 1,27 | 1,59 | 1,42 |
| Fe | 1,42 | 1,13 | 0,97 | 1,00 | 1,38 | 1,27 | 1,56 | 0,99 | 1,62 | 1,50 |
| Co | 1,91 | 1,35 | 1,08 | 0,99 | 1,84 | 1,86 | 2,03 | 1,43 | 2,16 | 1,91 |
| Ni | 2,09 | 1,83 | 0,69 | 0,54 | 2,33 | 2,41 | 2,41 | 1,76 | 2,52 | 2,25 |
| Cu | 3,48 | 3,09 | 2,97 | 2,00 | 3,61 | 2,57 | 2,48 | 1,92 | 3,02 | 2,69 |
| Zn | 3,09 | 3,28 | 1,81 | 1,41 | 2,89 | 1,80 | 2,22 | 1,74 | 2,35 | 2,09 |
| As | 45,58 | 44,54 | 23,88 | 14,92 | 25,46 | 15,16 | 21,86 | 15,30 | 21,83 | 18,26 |
| Sb | 26,34 | 35,07 | 17,98 | 9,16 | 23,79 | 16,19 | 33,27 | 17,22 | 25,50 | 18,36 |
| Cd | 5,23 | 4,83 | 5,49 | 4,24 | 4,50 | 3,22 | 3,13 | 3,00 | 5,50 | 3,19 |
| Si | 1,70 | 1,47 | 1,43 | 1,27 | 1,15 | 0,97 | 0,94 | 0,66 | 1,32 | 1,23 |
| Sn | 2,33 | 3,47 | 5,40 | 2,04 | 1,16 | 0,58 | 0,66 | 0,52 | 0,96 | 1,25 |
| La | 2,38 | 1,63 | 2,14 | 2,54 | 2,16 | 1,61 | 1,78 | 1,25 | 2,49 | 2,18 |
| Ce | 2,34 | 1,60 | 2,07 | 2,54 | 2,09 | 1,52 | 1,69 | 1,18 | 2,41 | 1,96 |
| Pr | 2,43 | 1,51 | 2,14 | 2,38 | 1,83 | 1,64 | 1,52 | 1,15 | 1,96 | 2,24 |
| Nd | 2,47 | 1,57 | 2,12 | 2,61 | 2,17 | 1,50 | 1,66 | 1,16 | 2,44 | 2,14 |
| Sm | 2,55 | 1,63 | 2,28 | 3,04 | 2,23 | 1,64 | 1,71 | 1,23 | 2,39 | 2,34 |
| Eu | 2,21 | 1,66 | 1,47 | 1,50 | 2,00 | 1,81 | 1,87 | 1,39 | 2,52 | 2,15 |
| Gd | 2,58 | 1,62 | 2,46 | 2,88 | 1,79 | 1,83 | 1,66 | 1,36 | 2,29 | 2,27 |
| Tb | 2,15 | 1,45 | 1,85 | 2,46 | 1,95 | 1,64 | 1,67 | 1,23 | 2,12 | 1,88 |
| Dy | 2,14 | 1,78 | 2,34 | 3,01 | 1,84 | 1,59 | 1,56 | 1,16 | 2,01 | 1,87 |
| Ho | 1,74 | 1,21 | 2,12 | 2,75 | 1,37 | 1,30 | 1,15 | 0,95 | 1,67 | 1,35 |
| Er | 1,70 | 1,22 | 2,18 | 2,84 | 1,27 | 1,27 | 0,95 | 0,91 | 1,67 | 1,34 |
| Tm | 1,78 | 1,28 | 2,34 | 3,07 | 1,53 | 1,31 | 1,13 | 0,91 | 1,75 | 1,38 |
| Yb | 2,04 | 1,40 | 2,81 | 3,52 | 1,84 | 1,43 | 1,27 | 1,15 | 1,78 | 1,63 |
| Lu | 2,15 | 1,54 | 2,87 | 3,93 | 1,91 | 1,49 | 1,30 | 1,08 | 1,90 | 1,71 |
| Zr | 2,87 | 2,23 | 2,73 | 3,39 | 2,24 | 1,97 | 1,45 | 1,10 | 2,90 | 3,00 |
| Hf | 2,49 | 1,73 | 2,24 | 2,90 | 1,56 | 1,35 | 0,97 | 0,74 | 2,07 | 1,85 |
| Ta | 0,82 | 0,64 | 0,93 | 1,19 | 0,77 | 0,74 | 0,70 | 0,57 | 0,92 | 0,83 |
| Nb | 0,60 | 0,40 | 0,65 | 0,73 | 0,56 | 0,58 | 0,49 | 0,45 | 0,77 | 0,71 |
| Mo | 0,92 | 0,75 | 0,64 | 0,74 | 0,98 | 0,88 | 0,98 | 0,70 | 1,27 | 0,83 |
| W | 1,60 | 1,87 | 2,74 | 2,16 | 1,49 | 0,93 | 1,02 | 0,95 | 1,52 | 1,53 |
| Pb | 3,97 | 4,35 | 2,65 | 2,03 | 4,92 | 1,77 | 2,11 | 2,86 | 3,27 | 2,19 |
| Bi | 4,28 | 8,77 | 4,63 | 4,57 | 3,91 | 1,96 | 2,31 | 1,87 | 2,48 | 1,87 |
| Th | 1,90 | 1,46 | 2,44 | 3,28 | 1,99 | 1,31 | 1,32 | 1,11 | 1,56 | 1,33 |
| U | 1,75 | 1,29 | 2,28 | 3,77 | 1,44 | 1,06 | 0,95 | 0,86 | 1,29 | 1,15 |

III.2.4. Analyse en Composantes Principales (cas des sédiments).

Dans le cas des sédiments, le traitement statistique est effectué sur 10 observations et 50 variables (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Sc, Ba, Y, Ti, Al, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Cd, Si, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Nb, Mo, W, Pb, Bi, Th, U).

Les composantes principales 1 et 2 prennent en compte 75 % de l'inertie globale; 45 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la première composante principale 1 et 30 % sont expliqués par la deuxième composante principale.

III.2.4.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables.

Dans le plan formé par les composantes principales 1 et 2 (figure III.15), les variables les plus corrélées à la CP 1 sont : K, Y, Cr, V, Ni, les terres rares lourdes (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) et U et dans une moindre mesure, Li, Na, Rb, Sc, Ti, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sb, Dy, Eu, Gd, Mo, W et Th. Parmi ces variables, celles qui contribuent le plus à former la CP 1 on trouve deux groupes différents: Le premier regroupe U, Th et les terres rares lourdes (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) qui sont fortement corrélés entre elles puisqu'ils définissent des vecteurs propres de même direction et le deuxième groupe qui rassemble d'une part Cr, V, et Ni et d'autre part le Zn et Sb. Les corrélations entre ces variables sont d'autant plus fortes que les variables sont positionnées aux extrémités de l'axe défini par la CP 1.

Sur l'axe défini par la CP 2, les variables les plus corrélées à cette composante principale sont : d'une part on trouve Ta, Nb, les terres rares légères et moyennes (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb), d'autre part, on trouve Ca, Sr, Ba, Al et dans une moindre mesure As, Si, Sn et Bi. D'autres variables (Cd, Hf et Pb) étant proches du centre du plan factoriel, leur corrélation n'est certainement pas très forte. Ces variables sont probablement mieux expliquées par d'autres composantes principales.

Les éléments définissant des vecteurs propres de même direction sont corrélés. Ainsi, différents groupes d'éléments peuvent être distingués :

- * Les terres rares lourdes (Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Th et U,
- * Les terres rares légères et moyennes (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd et Tb),
- * Ca, Sr, Ba, Al,
- * Cr, V, Ni,

- * Sb, Zn,
- * Li, Fe, Co, Sc,
- * Bi, Sn, Si,
- * As

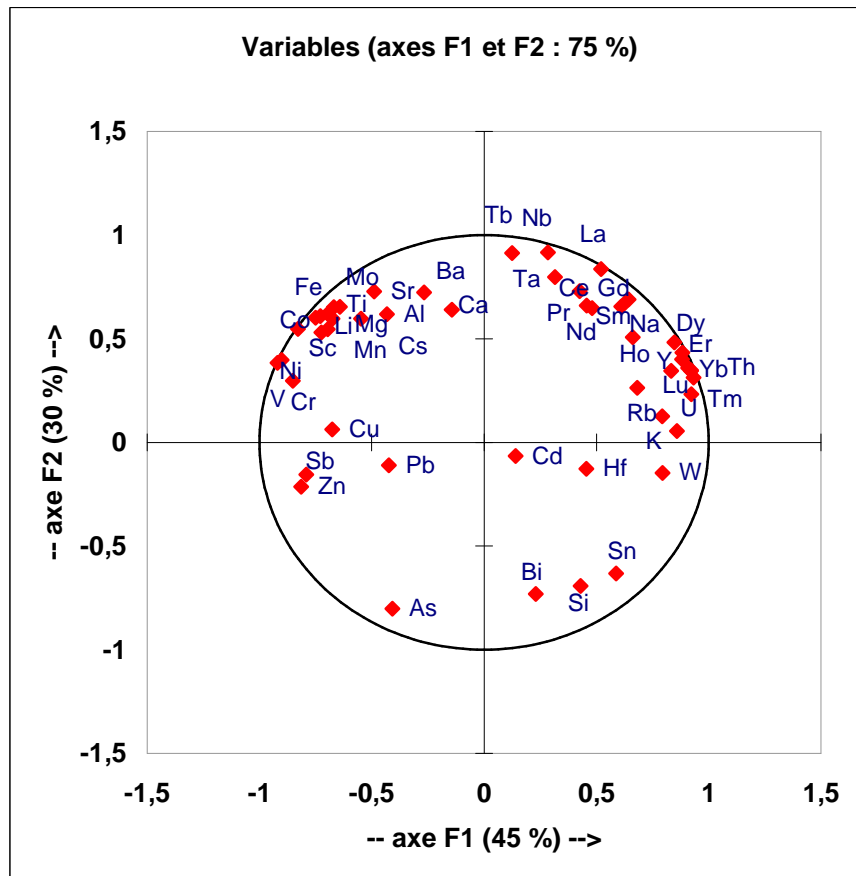


Figure III.15 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2

Les éléments Na, K, Rb, Y, les terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Nb, Ta, Zr, Th et U occupent le quart supérieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liaisons "positives" avec les CP 1 et 2. Les variables Cd, Sn, Si, Hf, W et Bi occupent le quart inférieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liens "positifs" avec la CP 1 et "négatifs" avec la CP 2. Le W présente un lien plus fort avec la CP 1 qu'avec la CP 2 ; alors que le Bi, Si, et Sn sont plus liés avec la CP2 qu'avec la CP1. D'autre part, et du fait de leurs positions au centre du plan factoriel, nous pouvons en déduire que le Hf et Cd ne sont pas très bien expliqués par les composantes principales 1 et 2.

Les éléments Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Cs, Sc, Mn, Cu, Ni, Cr, V, Co, Fe, Al, Ti, Eu et Mo occupent le quart supérieur gauche du plan factoriel, ces éléments ont donc des liaisons "négatives" avec la CP1 et "positives" avec la CP2. Les variables As, Pb, Sb et Zn occupent le quart inférieur gauche du plan factoriel, ces éléments ont donc des liens "négatifs" avec les

CP 1 et CP 2. As semble plus lié avec la CP 2 qu'avec la CP 1 ; alors que le Zn et Sb sont plus liés avec la CP1 qu'avec la CP2. Le Pb n'est pas bien expliqué par les composantes principales 1 et 2 du fait de sa position au centre du plan factoriel.

III.2.4.2. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations

Afin d'identifier les liens existant entre les échantillons et leur composition chimique, les coordonnées des observations ("scores") dans le plan factoriel CP 1 et CP 2 ont été représentées sur la figure III.16.

La répartition des échantillons sur le plan factoriel CP 1, CP 2 fait apparaître qu'il est possible d'isoler plus aisément des petits groupes d'échantillons. Le premier groupe rassemble les échantillons mal expliqués par les composantes principales 1 et 2, ce sont essentiellement des échantillons situés en aval de la rivière Bouregreg (LSH1 et LSH2) et l'échantillon BLH situé en aval de la ville d'Oulmès. Un deuxième groupe est essentiellement défini par un seul échantillon qui est le KSK1 situé dans la région d'Aguelmous caractérisé par une dominance des formations granitiques. Sa localisation dans cet ensemble est liée à sa composition en terres rares lourdes (Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Y, Th et U. Un troisième ensemble définit seulement par l'échantillon KSK2 situé en amont du bassin. Sa localisation dans cet ensemble est liée à sa composition en Sn, Si et Bi. Un quatrième ensemble regroupe les échantillons MAZ1 et MAZ2 situés de part et d'autre de la ville de Maâziz dont sa composition est liée à Cr, V, Ni, Fe et Co. Le cinquième ensemble définit par l'échantillon MAZ3 situé plus en aval de la ville de Maâziz dont sa composition est liée à Ca, Mg, Sr, Ba, Ti et Al. Le dernier ensemble regroupe les deux échantillons situés de part et d'autre de la ville d'Aguelmous (AGL1 et AGL2). Leurs formations sont plus liées à As, Sb et Zn.

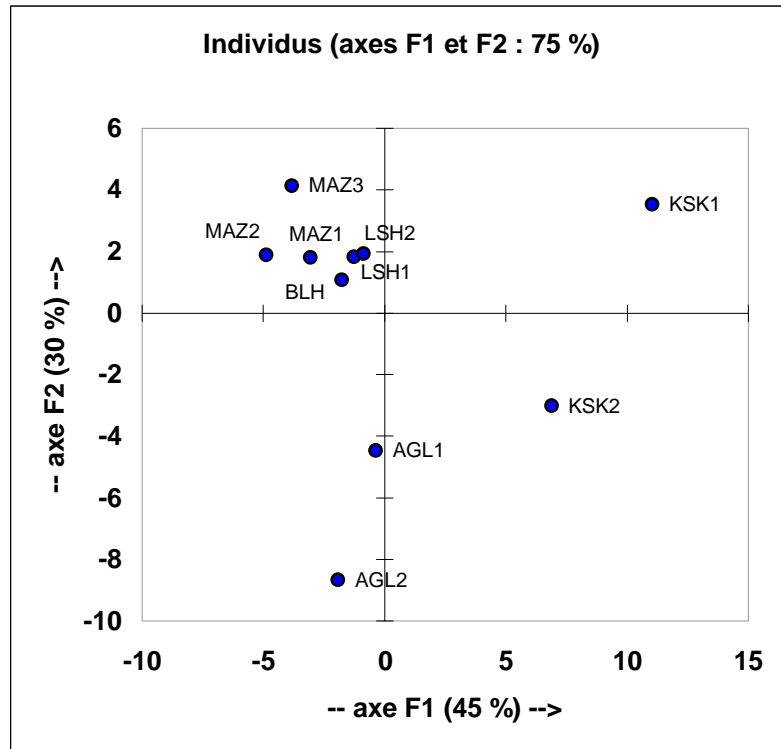


Figure III.16 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2.

III.2.4.3. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables

En prenant en compte la totalité des informations apportées par les deux composantes principales, les différents éléments pris en compte dans l'analyse sont groupés comme l'indique le tableau III.5 qui permet de distinguer :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- K, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu représentent le groupe d'éléments qui est fortement corrélé à la composante principale 1.
- Rb et W représente le groupe d'éléments qui est moyennement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- Tb, Nb et Ta représentent le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.
- Ba, Sr, Al, La, Ce, Pr, et Nd représentent le groupe formé par des éléments qui sont corrélés, mais dans une moindre mesure, à la composante principale 2.

Ces groupes d'éléments sont exclusivement expliqués par les composantes 1 et 2. Ils ne forment pas de vecteurs bien définis sur les autres plans factoriels.

Certains variables, Li, Na, Ca, Mg, Sc, Fe, Co, Ti, Mn, Sn, Mo, Sm, Gd sont non seulement décrites par une seule composante principale mais aussi par les deux composantes principales en même temps. Ainsi, Li, Na, Mg, Sc, Fe, Co, Mn et Mo sont non seulement décrits par la composante principale 1 mais aussi par la composante principale 2, toute fois leurs liaisons à la première composante principale reste la plus importante. Ca, Ti, Sn, Sn, Sm et Gd sont bien décrits par la composante principale 1, néanmoins, il est aussi décrit par la composante principale 2, ces éléments sont relativement mieux décrits par la composante principale F2 que la composante principale F1.

Tableau III.5 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 2 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels.

| | Composante Principale 1 | Composante Principale 2 |
|----|--------------------------------|--------------------------------|
| Li | -0,696 | 0,545 |
| Na | 0,662 | 0,507 |
| K | 0,858 | 0,056 |
| Rb | 0,793 | 0,127 |
| Cs | -0,144 | 0,641 |
| Mg | -0,695 | 0,621 |
| Ca | -0,547 | 0,598 |
| Sr | -0,489 | 0,728 |
| Sc | -0,725 | 0,531 |
| Ba | -0,267 | 0,724 |
| Y | 0,881 | 0,401 |
| Ti | -0,642 | 0,654 |
| Al | -0,432 | 0,618 |
| Cr | -0,901 | 0,397 |
| V | -0,852 | 0,297 |
| Mn | -0,675 | 0,596 |
| Fe | -0,750 | 0,601 |
| Co | -0,828 | 0,547 |
| Ni | -0,919 | 0,383 |
| Cu | -0,675 | 0,063 |
| Zn | -0,814 | -0,214 |
| As | -0,408 | -0,802 |
| Sb | -0,791 | -0,156 |
| Cd | 0,140 | -0,066 |
| Si | 0,430 | -0,692 |
| Sn | 0,588 | -0,633 |
| La | 0,315 | 0,798 |
| Ce | 0,425 | 0,730 |
| Pr | 0,481 | 0,648 |
| Nd | 0,456 | 0,660 |
| Sm | 0,611 | 0,655 |
| Gd | 0,644 | 0,690 |
| Tb | 0,284 | 0,916 |
| Dy | 0,847 | 0,482 |
| Ho | 0,882 | 0,433 |
| Er | 0,922 | 0,346 |
| Tm | 0,921 | 0,348 |
| Yb | 0,909 | 0,359 |
| Lu | 0,932 | 0,313 |
| Hf | 0,455 | -0,128 |
| Ta | 0,520 | 0,836 |
| Nb | 0,125 | 0,913 |
| Mo | -0,669 | 0,653 |
| W | 0,794 | -0,148 |
| Pb | -0,423 | -0,110 |
| Bi | 0,230 | -0,731 |
| Th | 0,832 | 0,345 |
| U | 0,922 | 0,233 |

III.2.4.4. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations

L'analyse des coordonnées des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et CP 2 met en évidence de très faibles variations de la composition chimique entre les différentes stations de prélèvement. Les échantillons prélevés dans le bassin versant du Bouregreg présentent une composition chimique élémentaire relativement homogène. Certains échantillons prélevés aussi bien en amont du bassin (Régions d'Aguelmous et de Ment) qu'en aval du bassin (Région de Larbaâ des Shouls) présentent de plus faibles fluctuations de leur composition chimique élémentaire. La discrimination des échantillons les uns par rapport aux autres dépend majoritairement de caractéristiques géologiques des terrains traversés par la rivière Bouregreg et ses affluents.

III.3. Résultats dans les eaux du Bouregreg

La quantité de données importantes recueillies pour les éléments majeurs et traces (de l'été 2003 à l'hiver 2005), ne nous permet pas d'exposer ici tous les résultats de l'analyse. Le lecteur peut se reporter aux annexes où sont regroupés des tableaux de résultats (annexe 3 et 4)

III.3.1. Composition chimique de la matière en suspension.

Les caractéristiques géochimiques pour les éléments majeurs et traces de la matière en suspension retenue sur les filtres de 0,45 µm après filtration des eaux de la rivière Bouregreg ont été étudiées à partir des 3 campagnes de prélèvements réalisées respectivement en hiver 2004, l'été 2004 et en hiver 2005.

Les résultats bruts sur l'ensemble des échantillons dans la matière en suspension sont données en annexe 3. Les concentrations moyennes sur les trois campagnes de prélèvement dans la matière en suspension sont présentées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Concentrations moyennes de la matière en suspension (ppt) de la rivière Bouregreg

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 21035 | 16452 | 8135 | 1009 | 4254 | 2904 | 3350 | 6370 | 2162 | 10340 |
| Na | 42133 | 102400 | 579667 | 97133 | 65467 | 131733 | 118933 | 154133 | 393333 | 237600 |
| K | 33733 | 98533 | 211133 | 235067 | 52400 | 151067 | 306133 | 116667 | 2000000 | 774133 |
| Rb | 4659 | 3947 | 2108 | 1385 | 1138 | 1151 | 2082 | 2385 | 6289 | 5982 |
| Cs | 12645 | 10022 | 4813 | 402 | 2679 | 1612 | 1793 | 3266 | 474 | 5461 |
| Sr | 1653 | 3689 | 847 | 376 | 710 | 722 | 738 | 938 | 128 | 1296 |
| Sc | 16 | 30 | 49 | 132 | 26 | 83 | 186 | 68 | 1223 | 506 |
| Ba | 8741 | 104366 | 7242 | 14868 | 7418 | 13889 | 19772 | 16544 | 22098 | 26587 |
| Y | 185 | 171 | 74 | 69 | 50 | 35 | 39 | 86 | 21 | 130 |
| Ti | 42565 | 39621 | 28518 | 33813 | 16106 | 19831 | 53979 | 41885 | 122300 | 132265 |
| Al | 147100 | 245315 | 186898 | 548115 | 123328 | 323272 | 829149 | 478291 | 3669713 | 2127462 |
| Cr | 1714 | 2374 | 1068 | 761 | 915 | 1065 | 1702 | 1039 | 7173 | 2712 |
| V | 1603 | 1412 | 855 | 675 | 512 | 879 | 1627 | 2165 | 4362 | 4957 |
| Mn | 8950 | 32145 | 8744 | 52137 | 14075 | 19378 | 33545 | 27833 | 49267 | 61057 |
| Fe | 114335 | 333473 | 241837 | 633757 | 102567 | 196051 | 404131 | 482572 | 1533291 | 1646686 |
| Co | 1805 | 1534 | 719 | 222 | 400 | 319 | 433 | 675 | 559 | 1397 |
| Ni | 19528 | 22815 | 11218 | 1091 | 5774 | 3557 | 3975 | 7651 | 1827 | 12400 |
| Cu | 1300 | 1895 | 1205 | 229 | 1229 | 1319 | 3740 | 1819 | 533 | 9713 |
| Zn | 45317 | 126614 | 8655 | 14164 | 8904 | 15752 | 21997 | 19619 | 9219 | 39721 |
| As | 1324 | 1718 | 1206 | 1067 | 496 | 327 | 459 | 858 | 797 | 1869 |
| Sb | 233 | 202 | 91 | 22 | 57 | 44 | 48 | 94 | 96 | 194 |
| Cd | 27 | 57 | 7 | 6 | 7 | 7 | 12 | 16 | 7 | 28 |
| Sn | 460 | 582 | 185 | 75 | 111 | 76 | 103 | 154 | 86 | 289 |
| La | 119 | 145 | 123 | 342 | 90 | 180 | 431 | 239 | 1681 | 1090 |
| Ce | 233 | 319 | 252 | 724 | 172 | 402 | 872 | 619 | 3347 | 2101 |
| Pr | 42 | 40 | 24 | 37 | 19 | 14 | 20 | 32 | 1 | 56 |
| Nd | 114 | 137 | 104 | 305 | 69 | 143 | 325 | 220 | 1328 | 851 |
| Sm | 91 | 81 | 49 | 63 | 31 | 38 | 77 | 258 | 259 | 210 |
| Tb | 32 | 26 | 15 | 6 | 8 | 6 | 9 | 12 | 20 | 30 |
| Dy | 66 | 60 | 44 | 55 | 22 | 26 | 50 | 40 | 123 | 96 |
| Ho | 26 | 25 | 10 | 3 | 6 | 4 | 4 | 9 | 0 | 14 |
| Er | 58 | 48 | 23 | 9 | 13 | 9 | 11 | 21 | 1 | 33 |
| Tm | 39 | 33 | 15 | 1 | 8 | 5 | 5 | 11 | 0 | 17 |
| Lu | 45 | 36 | 19 | 4 | 9 | 6 | 9 | 13 | 11 | 25 |
| Hf | 2261 | 1819 | 879 | 102 | 485 | 279 | 324 | 617 | 113 | 1061 |
| Ta | 486 | 392 | 189 | 23 | 106 | 71 | 82 | 133 | 43 | 244 |
| W | 1080 | 855 | 417 | 75 | 221 | 134 | 155 | 291 | 88 | 525 |
| Pb | 2768 | 2356 | 1195 | 734 | 743 | 590 | 697 | 1220 | 1046 | 2763 |
| Th | 3226 | 2530 | 1259 | 179 | 648 | 419 | 521 | 892 | 476 | 1590 |
| U | 103 | 95 | 65 | 89 | 34 | 32 | 40 | 66 | 57 | 103 |

La variabilité spatiale des concentrations en éléments majeurs et traces dans la matière en suspension du Bouregreg est plus importante et varie d'un élément à un autre et d'un site à un autre (tableau III.6).

Les valeurs minimales sont enregistrées dans les stations KSK1 et BLH situés respectivement dans les régions de Ment et d'Oulmès. D'autre part, les valeurs maximales sont enregistrées en amont et en aval du bassin versant. Ainsi, on note qu'au niveau de la station de référence (AGL1) et en AGL2, certains éléments (Li, Cs, Sr, Y, Ba, Co, Ni, Zn, Sb, Cd, Sn), les terres rares moyennes et lourdes (Tb, Ho, Er, Tm et Lu), Hf, Ta, W, Pb, Th et U) montrent bien des valeurs maximales.

Les autres éléments (K, Rb, Sc, Ti, Al, Cr, V, Mn Fe, Cu) et les terres légères (La, Ce, Pr, Nd, Sm) voient leurs teneurs maximales enregistrées dans les sites situés en aval du bassin versant (LSH1 et LSH2). Pour ces éléments le phénomène de sédimentation plus favorisé dans ces stations qu'en amont du bassin peut expliquer ces teneurs relativement élevées. Il est à signaler qu'en amont du bassin du Bouregreg les pentes fortes sont dominantes ; alors que dans le centre (région de Maaziz) et en aval (région de Larbaa des shouls), ces pentes sont faibles. Cela favorise la sédimentation des particules en suspension dans ces régions.

III.3.1.1. Spectres des éléments normalisés aux sédiments

Les abondances en éléments majeurs et en éléments en traces de la matière en suspension retenue sur les filtres 0,45 μ m après filtration des eaux prélevées le long de la rivière Bouregreg ont été normalisées aux abondances des sédiments du bassin.

En observant les comportements des éléments dans ces diagrammes, nous pouvons faire les remarques suivantes :

Indépendamment des variations de concentrations évoquées ci-dessus, les diagrammes des concentrations moyennes de la matière en suspension normalisées aux sédiments des 10 stations étudiées du bassin versant du Bouregreg sont assez bien superposables à quelques exceptions près. L'observation de ces spectres, permet toutefois de retrouver la distinction déjà évoquée dans le cas des normalisations des sédiments par rapport aux roches et d'avancer quelques interprétations :

La figure III.17 montre que les spectres des concentrations moyennes normalisées aux sédiments ont la même forme quelle que soit la station (exceptée pour la station de LSH2) et que l'ensemble des éléments est très appauvri par rapport aux sédiments.

Les éléments Na, K, Rb, Sr, Sc, Y, Al, Fe, Cu et Hf sont très appauvris par rapport à leurs voisins. Cette forte dépression dans la matière en suspension a été interprétée comme une mobilisation plus rapide des éléments les plus solubles de la roche mère lors de l'altération chimique (Dupré et al, 1996). Cet appauvrissement plus rapide des éléments les plus mobiles pourrait alors concentrer tous les autres éléments restants dans la phase altérée des sols. Elbaz-Poulichet et al (1999) suggèrent que les appauvrissements de certains de ces éléments puissent être un résultat du triage de feldspaths, qui concentre les éléments alcalins et alcalino-terreux.

le Hf est aussi bien appauvri dans la matière en suspension que dans les sédiments. Ceci suggère que cet élément, peu mobile dans les processus d'altération, se trouve dans la fraction sableuse essentiellement dans le zircon, minéraux lourds, présents essentiellement dans le lit des rivières...

Les autres éléments (Li, Cs, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Sb, Cd, Ta, W, et Th), sont plus ou moins enrichis par rapport à leurs voisins. L'hypothèse d'un apport supplémentaire en ces éléments, notamment en Ni, par le matériel organique (complexation avec des molécules organiques) a été avancée par Dupré et al (1996) sur le bassin du Congo.

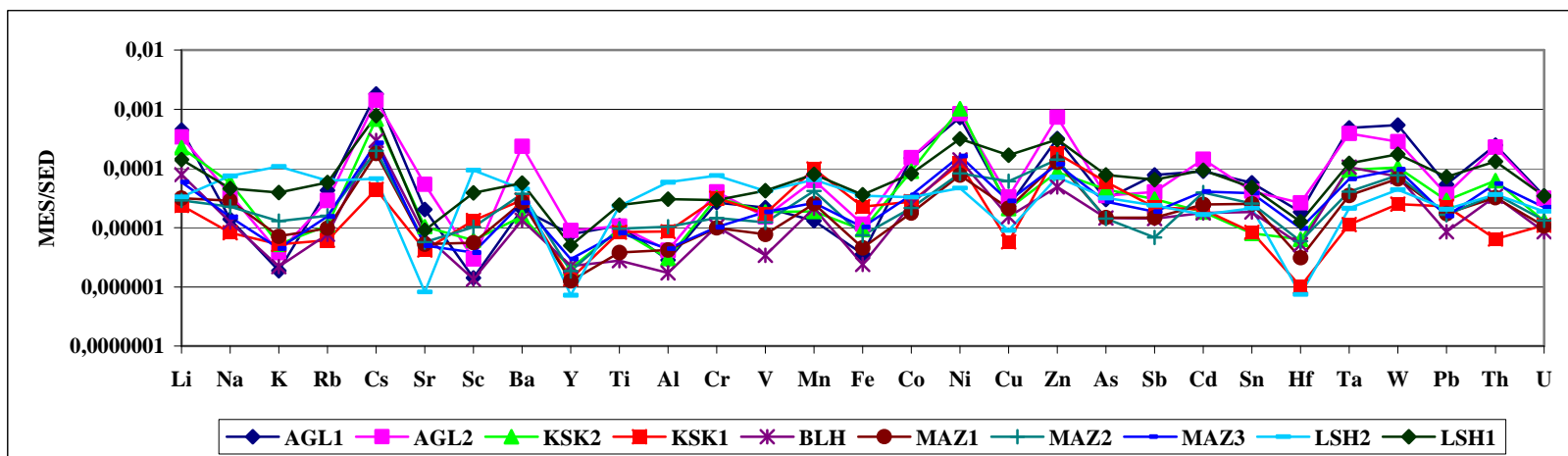


Figure III.17 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la matière en suspension du bassin du Bouregreg par rapport aux concentrations des sédiments.

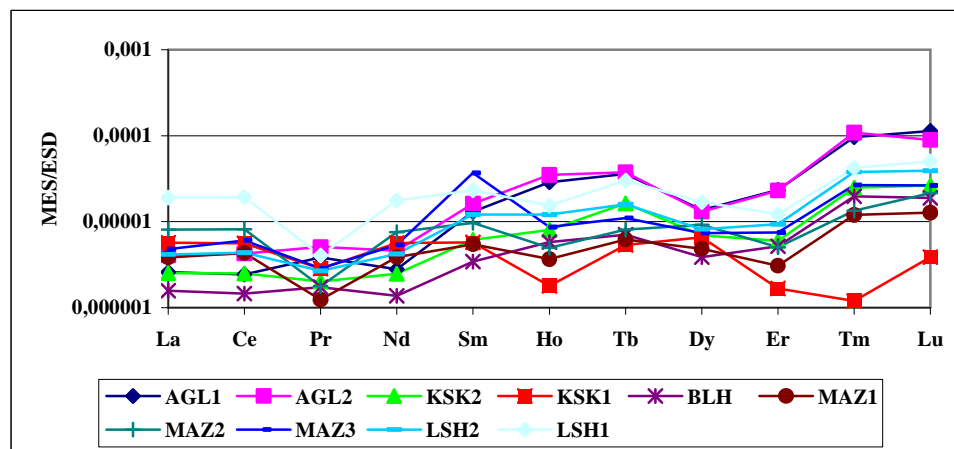


Figure III.18 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la matière en suspension du bassin du Bouregreg par rapport aux teneurs des sédiments.

Plus particulièrement pour les terres rares (figure III.18), les terres rares lourdes (Tm et Lu) sont nettement enrichis par rapport aux terres rares légères (La, Ce). Effectivement, les différentes stations du bassin présentent des profils en terres rares (figure III.18) légèrement enrichis en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères à l'exception des stations KSK1 qui montre un enrichissement en terres rares légères par rapport au terres rares lourdes. Les rapports moyens La/Lu normalisés variant de 0,02 à AGL1 (station de référence) à 0,38 à LSH1 (dernière station située en aval de la rivière Bouregreg). Autre fait remarquable est que Pr est légèrement appauvri par rapport à La et Ce.

III.3.1.2. Facteur d'enrichissement

Comme dans le cas des sédiments, le facteur d'enrichissement calculé pour chaque élément par rapport à la croûte continentale supérieure définie par Taylor et Mc Lenan (1985), permet de faire une première estimation de la contamination de la matière en suspension du fleuve par des éléments d'origine anthropique. L'Al est pris comme élément de référence crustale dans l'équation :

$$FE (i) = \frac{[Ci]}{[CAI]} \text{éch} / \frac{[Ci]}{[CAI]}_{CCS}$$

Les résultats obtenus pour les facteurs d'enrichissement dans la matière en suspension sont présentés respectivement dans les figures III.19 et III.20. Dans ces dernières, les éléments ont été classés arbitrairement, pour plus de lisibilité, par facteur d'enrichissement moyen croissant pour les valeurs moyennes et individuelles (chaque échantillon).

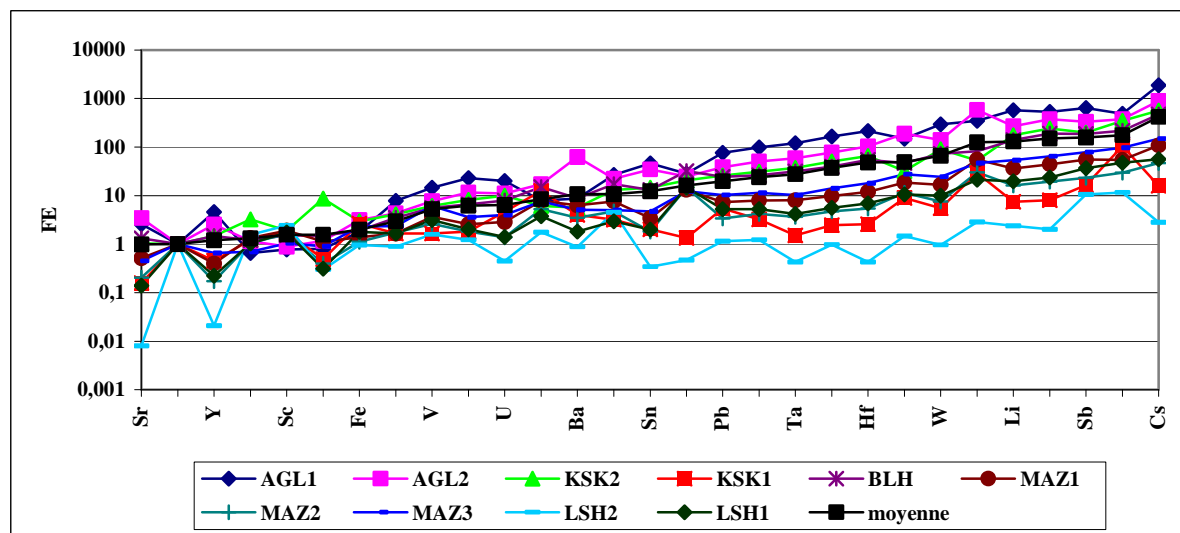


Figure III. 19 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la matière en suspension de la rivière Bouregg.

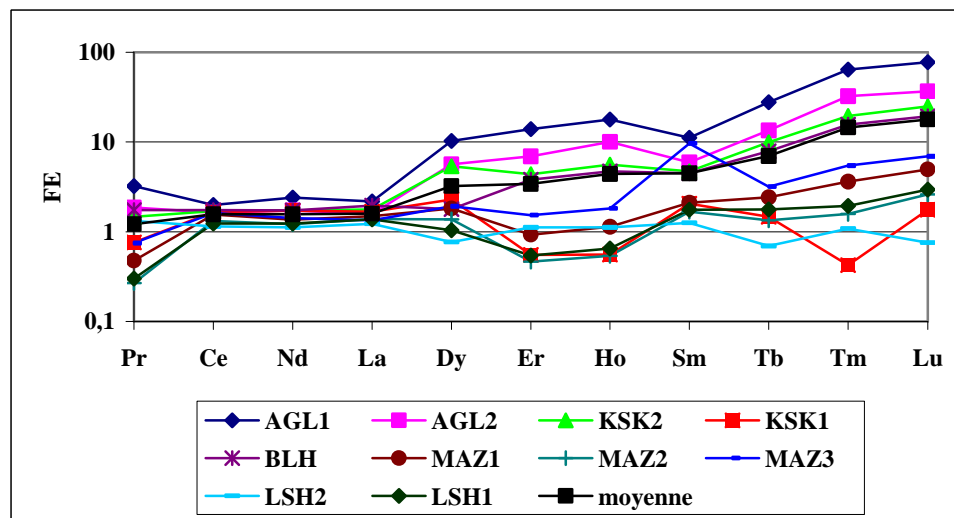


Figure III. 20 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la matière en suspension de la rivière Bouregg (cas des terres rares).

Deux limites à 10 et à 100 sont classiquement utilisées (Roy, 1996 ; Freydl, 1997) et permettent de séparer les éléments « moyennement enrichis » ($10 < FE < 100$) et « fortement enrichis » (> 100). Ces diagrammes de valeurs assez larges permettent de prendre en compte la variabilité de la croûte continentale locale par rapport à celle utilisée comme réservoir de référence, mais aussi la variabilité naturelle des apports anthropiques.

Avant de présenter les résultats, une remarque importante peut être faite sur la distribution des facteurs d'enrichissement individuels (figure III.19) : pour un même élément, les FE peuvent être très variables d'un échantillon à un autre (les coefficients de variation peuvent être très élevés) et les écarts entre minimum et maximum très importants. Inversement les terres rares (figure III.20) possèdent les FE les moins variables et toujours les plus faibles. Cette importante variabilité implique un comportement parfois ambigu pour certains éléments.

C'est pourquoi, par la suite, on distinguera selon différents critères (valeurs seuil, FE moyens et variabilité individuelle des FE de chaque élément), plusieurs groupes d'éléments :

- * Les éléments pour lesquels le FE moyen est inférieur à 10 seront considérés comme "jamais enrichis" et d'origine crustale.
- * A l'opposé de ce groupe, on considère que les éléments dont les FE moyens sont compris entre 10 et 100, comme "parfois enrichis" par rapport à la croûte continentale.
- * Les éléments pour lesquels le FE moyen est supérieur à 100 seront considérés comme " toujours et fortement enrichis".

Le Tableau III.7 reprend les résultats de ce classement en 3 groupes pour les 10 stations du bassin du Bouregreg.

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ce tableau et des précédents :

- * Il existe des différences plus ou moins importantes entre stations, la station KSK1 semble être celle qui présente les FE les moins importants, et les moins variables d'un élément à un autre.
- * Les éléments qui ne sont jamais enrichis sont : Sr, Y, Sc, Na, Fe, Ti, Zr, V, Rb, U, Ba et les terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Er, Ho, Tm et Lu). Ces éléments peuvent être considérés comme des éléments d'origine crustale, dérivant de l'altération des roches silicatées.
- * Les éléments qui sont toujours enrichis sont Ni, Sb, As et Cs. Ces éléments sont des métaux, et donc susceptibles d'être d'origine anthropique. Ces éléments sont utilisés dans la métallurgie (pour les alliages), dans les piles, dans la fabrication de produits manufacturés et en médecine. Les FE sont très importants en amont de la rivière (site

AGL1 et AGL2) puis diminuent jusqu'à l'aval (site LSH2 et LSH1). Ceci suggère qu'un apport de ces éléments est possible au niveau de AGL2 suite à la présence d'une décharge publique située en contact direct avec la rivière. Cette décharge contient un mélange de tous les déchets de la ville d'Aguelmous.

- * Les autres éléments Cr, Cu, Sn, Pb, Co, Ta, Th, Cd et Zn sont donc les éléments parfois enrichis mais dont les FE individuelles peuvent être très variables.

Un premier résultat de cette étude est que l'analyse des concentrations absolues et/ou relatives (par rapport à la croûte) sont tout à fait concordantes avec les observations faites dans d'autres grands hydrosystèmes peu anthropisés du globe (Congo et Amazone). Les données présentées dans ce travail, ainsi que les méthodes analytiques sont donc cohérentes.

Tableau III. 7: Classification des éléments en groupe « enrichis », « non enrichis » et parfois enrichis pour les 10 stations du bassin du Bouregreg

| | FE<10 | 10<FE<100 | FE>100 |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| AGL1 | Sr, Y, Sc, Na, Fe, Ti, Mn, Ba, La, Ce, Pr, Nd | V, Rb, U, Cr, Sn, Cu, Pb, Co, Sm, Tb, Dy, Er, Ho, Tm, Lu | Ta, Th, Hf, Cd, W, Zn, Li, Ni, Sb, As, Cs |
| AGL2 | Sr, Y, K, Sc, Na, Fe, Ti, V, Pr, Ce, Nd, La, Dy, Er, Sm | Rb, U, Mn, Ba, Cr, Sn, Cu, Pb, Co, Ta, Th, Ho, Tb, Tm, Lu | Hf, Cd, W, Zn, Li, Ni, Sb, As, Cs |
| KSK2 | Sr, Y, K, Sc, Na, Fe, Ti, V, Rb, U, Mn, Ba, Pr, Ce, Nd, La, Dy, Er, Ho, Sm, Tb | Cr, Sn, Cu, Pb, Co, Ta, Th, Hf, Cd, W, Zn, Tm, Lu | Li, Ni, Sb, As, Cs |
| KSK1 | Sr, Y, K, Sc, Na, Fe, Ti, V, Rb, U, Ba, Cr, Sn, Cu, Pb, Co, Ta, Th, Cd, W, Li, Ni, La, Ce, Pr, Nd, sm, Dy, Tb, Er, Ho, Tm, Lu | Mn, Sb | As, Cs |
| BLH | Sr, Y, Sc, Na, Fe, Ti, V, Rb, U, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Er, Ho | Mn, Cr, Sn, Cu, Pb, Co, Ta, Th, Hf, Cd, W, Zn, Tm, Lu | Li, Ni, Sb, As, Cs |
| MAZ1 | Sr, Y, K, Sc, Na, Fe, Ti, V, Rb, U, Mn, Ba, Cr, Sn, Pb, Co, Ta, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Er, Ho, Tm, Lu | Cu, Hf, Cd, W, Zn, Li, Ni, Sb, As | Cs |
| MAZ2 | Sr, Y, K, Sc, Na, Fe, Ti, V, Rb, U, Mn, Ba, Cr, Sn, Pb, Co, Ta, Th, Hf, W, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Er, Ho, Tm, Lu | Cu, Cd, Zn, Li, Ni, Sb, As, Cs | |
| MAZ3 | Sr, Y, K, Sc, Na, Fe, Ti, V, Rb, U, Mn, Ba, Cr, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Er, Ho, Tm, Lu | Cu, Pb, Co, Ta, Th, Hf, Cd, W, Zn, Li, Ni, Sb, As, Cs | Cs |
| LSH2 | Sr, Y, K, Sc, Na, Fe, Ti, V, Rb, U, Mn, Ba, Cr, Sn, Cu, Pb, Co, Ta, Th, Hf, Cd, W, Zn, Li, Ni, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Er, Ho, Tm, Lu | Sb, As, | |
| LSH1 | Sr, Y, K, Sc, Na, Fe, Ti, V, Rb, U, Mn, Ba, Cr, Sn, Pb, Co, Ta, Th, Hf, W, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Er, Ho, Tm, Lu | Cu, Cd, Zn, Li, Ni, Sb, As, Cs | |

III.3.1.3. Analyse en Composantes Principales (cas de la matière en suspension).

Le traitement statistique dans le cas de la matière en suspension, est effectué sur 10 observations et 41 variables (Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Sc, Ba, Y, Ti, Al, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Cd, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th et U).

Les composantes principales 1 et 2 prennent en compte 85 % de l'inertie globale; 51 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la première composante principale 1 et 34 % sont expliqués par la deuxième composante principale.

III.3.1.3.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables.

Dans le plan formé par les composantes principales 1 et 2 (figure III.21), les variables les plus corrélées à la CP 1 sont : Li, Cs, Sr, Co, Ni, Zn, As, Sb, Cd, Sn, Hf, Ta, W, Pb, Th, U et les terres rares lourdes (Ho, Er, Tm, Lu). Parmi ces variables, celles qui contribuent le plus à former la CP 1 on trouve les terres rares lourdes (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) qui sont fortement corrélés entre elles puisqu'elles définissent des vecteurs propres de même direction. Les corrélations entre ces variables sont d'autant plus fortes que les variables sont positionnées aux extrémités de l'axe défini par la CP 1.

Sur l'axe défini par la CP 2, les variables les plus corrélées à cette composante principale sont : K, Rb, Sc, Ti, Al, Cr, V, Mn, Fe et les terres rares légères (La, Ce, Nd, Sm).

D'autres variables (Na, Cu et Ba) étant proches du centre du plan factoriel, leur corrélation n'est certainement pas très forte. Ces variables sont probablement mieux expliquées par d'autres composantes principales.

Les éléments définissant des vecteurs propres de même direction sont corrélés. Ainsi, deux différents groupes d'éléments peuvent être distingués :

- * Li, Y, Cs, Ni, Sn, les terres rares lourdes (Ho, Er, Tm, Lu), Ta, W et Hf,
- * K, Sc, Fe, Al, Ti, Mn, les terres rares légères (La, Ce, Nd, Sm)

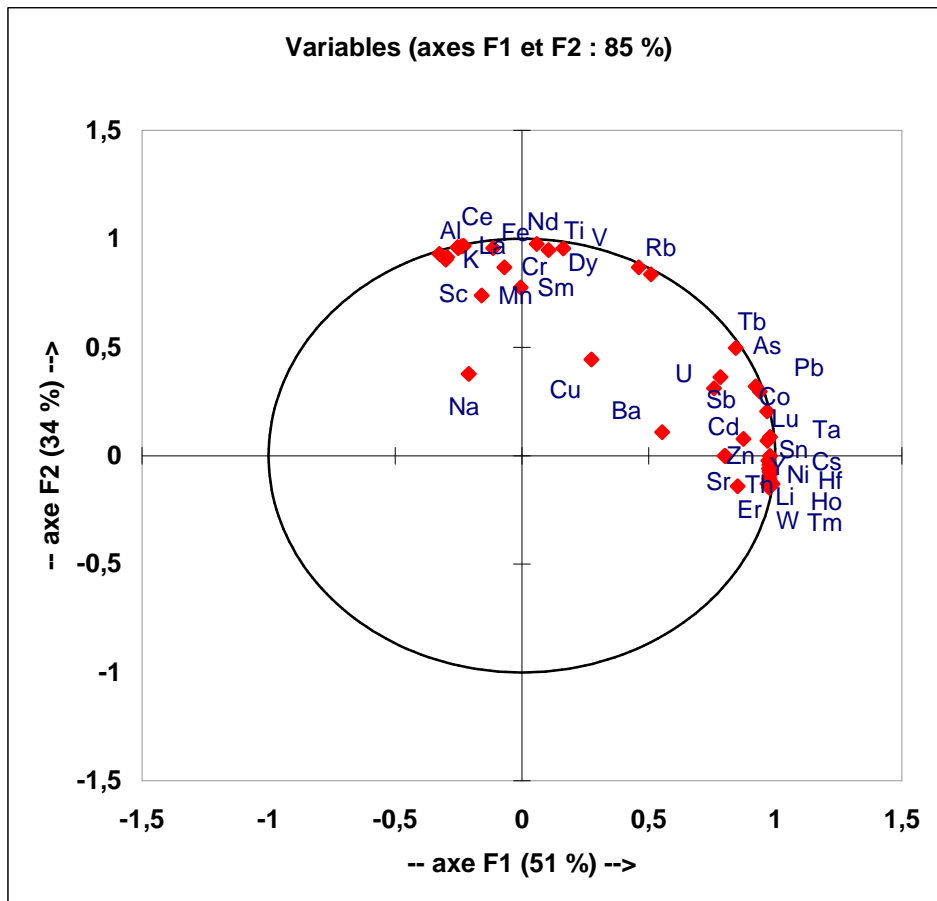


Figure III.21 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2

Les éléments Rb, Ba, Ti, V, Co, Cu, As, Sb, Cd, Tb, Dy, Lu, Zr, Pb, et U occupent le quart supérieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liaisons "positives" avec les CP 1 et 2. D'autre part, et du fait de leurs positions au centre du plan factoriel, nous pouvons en déduire que le Ba et Cu ne sont pas très bien expliqués par les composantes principales 1 et 2.

Les variables Li, Cs, Sr, Y, Ni, Zn, Sn, Ho, Er, Tm, Hf, Ta, W et Th occupent le quart inférieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liens "positifs" avec la CP 1 et "négatifs" avec la CP 2 et présentent des liens plus forts avec la CP 1 qu'avec la CP 2.

Les éléments Na, K, Sc, Al, Cr, Mn, Fe, La, Ce, Nd, Sm occupent le quart supérieur gauche du plan factoriel, ces éléments ont donc des liaisons "négatives" avec la CP1 et "positives" avec la CP2. Le Na n'est pas bien expliqué par les composantes principales 1 et 2 puisqu'il se situe au centre du plan factoriel.

III.3.1.3.2. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations

Afin d'identifier les liens existant entre les échantillons et leur composition chimique, les coordonnées des observations ("scores") dans le plan factoriel CP 1 et CP 2 ont été représentées sur la figure III.22.

La répartition des échantillons sur le plan factoriel CP 1, CP 2 fait apparaître qu'il est possible d'isoler plus aisément des petits groupes d'échantillons. Le premier groupe rassemble les échantillons mal expliqués par les composantes principales 1 et 2, ce sont essentiellement des échantillons situés au centre du bassin versant du Bouregreg à savoir : MAZ1, MAZ2, MAZ3, KSK1, KSK2 et BLH. Un deuxième groupe est essentiellement défini par les échantillons (LSH1, LSH2) situés plus en aval du bassin. La localisation des ces échantillons dans cet ensemble est liée à leurs compositions en éléments majeurs (Fe, Al, Ti, Mn) et des terres rares légères (La, Ce, Nd, Sm). Un troisième ensemble définit par les échantillons (AGL1 et AGL2) situé plus en amont du bassin versant du Bouregreg. Leurs localisations dans cet ensemble sont liées à leurs compositions en éléments en Li, Cs, Sr, Y, Ni, Zn, et les terres rares lourdes (Ho,Er, Tm,Lu).

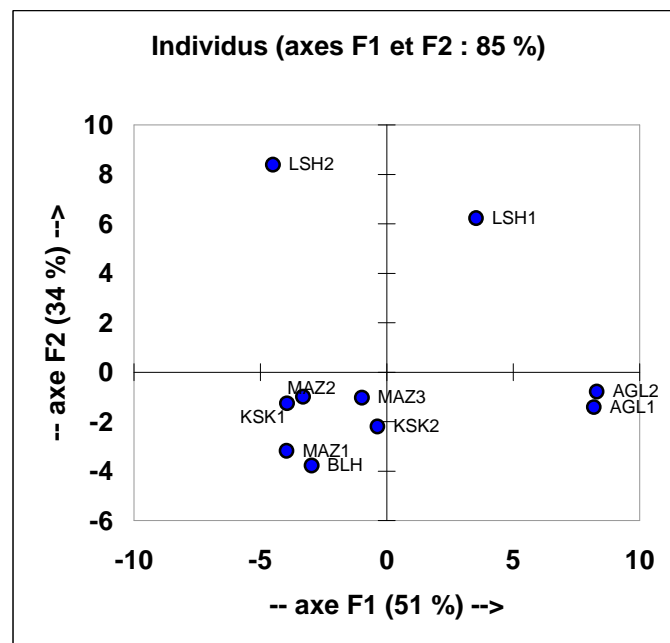


Figure III.22 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2.

III.3.1.3.3. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables

En prenant en compte la totalité des informations apportées par les deux composantes principales, les différents éléments pris en compte dans l'analyse sont groupés comme l'indique le tableau III.8 qui permet de distinguer :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- Li, Cs, Y, Co, Ni, Sb, Sn, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Ta, W, Pb et Th représentent le groupe d'éléments qui est fortement corrélé à la composante principale 1.
- Sr, Zn, As, Cd, Tb et U représente le groupe d'éléments qui est moyennement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- K, Sc, Ti, Al, V, Fe, La, Ce, Nd et Dy représentent le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.
- Rb, Cr, Mn, Sm et Zr représentent le groupe formé par des éléments qui sont corrélés, mais dans une moindre mesure, à la composante principale 2.

Ces groupes d'éléments sont exclusivement expliqués par les composantes 1 et 2. Ils ne forment pas de vecteurs bien définis sur les autres plans factoriels. Cependant le Cu est bien défini sur F3, le Ba est bien expliqué par F4 et le Na est bien expliqué par F5.

Tableau III.8 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 2 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels.

| | Composante Principale 1 | Composante Principale 2 |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|
| Li | 0,976 | -0,060 |
| Na | -0,210 | 0,377 |
| K | -0,300 | 0,904 |
| Rb | 0,461 | 0,868 |
| Cs | 0,970 | -0,130 |
| Sr | 0,852 | -0,141 |
| Sc | -0,295 | 0,917 |
| Ba | 0,553 | 0,109 |
| Y | 0,977 | -0,041 |
| Ti | 0,058 | 0,976 |
| Al | -0,250 | 0,957 |
| Cr | -0,069 | 0,868 |
| V | 0,105 | 0,949 |
| Mn | -0,159 | 0,738 |
| Fe | -0,114 | 0,958 |
| Co | 0,968 | 0,204 |
| Ni | 0,978 | -0,089 |
| Cu | 0,274 | 0,443 |
| Zn | 0,800 | -0,001 |
| As | 0,784 | 0,363 |
| Sb | 0,939 | 0,296 |
| Cd | 0,875 | 0,077 |
| Sn | 0,979 | -0,001 |
| La | -0,237 | 0,965 |
| Ce | -0,253 | 0,962 |
| Nd | -0,230 | 0,968 |
| Sm | -0,004 | 0,775 |
| Tb | 0,845 | 0,497 |
| Dy | 0,162 | 0,956 |
| Ho | 0,990 | -0,131 |
| Er | 0,983 | -0,123 |
| Tm | 0,975 | -0,147 |
| Lu | 0,970 | 0,068 |
| Hf | 0,977 | -0,106 |
| Ta | 0,979 | -0,072 |
| W | 0,978 | -0,074 |
| Pb | 0,922 | 0,319 |
| Th | 0,974 | -0,023 |
| U | 0,758 | 0,310 |

III.3.1.3.4. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations

L'analyse des coordonnées des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1et CP 2 met en évidence de très faibles variations de la composition chimique entre les différentes stations de prélèvement. Les échantillons prélevés dans le bassin versant du Bouregreg présentent une composition chimique élémentaire relativement homogène. Certains

échantillons prélevés aussi bien en amont du bassin (Régions d'Aguelmous et de Ment) qu'en aval du bassin (Région de Larbaâ des Shouls) présentent de plus faibles fluctuations de leur composition chimique élémentaire. La discrimination des échantillons les uns par rapport aux autres dépend majoritairement de caractéristiques géologiques des terrains traversés par la rivière Bouregreg et ses affluents.

III.3.2. Composition chimique de la phase colloïde.

Les caractéristiques géochimiques pour les éléments majeurs et traces de la phase colloïde retenue sur les filtres de 0,22 μm après filtration des eaux de la rivière Bouregreg ont été étudiées à partir des 3 campagnes de prélèvements réalisées en hiver 2004, en été 2004, et en hiver 2005.

Les résultats bruts sur l'ensemble des échantillons dans la phase colloïdale sont données en annexe 4. Les concentrations moyennes sur les trois campagnes de prélèvement dans la matière en suspension sont présentées dans les tableaux III.9.

Tableau III.9 : Concentrations moyennes des colloïdes (ppt) de la rivière Bouregreg.

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Li | 2412 | 2388 | 3052 | 3771 | 3381 | 2469 | 2531 | 6545 | 2257 | 3186 |
| Na | 43933 | 39467 | 50400 | 42933 | 134267 | 79667 | 78000 | 82800 | 178000 | 120667 |
| K | 9773 | 15867 | 16013 | 16573 | 13867 | 10200 | 10780 | 13400 | 16533 | 17427 |
| Rb | 946 | 968 | 1250 | 1513 | 1350 | 969 | 1018 | 2613 | 929 | 1277 |
| Cs | 1775 | 1815 | 2320 | 2854 | 2555 | 1798 | 1906 | 4910 | 1690 | 2373 |
| Sr | 2034 | 2502 | 2918 | 3528 | 3178 | 2413 | 3146 | 6807 | 2397 | 3429 |
| Sc | 0,86 | 0,57 | 1,13 | 1,36 | 0,39 | 0,31 | 0,39 | 0,85 | 4,67 | 0,60 |
| Ba | 1516 | 8719 | 4539 | 8327 | 7811 | 4649 | 3835 | 5432 | 6644 | 8874 |
| Y | 61 | 81 | 104 | 123 | 101 | 71 | 75 | 181 | 70 | 86 |
| Ti | 12844 | 21660 | 23537 | 28721 | 26381 | 18753 | 19778 | 42308 | 18221 | 21137 |
| Al | 17668 | 45740 | 58790 | 69331 | 60805 | 39638 | 42619 | 100287 | 51453 | 58982 |
| Cr | 4846 | 5384 | 6183 | 7543 | 6883 | 4830 | 5064 | 12809 | 4510 | 6436 |
| V | 2656 | 2766 | 3520 | 4425 | 3831 | 2692 | 2856 | 7348 | 2552 | 3551 |
| Mn | 8076 | 15735 | 12999 | 14682 | 13027 | 8853 | 10046 | 24046 | 9833 | 11217 |
| Fe | 18293 | 74911 | 38825 | 41810 | 28668 | 20455 | 21183 | 52073 | 27608 | 36761 |
| Co | 2338 | 2662 | 3279 | 4001 | 3533 | 2465 | 2629 | 6575 | 2317 | 3184 |
| Ni | 22093 | 22701 | 28521 | 34959 | 31020 | 22535 | 22903 | 58738 | 19988 | 28062 |
| Cu | 3568 | 3574 | 4581 | 5682 | 4953 | 3629 | 3731 | 9469 | 3364 | 4835 |
| Zn | 15578 | 22044 | 26920 | 33640 | 30009 | 19756 | 22013 | 53603 | 22490 | 36459 |
| As | 3014 | 2991 | 3814 | 4675 | 4183 | 3031 | 3154 | 8046 | 2760 | 3913 |
| Sb | 32 | 30 | 43 | 47 | 45 | 32 | 31 | 84 | 30 | 48 |
| Cd | 65 | 68 | 92 | 111 | 99 | 65 | 75 | 187 | 96 | 94 |
| Sn | 142 | 211 | 275 | 332 | 319 | 210 | 225 | 572 | 201 | 282 |
| La | 103 | 106 | 138 | 170 | 150 | 105 | 111 | 282 | 108 | 160 |
| Ce | 243 | 193 | 236 | 258 | 314 | 215 | 242 | 387 | 309 | 147 |
| Pr | 11 | 12 | 16 | 20 | 17 | 12 | 12 | 32 | 13 | 16 |
| Nd | 43 | 46 | 55 | 70 | 61 | 43 | 45 | 114 | 48 | 61 |
| Sm | 12 | 12 | 16 | 19 | 17 | 12 | 13 | 32 | 13 | 18 |
| Tb | 2 | 2 | 3 | 4 | 3 | 2 | 3 | 6 | 3 | 3 |
| Dy | 17 | 19 | 22 | 26 | 25 | 17 | 18 | 45 | 18 | 23 |
| Ho | 2 | 2 | 3 | 4 | 3 | 2 | 2 | 6 | 2 | 3 |
| Er | 7 | 7 | 9 | 11 | 10 | 7 | 7 | 19 | 7 | 10 |
| Tm | 2 | 2 | 3 | 4 | 3 | 2 | 2 | 6 | 2 | 3 |
| Lu | 2 | 2 | 3 | 4 | 3 | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 |
| Hf | 593 | 594 | 760 | 941 | 838 | 600 | 625 | 1619 | 555 | 786 |
| Ta | 144 | 148 | 186 | 229 | 206 | 155 | 155 | 386 | 141 | 181 |
| W | 307 | 304 | 407 | 479 | 446 | 307 | 330 | 912 | 300 | 432 |
| Pb | 1488 | 1505 | 1953 | 2498 | 2110 | 1502 | 1577 | 4049 | 1416 | 2028 |
| Th | 116 | 115 | 148 | 182 | 194 | 116 | 121 | 312 | 109 | 155 |
| U | 54 | 40 | 49 | 54 | 74 | 49 | 56 | 79 | 73 | 67 |

La variabilité spatiale des concentrations en éléments majeurs et traces dans la matière en suspension du Bouregreg est moins importante que dans le cas de la matière en suspension et varie d'un élément à un autre et d'un site à un autre (tableau III.9).

Les valeurs minimales sont enregistrées le plus souvent en amont (AGL1) du bassin versant du Bouregreg et dans une moindre mesure en aval (LSH2) du bassin. D'autre part, les valeurs

maximales sont enregistrées en aval du bassin versant (MAZ3). Ainsi, on note qu'au niveau de cette station, la plupart des éléments montrent bien des valeurs maximales.

L'ensemble des éléments voient leurs teneurs maximales enregistrées dans les sites situés en aval du bassin versant et plus particulièrement dans la station MAZ3 située juste après la confluence de l'oued Bouregreg avec l'oued Tanoubart. D'autres éléments (Na, K, Sc et Ba) sont plus élevés dans les sites les plus aval du bassin (LSH1 et LSH2). Le phénomène de sédimentation plus favorisé dans ces stations qu'en amont du bassin peut expliquer ces teneurs relativement élevées.

III.3.2.1. Spectres des éléments normalisés à la matière en suspension

Les abondances en éléments majeurs et en éléments en traces de la phase colloïdale retenue sur les filtres 0,22 μ m après filtration des eaux prélevées le long de la rivière Bouregreg ont été normalisées aux abondances de la matière en suspension retenue sur les filtres 0,45 μ m.

Les diagrammes des concentrations moyennes de la phase colloïdale normalisées aux concentrations de la matière en suspension des 10 stations étudiées du bassin versant du Bouregreg sont assez bien superposables. L'observation de ces spectres, permet toutefois de retrouver la distinction déjà évoquée dans le cas des normalisations de la matière en suspension par rapport aux sédiments et d'avancer quelques interprétations :

La figure III.23 montre que les spectres des concentrations moyennes normalisées à la matière en suspension ont la même forme quelle que soit la station.

Les éléments K, Sc, Al, Fe, Zn, Sb, et Th sont très appauvris par rapport à leurs voisins. Ces éléments sont bien appauvris dans la phase colloïdale que dans la matière en suspension. Ceci suggère que ces éléments peu mobiles dans les processus d'altération se retrouvent par tri granulométrique essentiellement dans les minéraux lourds (zircon, titanite, tourmaline, grenat, etc ...). Du fait de leur densité, la plupart de ces minéraux se concentrent naturellement dans les roches sédimentaires, notamment dans les sables de rivières et de plages où ils peuvent former des accumulations exploitables (placers).

Les autres éléments Sr, Cr, V, Co, Ni, Cu, As et Cd, sont plus ou moins enrichis par rapport à leurs voisins. L'hypothèse d'un apport supplémentaire en ces éléments, notamment en Ni, par le matériel organique (complexation avec des molécules organiques) a été avancée par Dupré et al (1996) sur le bassin du Congo.

Les différentes stations du bassin présentent des profils en terres rares (figure III.24) légèrement enrichis en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes à l'exception

des stations KSK1 qui montrent un enrichissement en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères. Les rapports moyens La/Lu normalisés variant de 1,03 à LSH1 (station la plus en aval) à 16,15 à AGL1 (station de référence).

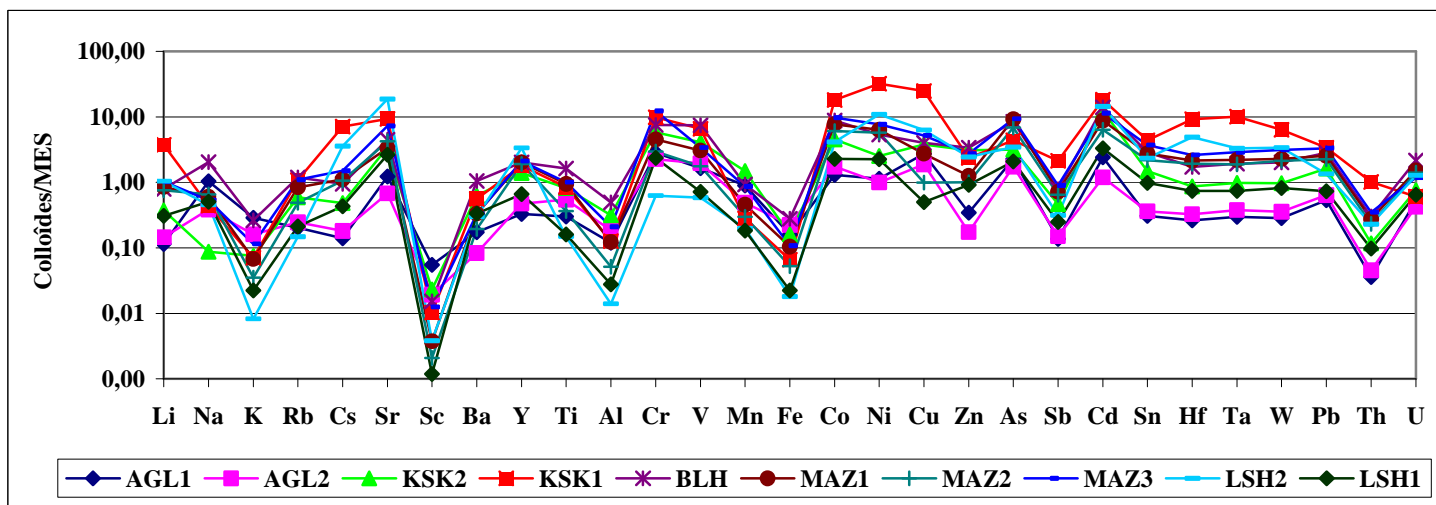


Figure III.23 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux concentrations de la matière en suspension.

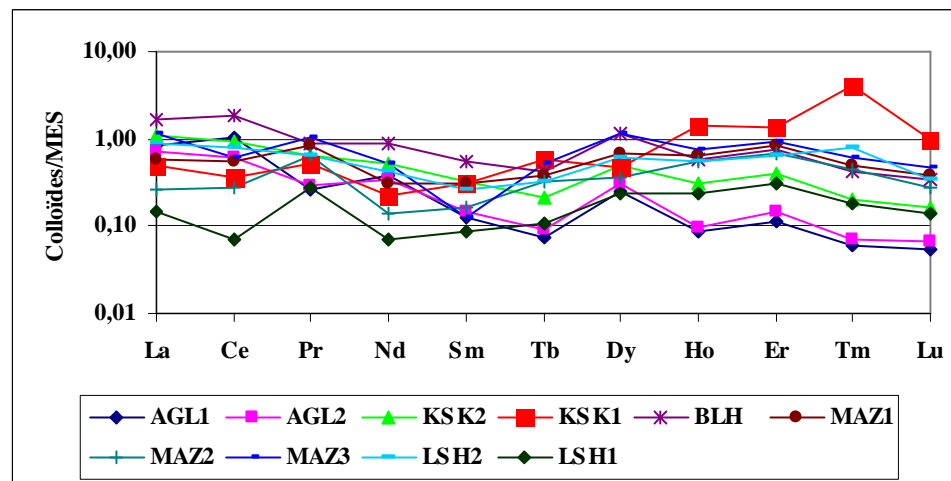


Figure III.24 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux teneurs de la matière en suspension.

III.3.2.2. Spectres des éléments normalisés aux sédiments.

Les abondances en éléments majeurs et en éléments en traces de la phase colloïdale retenue sur les filtres 0,22 μ m après filtration des eaux prélevées le long de la rivière Bouregreg ont été normalisées aux concentrations des sédiments.

Les diagrammes des concentrations moyennes de la phase colloïdale normalisées aux concentrations des sédiments des 10 stations étudiées du bassin versant du Bouregreg sont assez bien superposables. L'observation de ces spectres, permet toutefois de retrouver la distinction déjà évoquée dans le cas des normalisations de la matière en suspension par rapport aux sédiments et d'avancer quelques interprétations :

La figure III.25 montre que les spectres des concentrations moyennes normalisées aux sédiments ont la même forme quelle que soit la station.

Les éléments K, Sc, Al, Fe, Sb, Hf sont très appauvris par rapport à leurs voisins. Ces éléments sont aussi bien appauvris dans la phase colloïdale que dans la matière en suspension. Ceci suggère que ces éléments peu mobiles dans les processus d'altération se retrouvent par tri granulométrique essentiellement dans les minéraux lourds (zircon, titanite, tourmaline, grenat, etc ...). Du fait de leur densité, la plupart de ces minéraux se concentrent naturellement dans les roches sédimentaires, notamment dans les sables de rivières et de plages où ils peuvent former des accumulations exploitables (placers).

Les autres éléments (Li, Cs, Ba, Cr, V, Mn, Co, Ni, Zn, As, Cd, Ta, W) sont plus ou moins enrichis par rapport à leurs voisins. L'hypothèse d'un apport supplémentaire en ces éléments, notamment en Ni, par le matériel organique (complexation avec des molécules organiques) a été avancée par Dupré et al (1996) sur le bassin du Congo.

Les différentes stations du bassin présentent des profils en terres rares (figure III.26) légèrement enrichis en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères. Les rapports moyens La/Lu normalisés variant de 0,34 enregistré dans MAZ2 à 0,76 à KSK1.

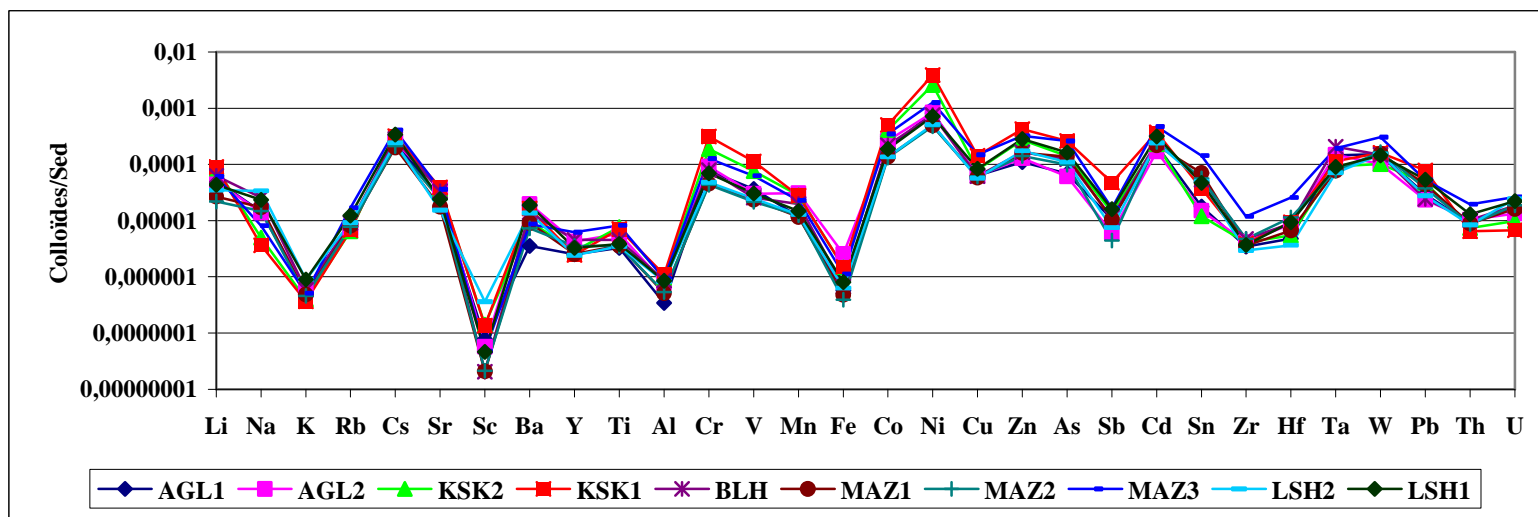


Figure III.25 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux concentrations des sédiments.

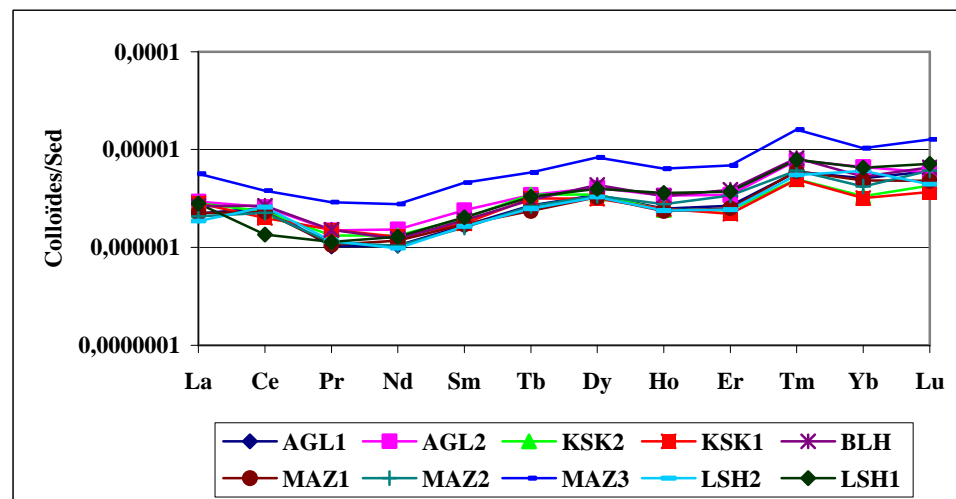


Figure III.26 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux teneurs des sédiments.

III.3.2.2. Facteur d'enrichissement

Les résultats obtenus pour les facteurs d'enrichissement dans la phase colloïdale sont présentés respectivement dans les figures III.27 et III.28. Dans ces dernières, les éléments ont été classés arbitrairement, pour plus de lisibilité, par facteur d'enrichissement moyen croissant pour les valeurs moyennes et individuelles (chaque échantillon).

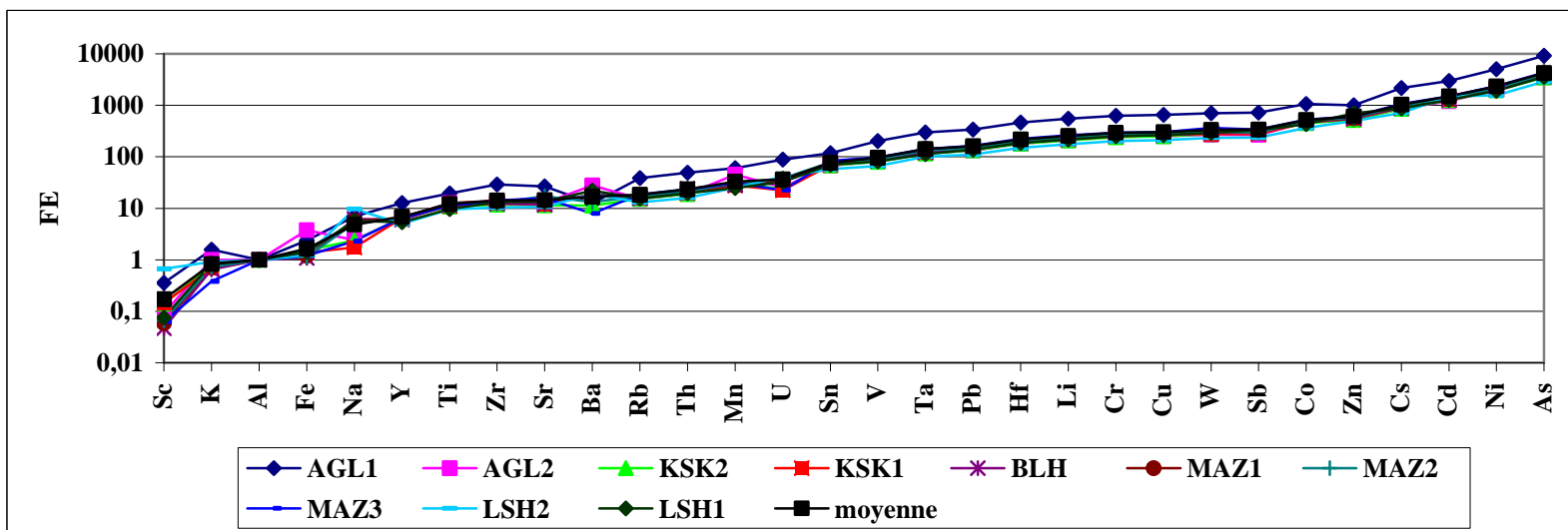


Figure III. 27 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la phase colloïdale de la rivière Bouregreg.

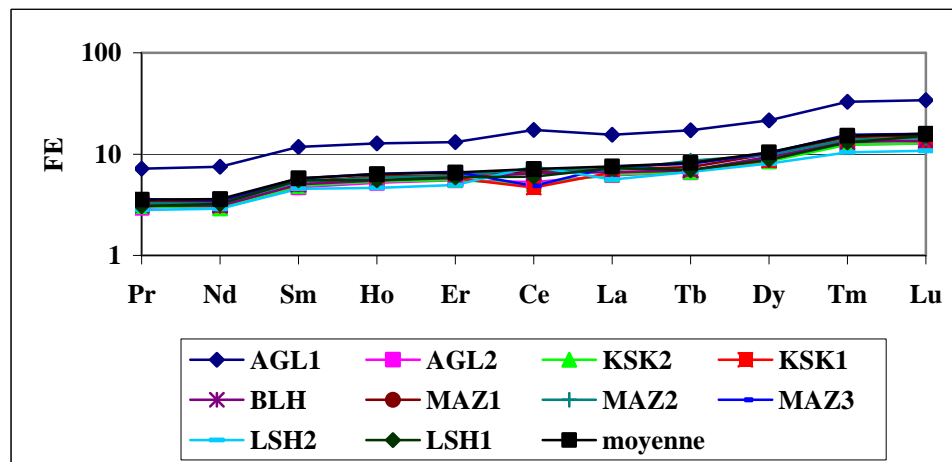


Figure III. 28 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la phase colloïdale de la rivière Bouregreg (cas des terres rares).

Les deux limites à 10 et à 100 déjà utilisées dans le cas de la matière en suspension sont aussi utilisées dans le cas de la phase colloïdale (Roy, 1996 ; Freydier, 1997) et permettent de séparer les éléments « moyennement enrichis » ($10 < FE < 100$) et « fortement enrichis » (> 100). Ces diagrammes de valeurs assez larges permettent de prendre en compte la variabilité de la croûte continentale locale par rapport à celle utilisée comme réservoir de référence, mais aussi la variabilité naturelle des apports anthropiques.

Par la suite, on distinguera selon différents critères (valeurs seuil, FE moyens et variabilité individuelle des FE de chaque élément), plusieurs groupes d'éléments :

- * Les éléments pour lesquels le FE moyen est inférieur à 10 seront considérés comme "jamais enrichis" et d'origine crustale.
- * A l'opposé de ce groupe, on considère que les éléments dont les FE moyens sont compris entre 10 et 100, comme "parfois enrichis" par rapport à la croûte continentale.
- * Les éléments pour lesquels le FE moyen est supérieur à 100 seront considérés comme " toujours et fortement enrichis".

Le Tableau III.10 reprend les résultats de ce classement en 3 groupes pour les 10 stations du bassin du Bouregreg.

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ce tableau et des précédents :

- * Il existe une uniformité entre les stations à l'exception de la station AGL1 qui semble être celle qui présente les FE les plus importants par rapport aux autres stations.
- * Les éléments qui ne sont jamais enrichis sont : Sc, K, Al, Fe, Na, Y, et Ti et les terres rares légères et moyennes (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Ho, Er). Ces éléments peuvent être considérés comme des éléments d'origine crustale, dérivant de l'altération des roches silicatées.

Les éléments qui sont toujours enrichis sont Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni et As. Les FE sont très importants en amont de la rivière (site AGL1 et AGL2) puis diminuent jusqu'à l'aval (site LSH2 et LSH1). Ceci suggère qu'un apport de ces éléments est possible au niveau de AGL2 suite à la présence d'une décharge publique située en contact direct avec la rivière. Cette décharge contient un mélange de tous les déchets de la ville d'Aguelmous. Ces éléments sont utilisés dans la métallurgie (pour les alliages), dans les piles, dans la fabrication de produits manufacturés et en médecine.

Les autres éléments Zr, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn et V sont les éléments parfois enrichis mais dont les FE individuelles peuvent être très variables.

Un premier résultat de cette étude est que l'analyse des concentrations absolues et/ou relatives

(par rapport à la croûte) sont tout à fait concordantes avec les observations faites dans d'autres grands hydrosystèmes peu anthropisés du globe (Congo et Amazone). Les données présentées dans ce travail, ainsi que les méthodes analytiques sont donc cohérentes.

Tableau III. 10: Classification des éléments en groupe « enrichis », « non enrichis » et parfois enrichis pour les 10 stations du bassin du Bouregreg

| | FE<10 | 10<FE<100 | FE>100 |
|-------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------|
| AGL1 | Sc, K, Al, Fe, Na, Pr, Nd | Y, Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |
| AGL2 | Sc, K, Al, Fe, Na, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er | Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn, V | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |
| KSK2 | Sc, K, Al, Fe, Na, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er | Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn, V | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |
| KSK1 | Sc, K, Al, Fe, Na, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er | Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn, V | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |
| BLH | Sc, K, Al, Fe, Na, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er | Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn, V | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |
| MAZ1 | Sc, K, Al, Fe, Na, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Ho, Er | Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn, V | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |
| MAZ2 | Sc, K, Al, Fe, Na, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er | Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn, V | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |
| MAZ3 | Sc, K, Al, Fe, Na, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Ho, Er | Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn, V | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |
| LSH2 | Sc, K, Al, Fe, Na, Y, Ti, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er | Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn, V | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |
| LSH1 | Sc, K, Al, Fe, Na, Y, Ti, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er | Ti, Sr, Ba, Rb, Th, Mn, U, Sn, V | Ta, Pb, Hf, Li, Cr, Cu, W, Sb, Co, Zn, Cs, Cd, Ni, As, |

III.3.2.3. Analyse en Composantes Principales (cas de la phase colloïdale).

Le traitement statistique dans le cas de la phase colloïdale, est effectué sur 10 observations et 41 variables (Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Sc, Ba, Y, Ti, Al, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Cd, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Zr, Hf, Ta, W, Pb, Th et U).

Les composantes principales 1 et 2 prennent en compte 90 % de l'inertie globale; 84 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la première composante principale 1 et 6 % sont expliqués par la deuxième composante principale.

III.3.2.3.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables.

Dans le plan formé par les composantes principales 1 et 2 (figure III.29), les variables les plus corrélées à la CP 1 sont : Li, Rb, Cs, Sr, Y, Ti, Al, Cr, V, Mn, Co, Ni, Zn, As, Sb, Cd, Sn et les terres rares légères et moyennes (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er). Ces variables, contribuent le plus à former la CP 1 et sont fortement corrélés entre elles puisqu'ils définissent des vecteurs propres de même direction. Les corrélations entre ces variables sont d'autant plus fortes que les variables sont positionnées aux extrémités de l'axe défini par la CP 1.

Sur l'axe défini par la CP 2, les variables les plus corrélées à cette composante principale sont : Na, Sc et U.

D'autres variables (K, Fe et Ba) étant proches du centre du plan factoriel, leur corrélation n'est certainement pas très forte. Ces variables sont probablement mieux expliquées par d'autres composantes principales.

Les éléments définissant des vecteurs propres de même direction sont corrélés. Ainsi, deux différents groupes d'éléments peuvent être distingués :

- * Celui qui est fortement corrélé avec l'axe principal 1 et qui contient les éléments : Li, Rb, Cs, Sr, Y, Ti, Al, Cr, V, Mn, Co, Ni, Zn, As, Sb, Cd, Sn et les terres rares légères et moyennes (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er).
- * Le deuxième groupe est corrélé avec l'axe principale 2 et formé des éléments suivants : Na, Sc et U.

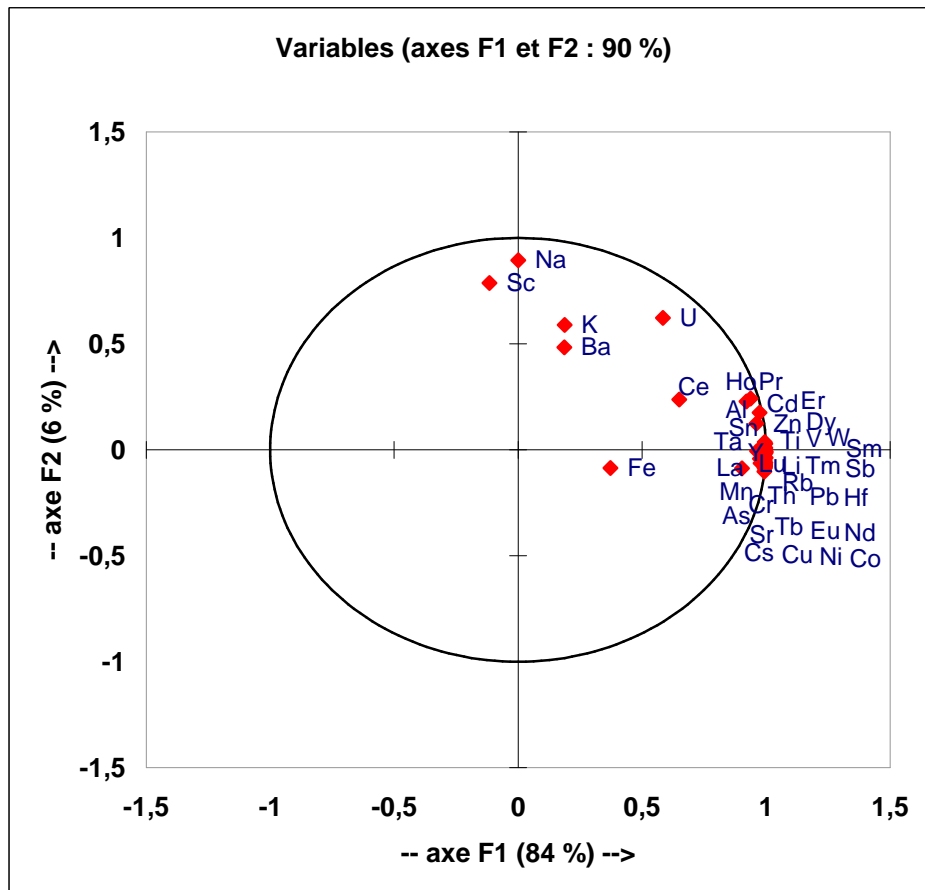


Figure III.29 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2

Les éléments Na, K, Ba, Al, Zn, Cd, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb et U occupent le quart supérieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liaisons "positives" avec les CP 1 et 2. D'autre part, et du fait de leurs positions au centre du plan factoriel, nous pouvons en déduire que K et Ba ne sont pas très bien expliqués par les composantes principales 1 et 2. Les variables Li, Rb, Cs, Sr, Y, Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Zr, Hf, Ta, W, Pb et Th occupent le quart inférieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liens "positifs" avec la CP 1 et "négatifs" avec la CP 2 et présentent des liens plus forts avec la CP 1 qu'avec la CP 2.

Seul le Sc occupe le quart supérieur gauche du plan factoriel, cet élément a donc une liaison "négative" avec la CP1 et "positive" avec la CP2.

III.3.2.3.2. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations

Afin d'identifier les liens existant entre les échantillons et leur composition chimique, les coordonnées des observations ("scores") dans le plan factoriel CP 1 et CP 2 ont été représentées sur la figure III.30.

La répartition des échantillons sur le plan factoriel CP 1, CP 2 fait apparaître qu'il est possible d'isoler plus aisément des petits groupes d'échantillons. Le premier groupe rassemble les échantillons mal expliqués par les composantes principales 1 et 2, ce sont essentiellement des échantillons: KSK1, KSK2, LSH1 et BLH. Un deuxième groupe est essentiellement défini par les échantillons situés plus en amont (AGL1, AGL2), et au centre (MAZ1 et MAZ2) du bassin. Un troisième groupe définit par LSH2 situé plus en amont du bassin versant du Bouregreg. Sa localisation dans cet ensemble est liée à sa composition en éléments en Sc. Le quatrième groupe est défini par MAZ3 situé juste après confluence de la rivière Bouregreg et l'oud Tanoubart près de la ville de Maaziz.

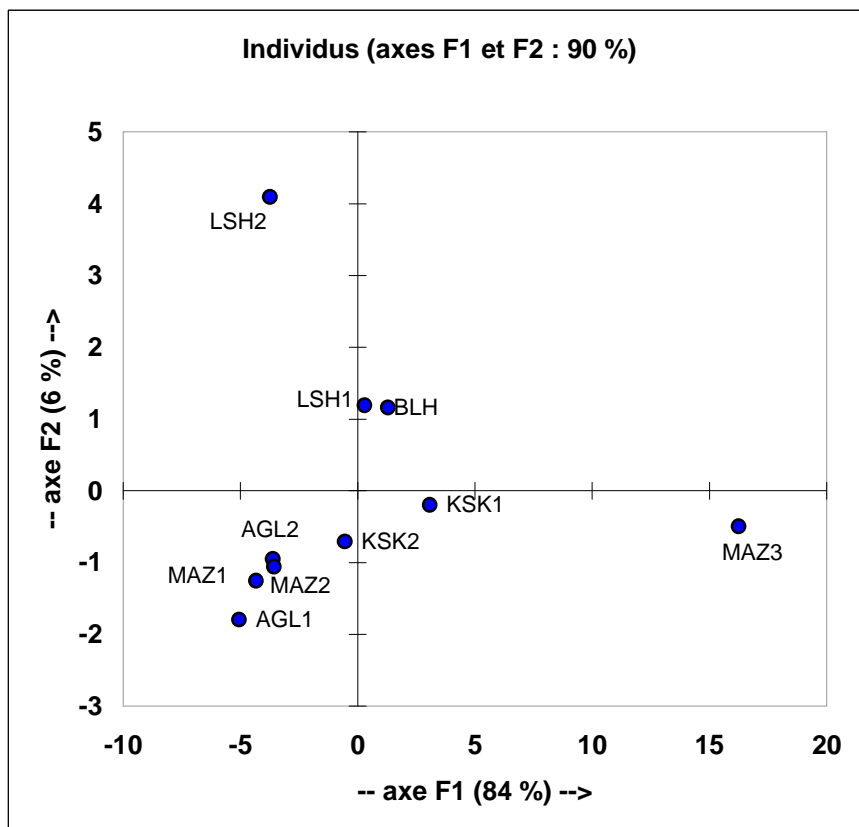


Figure III.30 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2.

III.3.2.3.3. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables

En prenant en compte la totalité des informations apportées par les deux composantes principales, les différents éléments pris en compte dans l'analyse sont groupés comme l'indique le tableau III.11 qui permet de distinguer :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- Li, Rb, Cs, Sr, Y, Ti, Al, Cr, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Cd, Sn, les terres rares (du La au Lu), Hf, Ta, W, Pb et Th représentent le groupe d'éléments qui est fortement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- Na, Sc et U représentent le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.

Ces groupes d'éléments sont exclusivement expliqués par les composantes 1 et 2. Ils ne forment pas de vecteurs bien définis sur les autres plans factoriels. Cependant K, Ba et Fe sont bien défini sur F3.

Tableau III.11 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 2 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels.

| | Composante Principale 1 | Composante Principale 2 |
|----|--------------------------------|--------------------------------|
| Li | 0,995 | -0,076 |
| Na | 0,000 | 0,895 |
| K | 0,188 | 0,590 |
| Rb | 0,997 | -0,060 |
| Cs | 0,997 | -0,072 |
| Sr | 0,976 | -0,042 |
| Sc | -0,116 | 0,787 |
| Ba | 0,186 | 0,483 |
| Y | 0,978 | -0,063 |
| Ti | 0,964 | -0,006 |
| Al | 0,922 | 0,229 |
| Cr | 0,995 | -0,085 |
| V | 0,997 | -0,072 |
| Mn | 0,903 | -0,087 |
| Fe | 0,373 | -0,085 |
| Co | 0,996 | -0,077 |
| Ni | 0,994 | -0,103 |
| Cu | 0,996 | -0,071 |
| Zn | 0,961 | 0,125 |
| As | 0,995 | -0,087 |
| Sb | 0,987 | -0,024 |
| Cd | 0,975 | 0,176 |
| Sn | 0,990 | 0,018 |
| La | 0,995 | 0,005 |
| Ce | 0,650 | 0,238 |
| Pr | 0,998 | 0,009 |
| Nd | 0,997 | 0,028 |
| Sm | 0,994 | 0,037 |
| Tb | 0,992 | 0,012 |
| Dy | 0,998 | -0,012 |
| Ho | 0,993 | -0,030 |
| Er | 0,999 | -0,007 |
| Tm | 0,994 | -0,076 |
| Lu | 0,990 | -0,049 |
| Hf | 0,996 | -0,077 |
| Ta | 0,994 | -0,078 |
| W | 0,995 | -0,049 |
| Pb | 0,996 | -0,068 |
| Th | 0,987 | -0,027 |
| U | 0,584 | 0,623 |

III.3.2.3.4. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations

L'analyse des coordonnées des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et CP 2 met en évidence de très faibles variations de la composition chimique entre les différentes stations de prélèvement. Les échantillons prélevés dans le bassin versant du Bouregreg présentent une composition chimique élémentaire relativement homogène. Certains

échantillons prélevés aussi bien en amont du bassin (Régions d'Aguelmous et de Ment) qu'en aval du bassin (Région de Larbaâ des Shouls) présentent de plus faibles fluctuations de leur composition chimique élémentaire. La discrimination des échantillons les uns par rapport aux autres dépend majoritairement de caractéristiques géologiques des terrains traversés par la rivière Bouregreg et ses affluents.

III.3.3. Composition chimique de la phase dissoute

La caractérisation géochimique moyenne de la phase dissoute des eaux du bassin du Bouregreg est basée, pour les majeurs et traces, sur les observations semestrielles réalisées sur 3 campagnes de prélèvements étalées sur presque deux cycles hydrologiques.

Les concentrations en éléments majeurs et traces analysées par ICP-MS pour chaque échantillon (Hiver 2004, Eté 2004 et Hiver 2005) sont reportés dans les tableaux de l'annexe 5. Il n'existe aucune donnée antérieure sur les concentrations en éléments majeurs et traces dans les eaux du bassin du Bouregreg. En revanche des données similaires sur d'autres hydrosystèmes telles que Sebou, Oum Erbia, Boufakrane, ont été publiées récemment (Azzaoui 2000 ; Zahry et al, 2005 ; Tahri et al, 2005).

Le Tableau III.12 regroupe les différentes concentrations moyennes dans la phase dissoute ($< 0,2 \mu\text{m}$) observées sur la rivière Bouregreg et ses différents affluents.

Les abondances absolues varient de façons plus ou moins importantes suivant les éléments (Tableau III.12). Les valeurs minimales sont souvent enregistrées en amont (site AGL1) et en aval (site LSH2). Ainsi, le site AGL1 est considéré comme un site de référence puisqu'il est situé dans une zone rurale loin de déchets urbains qui peuvent influencer la composition chimique des eaux du Bouregreg, alors que le site LSH2 est situé en aval de la rivière Bouregreg et les valeurs minimales enregistrées dans ce site peuvent être expliquées par le phénomène de dilution des eaux du Bouregreg après rencontre avec les eaux de ses affluents. D'autre part, les valeurs maximales sont éparpillées dans les sites situés au centre du bassin (depuis AGL2 jusqu'à MAZ3).

Une remarque importante est que les concentrations moyennes en éléments majeurs et traces mesurées dans les eaux du Bouregreg sont considérablement plus basses que les limites recommandées dans les normes marocaines pour l'alimentation en eau potable (Azzaoui, 2000). L'influence des activités anthropiques (si elle est significative) se limiterait donc à la proximité des centres urbains telles que les villes d'Aguelmous et de Maâziz. De toute manière, les rejets possibles sont, a priori, rapidement dilués vers l'aval.

Tableau III.12 : Concentrations moyennes de la phase dissoute (ppt) de la rivière Bouregreg

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 3120 | 46440 | 10980 | 13720 | 47550 | 71000 | 93070 | 140570 | 76800 | 81550 |
| Rb | 425 | 16120 | 2570 | 2890 | 1225 | 1710 | 4060 | 3970 | 1260 | 1490 |
| Cs | 3 | 9700 | 4100 | 9500 | 4100 | 4110 | 4160 | 4090 | 4040 | 4000 |
| Sr | 34700 | 101630 | 88340 | 106390 | 185170 | 381530 | 531170 | 565700 | 354200 | 381470 |
| Ba | 23140 | 25777 | 46930 | 42840 | 72830 | 69850 | 99720 | 109840 | 114390 | 124010 |
| Y | 9 | 8 | 25 | 37 | 22 | 25 | 45 | 55 | 40 | 30 |
| Ti | 18640 | 88050 | 32960 | 71540 | 47700 | 42630 | 30235 | 25300 | 21630 | 22680 |
| Al | 71900 | 57900 | 61860 | 59360 | 63170 | 64460 | 74830 | 68050 | 71570 | 75180 |
| Cr | 270 | 830 | 700 | 370 | 910 | 1240 | 1230 | 1200 | 955 | 1020 |
| V | 1060 | 3232 | 4730 | 2620 | 4440 | 4620 | 14980 | 15140 | 3670 | 3050 |
| Mn | 5985 | 330220 | 88190 | 93060 | 71910 | 6820 | 219510 | 262400 | 3650 | 12760 |
| Fe | 4580 | 167840 | 38150 | 78670 | 5540 | 4770 | 4920 | 5280 | 3540 | 5570 |
| Co | 90 | 1160 | 565 | 500 | 470 | 790 | 1210 | 1175 | 570 | 670 |
| Ni | 15340 | 3500 | 2260 | 12960 | 2735 | 3025 | 3240 | 3100 | 2690 | 2980 |
| Cu | 860 | 280 | 1220 | 500 | 1110 | 1000 | 1490 | 1030 | 1550 | 1420 |
| Zn | 2600 | 4700 | 12260 | 4740 | 7290 | 16865 | 3045 | 1260 | 7560 | 7060 |
| As | 290 | 41570 | 7100 | 8060 | 9320 | 5060 | 2220 | 6970 | 3440 | 4130 |
| Sb | 72 | 405 | 210 | 150 | 1340 | 410 | 1200 | 1220 | 1010 | 1100 |
| Sn | 13 | 38 | 38 | 24 | 78 | 115 | 380 | 435 | 140 | 140 |
| Cd | 0 | 0 | 1400 | 1650 | 1490 | 1540 | 1430 | 1510 | 1610 | 1260 |
| Pb | 730 | 1616 | 150 | 370 | 800 | 120 | 190 | 60 | 24 | 56 |
| La | 50 | 38 | 51 | 64 | 41 | 41 | 38 | 53 | 13 | 35 |
| Ce | 60 | 50 | 72 | 111 | 52 | 71 | 66 | 40 | 35 | 37 |
| Pr | 24 | 20 | 22 | 23 | 20 | 19 | 20 | 18 | 3 | 19 |
| Nd | 40 | 30 | 51 | 63 | 32 | 27 | 30 | 29 | 11 | 27 |
| Tb | 4 | 3 | 4 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 1 | 3 |
| Dy | 12 | 9 | 12 | 13 | 10 | 9 | 10 | 10 | 4 | 8 |
| Ho | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 1 | 3 |
| Er | 30 | 16 | 23 | 25 | 17 | 21 | 20 | 26 | 3 | 22 |
| Tm | 5 | 6 | 5 | 5 | 4 | 5 | 6 | 6 | 5 | 5 |
| Lu | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | 2 |
| Hf | 60 | 63 | 64 | 64 | 79 | 65 | 59 | 71 | 42 | 115 |
| Ta | 20 | 20 | 20 | 19 | 23 | 34 | 28 | 24 | 11 | 32 |
| Mo | 38 | 580 | 1210 | 1875 | 1860 | 600 | 1400 | 1440 | 1550 | 1560 |
| W | 15 | 53 | 20 | 110 | 200 | 185 | 270 | 51 | 21 | 24 |
| Th | 15 | 57 | 20 | 14 | 23 | 20 | 60 | 18 | 25 | 50 |
| U | 90 | 260 | 990 | 1430 | 1390 | 1400 | 2450 | 2050 | 1370 | 1640 |

III.3.3.1. Spectres des éléments normalisés à la phase colloïdale

Les données de la phase dissoute de la rivière Bouregreg ont été normalisées élément par élément à la composition moyenne de la phase colloïdale. Les diagrammes de normalisation par rapport à la phase colloïdale des éléments majeurs et traces dans la phase dissoute sont présentés dans les figures III.31 et III.32.

La normalisation à la phase colloïdale est utilisée ici pour voir les distributions et les affinités des éléments entre les deux matrices analysées.

Si les éléments étaient dans les mêmes proportions dans la phase dissoute et dans la phase colloïdale, le diagramme serait plat.

La figure III.31 montre que les spectres des concentrations moyennes normalisées aux concentrations de la phase colloïdale dans la phase dissoute ont la même forme quelle que soit la station.

Les graphiques indiquent qu'en plus de Sr et Ba, connu comme des éléments solubles, d'autres éléments comme Li, As, Sb, Cd et U sont tous systématiquement enrichis dans la phase dissoute par rapport à leurs voisins, tandis que Y, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Hf, Ta et Th sont appauvris. Les mêmes "anomalies" observées pour les éléments solubles ont été déjà rapportées par Dupré et al (1996) et Gaillardet et al (1997) sur les bassins du Congo et de l'Amazone.

Les profils moyens en terres rares des stations du bassin (Figure III.32) sont plus ou moins plats suivant les stations, avec pour toutes les stations un léger appauvrissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes. Les concentrations normalisées à la phase colloïdale montrent une légère anomalie négative en Ce, i.e., l'élément Ce est moins appauvri dans la phase dissoute que ses voisins.

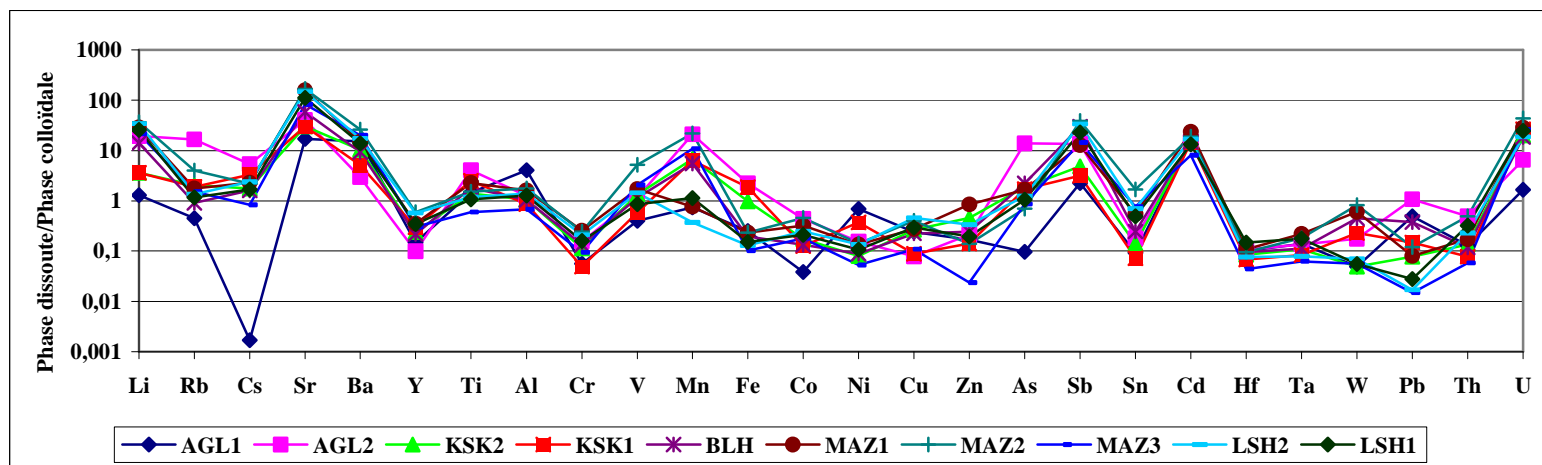


Figure III.31 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la phase dissoute du bassin du Bouregreg par rapport à la phase colloïdale.

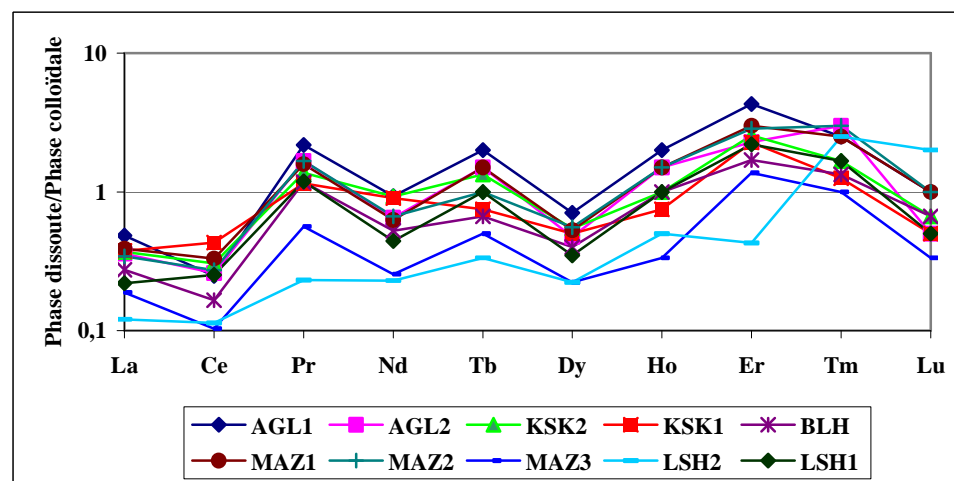


Figure IV.32 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la phase dissoute du bassin du Bouregreg par rapport à la phase colloïdale.

III.3.3.2. Spectres des éléments normalisés aux sédiments.

Les abondances en éléments majeurs et en éléments en traces de la phase dissoute obtenue après filtration des eaux prélevées le long de la rivière Bouregreg ont été normalisées aux concentrations des sédiments.

Les diagrammes des concentrations moyennes de la phase dissoute normalisées aux concentrations des sédiments des 10 stations étudiées du bassin versant du Bouregreg sont assez bien superposables. L'observation de ces spectres, permet toutefois de retrouver la distinction déjà évoquée dans le cas des normalisations de la phase colloïdale par rapport aux sédiments et d'avancer quelques interprétations :

La figure III.33 montre que les spectres des concentrations moyennes normalisées aux sédiments ont la même forme quelle que soit la station.

Les éléments K, Sc, Al, Fe, Sb, Hf sont très appauvris par rapport à leurs voisins. Ces éléments sont aussi bien appauvris dans la phase colloïdale que dans la matière en suspension. Ceci suggère que ces éléments peu mobiles dans les processus d'altération se retrouvent par tri granulométrique essentiellement dans les minéraux lourds (zircon, titanite, tourmaline, grenat, etc ...). Du fait de leur densité, la plupart de ces minéraux se concentrent naturellement dans les roches sédimentaires, notamment dans les sables de rivières et de plages où ils peuvent former des accumulations exploitables (placers).

Les autres éléments (Li, Cs, Ba, Cr, V, Mn, Co, Ni, Zn, As, Cd, Ta, W,), sont plus ou moins enrichis par rapport à leurs voisins. L'hypothèse d'un apport supplémentaire en ces éléments, notamment en Ni, par le matériel organique (complexation avec des molécules organiques) a été avancée par Dupré et al (1996) sur le bassin du Congo.

Les différentes stations du bassin présentent des profils en terres rares (figure III.34) légèrement enrichis en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères. Les rapports moyens La/Lu normalisés variant de 0,34 enregistré dans MAZ2 à 0,76 à KSK1.

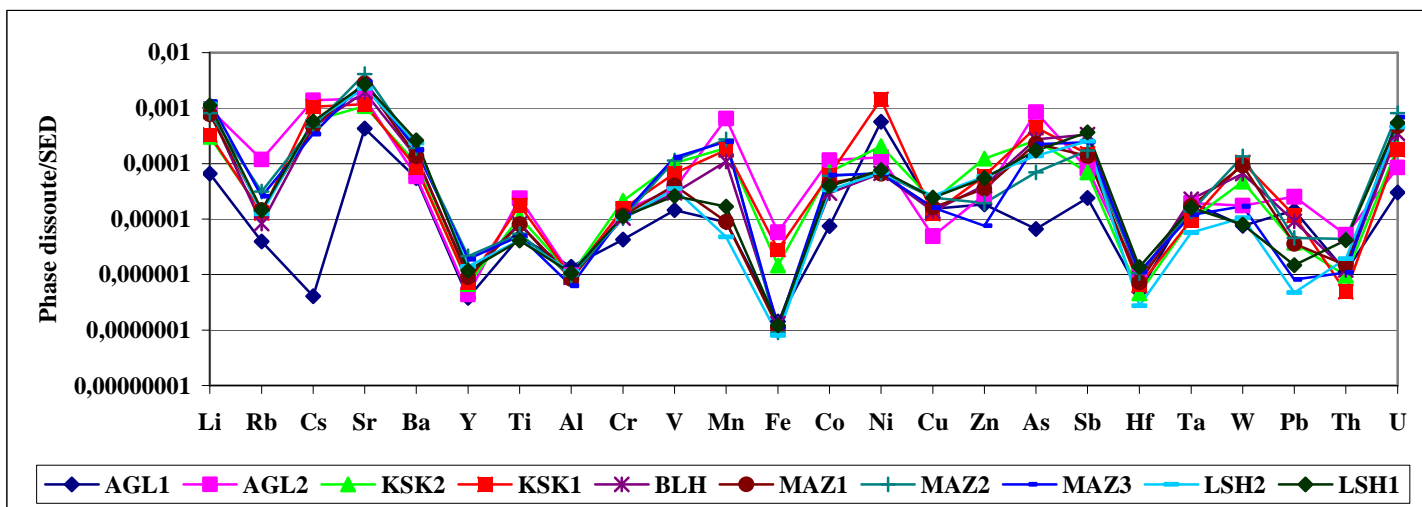


Figure III.33 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux concentrations des sédiments.

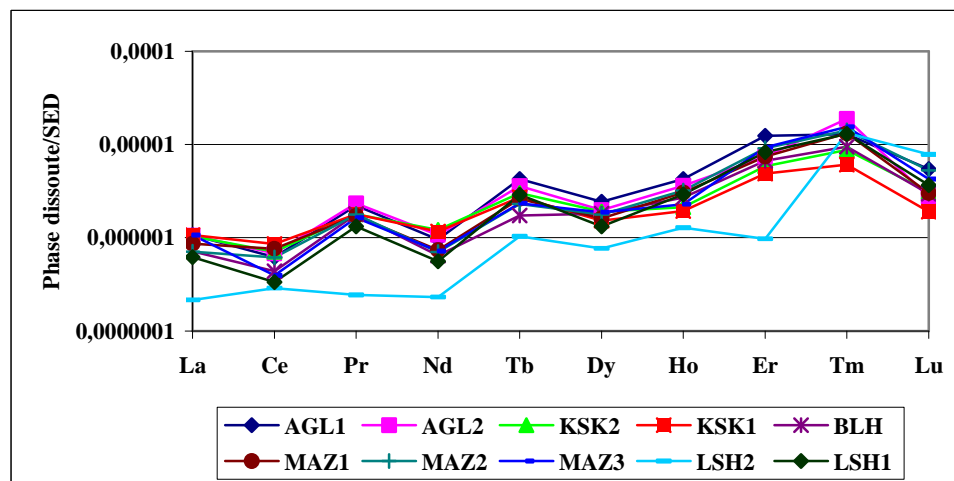


Figure III.34 : Diagramme de normalisation des concentrations moyennes en terres rares de la phase colloïdale du bassin du Bouregreg par rapport aux teneurs des sédiments.

III.3.3.3. Facteur d'enrichissement

En calculant le facteur d'enrichissement (FE) pour chaque élément, on peut distinguer leurs différentes origines : naturelle et/ou industrielle (Duce et al, 1975 ; Atteia, 1994 ; Roy, 1996 ; Freydier et al, 1997).

Ce type de "représentation" permet de mettre en évidence un excès ou un déficit pour un élément donné par rapport à un réservoir de référence. A partir des abondances de chaque élément dans ce réservoir, qui est, dans notre étude, la croûte continentale supérieure définie par Taylor et McLenman (1985), on peut calculer le FE selon l'équation :

$$FE (i) = \frac{\{[C_i]/[C_{Al}]\}_{éch}}{\{[C_i]/[C_{Al}]\}_{CCS}}$$

Avec $\{[C_i]/[C_{Al}]\}_{éch}$: Rapport des concentrations dans la phase dissoute de l'élément *i* et de l'élément de référence (*Al*) de l'échantillon.

$\{[C_i]/[C_{Al}]\}_{CCS}$: Rapport des concentrations de l'élément *i* et de l'élément de référence (*Al*) dans la croûte continentale supérieure.

L'*Al* est pris comme élément de référence. La normalisation par rapport à *Al* a été choisie parce que les concentrations de *Al* montrent des variations très limitées partout dans le bassin versant du Bouregreg.

Le facteur d'enrichissement compare les concentrations élémentaires de la rivière au contenu dans la CCS. Les FE ont été calculés à partir des concentrations moyennes sur les deux cycles hydrologiques (de l'été 2003 à l'hiver 2005).

Ces valeurs sont ensuite classées arbitrairement dans un ordre croissant et représentées pour les valeurs moyennes et individuelles (chaque échantillon) respectivement dans la figure III.35 et la figure III.36.

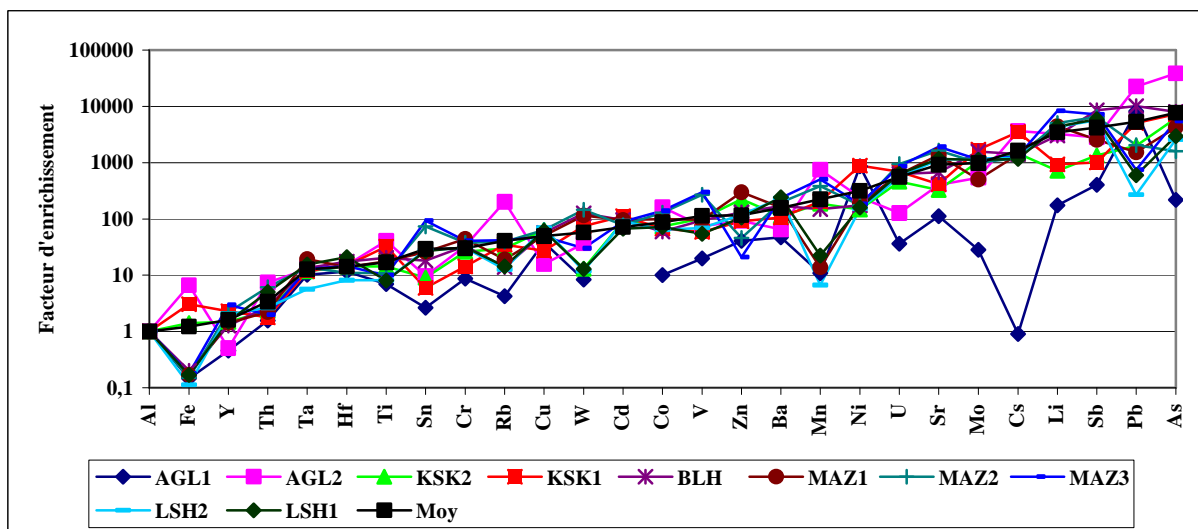


Figure III. 35 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la phase dissoute de la rivière Bouregg.

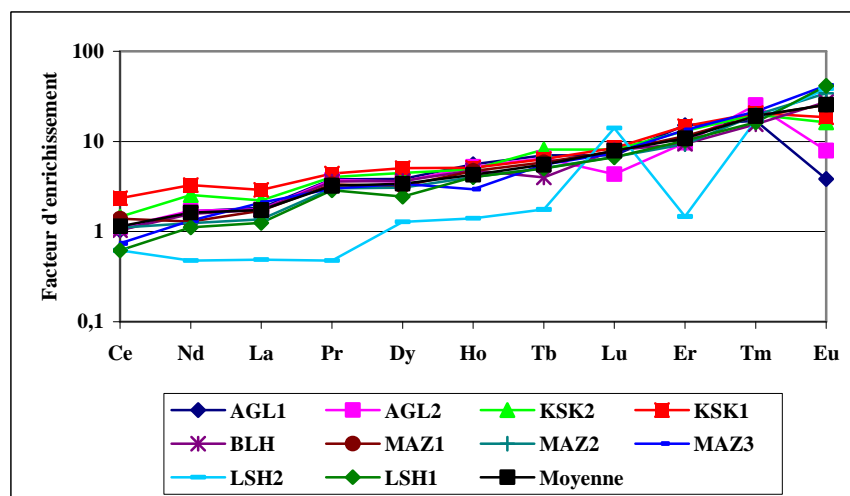


Figure III. 36 : Facteur d'enrichissement individuel et moyen dans la phase dissoute de la rivière Bouregg (cas des terres rares).

Comme l'Al provient exclusivement de la croûte continentale, un FE proche de 1 traduira donc une origine crustale prépondérante. Deux limites à 10 et à 100 sont classiquement utilisées dans (Roy, 1996 ; Freydier, 1997) et permettent de séparer les éléments « moyennement enrichis » ($10 < FE < 100$) et « fortement enrichis » (> 100). Ces gammes de valeurs assez larges permettent de prendre en compte la variabilité de la croûte continentale locale par rapport à celle utilisée comme réservoir de référence, mais aussi la variabilité naturelle des apports anthropiques.

La première remarque sur le facteur d'enrichissement est qu'il y a des forts enrichissements pour Cs, Li, Sb, Pb et As pour lesquels le facteur d'enrichissement moyen dépasse la valeur 1000 (ex : $FE_{moyen} = 7700$, pour l'As). Dans une moindre mesure, le V, Zn, Ba, Mn, Ni, U, Sr et Mo présentent des facteurs d'enrichissement compris entre 100 et 1000.

Un autre groupe d'éléments contenant Ta, Th, Ti, Sn, Cr, Rb, Cu, W, Cd, Co, Er, Tm et Eu. Ces derniers présentent des facteurs d'enrichissement moyens compris entre 10 et 100.

Une seconde observation est que les éléments Fe, Y, Th et les terres rares (Ce, Nd, La, Yb, Pr, Dy, Ho, Tb et Lu) montrent des FE moyens inférieurs à 10. Le seul élément dont le FE moyen est inférieur à 1 est le Zr traduisant un appauvrissement par rapport à la croûte, ceci vient du fait que même si cet élément est d'origine crustale et il se trouve surtout dans des formations géologiques difficilement altérables.

Une remarque importante aussi est que les éléments enrichis sont les mêmes que dans les pays industrialisés. En plus des éléments métalliques (Zn et Pb), On retrouve Li, Cs, As et Sb qui sont les plus enrichis.

III.3.3.4. Analyse en Composantes Principales (cas de la phase dissoute).

Afin de déterminer d'éventuelles relations entre les différents éléments majeurs et traces dans les eaux du Bouregreg, une analyse en composantes principales a été réalisée station par station avec le coefficient de Pearson.

Les options prises de cette analyse tiennent avant tout compte des objectifs que l'on s'est fixé. Nos objectifs étaient d'obtenir différents groupes d'éléments en fonction de leurs coefficients de corrélation, faire ressortir les axes de similitudes par groupes d'éléments, identifier les éléments chimiques caractéristiques des échantillons prélevés sur les différents sites répartis sur l'ensemble du bassin du Bouregreg et enfin d'observer l'évolution aussi bien spatiale que temporelle.

Dans la phase dissoute, le traitement statistique est effectué sur 10 observations et 38 variables (Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, Ti, Al, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Sn, Cd, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Mo, W, Th, U).

Les composantes principales 1, 2 et 3 prennent en compte 77 % de l'inertie globale; 40 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la première composante principale 1, 24 % sont expliqués par l'axe principal 2 et 13 % d'informations sont expliqués par l'axe 3.

III.3.3.4.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables.

Dans le plan formé par les composantes principales 1 et 2 (figure III.37), les variables les plus corrélées à la CP 1 sont : Ba, Eu, Al, Sr, Li, Ti, Nd, Fe et dans une moindre mesure, Cr, Ce, Cu, Sn, Sb, As, Cs, Ni et Th. Parmi ces variables, celles qui contribuent le plus à former la CP 1 sont : Ba, Al et Sr. Ces variables sont toutes corrélées entre elles puisqu'elles définissent des vecteurs propres de même direction. Leur corrélation est d'autant plus forte que les variables sont positionnées aux extrémités de l'axe défini par la CP 1.

Sur l'axe défini par la CP 2, les variables les plus corrélées à cette composante principale sont : Rb, Yb, Er, Mn, et dans une moindre mesure Lu, Pr, La, Dy, V, Co, Tb, U et Tm. D'autres variables (Hf, Mo, Ta, Cd, Zn, et Ho) étant proches du centre du plan factoriel, leur corrélation n'est certainement pas très forte. Ces variables sont probablement mieux expliquées par d'autres composantes principales.

Les éléments définissant des vecteurs propres de même direction sont corrélés. Ainsi, quatre autres groupes d'éléments peuvent être distingués :

- * Al, Ba, Sb,
- * Y et Sn,
- * Tm, V, Co et U
- * Lu opposé au La.

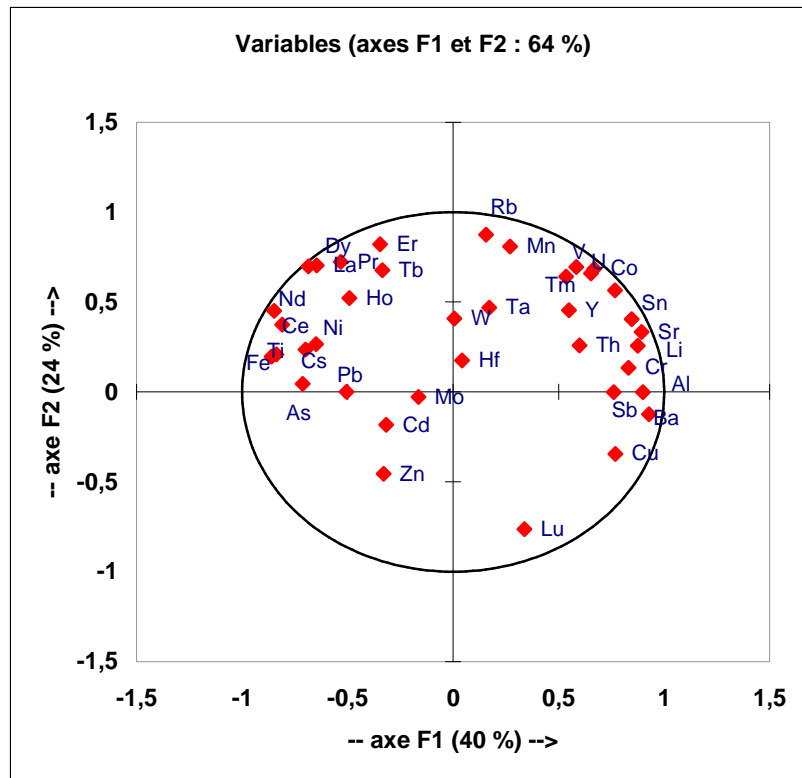


Figure III.37 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2

Les éléments Li, Sr, Cr, V, Co, Sn, Th et U occupent le quart supérieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liaisons "positives" avec les CP 1 et 2. Les variables Ba, Al, Cu, Sb et Lu occupent le quart inférieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liens "positifs" avec la CP 1 et "négatifs" avec la CP 2. Pour le Ba, Al et Sb, leur lien est plus fort avec la CP 1 qu'avec la CP 2 ; alors que le Lu présente un lien plus fort avec la CP2 qu'avec la CP1. Cet élément est anti-corrélé à l'élément Tb et l'Er. En effet, les vecteurs propres de ces variables ont les mêmes directions mais leurs sens sont opposés. Enfin, du fait de leurs positions au centre du plan factoriel, nous pouvons en déduire que le Mo, Hf, W et Cd ne sont pas très bien expliqués par les composantes principales 1 et 2. Dans ce plan factoriel, le Hf plus corrélé avec le Ta ; alors que le Cd est corrélé avec le Mo. Ces deux dernières variables occupent le quart inférieur gauche du plan factoriel, ce qui dénote un lien négatif avec la CP 1 et négatif avec la CP 2.

III.3.3.4.2. Relation entre les composantes principales 1 et 3, et les variables

Les composantes principales 1 et 3 (figure III.38) prennent en compte 53 % de l'inertie globale ; 40 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la première composante principale et 13 % par la troisième.

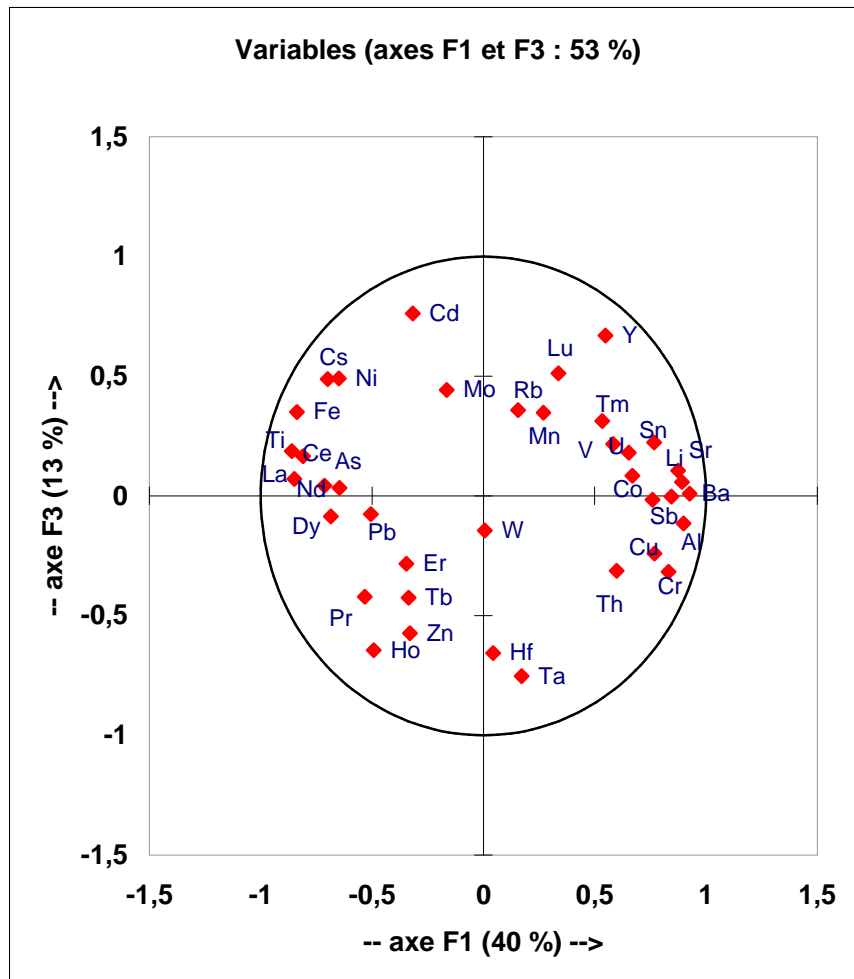


Figure III.38 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 3

Les éléments les plus liés à l'axe défini par la CP 1 sont déjà mentionnés dans le paragraphe précédent. Sur l'axe défini par la CP 3, les éléments les plus liés à cette composante principale sont le Cd, Ta, Y, Hf, Ho et le Zn.

Enfin, les autres éléments sont expliqués pour une partie par la CP 1 et pour une autre partie par la CP 3. Trois groupes sont identifiés, qui sont représentés par un couple d'éléments chacun:

- * Mo, Cd,
- * Hf, Ta,

* Ho, Zn

Hf et Ta occupent le quart inférieur droit du plan factoriel, ce qui montre que ces éléments ont des liaisons "positives" avec les CP 1 et "négatives" avec les CP3. Dans le secteur opposé à celui-ci, les éléments globalement anti-corrélés aux CP 1 et 3 sont représentés par Cd et Mo. La position du Zn et Ho, dans le quart inférieur gauche du plan factoriel, témoigne des liaisons négatives avec la CP 1 et la CP 3.

III.3.3.4.3. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations

L'analyse de la répartition des échantillons dans les plans factoriels permet de mettre en évidence les ressemblances et dissemblances existantes entre les échantillons en fonction de leur composition élémentaire. Afin d'identifier ces liens existant entre les échantillons et leur composition chimique, les coordonnées des observations ("scores") dans le plan factoriel CP 1, CP 2 d'une part et dans le plan factoriel CP1 et CP3 d'autre part ont été représentées respectivement sur les figures III.39 et III.40.

La répartition des échantillons sur le plan factoriel CP 1, CP 2 fait apparaître qu'il est possible d'isoler plus aisément des petits groupes d'échantillons. Cinq ensembles ont été identifiés (figure III.39). Le premier groupe regroupe les échantillons mal expliqués par les composantes principales 1 et 2, ce sont essentiellement des échantillons provenant du centre du bassin versant du Bouregreg (BLH et MAZ1). Un deuxième groupe est essentiellement défini par un seul échantillon qui est le AGL2 situé en amont du bassin juste à l'aval de la ville d'Aguelmous. Sa localisation dans cet ensemble est liée à sa composition en As, Cs, Rb, Pb, Fe, Ti ou dans une moindre mesure en Cd. Un troisième ensemble regroupe les échantillons AGL1, KSK1 et KSK2 situés en amont du bassin. Leurs localisations dans cet ensemble sont liées à leurs compositions en terres rares (Ce, Nd, Tb, Dy, Ho, Er) ou dans une moindre mesure en Ni. Un quatrième ensemble regroupe les échantillons MAZ2 et MAZ3 situés en aval de la ville de Maâziz dont sa composition est liée à Li, Sr, Y, Cr, V, Sb, Sn, Ta, Mo, W, U et dans une moindre mesure en Co, et Th. Et un dernier ensemble regroupe les échantillons LSH1 et LSH2 situés plus en aval du bassin et plus précisément dans la région de Larbaâ des Shouls dont sa composition est liée à Ba, Al, Cu, Lu et dans une moindre mesure au Hf.

III.3.3.4.4. Relation entre les composantes principales 1 et 3 et les observations

Dans cette représentation, on retrouve presque les mêmes groupes déjà trouvés dans le paragraphe précédent. Ainsi, les trois premiers groupes cités dans la représentation dans le plan factoriel CP1 et CP2 gardent toujours les mêmes caractéristiques (affinités des éléments envers les échantillons formant ces groupes). Notons que les échantillons prélevés en aval du bassin à savoir LSH1 et LSH2 changent cette fois-ci de comportement du coup, le LSH1 rejoint les échantillons MAZ2 et MAZ3, alors que le LSH2 forme à lui seul un autre groupe dont la composition est liée à Lu et Mo. D'autre part, les échantillons formant ainsi le quatrième groupe conservent leurs affinités aux mêmes éléments déjà cités dans le paragraphe précédent.

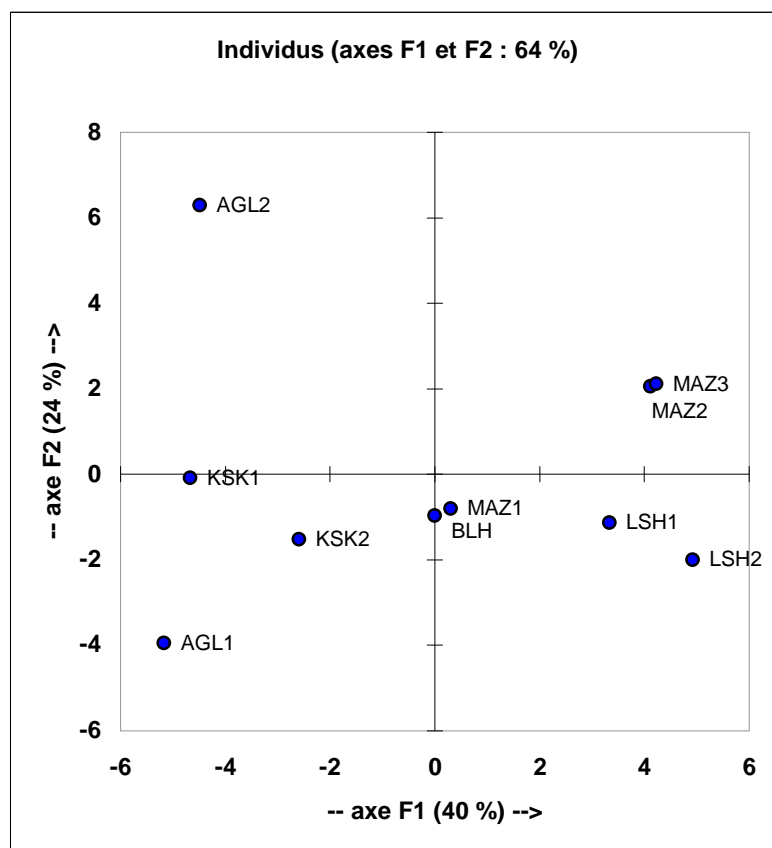


Figure III.39 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2.

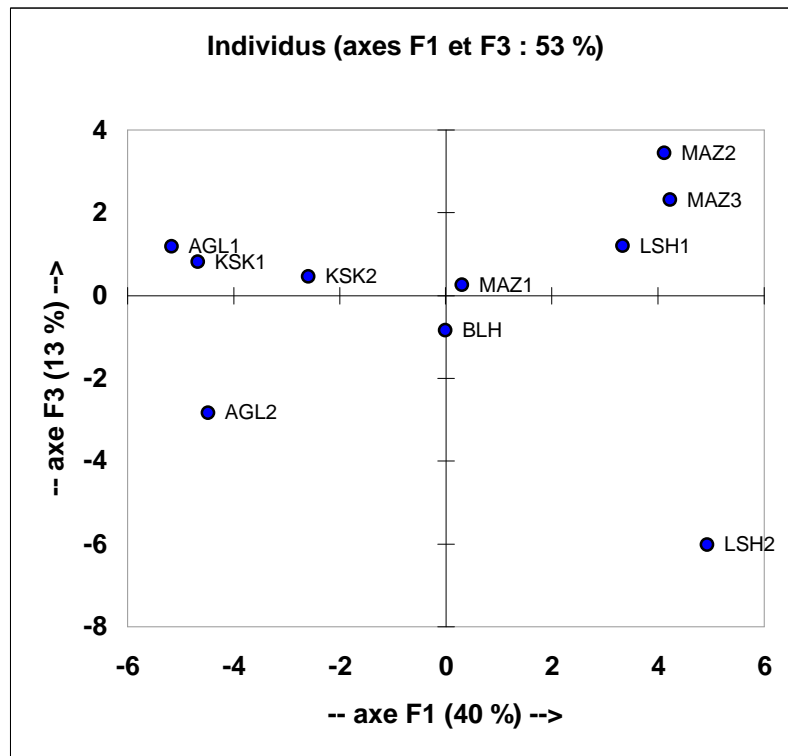


Figure III.40 : Répartition des observations dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 3.

III.3.3.4.5. Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables

En résumé, les trois premières composantes principales permettent d'expliquer 77 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée. L'ensemble des composantes principales permet de discriminer des groupes de variables ayant des affinités plus ou moins grandes les unes avec les autres. Les associations d'éléments identifiées sur le premier plan factoriel témoignent davantage de la structure globale de l'ensemble des échantillons, tandis que les plans factoriels suivants décrivent davantage une information singulière portant sur quelques éléments et le plus souvent liée à quelques échantillons en particulier. En prenant en compte la totalité des informations apportées par les trois composantes principales, les différents éléments pris en compte dans l'analyse sont groupés comme l'indique le tableau III.13 qui permet de distinguer :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- (Li, Sr, Ba, Ti, Al, Cr, Fe, Ce, Nd) représente le groupe d'éléments qui est fortement corrélé à la composante principale 1.
- (Cs, Ni, Cu, As, Sb, Sn, Th, Y, Pb) représente le groupe d'éléments qui est moyennement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- (Rb, Mn, Er) représente le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.
- (Pr, Tb) représente le groupe formé par des éléments qui sont corrélés, mais dans une moindre mesure, à la composante principale 2.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 3 :

- (Cd, Hf, Ta) représente le groupe formé par des éléments qui sont corrélés à la composante principale 2.

Ces groupes d'éléments sont exclusivement expliqués par les composantes 1, 2, 3. Ils ne forment pas de vecteurs bien définis sur les autres plans factoriels.

Contrairement aux groupes précédents, V, Co, Sn, La, Dy, Tm et U sont non seulement décrits par une seule composante principale mais aussi autre d'ordre différent et parfois par plusieurs composantes principales. Ainsi, V, Co, La, Dy, Tm et U sont non seulement décrits par la composante principale 1 mais aussi par la composante principale 2, toute fois leurs liaisons à la seconde composante principale reste la plus importante. Sn est bien décrit par la composante principale 1, néanmoins, il est aussi décrit par la composante principale 2, cet élément est relativement mieux décrit par la composante principale 1 que la composante principale 2. Y est bien décrit par la composante principale 3, mais il est également bien décrit par la composante principale 1 et 2, pourtant, il est relativement mieux décrit par la composante principale 3 que la composante principale 1.

Ho et Zn sont décrits aussi bien par la composante principale 2 que la composante principale 3, cependant ces deux éléments sont mieux décrits par la composante principale 3 que la composante principale 2. Lu semble globalement décrit par la composante principale 2.

Tableau III.13 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les 3 premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels.

| | Composante Principale 1 | Composante Principale 2 | Composante Principale 3 |
|----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Li | 0,875 | 0,256 | 0,106 |
| Rb | 0,156 | 0,874 | 0,358 |
| Cs | -0,700 | 0,236 | 0,488 |
| Sr | 0,893 | 0,333 | 0,058 |
| Ba | 0,928 | -0,124 | 0,009 |
| Y | 0,548 | 0,454 | 0,670 |
| Ti | -0,861 | 0,197 | 0,187 |
| Al | 0,900 | -0,001 | -0,116 |
| Cr | 0,832 | 0,135 | -0,317 |
| V | 0,584 | 0,696 | 0,217 |
| Mn | 0,270 | 0,808 | 0,348 |
| Fe | -0,838 | 0,209 | 0,351 |
| Co | 0,669 | 0,684 | 0,085 |
| Ni | -0,650 | 0,266 | 0,491 |
| Cu | 0,768 | -0,344 | -0,241 |
| Zn | -0,330 | -0,456 | -0,574 |
| As | -0,714 | 0,044 | 0,042 |
| Sb | 0,761 | -0,001 | -0,017 |
| Sn | 0,768 | 0,565 | 0,224 |
| Cd | -0,318 | -0,183 | 0,762 |
| Pb | -0,505 | 0,000 | -0,076 |
| La | -0,647 | 0,704 | 0,033 |
| Ce | -0,811 | 0,375 | 0,166 |
| Pr | -0,533 | 0,723 | -0,421 |
| Nd | -0,849 | 0,452 | 0,071 |
| Tb | -0,336 | 0,676 | -0,426 |
| Dy | -0,685 | 0,698 | -0,086 |
| Ho | -0,492 | 0,521 | -0,644 |
| Er | -0,346 | 0,821 | -0,284 |
| Tm | 0,535 | 0,641 | 0,314 |
| Lu | 0,337 | -0,763 | 0,512 |
| Hf | 0,043 | 0,174 | -0,657 |
| Ta | 0,172 | 0,469 | -0,753 |
| Mo | -0,165 | -0,029 | 0,443 |
| W | 0,006 | 0,407 | -0,145 |
| Th | 0,600 | 0,259 | -0,313 |
| U | 0,653 | 0,660 | 0,181 |

III.3.3.4.6. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations

L'analyse des coordonnées des observations dans les plans factoriels CP 1, CP 2 et CP 3 met avant tout en évidence la présence d'un continuum de situations. Les échantillons prélevés dans les régions du centre du bassin versant du Bouregreg (Oulmès et Maâziz) présentent une composition chimique élémentaire relativement homogène, tandis que les échantillons prélevés aussi bien en amont du bassin (Régions d'Aguelmous et de Ment) qu'en aval du

bassin (Région de Larbaâ des Shouls) présentent de plus larges fluctuations de leur composition chimique élémentaire. La discrimination des échantillons les uns par rapport aux autres dépend majoritairement de caractéristiques spatiales. Ainsi des singularités apparaissent pour les stations suivantes : AGL2 et LSH2

En conclusion, à l'issue de l'analyse, il semble qu'au niveau des variables (éléments) un maximum d'éléments apparaissent comme porteurs d'information dont on ne peut préjuger si elle est d'ordre spatial et ou temporel. Le tableau III.13 récapitule ces éléments.

Au niveau des observations (échantillons), il n'apparaît pas, de prime abord une information très structurée. Il semble à ce niveau que, information spatiale et information temporelle interfèrent. Les données temporelles restent cependant mobilisables dans l'interprétation des singularités spatiales qui pourront être mises en évidence.

III.3.4. Distribution entre la phase dissoute et particulaire.

Si le calcul des facteurs d'enrichissement a permis de répondre à un des premiers objectifs par rapport à l'analyse des éléments en traces dans la phase dissoute et particulaire de la rivière Bouregreg, qui était de quantifier une éventuelle contamination du Bouregreg par les éléments traces métalliques, cette partie du chapitre permet de synthétiser les résultats sur le comportement des éléments majeurs et en traces dans les eaux du Bouregreg, notamment leur distribution entre phases dissoute et particulaire. Notons que la phase particulaire est considérée comme celle obtenue après filtration sur les filtres de 0,22µm. Les concentrations ainsi obtenue pour la phase particulaire sont obtenues en faisant la somme des concentrations obtenus sur les filtres de 0,45µm et les concentrations obtenues sur les filtres de 0,22 µm.

Les concentrations dans la phase dissoute et particulaire ont montré l'affinité pour la plupart des éléments pour la phase particulaire. Les teneurs en éléments traces dans les eaux de surfaces et dans les suspensions, vont autant dépendre des conditions d'altération sur le bassin versant que de la chimie des rivières. La distribution entre phases dissoute et particulaire est, a priori, régulée par un coefficient plus ou moins bien dénommé "coefficient de partage" K_d ou de solubilité (Zhang *et al.*, 1994 ; Roy, 1996), défini pour chaque élément comme :

$$K_d = 1000 * \left(\frac{(X)_{particulaire}}{(X)_{dissous}} \right)$$

K_d : Coefficient de partage pour l'élément X

(X)dissous : Concentration de l'élément X dans la phase dissoute en ppb

(X)particulaire : Concentration de l'élément X dans la phase particulaire en ppm

Dans cette étude, on dispose pour chaque élément de deux mesures de concentration (en ppb), l'une dans la phase particulaire, l'autre dans la phase dissoute. On peut donc calculer la part de l'élément en pourcentage sous forme dissoute de la manière suivante :

$$\%S(X) = \left(\frac{(X)_{dissous}}{(X)_{total}} \right) * 100$$

%S(X) : pourcentage de l'élément X dans la phase dissoute

(X)dissous : Concentration de l'élément X dans la phase dissoute en ppb

(X)total : Concentration de l'élément X dans la phase totale en ppb

Ce calcul a été réalisé sur l'ensemble des stations du bassin, pour chaque mesure. Les éléments ont été classés de manière à présenter un %S croissant. Les distributions entre les phases particulières et dissoutes obtenues pour chaque échantillon pour les stations de Bouregreg, sont reportées dans la figure III.41. La moyenne est également figurée.

L'examen de cette figure permet de mettre en évidence 3 populations d'éléments :

- Une population qui présente toujours, quelle que soit la station, les %S dans la phase dissoute les plus élevés. On y retrouve les éléments: (Sr, Ba, U), Li, Sb, et Cd. Les proportions de ces éléments transportés dans la phase dissoute sont toutefois moins importantes sur la station de AGL1 (station de référence) que sur les stations du Bouregreg.
- Une population qui est préférentiellement dans la phase particulaire avec des %S individuels qui ne sont jamais supérieurs à 50% dans laquelle on retrouve les éléments considérés comme peu mobiles lors de l'altération telles que Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Y, Zr, Hf, Ta, Pb, W, Th et les terres rares qui se retrouvent presque entièrement dans la phase particulaire.
- Une population intermédiaire, dont la gamme de variation est très grande : Rb, Cs, Ti, V, Mn et As.
- Pour l'ensemble des éléments des variations importantes sont observées suivant la date des prélèvements (celle-ci correspond à des étapes du cycle hydrologique différentes). De tels travaux ont été réalisés pour montrer cette corrélation entre les MES et les distributions des éléments entre les phases dissoute et particulaire. C. PICOUET (1999) a démontré qu'entre les différents échantillons à teneurs en MES

variables, la proportion soluble d'un même élément décroît avec l'augmentation de MES. Ce processus correspondrait à une dilution simple des MES par le débit.

Dans cette partie de notre travail, il s'est avéré que les distributions entre les phases particulières et dissoutes obtenues pour chaque échantillon ont permis de mettre en évidence :

- Une composition chimique moyenne du Bouregreg dominée par la phase particulaire ($>0,2\mu\text{m}$).
- Une influence de la phase colloïdale qui permet à des éléments considérés comme "insolubles" de passer en solution lors des basses-eaux.

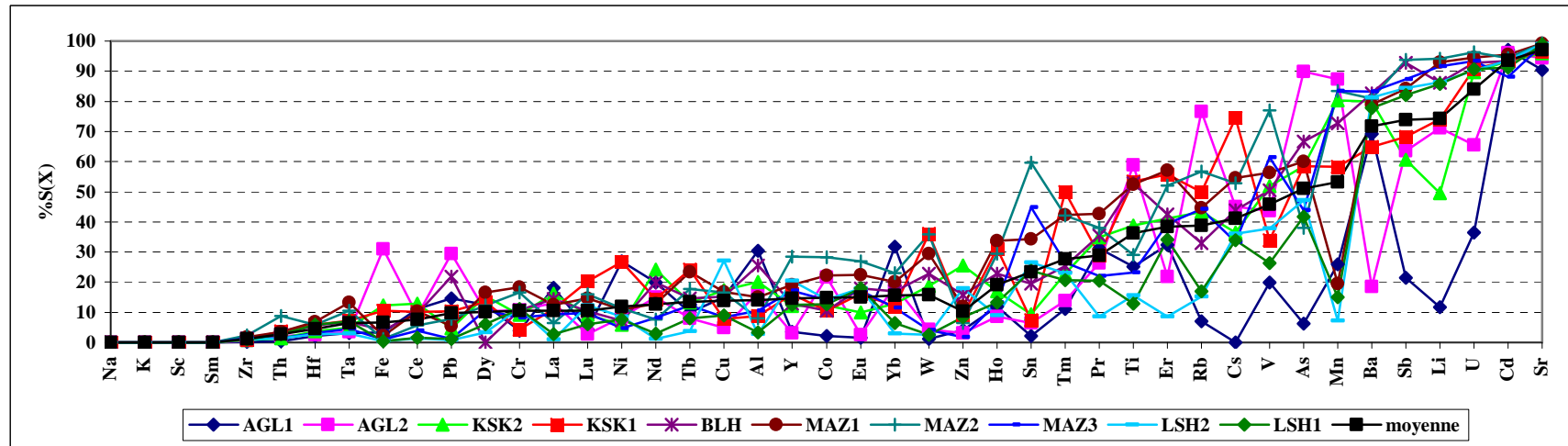


Figure III.41 : Distribution entre les phases particulières et dissoutes obtenues pour les différentes stations du Bouregreg (Maroc)

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

A l'origine de ce travail, notre ambition était de contribuer à une meilleure connaissance de l'hydrosystème et de la géochimie de la rivière Bouregreg et ses affluents. Ce travail a permis d'appréhender le comportement des éléments majeurs, mineurs et traces, et de préciser les processus de transfert de ces éléments depuis la roche mère jusqu'à la rivière en faisant la part de l'influence de chaque facteur qu'il soit naturel ou anthropique sur la nature et la distribution des éléments dans les différents compartiments du bassin versant (roches, sédiments, et eaux).

A fin d'authentifier l'origine, anthropique ou naturelle, des différentes matrices récoltées sur un site ou un ensemble de sites, des combinaisons d'éléments chimiques « signatures » qui seraient caractéristiques des différentes sources de particules existant dans le bassin versant ont été identifiées.

Pour répondre à la problématique posée, on a adopté une méthodologie originale combinant :

(i) un échantillonnage semestriel, depuis l'été 2003 jusqu'à l'hiver 2005, des différentes matrices sur l'ensemble du bassin versant du Bouregreg .

(ii) un protocole analytique multiélémentaire couplant l'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA), la spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon (ICP-MS) et la spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma d'argon (ICP-AES).

(iii) des techniques de traitement des données recueillies (comparaison des moyennes obtenues pour chaque échantillon et des variabilités pour chaque site, diagrammes de normalisation par rapport aux croûtes continentales moyenne et supérieure, comparaison des rapports d'éléments, choix des éléments inertes comme références (exemple Ta ou Yb), et finalement une analyse en composantes principales (ACP)). Chaque technique apporte des informations concernant les éléments, les échantillons et voire même l'environnement global du bassin.

La technique d'échantillonnage que nous avons effectuée pour cette étude nous a permis de recueillir des quantités pour chaque matrice (roches, sédiments et eau) largement suffisantes pour satisfaire aux besoins des différentes analyses. Cette démarche nous a permis de réaliser un prélèvement d'eau, de sédiments de berges et de roches formant le substratum géologique du bassin versant du Bouregreg.

L'expérience du Laboratoire Pierre Süe dans les analyses des traces et ultra-traces élémentaires dans des matériaux diversifiés nous a été plus utile pour orienter le projet à l'étude de la géochimie de notre environnement en bénéficiant de l'arsenal analytique disponible (INAA, ICP-MS).

Le choix des méthodes d'analyse s'est révélé judicieux. L'avantage majeur de l'analyse par activation neutronique (INAA) réside dans le fait de se débarrasser de tout traitement chimique préalable. Cependant, le dosage de certains éléments (Pb, Bi, Tl, Cu,...) par INAA reste encore mal maîtrisé, voir même impossible dans certains cas. Il était donc indispensable d'utiliser la spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon (ICP-MS), aussi disponible au LPS, pour compléter la gamme d'éléments recherchés d'une part, et de faire une étude comparative entre ces techniques d'autre part. Les essais effectués avec l'ICP-MS nous ont notamment permis de réaliser toute la difficulté qu'il y avait à maîtriser la mise en solution totale et les contaminations chimiques éventuelles lors de ces traitements. Par ailleurs, la mise en solution avant analyse par ICP-MS, à l'aide d'un mélange des acides (HCl, HNO₃ et HF) qu'on a effectué au LPS était insuffisante pour mettre en solution l'ensemble des éléments d'intérêts ; c'est pour cette raison qu'on a pensé à chercher d'autres moyens de mise en solution autre que la voie acide. Pour cela, nos échantillons (sédiments et roches) ont été aussi analysés au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy. Le SARM possède une technique de mise en solution basée sur la fusion alcaline à l'aide de métaborate de lithium. Cette technique de mise en solution précède l'analyse par ICP-MS pour les éléments en traces et l'analyse par ICP-AES pour les éléments majeurs. L'intercomparaison entre les différentes techniques utilisées au cours de ce travail a fait l'objet d'une grande partie de cette thèse (chapitre II). Dans ce travail, un bon accord général a été trouvé entre INAA et ICPf (après fusion alcaline), tandis que, ICPa (après attaque acide) a été révélée utile seulement pour quelques éléments.

Ainsi, quand seulement INAA et ICPa sont disponibles, comme dans le cas du LPS, il est possible de déterminer les concentrations des 33 éléments suivants : Na, Al, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Nb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, UE, Tb, Dy, Yb, Lu, Ta, W, Pb, Th et U. Pour les sédiments, les techniques complémentaires ICPf permettent la détermination des éléments supplémentaires suivants : Li, Be, Mg, Si, P, Ga, Y, Cd, Sn, Pr, Gd, Ho, Er, Tm et Bi.

Enfin, la possibilité de détecter un grand nombre d'éléments à partir des trois techniques mises en jeu représentait également un avantage certain pour l'identification de signatures multiélémentaires.

De l'analyse des roches et des sédiments on en déduit : (i) L'importance de l'héritage géochimique de l'environnement géologique du bassin versant du Bouregreg (comparaison avec les roches, permanence des distributions le long du fleuve,.....). Cela découle du comportement très compatible et de l'inertie de certains éléments au cours de l'altération (éléments de transitions 3d (Co, Ni, Cr, ...), éléments de transition interne f (lanthanides, Zr, Hf, Nb, Ta,....), (ii) L'homogénéité géochimique du bassin qui traduit à son tour un héritage lors de l'accrétion crustale (magmatisme-métamorphisme-sédimentation),(iii) La typologie de ce domaine continental ; plutôt de type croûte continentale supérieure.

D'autre part, il s'est avéré que les distributions entre les phases particulaire et dissoutes obtenues pour chaque échantillon ont permis de mettre en évidence :

- Une composition chimique moyenne du Bouregreg dominée par la phase particulaire (>0,2 μ m).
- Une influence de la phase colloïdale qui permet à des éléments considérés comme "insolubles" de passer en solution lors des basses-eaux.

L'étude de la chimie des eaux dans les phases dissoute et particulaire a également permis de confirmer la différence de comportement entre les éléments dits solubles, dont les concentrations dans la masse d'eau sont liées à la lithologie du bassin versant, et les autres éléments quasiment insolubles tels que les terres rares. Les concentrations de ces derniers dans la phase dissoute sont davantage liées à la chimie interne du fleuve et à l'existence d'une phase colloïdale. Ceci est notamment mis en évidence lors des très basses-eaux où les concentrations en matières organiques peuvent être importantes. L'influence des activités humaines de type pollution métallique semble par ailleurs très limitée : les facteurs d'enrichissement n'ont pas montré de valeur importante excepté pour Cs, Li, Sb, Pb et As. Ce résultat confirme donc la faiblesse actuelle de la pollution chimique de la rivière Bouregreg.

Il est finalement apparu que la composition chimique des eaux du bassin versant du Bouregreg reflète les lithologies de type silicaté des bassins traversés.

L'ACP effectuée sur la base de données validées a montré que la plupart des éléments considérés avaient une valeur explicative au regard de l'une ou l'autre, voire de plusieurs, des trois premières composantes principales. Pour chaque matrice analysée, plusieurs groupes d'éléments, dont certains ne sont représentés que par un seul élément, ont été identifiés. Ainsi on trouve :

Pour le cas des échantillons des roches les groupes d'éléments suivants :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- (Sr, Ba, Y, Mn, Zn, les terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et Lu), Hf, Ta, Nb, Mo, Th et U.
- Na, K et Mn représente le groupe d'éléments qui est moyennement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- (Sc, Ti, Cr, V, Fe, Co, Ni) représente le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.
- (Sb, Si) représente le groupe formé par des éléments qui sont corrélés, mais dans une moindre mesure, à la composante principale 2.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 3 :

- (Rb, Cs, Ca, Al) représente le groupe formé par des éléments qui sont corrélés à la composante principale 2.

Pour le cas des échantillons des sédiments les groupes d'éléments suivants :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- K, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu représentent le groupe d'éléments qui est fortement corrélé à la composante principale 1.
- Rb et W représente le groupe d'éléments qui est moyennement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- Tb, Nb et Ta représentent le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.
- Ba, Sr, Al, La, Ce, Pr, et Nd représentent le groupe formé par des éléments qui sont corrélés, mais dans une moindre mesure, à la composante principale 2.

Pour le cas des échantillons de la matière en suspension les groupes d'éléments suivants :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- Li, Cs, Y, Co, Ni, Sb, Sn, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Ta, W, Pb et Th représentent le groupe d'éléments qui est fortement corrélé à la composante principale 1.
- Sr, Zn, As, Cd, Tb et U représente le groupe d'éléments qui est moyennement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- K, Sc, Ti, Al, V, Fe, La, Ce, Nd et Dy représentent le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.
- Rb, Cr, Mn, Sm et Zr représentent le groupe formé par des éléments qui sont corrélés, mais dans une moindre mesure, à la composante principale 2.

Pour le cas des échantillons de la phase colloïdale les groupes d'éléments suivants :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- Li, Rb, Cs, Sr, Y, Ti, Al, Cr, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Cd, Sn, les terres rares (du La au Lu), Hf, Ta, W, Pb et Th représentent le groupe d'éléments qui est fortement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- Na, Sc et U représentent le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.

Pour le cas des échantillons de la phase dissoute les groupes d'éléments suivants :

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 1 sont :

- (Li, Sr, Ba, Ti, Al, Cr, Fe, Ce, Nd) représente le groupe d'éléments qui est fortement corrélé à la composante principale 1.
- (Cs, Ni, Cu, As, Sb, Sn, Th, Y, Pb) représente le groupe d'éléments qui est moyennement corrélé à la composante principale 1.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 2 :

- (Rb, Mn, Er) représente le groupe formé des éléments qui sont fortement corrélé à la composante principale 2.
- (Pr, Tb) représente le groupe formé par des éléments qui sont corrélés, mais dans une moindre mesure, à la composante principale 2.

Les groupes d'éléments les mieux définis par la composante principale 3 :

- (Cd, Hf, Ta) représente le groupe formé par des éléments qui sont corrélés à la composante principale 2.

Les signatures identifiées témoignent essentiellement de variations spatiales, attribuable tantôt au facteur naturel, tantôt au facteur anthropique.

Les études menées ici ont donc bien révélé l'intérêt des signatures multiélémentaires. L'avantage majeur d'une telle approche est de fournir des clés de compréhension des processus de transfert des éléments dans les différents compartiments d'un bassin versant. En revanche, l'origine de certains éléments n'a toujours pas pu être éclaircie (As, Sb, Cs.). Le principal obstacle à cette discrimination réside dans la présence, pour ces éléments, d'un bruit

de fond pédogéochimique important, et qui plus est, variable dans l'espace, masquant les éventuelles contributions anthropiques.

Les perspectives futures peuvent être envisagées à plusieurs niveaux ; d'une part à partir de la seule exploitation de la base de données constituée, d'autre part, en pérennisant, complétant et prolongeant dans le temps la base de données que nous avons construite.

Les possibilités d'exploitation de la base de données constituée sont loin d'avoir été épuisées. Il est certain que certaines conclusions demanderaient à être confirmées en affinant l'argumentation, mais une extension plus large de l'approche peut être envisagée.

D'autre part, il est à signaler que l'installation du laboratoire d'activation neutronique au sein du Centre d'Etudes Nucléaires de la Maâmora au Maroc (CENM), ne peut qu'être une activité principale à développer autour du réacteur Triga Mark II (2 MW de puissance). Cette méthode complètera la gamme des techniques analytiques déjà développées permettra d'offrir une gamme très large d'analyses appliquées dans les secteurs de l'environnement, la géochimie, les industries minière, pharmaceutique et agro-alimentaire, la biologie et autre.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- Allary A., 1972. Etude tectonique et microtectonique d'un segment de chaîne hercynienne dans la partie sud-orientale du Maroc central (région située entre Khenifra et Zaouïa Aït-Ishak). Thèse de 3^{ème} cycle, Montpellier, 44 p.
- Andrew Ryan, 1997. Direct analysis of milk powder on the liberty series II ICP-AES with the axially viewed plasma, ICP-AES instruments at work, varian, ICP-21.
- Arnorsson S., 1975. Application of the Silica Geothermometer in low temperature hydrothermal areas in iceland. Amer. J. of Scie., v. 275, pp.763-784.
- Atteia, O.1994. Major and trace elements in precipitation on western Switzerland. Atmospheric Environment, Vol. 28, No. 22, pp. 3617-3624.
- Bagnouls. F. & Gaussen H., 1953. Saison sèche et indice xéothermique. Bull. Soc. Toulouse 88, 193-239, Toulouse.
- Beaudet G., 1969. Le plateau central marocain et ses bordures: étude géomorphologique. Thèse Lettres, Paris, 478p.
- Ben Abou M., 2001. Dynamique des bassins d'avant-pays carbonifères : signature tectonique, sédimentaires et magmatique de l'évolution de la chaîne hercynienne du Maroc Central septentrional. Thèse es-Sciences, Univ.Cadi Ayyad, Fac. des Sciences, Marrakech, Maroc.
- Ben Mohammadi, A.1991. Erosion et sédimentation dans le bassin versant de l'oued Bouregreg. Thèse du 3ème cycle, Université Mohammed V, Rabat, 244p.
- Bensaid M. et al., 1980. Présence du westphalien inférieur dans la série de Fourhal (Maroc central). C. R. Acad. Sci. Paris, v. 290, pp. 1329-1332
- Berner, E., Berner, R. (1987): The global water cycle: geochemistry and environment. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (USA), 397 p.
- Bouabdelli M., 1989. Tectonique et sédimentation dans un bassin orogénique: le sillon viséen d'Azrou-Khénifra (Est du Massif hercynien central du Maroc). Thèse Doctorat es-Sciences, Strasbourg, 259p.
- Bouhnick-Le-Coz M., Petitjean P., Serrat E., Gruau G. 2001. Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles.
- Boushaba A., 1990. Evolution géochimique et contexte de mise en place du complexe granitique du Ment (Massif central marocain). Bull. Inst. Sci., Rabat, n°14, pp. 1-17.
- Cailleux Y. 1974. Géologie de la région de Smaala (Massif central marocain): Stratigraphie du primaire et tectonique hercynienne. Thèse 3ème cycle, Strasbourg, 97p.

- Cailleux Y. et al. 1986. Synthèse sur le volcanisme permien du Maroc. Son insertion dans le contexte géodynamique ouest méditerranéen. Actes du 11^{ème} Cong., nation., Soc. Sav. Poitiers, pp. 221-235
- Chakiri S., 1991. Le Paléozoïque de la région de Tsili-Tiddas (Maroc central occidental), Stratigraphie, Sédimentologie et évolution structurale hercynienne. Thèse de 3^{ème} Cycle, Univ. Rabat, 227p.
- Chakiri S., Benammi M., Tayebi M. & Tahiri A., 2001. La dislocation de la plate-forme carbonatée dévonienne de la Meseta marocaine dans le Maroc central occidental. *Géologie Méditerranéenne*, T XXVII, n° 3-4.
- Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen, *Corrections, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Second Edition, The Perkin-Elmer Corporation, USA, 1997.
- Chayla, B. Jaffrezic, H. and Joron, J-L. *C. R. Acad. Sci. Paris*, (1973), 277, D, 273-275.
- Chiffolleau, J.F., Cossa, D., Auger, D. et Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47(2): 145-158.
- Cossa, D., Meybeck, M., Idlafkih, Z. et Bombled, B., 1994. Etude pilote des apports en contaminants par la Seine Agence de l'Eau Seine Normandie / Ministère de l'Environnement / Ifremer, Nantes, 151 p.
- Coutagne A., 1954. Quelques considérations sur le pouvoir évaporant de l'atmosphère, le déficit d'écoulement effectif et le déficit d'écoulement maximum. *La houille blanche*, pp. 360-369.
- Currie, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Anal. Chem.* 40, 1968, p. 586-593.
- De Martonne E., 1942. Nouvelle carte mondiale de l'indice d'aridité. *Annale de géographie* n°. 288. Oct-Nov, pp. 241-250.
- Destombes J., 1954. Sur la présence de L'anvrin à minerai de fer oolitique dans l'anticlinal de Tiflet (Maroc). *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 13, pp.294-296.
- Didier J., 1973. *Granites and their enclaves*. Elsevier, Amsterdam, 393p.
- Drever, J.I. (1982): *The chemistry of natural waters*. Englewood Cliffs, N.J. Prentice-hall, 388pp.
- Duce, R.A., Hoffman, G.L., Zoller, W.H. 1975. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites-pollution or natural. *Science* 187, pp. 339-342.

- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allegre, J.C. 1996. Major and trace elements of riverborne material: The Congo Basin. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 8, pp. 1301- 1321.
- El Hassani A., 1990. La bordure nord de la chaîne hercynienne du Maroc, chaîne calidoniène des Shoul et plateforme nord-mésétienne. Thèse ès-Sciences, Université Louis Pasteur Strasbourg, 208p.
- El Wartiti M., 1990. Le Permien du Maroc hercynien : étude géologique et implications paléogéographiques. Thèse es Sciences, Rabat, 500p.
- El Wartiti M.1981. Les terrains permo-carbonifères et leur couverture dans la zone de Tiddas-Souk Sebt. Bordure NW du Maroc central. Thèse 3ème cycle, Rabat, 193p.
- 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, 971–991.
- Estèbe, A., Mouchel, J.M. et Thévenot, D., 1998. Urban runoff impacts on particulate metal concentrations in River Seine. *Water, Air and Soil Pollution*, 108(1-2): 83-105.
- Estèbe, A., Mouchel, J.M and Thévebot, D., 1998. Urban pollution impacts on particulate metal concentrations in river seine. *Water, Air and Soil Pollution*, 108: 83-105.
- Et-Touhami M., 1994. Le Trias évaporitique du bassin de Khémisset (Maroc central). Géométrie de dépôts, évolution sédimentaire et géochimie. Notes. Mém. Serv. Géol. Maroc, n° 373.
- Fadli D., 1990. Evolution sédimentaire et structurale du massif des Mdakra et du Khatouat: deux segments hercyniens de la Meseta marocaine nord-occidentale. Thèse ès Sciences, Rabat, 316p.
- Faik F., 1988. Le Paléozoïque de la région de Mrirt (Est du Maroc central): évolution stratigraphique et structurale. Thèse Doctorat de 3ème cycle, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 233p.
- Fedoroff, M., 1971. Contribution au calcul des conditions optimales d'irradiation et de mesure de la radioactivité en analyse par activation. *Nucl. Inst. and Methods*, 91, p. 173-187.
- Fedoroff, M., Loos-Neskovic, C., Revel, G., 1979. Multielement neutron activation analysis of high-purity silver. *Anal. Chem.* 51, 1350-1356.
- Flores-Rodriguez, J., Bussy, A.L. et Thévenot, D., 1994. Toxic metals in urban runoff physico-chemical mobility assessment using speciation schemes. *Water Science and Technology*, 29(1-2): 83-93.

Freydier 1997. Chimie des précipitations en Afrique intertropicale : cations et anions majeurs, éléments traces et acides organiques. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Soutenue le 19 Décembre 1997. 233p.

Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C. J., Negrel, P. 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical geology*, Vol. 142, No.3-4, pp. 141-173.

Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* 159, 3 –30.

Garnaud, S., Mouchel, J.M., Chebbo, G. et Thévenot, D., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*, 235: 235-245.

Ghanem H.,1981. Contribution a la connaissance des sols du Maroc. Notice explicative des cartes pedologiques. Institut National de la recherche Agronomique de Rabat. Les cahiers de la recherche agronomique, Tome 1, pp. 481.

Ghfir Y., 1993. Le paléozoïque de la région d'Aguelmous (Maroc central). Stratigraphie, sédimentologie, évolution structurale et métamorphiques hercyniennes. Thèse 3ème cycle, Univ. Mohammed V, Rabat, 130p.

Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 35– 47.

Granier, L., Chevreuil, M., Carru, A.M. et Létolle, R., 1990. Urban runoff pollution by organochlorines (polychlorinated biphenyls and lindane) and heavy metals (lead zinc and chromim). *Chemosphere*, 21(9): 1101-1107.

Gromaire, M.C., Garnaud, S., Saad, M. et Chebbo, G., 2001. Contribution of different sources to the pollution wet weather flows in combined sewers. *Water Research*, 35(2): 521-533.

Habib, S., Minski, M.J., 1981. A compilation of X-ray and Gamma ray sensitivities from isotopes produced by (n,γ) reaction for utilization in instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 62, p. 307-364.

Haida S., 2000. Transport de matière et bilans de l'érosion mécanique et de l'altération chimique sur le bassin versant de zone semi-aride : le Sebou. Thèse Doctorat ès-Sciences, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences. Kénitra, Maroc, 253p.

Haida S. et al 1999. Hydrologie et fluctuations hydroclimatiques dans le bassin versant du Sebou entre 1940 et 1994. *Rev. Sechresse* N°3, vol. 10, pp.2221-2228.

Idlafkih, Z., Cossa, D. et Meybeck, M., 1995. Comportement des contaminants en trace dissous et particulaires (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine. *Hydroécologie Appliquée*, 7(1-2): 127-150.

- Izart A., 1990. Dynamique des corps sédimentaires clastiques dans les bassins carbonifères de la meseta marocaine. Thèse ès-Sciences, Univ. Bourgogne, 357p.
- Jarvis L, Jarvis K. E., 1992. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in Exploration Geochemistry, *J. Geochem. Expl.*, 44, 139-200.
- Joron, J.L., Treuil, M., Raimbault, L. 1997. Activation analysis as a geological tool: Statement of its capabilities for geochemical trace element studies. *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 216, , p. 229-235.
- Lahlou, A. 1986. Etude actualisée de l'envasement des barrages au Maroc. *Rev. Sciences de l'Eau* 6, pp.337-356.
- Langmur, D. 1997. Aqueous environmental geochemistry. Ed. Prentice-Hall. 600p.
- Lecointre G., 1926. Recherches géologiques dans la Meseta marocaine. *M. Soc. Sci. Natur. Maroc*, 14, 158p.
- Meybeck, M. 1984. Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. Thèse Doct. Etat. Sciences, Univ. P. et M. Curie, Paris XI, 554 p.
- Michard A., 1976. Eléments de géologie marocaine. Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc, 252, 408p.
- Mrini Z. et al, 1992. Chronologie Rb-Sr des granitoïdes hercyniens du Maroc : Conséquences. *Bul. Soc. Géol. Fr.*, t. 163, n°3, pp. 281-291.
- Mrini Z., 1985. Age et origine des granitoïdes hercyniens du Maroc: Apport de la géochronologie et de la géochimie isotopique (Sr, Nd, Pb). Thèse Doct. Univ. Clermont Ferrand, 156p.
- Murray R. W., Jay Miller D., Krye K. A., 2000. Analysis of major and trace elements in rocks, sediments and interstitial waters by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry ICP-AES, ODP Technical Note 29.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earth during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1659–1666.
- Overwater, R.M.W., Jeroen, P.B., De Goeij, J.M., Hoogenboom, J.E., 1996. Feasibility of elemental analysis of kilogramsize samples by instrumental neutron activation analysis. *Anal. Chem.* 68, p. 341- 348.
- Perkin Elmer, 2000. An Overview of Atomic Spectroscopy: AA, GFAA, ICP, ICP-MS. The guide to techniques and applications of atomic spectroscopy, Brochures, D-6005,
- Pham Thi Huynh, M., Carrot, F., Chu Pham Ngoc, S., Dand Vu, M., Revel, G. 1997. Determination of rare earth elements in rice by INAA and ICP-MS. *J. Radioanal and Nucl. Chem.* 217, p. 95-99.

- Piccot, D. Deschamps, C., Delmas, R., Revel, G., 1997. Ko-LABSUE : a Quasi nondependent data format package for Ko-quantification. *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 215, p. 263-269.
- Piqué A., 1979. Evolution structurale d'un segment de la chaîne hercynienne: la Meseta marocaine Nord-occidentale. *Sci. Géol., Mém., Strasbourg.* 56, 253p.
- Probst J. L. et Tardy Y., 1987. Long range stream flow and world continental runoff fluctuations since the beginning of this century. *Journal of Hydrology*, n°. 9: pp.7998.
- Raimbault, L, Peycelon, H and Joron, J-L. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (1997), 216, 2, 221-228.
- Rapaport, M.S., Mantel, M., Nothmann, R., 1979. Determination of bromide in blood serum by neutron activation analysis and X-ray spectrometry. *Anal. Chem.*, 51, p. 1356-1358.
- Revel, G., 1999. Analyse par activation. *Techniques de L'Ingénieur.* P 2565. 1-21.
- Revel, G., 1984. L'analyse élémentaire dans le domaine des traces et des ultra-traces : quelques risques d'erreur en analyse par activation. *Analisis* 12, p. 506-513.
- Rosenberg, R., Lipponen, M., Vanska, L., 1987. Neutron activation analysis of geological samples in free competition - a case history from Finland, Comparison of Nuclear Analytical Methods with Competitive Methods, Oak Ridge, rapport IAEATECDOC- 435, p. 219-235.
- Roy, S. 1996. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du bassin de Paris. Thèse de l'Université de Paris XII.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Chem.* 1, 1 – 34.
- Sibari H. et al., 2000. Erosion mécanique et production de sédiments dans le bassin versant de l'Inaouène, Maroc. *Rev. Africa Geoscience*, Vol. 7, N°4, pp. 393-400.
- Sibari H., Haida S., Ait Fora A., 2001. Eude du fonctionnement hydrologique d'un bassin versant méditerranéen (Exemple du bassin versant d'Inaouène : Maroc). *Revue marocaine du Génie Civil*, n°.95.
- Sigg, L., Stumm, W., Behra, P. 1994. Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Ed. Masson. 2ème éd., 391p.
- Simonits, A., De Corte, F., Hoste, J. 1975. Single comparator methods in reactor neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.* 24, p. 31-46.
- Tahiri A., 1982. Litho stratigraphie, structure et métamorphisme de la partie sud des jbbilet occidentales autochtones et allochtones. Thèse 3ème cycle, Marseille.
- TAHIRI A. 1991. Le Maroc central septentrional: Stratigraphie, Sédimentologie et Tectonique du Paléozoïque; Un exemple de passage des zones internes aux zones

externes de la chaîne hercynienne du Maroc. Doctorat ès-Sciences, Univ de Bretagne Occidentale, Brest, France, 300p.

Tahiri A., Hoeffner. CH., 1988. Importance des mouvements distensifs au Devonien supérieur en Meseta nord-occidentale (Maroc); les calcaires démantelés de Tiliouine et de la ride d'Oulmès, prolongement oriental de la ride des Zaër. C. R; Acad. Sci. , Paris, t. 306, sér. II, pp: 223-226

Taylor, S.R., Mclennan, S.M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford., 312p.

Termier H. et al, 1950. Les gîtes d'étain et de tungstène de la région d'Oulmès (Maroc central). Etude géologique, pétrographique et métallogénique. Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc, n° 82, 326p.

Termier H., 1936. Etudes géologiques sur le Maroc Central et le Moyen Atlas septentrional. Notes et M. Serv. Des Mines et de la carte géologique - Rabat, n°.33, t.III.

Tisserant D., 1977. Les isotopes du strontium et l'histoire hercynienne du Maroc. Thèse de 3ème cycles, Univ. Luis Pasteur, Strasbourg.

Verset Y., 1988. Mémoire explicatif de la carte géologique (feuille de Kasbat-Tadla). Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc, n°340bis, 132p.

Vervier, P., Pinheiro, A., Fabre, A., Pinay, G. et Fustec, E., 1999. Phosphorus Point-Source And Nitrate Nonpoint Source Pollution Along An Agricultural River. Water Research, 33(1): 95-104.

Voldet, P., 1982. Determination of rare earth elements in basic rocks by neutron activation analysis and high resolution X-ray or gamma ray spectrometry. Trends and Chem. 1, p. 262.

Walsh, J. N. & Howie, R. A., 1980. An evaluation of the performance of an inductively coupled source spectrometer for the determination of the major and trace constituents of silicate rocks and minerals. *Mineralogical Magazine*, 43, 967-974

Westphal, G.P., 1981. High rate gamma-spectroscopy and related problems. J. Radioanal. Chem. 61, p. 111-119.

Westphal, G.P., 1996. High-rate gamma spectrometry, Trace microprobe Tech., 14, p. 57-65.

Zahraoui, M. 1991. La plate-forme carbonatée dévonienne du Maroc occidental et sa dislocation hercynienne. Thèse ès Sciences, Univ. Bretagne Occidentale, Brest, 261 p

Annexes

ANNEXE 1 : L'Analyse en Composantes Principales (ACP)

La réduction des données à l'aide d'une analyse factorielle se base sur la logique de rotation des axes. Dans un espace à deux dimensions, lorsque deux variables x et y sont corrélées, elles définissent un nuage de points ayant une forme, une structure particulière. Pour étudier la structure de ce nuage, on le réduit de plusieurs points de vue. On recherche par exemple la tendance centrale, en prenant la moyenne de toutes les variables x et la moyenne de toutes les variables y . On obtient alors un point G situé au centre de gravité de ce nuage. Nous avons procédé à une réduction des données. On peut alors observer comment les points s'écartent de G , en d'autres termes, on observe les tendances de dispersion autour du centre de gravité, ceci dans le but de détecter une structure du nouveau nuage de points. Lorsque nous avons plus de deux variables, nous pouvons penser que ces variables définissent un "espace", de la même manière que deux variables définissent un plan. Ainsi, lorsque nous avons trois variables, nous pouvons tracer un nuage de points tridimensionnel, et à nouveau, ajuster un plan à travers les données. Avec plus de trois variables, il devient impossible d'illustrer les points dans un nuage, toutefois, la logique de rotation des axes pour maximiser la variance d'un facteur demeure la même. Après avoir trouvé la droite pour laquelle la variance est maximale, il demeure une certaine dispersion autour de cet axe. Dans l'Analyse en Composantes Principales (ACP), dès lors que le premier facteur a été extrait, à savoir, que la première droite a été tracée à travers les données, nous continuons à chercher une droite qui va maximiser la dispersion restante et ainsi de suite. C'est de cette manière que les facteurs consécutifs seront extraits. Puisque chaque facteur consécutif est défini pour maximiser la dispersion qui n'est pas captée par le facteur précédent, les facteurs consécutifs sont indépendants les uns des autres. En d'autres termes, les facteurs consécutifs ne sont pas corrélés, ils sont orthogonaux les uns par rapport aux autres.

1.1. Conditions d'utilisation de l'ACP

L'utilisation de l'Analyse en Composantes Principales implique une stratégie déterminée d'analyse de données. En tout premier lieu, il convient de sélectionner les échantillons (observations) et les variables (éléments) que nous voulons exploiter conformément à l'objectif

fixé. Une fois la thématique de l'analyse définie, la matrice de données constituée (tableau des données d'entrées) est contrôlée au regard de divers critères.

1. La forme de la matrice doit être telle que le nombre d'observations n soit supérieur au nombre de variables p .
2. La matrice ne doit pas comporter de valeurs manquantes et l'ordre de grandeur des variables doit être examiné.
3. Les variables doivent être continues.
4. Les relations éventuelles entre les variables doivent être de type linéaire.

1.2. Interprétation d'une ACP

L'extraction des axes factoriels (encore appelés composantes principales ou plus simplement facteurs) permet d'obtenir une meilleure représentation des distances entre les variables d'une part et entre les échantillons d'autre part.

L'interprétation des composantes principales extraites comprend généralement deux étapes. La première consiste à examiner l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points. Cette inertie est estimée par les valeurs propres (encore appelées "eigenvalues" ou variances expliquées). La deuxième étape consiste à examiner les éléments (variables et / ou observations) contribuant à construire et définir les composantes principales extraites. Ces éléments sont notamment décrits par les graphiques d'influence, les "loadings" (pour les variables) et les "scores" (pour les observations).

1.2.1. Les valeurs propres

Les valeurs propres définissent l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points. Il faut imaginer l'inertie comme une mesure de l'étendue du nuage de points dans la direction définie par l'axe factoriel.

Les pourcentages d'inertie des composantes principales définissent le pouvoir explicatif de chaque facteur extrait. Ils correspondent en effet à la part d'information qui est décrite par chaque composante principale extraite. Ce pourcentage P est calculé pour chaque composante principale de la manière suivante :

$$P_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{k=1}^{k=n} \lambda_k} * 100$$

où n représente le nombre de composantes principales totales et λ la valeur propre associée à un axe factoriel. Le nombre total de composantes principales est égal à n, mais l'intérêt de l'analyse est de retenir un plus petit nombre x de composantes principales représentant un maximum de variance.

Le paramètre complémentaire à la valeur propre est la variance résiduelle. Celle-ci définit la part d'information qui n'est pas expliquée par le modèle.

Pour x composantes principales retenues, si la variance expliquée totale est proche de 100 % (ou si la variance résiduelle totale est proche de 0 %), le modèle explique la plupart des variations exprimées par les données. Si ce n'est pas le cas, il existe un bruit de fond dans les données. Ainsi, les résultats de l'ACP fournissent une information structurée, représentée par les x premières composantes principales, et un bruit de fond correspondant à la partie aléatoire de l'information représentée par les x' composantes principales suivantes. La sélection des x composantes principales intéressantes permet de discriminer l'information structurée de l'information aléatoire. Pour déterminer le nombre de composantes principales à retenir, il existe de nombreuses méthodes, les unes empiriques, les autres basées sur les propriétés statistiques des valeurs propres. Pour cette étude, nous avons choisi de n'utiliser que les méthodes les plus fréquemment employées, à savoir : le "Kaiser criterion" et le "scree test". Par ailleurs, notons que certains auteurs (Rzempoluck, 1998) préconisent de choisir un nombre pair de facteurs. En effet, si les facteurs sont orthogonaux entre eux, donc non corrélés, il est très probable qu'il existe des corrélations croisées (lag-cross-correlation) entre les paires de facteurs.

1.2.2. Critère de sélection des composantes principales à exploiter : "Kaiser criterion"

Ce critère a été proposé par Kaiser en 1961. Il est l'un des critères des plus utilisés.

Si λ_i représente la variance expliquée par le facteur i, alors, on ne retient un axe i que si :

$$\lambda_i > \bar{\lambda}, \text{ c'est-à-dire si } \lambda_i > \frac{\sum_j^p \lambda_j}{p}$$

Dans le cas d'une analyse normée, la moyenne des variances expliquées ($\bar{\lambda}$) est égale à 1 puisque $\sum_j^p \lambda_j = p$ où λ_j représente la variance expliquée de la composante principale j et p le nombre de variables.

Or, les composantes principales étant par définition une combinaison de différentes variables, seules les composantes principales ayant une inertie supérieure à la moyenne $\bar{\lambda}$ sont considérées comme intéressantes ; les autres facteurs "résumant" moins d'une variable ne sont donc pas retenus. Cette méthode peut être mise en défaut si un effet de "facteur taille" existe, c'est-à-dire si les variables sont corrélées positivement entre elles, phénomène révélé en général par des coordonnées ayant le même signe sur le premier axe. Jolliffe (1986) propose non pas un $\bar{\lambda}$ égal à 1 mais $\bar{\lambda} = 0,7$, jugeant le critère de Kaiser trop strict sous la contrainte T=1.

1.2.3. Critère de sélection des composantes principales à exploiter : "scree test"

Le terme «scree» vient du vocabulaire géologique qui désigne les débris qui s'accumulent au pied des pentes rocailleuses. Ce test, proposé par Cattell (1966), est une méthode graphique, donc empirique, dont le principe de base réside dans la recherche des discontinuités à partir d'un graphique représentant les valeurs propres sur l'axe des ordonnées et les numéros des axes factoriels en abscisse. Comme les valeurs propres vont en décroissant, le graphique a l'allure d'une pente dont la courbure est en général exponentielle. Cette pente présente, en général, deux parties, la première plongeant rapidement, et la seconde demeurant horizontale. On considère que la seconde partie de la courbe, correspondant à des valeurs propres faibles, représente une variation aléatoire autour d'une constante. Ne sont donc finalement retenues, que les composantes principales qui correspondent à la partie située à gauche du décrochement.

L'utilisation combinée de ces deux critères de sélection permet, en général, un bon choix du nombre d'axes. Pris séparément, le «scree» ne retient que trop peu d'axes, alors que le critère de Kaiser en retient parfois trop (Hakstian et al., 1982). Notons cependant qu'il est possible de trouver des composantes principales correspondant à une information structurée, même si elles sont définies par des valeurs propres faibles. Ceci est dû, pour partie, au fait qu'en réalité le bruit

existe dans toutes les composantes principales, même si son importance relative est d'autant plus faible que la valeur propre est grande. Nous avons donc vérifié que les premières composantes principales s'inscrivant au-delà des deux critères de sélection précédemment définis ne contenaient pas une information structurée.

1.3. Les graphiques d'influence

Les graphiques d'influence permettent de tester l'impact d'une donnée sur le modèle. Un exemple de graphique d'influence est montré dans la figure 1.1. Ce graphique représente, pour une composante principale donnée, les variances résiduelles de chaque échantillon en ordonnée, et les taux d'inertie (ou poids, "leverage") de chaque échantillon en abscisse. Dans ce graphique, un échantillon avec une variance résiduelle forte est dit "aberrant", car il est mal expliqué par le modèle. Un échantillon avec un fort taux d'inertie est dit "influent", car il impacte notablement le modèle. Si cet échantillon n'a pas une variance résiduelle forte, il peut parfaitement être conservé dans la suite de l'analyse. En revanche, l'échantillon doit être exclu de l'analyse si celui-ci possède à la fois une forte variance résiduelle et un fort taux d'inertie. En effet, un échantillon possédant ces caractéristiques est non seulement mal décrit par le modèle (qui décrit l'ensemble des échantillons), mais il déforme également le modèle. Dans ce cas, le modèle va davantage mettre en valeur une information dégagée par un échantillon en particulier plutôt que de décrire une information commune à l'ensemble des échantillons. Ainsi, l'échantillon joue sur la stabilité du modèle fourni par l'ACP.

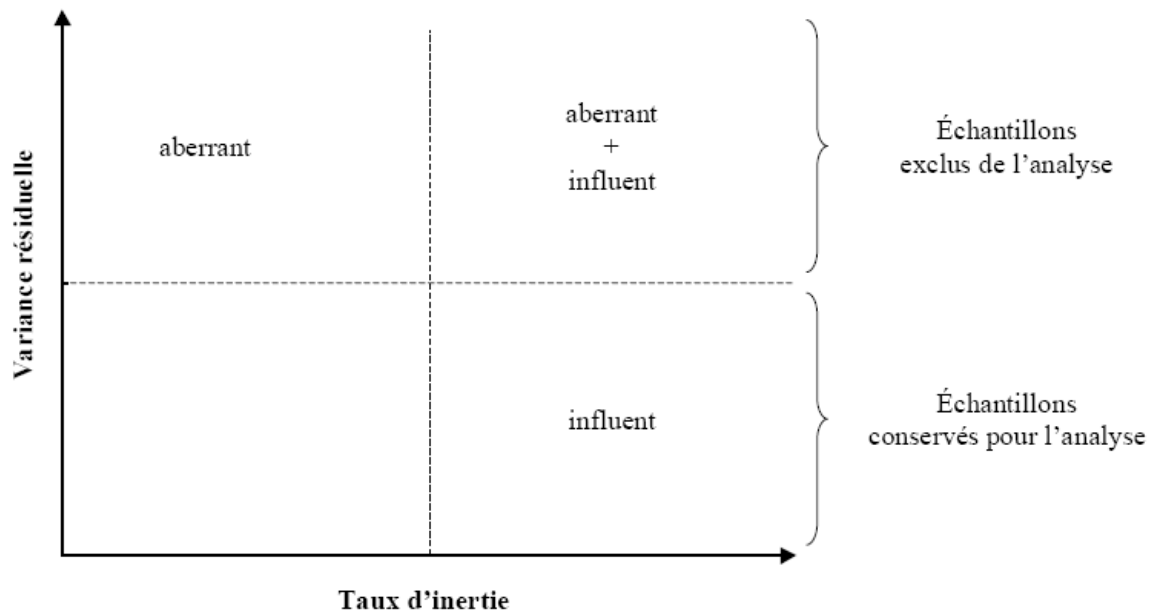


Figure 1.1 : Caractéristique d'un graphique d'influence

Une autre manière de tester la stabilité du modèle défini par l'ACP passe par une validation croisée. La validation croisée consiste à répéter n fois les opérations suivantes (où n est le nombre d'observations dans le tableau de données) :

- (1) retirer une observation
- (2) déterminer la variance expliquée sur les observations restantes.

A l'issue de ces calculs, on obtient une variance expliquée dite "validée" que l'on peut alors comparer à la variance expliquée calibrée (fournie par le modèle de départ).

Si les variances calibrée et validée sont différentes, les composantes principales examinées ne sont pas stables, il est probable que la matrice de départ contient des échantillons aberrants. Ces derniers correspondent aux observations pour lesquelles la variance validée diffère le plus de la variance calibrée.

1.4. Les "loadings" ou coordonnées des variables

Les "loadings", ou coordonnées des variables, définissent la contribution de chaque variable à l'inertie d'une composante principale. Autrement dit, ils fournissent une estimation de la participation d'une variable à la formation d'une composante principale. Ces valeurs représentent

l'information la plus importante à prendre en considération dans l'interprétations des composantes principales.

Les coordonnées des variables peuvent être interprétées comme des corrélations entre les composantes principales et les variables. Ainsi, dans le plan formé par deux composantes principales, la répartition des variables doit être interprétée en terme de vecteurs.

Dans la figure 1.2 nous avons présenté les différentes situations possibles. Les variables définies par les vecteurs V_1 et V_2 sont fortement corrélées entre elles. Elles sont bien expliquées par la composante principale 1, car l'angle que forment ces vecteurs avec cette dernière est proche de 0° . C'est la variable définie par le vecteur 1 qui est la mieux expliquée par la composante principale 1. Les variables définies par les vecteurs V_3 et V_4 sont anti-corrélées, car l'angle qu'ils forment est proche de 180° . Elles sont bien expliquées par la composante principale 2. La variable définie par le vecteur V_5 est expliquée, pour une partie par la composante principale 1, pour une autre partie par la composante principale 2. Enfin, la variable V_6 , qui se situe au centre du graphique n'est expliquée ni par le facteur 1, ni par le facteur 2.

CP1CP2V1V2V3V4V5V6

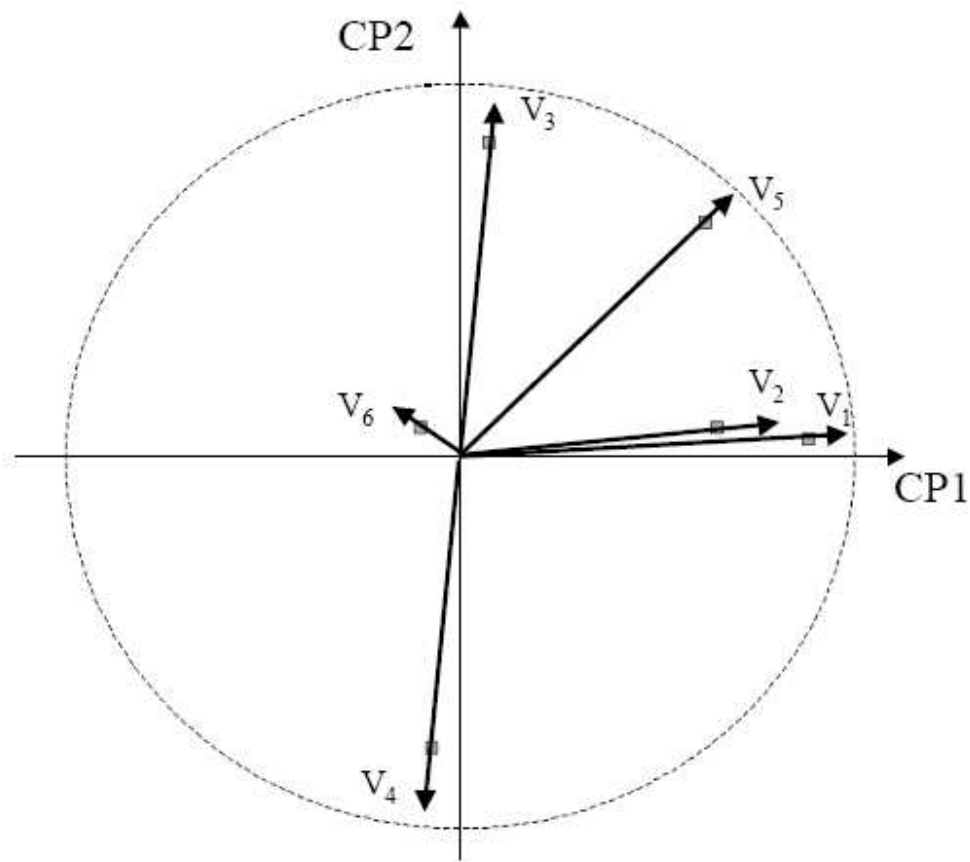


Figure 1.2 : Exemple de graphique "loadings"

1.5. Les "scores" ou coordonnées des observations

Les "scores", ou coordonnées des observations, définissent la contribution de chaque échantillon à l'inertie d'une composante principale. Les graphiques "scores" permettent de décrire la structure des données dans le plan des observations. Ils mettent en évidence les différences ou les similarités entre les échantillons.

ANNEXE 2 : Résultats bruts des sédiments
(Campagne de l'été 2003)(Les teneurs sont en ppm)

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 37 | 44 | 20 | 28 | 34 | 110 | 118 | 127 | 103 | 95 |
| Na | 1190 | 2500 | 14700 | 14100 | 2830 | 4760 | 5350 | 19400 | 5040 | 5080 |
| Al | 30500 | 41700 | 71600 | 52400 | 36200 | 85200 | 80200 | 146000 | 60300 | 83900 |
| K | 12500 | 22400 | 44300 | 49300 | 24600 | 22700 | 27400 | 28100 | 21100 | 23400 |
| Sc | 8 | 9 | 7 | 8 | 13 | 16 | 14 | 19 | 15 | 16 |
| Ti | 2680 | 4230 | 3790 | 2890 | 2120 | 5310 | 4960 | 4120 | 5260 | 5230 |
| V | 52 | 109 | 54 | 26 | 61 | 121 | 131 | 111 | 116 | 128 |
| Cr | 62 | 65 | 27 | 20 | 84 | 88 | 89 | 96 | 89 | 84 |
| Mn | 510 | 764 | 382 | 422 | 404 | 798 | 770 | 1140 | 815 | 866 |
| Fe | 23600 | 29200 | 24100 | 20300 | 38200 | 41800 | 52500 | 44000 | 41500 | 39800 |
| Co | 8 | 12 | 6 | 5 | 16 | 18 | 19 | 19 | 18 | 19 |
| Ni | 21 | 35 | 7 | 5 | 36 | 60 | 47 | 48 | 44 | 44 |
| Cu | 122 | 130 | 143 | 95 | 183 | 127 | 125 | 134 | 129 | 128 |
| Zn | 147 | 180 | 74 | 64 | 196 | 137 | 165 | 225 | 157 | 144 |
| As | 46 | 52 | 11 | 13 | 33 | 21 | 34 | 39 | 27 | 25 |
| Rb | 90 | 131 | 213 | 295 | 141 | 125 | 135 | 167 | 127 | 135 |
| Sr | 58 | 73 | 129 | 79 | 133 | 181 | 192 | 249 | 182 | 167 |
| Y | 13 | 15 | 19 | 21 | 23 | 19 | 15 | 23 | 21 | 22 |
| Nb | 9 | 11 | 19 | 14 | 20 | 20 | 16 | 25 | 21 | 26 |
| Mo | 0,95 | 0,88 | 0,87 | 1,22 | 1,61 | 1,34 | 1,49 | 1,56 | 1,39 | 1,50 |
| Cd | 0,20 | 0,24 | 0,13 | 0,15 | 0,35 | 0,27 | 0,21 | 0,56 | 0,36 | 0,33 |
| Sn | 5 | 10 | 7 | 7 | 5 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| Sb | 3 | 7 | 2 | 1 | 4 | 2 | 10 | 6 | 5 | 3 |
| Cs | 6 | 8 | 6 | 11 | 9 | 10 | 9 | 14 | 10 | 11 |
| Ba | 374 | 384 | 379 | 478 | 541 | 544 | 515 | 769 | 563 | 594 |
| La | 39,20 | 34,90 | 42,40 | 60,10 | 73,90 | 45,00 | 44,20 | 48,30 | 60,70 | 44,70 |
| Ce | 81,80 | 84,70 | 89,80 | 116,00 | 162,00 | 92,30 | 89,00 | 102,00 | 127,00 | 90,70 |
| Pr | 9,12 | 8,91 | 12,49 | 10,38 | 13,82 | 10,89 | 11,05 | 11,66 | 10,26 | 10,33 |
| Nd | 35,60 | 37,30 | 40,30 | 54,40 | 72,60 | 37,30 | 36,40 | 39,90 | 53,00 | 36,40 |
| Sm | 6,35 | 6,60 | 7,41 | 10,60 | 12,90 | 6,86 | 6,51 | 6,70 | 8,82 | 6,75 |
| Gd | 5,26 | 5,42 | 7,63 | 6,66 | 6,03 | 7,15 | 6,42 | 8,10 | 6,95 | 7,12 |
| Tb | 0,68 | 0,82 | 0,93 | 1,39 | 1,23 | 1,09 | 0,90 | 1,21 | 1,11 | 1,22 |
| Dy | 4,56 | 6,53 | 7,42 | 9,63 | 6,08 | 5,96 | 5,73 | 5,82 | 4,84 | 7,24 |
| Ho | 0,57 | 0,65 | 0,86 | 0,93 | 0,74 | 0,79 | 0,59 | 0,88 | 0,78 | 0,81 |
| Er | 1,64 | 1,91 | 2,47 | 2,83 | 1,52 | 2,22 | 1,73 | 2,63 | 2,31 | 2,40 |
| Tm | 0,23 | 0,27 | 0,36 | 0,43 | 0,38 | 0,32 | 0,24 | 0,36 | 0,33 | 0,35 |
| Yb | 2,76 | 2,42 | 5,61 | 5,24 | 4,36 | 3,05 | 2,11 | 2,85 | 2,88 | 3,08 |
| Lu | 0,39 | 0,35 | 0,76 | 0,95 | 0,55 | 0,45 | 0,37 | 0,49 | 0,45 | 0,49 |
| Hf | 7,73 | 8,37 | 6,70 | 19,10 | 9,21 | 6,91 | 5,29 | 6,67 | 7,35 | 8,38 |
| Ta | 0,81 | 1,03 | 1,19 | 1,74 | 1,54 | 1,70 | 1,45 | 1,88 | 1,67 | 1,95 |
| W | 1,15 | 2,62 | 3,49 | 2,23 | 2,10 | 1,09 | 1,35 | 3,18 | 2,23 | 2,41 |
| Pb | 64,90 | 68,06 | 33,14 | 28,68 | 86,06 | 35,68 | 47,81 | 146,33 | 70,63 | 42,20 |
| Bi | 0,43 | 0,72 | 0,23 | 0,75 | 0,72 | 0,16 | 0,19 | 0,29 | 0,20 | 0,17 |
| Th | 11,60 | 11,00 | 19,80 | 27,70 | 29,50 | 13,00 | 11,20 | 15,40 | 13,10 | 13,00 |
| U | 2,10 | 2,48 | 4,36 | 6,93 | 3,79 | 2,96 | 2,47 | 3,64 | 2,82 | 3,49 |

**ANNEXE 2 : Résultats bruts des sédiments
(Campagne de l'hiver 2004) (Les teneurs sont en ppm)**

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 80 | 56 | 63 | 69 | 71 | 97 | 147 | 106 | 48 | 64 |
| Na | 6561 | 3290 | 6410 | 14600 | 5940 | 4240 | 4870 | 8710 | 5950 | 5040 |
| K | 25178 | 27400 | 27800 | 51200 | 17500 | 20700 | 24300 | 22500 | 17100 | 18100 |
| Rb | 129 | 126 | 138 | 233 | 139 | 108 | 133 | 110 | 85 | 85 |
| Cs | 7 | 6 | 6 | 10 | 7 | 9 | 7 | 7 | 6 | 5 |
| Ca | 10910 | 3621 | 5680 | 4899 | 4402 | 17466 | 12567 | 16117 | 20590 | 12851 |
| Sr | 106 | 48 | 73 | 105 | 85 | 129 | 131 | 146 | 129 | 106 |
| Sc | 17 | 14 | 10 | 12 | 33 | 15 | 27 | 15 | 12 | 12 |
| Ba | 472 | 401 | 434 | 513 | 533 | 544 | 512 | 481 | 426 | 401 |
| Y | 32 | 19 | 43 | 69 | 14 | 31 | 17 | 27 | 40 | 29 |
| Ti | 4695 | 2990 | 4100 | 6346 | 4620 | 4520 | 4810 | 5300 | 4805 | 4760 |
| Al | 70572 | 62063 | 64395 | 80772 | 77539 | 75631 | 81196 | 77221 | 60314 | 56021 |
| Cr | 71 | 51 | 46 | 18 | 80 | 92 | 102 | 80 | 77 | 96 |
| V | 92 | 75 | 67 | 52 | 114 | 108 | 119 | 100 | 94 | 101 |
| Mn | 742 | 422 | 898 | 880 | 690 | 735 | 694 | 739 | 773 | 848 |
| Fe | 41860 | 28938 | 32994 | 33072 | 47034 | 43602 | 55146 | 46800 | 39000 | 50154 |
| Co | 14 | 8 | 11 | 7 | 15 | 18 | 19 | 15 | 14 | 17 |
| Ni | 30 | 20 | 20 | 8 | 38 | 35 | 42 | 37 | 31 | 36 |
| Cu | 22 | 14 | 19 | 8 | 28 | 27 | 31 | 29 | 23 | 23 |
| Zn | 120 | 101 | 134 | 73 | 181 | 116 | 140 | 112 | 107 | 114 |
| As | 29 | 37 | 44 | 13 | 41 | 20 | 34 | 28 | 25 | 22 |
| Sb | 4 | 4 | 4 | 1 | 6 | 2 | 10 | 4 | 4 | 4 |
| Cd | 0,49 | 0,30 | 0,94 | 0,50 | 0,51 | 0,36 | 0,47 | 0,34 | 0,71 | 0,26 |
| Si | 311517 | 346702 | 327382 | 302542 | 314732 | 286396 | 294584 | 291870 | 312110 | 327336 |
| Sn | 9 | 22 | 15 | 9 | 8 | 3 | 4 | 4 | 6 | 12 |
| La | 49,85 | 30,55 | 47,30 | 63,80 | 50,90 | 46,80 | 44,90 | 40,40 | 43,40 | 80,56 |
| Ce | 103,80 | 67,99 | 106,97 | 154,00 | 108,00 | 87,51 | 92,70 | 82,60 | 90,30 | 144,17 |
| Pr | 11,94 | 6,71 | 11,19 | 15,97 | 10,89 | 11,39 | 10,71 | 9,51 | 10,40 | 20,70 |
| Nd | 45,67 | 26,00 | 45,90 | 62,39 | 46,30 | 38,60 | 39,60 | 35,60 | 39,30 | 77,30 |
| Sm | 8,44 | 4,83 | 8,56 | 12,74 | 7,71 | 7,38 | 7,50 | 6,68 | 6,56 | 14,00 |
| Gd | 6,83 | 3,81 | 7,11 | 10,84 | 6,31 | 6,16 | 5,88 | 5,49 | 6,71 | 9,19 |
| Tb | 1,08 | 0,61 | 1,19 | 1,85 | 1,07 | 0,99 | 0,89 | 0,87 | 1,11 | 1,17 |
| Dy | 5,67 | 3,58 | 7,27 | 11,50 | 3,70 | 4,40 | 5,04 | 4,90 | 6,53 | 4,08 |
| Ho | 1,24 | 0,71 | 1,47 | 2,32 | 1,16 | 1,09 | 1,03 | 0,95 | 1,38 | 1,02 |
| Er | 3,38 | 2,02 | 4,37 | 6,79 | 3,37 | 3,08 | 1,60 | 2,41 | 3,97 | 2,82 |
| Tm | 0,53 | 0,32 | 0,69 | 1,04 | 0,52 | 0,47 | 0,40 | 0,33 | 0,61 | 0,41 |
| Yb | 3,77 | 2,16 | 5,40 | 7,05 | 3,58 | 3,18 | 2,87 | 2,70 | 4,15 | 2,82 |
| Lu | 0,57 | 0,34 | 0,79 | 1,07 | 0,56 | 0,49 | 0,41 | 0,42 | 0,65 | 0,43 |
| Hf | 9,18 | 6,87 | 14,20 | 9,98 | 9,17 | 8,51 | 5,21 | 6,03 | 15,00 | 7,62 |
| Ta | 1,80 | 1,05 | 2,45 | 2,83 | 1,54 | 1,60 | 1,58 | 1,67 | 1,87 | 1,61 |
| Nb | 18,60 | 9,59 | 17,40 | 27,14 | 16,20 | 19,60 | 18,38 | 18,70 | 22,30 | 18,10 |
| Mo | 0,84 | 0,54 | 0,59 | 0,89 | 1,05 | 0,72 | 1,05 | 0,99 | 0,85 | 0,89 |
| W | 3,06 | 2,67 | 4,50 | 5,42 | 3,04 | 1,50 | 1,96 | 2,12 | 2,83 | 3,49 |
| Pb | 50,43 | 42,50 | 61,30 | 33,52 | 105,17 | 29,81 | 46,28 | 45,91 | 48,98 | 40,40 |
| Th | 15,48 | 9,76 | 20,56 | 28,77 | 13,97 | 13,79 | 14,40 | 13,60 | 13,20 | 11,30 |
| U | 4,09 | 2,25 | 5,79 | 11,48 | 3,25 | 2,78 | 2,55 | 2,61 | 3,54 | 2,52 |

**ANNEXE 2 : Résultats bruts des sédiments
(Campagne de l'été 2004) (Les teneurs sont en ppm)**

| | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Na | 2520 | 8130 | 7780 | 5700 | 4300 | 6050 | 7670 | 4990 | 5820 |
| K | 27800 | 44300 | 45400 | 24300 | 21100 | 19000 | 28500 | 15500 | 20400 |
| Rb | 134 | 182 | 170 | 152 | 118 | 108 | 182 | 85 | 96 |
| Cs | 7 | 8 | 9 | 12 | 11 | 8 | 14 | 6 | 6 |
| Ba | 507 | 616 | 583 | 626 | 504 | 525 | 688 | 498 | 467 |
| Sr | 94 | 46 | 75 | 76 | 91 | 54 | 190 | 193 | 184 |
| Sc | 9 | 9 | 8 | 18 | 15 | 18 | 22 | 12 | 15 |
| Ti | 3710 | 1170 | 916 | 10900 | 4130 | 6740 | 4580 | 5670 | 6490 |
| Al | 68800 | 49800 | 50300 | 91000 | 73700 | 66800 | 105000 | 54800 | 79600 |
| Cr | 57 | 43 | 18 | 104 | 90 | 180 | 123 | 118 | 104 |
| V | 97 | 28 | 19 | 313 | 107 | 156 | 118 | 107 | 147 |
| Mn | 426 | 226 | 189 | 861 | 655 | 1020 | 1110 | 702 | 766 |
| Fe | 27000 | 29800 | 24600 | 45500 | 38200 | 68900 | 52500 | 52900 | 49300 |
| Co | 10 | 12 | 8 | 20 | 17 | 26 | 24 | 20 | 17 |
| Ni | 25 | 6 | 2 | 46 | 40 | 60 | 55 | 44 | 41 |
| Zn | 167 | 132 | 75 | 186 | 117 | 195 | 205 | 142 | 148 |
| As | 59 | 34 | 18 | 28 | 17 | 42 | 29 | 28 | 26 |
| Sb | 5 | 4 | 1 | 3 | 1 | 5 | 4 | 4 | 3 |
| La | 43 | 61 | 59 | 63 | 47 | 77 | 60 | 74 | 59 |
| Ce | 74 | 108 | 118 | 117 | 93 | 152 | 115 | 145 | 110 |
| Nd | 27 | 40 | 44 | 46 | 31 | 56 | 43 | 53 | 42 |
| Sm | 5 | 8 | 10 | 8 | 6 | 9 | 8 | 9 | 9 |
| Tb | 0,60 | 0,38 | 0,36 | 1,24 | 0,95 | 1,47 | 1,06 | 1,13 | 0,92 |
| Dy | 4,01 | 2,55 | 2,36 | 7,22 | 4,92 | 5,01 | 4,74 | 5,47 | 6,59 |
| Yb | 2,33 | 3,31 | 5,38 | 3,02 | 2,62 | 2,92 | 4,53 | 2,22 | 3,49 |
| Lu | 0,42 | 0,57 | 0,97 | 0,60 | 0,45 | 0,41 | 0,48 | 0,39 | 0,53 |
| Hf | 7,93 | 8,47 | 9,83 | 7,51 | 7,12 | 5,77 | 4,70 | 8,42 | 10,90 |
| Ta | 1,12 | 1,41 | 1,76 | 1,76 | 1,42 | 1,69 | 1,65 | 1,53 | 1,44 |
| Mo | 0,91 | 0,44 | 0,59 | 1,57 | 1,59 | 2,25 | 1,67 | 2,50 | 0,98 |
| W | 2,85 | 1,38 | 1,42 | 3,03 | 2,06 | 2,79 | 2,59 | 2,37 | 2,41 |
| Th | 13,00 | 18,70 | 27,50 | 19,40 | 14,30 | 16,60 | 19,00 | 14,00 | 13,50 |
| U | 3,19 | 4,40 | 8,08 | 4,62 | 2,89 | 2,63 | 3,45 | 2,45 | 2,66 |

**ANNEXE 2 : Résultats bruts des sédiments
(Campagne de l'hiver 2005) (Les teneurs sont en ppm)**

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 23 | 43 | 25 | 30 | 57 | 70 | 80 | 92 | 43 |
| Na | 1330 | 2920 | 11100 | 10800 | 6510 | 5100 | 4730 | 4960 | 5050 |
| K | 16600 | 26200 | 45300 | 34500 | 28400 | 19700 | 24200 | 25800 | 20000 |
| Rb | 104 | 154 | 234 | 203 | 155 | 121 | 146 | 156 | 105 |
| Cs | 7 | 7 | 6 | 9 | 7 | 7 | 11 | 12 | 7 |
| Ca | 909 | 5524 | 3976 | 6454 | 5545 | 24729 | 15045 | 22486 | 12752 |
| Sr | 79 | 56 | 75 | 100 | 87 | 146 | 143 | 169 | 118 |
| Sc | 9 | 9 | 6 | 10 | 13 | 15 | 15 | 17 | 13 |
| Ba | 428 | 465 | 440 | 449 | 508 | 456 | 545 | 566 | 465 |
| Y | 26 | 23 | 47 | 61 | 29 | 32 | 33 | 36 | 28 |
| Ti | 4338 | 3990 | 3148 | 5991 | 5496 | 7002 | 5886 | 6479 | 5180 |
| Al | 54317 | 64179 | 61594 | 71600 | 80046 | 75159 | 90597 | 104325 | 74619 |
| Cr | 58 | 64 | 17 | 40 | 81 | 160 | 94 | 103 | 90 |
| V | 73 | 85 | 34 | 59 | 114 | 119 | 118 | 138 | 101 |
| Mn | 795 | 428 | 337 | 619 | 682 | 853 | 740 | 1219 | 758 |
| Fe | 30553 | 31196 | 17889 | 33616 | 40180 | 48342 | 39956 | 43401 | 42923 |
| Co | 15 | 9 | 5 | 11 | 15 | 19 | 17 | 18 | 16 |
| Ni | 30 | 28 | 8 | 20 | 45 | 50 | 42 | 49 | 38 |
| Cu | 24 | 27 | 9 | 16 | 28 | 32 | 28 | 31 | 24 |
| Zn | 156 | 237 | 56 | 105 | 161 | 122 | 124 | 122 | 112 |
| As | 56 | 48 | 22 | 27 | 33 | 29 | 20 | 27 | 23 |
| Sb | 3 | 5 | 1 | 2 | 4 | 8 | 1 | 4 | 3 |
| Cd | 0,32 | 0,53 | 0,20 | 0,35 | 0,33 | 0,30 | 0,25 | 0,31 | 0,21 |
| Si | 351113 | 309322 | 340225 | 310215 | 304791 | 279464 | 269896 | 246482 | 308126 |
| Sn | 11 | 10 | 46 | 11 | 4 | 4 | 3 | 4 | 3 |
| La | 49 | 35 | 46 | 59 | 41 | 48 | 45 | 52 | 54 |
| Ce | 104 | 75 | 101 | 127 | 86 | 101 | 93 | 107 | 117 |
| Pr | 12 | 8 | 11 | 14 | 10 | 11 | 10 | 12 | 12 |
| Nd | 43 | 30 | 44 | 55 | 35 | 43 | 39 | 44 | 52 |
| Sm | 7 | 5 | 8 | 10 | 6 | 8 | 7 | 8 | 9 |
| Gd | 6,83 | 4,37 | 6,79 | 8,46 | 5,67 | 6,79 | 6,47 | 7,17 | 6,59 |
| Tb | 0,89 | 0,70 | 1,14 | 1,39 | 0,88 | 1,00 | 0,98 | 1,08 | 0,86 |
| Dy | 4,24 | 4,17 | 7,93 | 9,86 | 5,71 | 6,08 | 5,76 | 6,28 | 4,99 |
| Ho | 0,88 | 0,78 | 1,59 | 1,98 | 1,01 | 1,12 | 1,12 | 1,25 | 0,96 |
| Er | 2,51 | 2,24 | 4,72 | 5,91 | 2,88 | 3,14 | 3,15 | 3,41 | 2,67 |
| Tm | 0,37 | 0,34 | 0,73 | 0,94 | 0,44 | 0,46 | 0,47 | 0,52 | 0,41 |
| Yb | 2,15 | 2,13 | 4,65 | 6,88 | 3,33 | 3,25 | 3,19 | 3,54 | 2,87 |
| Lu | 0,37 | 0,34 | 0,70 | 0,99 | 0,45 | 0,45 | 0,46 | 0,48 | 0,39 |
| Zr | 489,30 | 277,95 | 435,15 | 703,35 | 269,70 | 353,15 | 265,80 | 259,10 | 320,15 |
| Hf | 10,88 | 6,25 | 10,49 | 14,32 | 6,14 | 7,51 | 6,10 | 5,53 | 6,42 |
| Ta | 0,89 | 0,95 | 1,23 | 1,96 | 1,12 | 1,58 | 1,38 | 1,58 | 1,20 |
| Nb | 1,11 | 1,08 | 1,36 | 2,22 | 1,35 | 1,84 | 1,76 | 1,95 | 1,47 |
| Mo | 0,87 | 0,96 | 1,07 | 0,81 | 0,95 | 1,41 | 1,03 | 1,40 | 1,18 |
| W | 1,96 | 2,88 | 7,47 | 4,61 | 2,39 | 2,47 | 1,98 | 2,36 | 2,02 |
| Pb | 37,88 | 81,18 | 27,80 | 34,43 | 69,53 | 36,36 | 31,13 | 38,38 | 32,41 |
| Th | 12,10 | 12,19 | 21,08 | 27,09 | 12,29 | 12,70 | 13,59 | 15,57 | 11,39 |
| U | 3,29 | 2,73 | 5,10 | 6,97 | 2,63 | 2,78 | 2,86 | 3,18 | 2,40 |

**ANNEXE 3 : Résultats bruts de la matière en suspension
(Campagne de l'hiver 2004)(Les teneurs sont en ppt)**

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 41912 | 48962 | 23881 | 1627 | 12222 | 7446 | 7914 | 16099 | 25315 |
| Na | 37867 | 137867 | 1093333 | 65600 | 52267 | 135733 | 79200 | 97600 | 99200 |
| K | 36000 | 57067 | 317333 | 86133 | 14133 | 96800 | 14933 | 18667 | 14933 |
| Rb | 9097 | 10831 | 5062 | 78 | 2756 | 1883 | 1866 | 3466 | 5555 |
| Cs | 25276 | 30009 | 14354 | 899 | 7677 | 4701 | 5050 | 9541 | 15398 |
| Sr | 3233 | 4961 | 1666 | 327 | 1393 | 1259 | 1228 | 1263 | 2485 |
| Sc | 11 | 7 | 22 | 66 | 4 | 43 | 3 | 5 | 4 |
| Ba | 16858 | 113712 | 8637 | 17588 | 11269 | 19546 | 11639 | 4917 | 14752 |
| Y | 349 | 444 | 138 | 148 | 123 | 103 | 77 | 130 | 218 |
| Ti | 80917 | 99145 | 43171 | 11361 | 26147 | 20166 | 17509 | 30438 | 50311 |
| Al | 62201 | 274464 | 51891 | 312098 | 62005 | 164120 | 49460 | 27045 | 74196 |
| Cr | 2704 | 3793 | 1453 | 189 | 1101 | 832 | 897 | 868 | 1857 |
| V | 2933 | 3486 | 1631 | 216 | 875 | 696 | 566 | 1136 | 1792 |
| Mn | 17397 | 25505 | 1782 | 1164 | 6746 | 5924 | 5431 | 2836 | 12800 |
| Fe | 173337 | 75128 | 127684 | 345649 | 34129 | 95256 | 24203 | 1542 | 25426 |
| Co | 3593 | 4283 | 2006 | 137 | 1095 | 711 | 734 | 1367 | 2202 |
| Ni | 38930 | 45396 | 22284 | 1877 | 11327 | 6776 | 7302 | 14955 | 23492 |
| Cu | 2135 | 2577 | 1260 | 104 | 643 | 398 | 1993 | 849 | 1334 |
| Zn | 90029 | 42333 | 8787 | 20112 | 12740 | 22157 | 14801 | 5870 | 17144 |
| As | 2578 | 3240 | 1566 | 101 | 809 | 484 | 521 | 1067 | 1677 |
| Sb | 459 | 549 | 250 | 13 | 144 | 91 | 96 | 171 | 280 |
| Cd | 53 | 85 | 16 | 0 | 15 | 12 | 11 | 20 | 31 |
| Sn | 908 | 1123 | 492 | 39 | 294 | 183 | 220 | 336 | 561 |
| La | 187 | 265 | 29 | 271 | 86 | 122 | 55 | 63 | 123 |
| Ce | 390 | 544 | 67 | 544 | 173 | 245 | 113 | 129 | 254 |
| Pr | 73 | 96 | 22 | 63 | 29 | 33 | 18 | 26 | 46 |
| Nd | 191 | 265 | 30 | 257 | 87 | 110 | 54 | 64 | 123 |
| Sm | 177 | 217 | 84 | 44 | 59 | 46 | 37 | 66 | 109 |
| Tb | 64 | 76 | 34 | 4 | 20 | 13 | 13 | 24 | 39 |
| Dy | 126 | 155 | 60 | 32 | 42 | 31 | 26 | 47 | 78 |
| Ho | 51 | 61 | 27 | 4 | 16 | 11 | 10 | 19 | 31 |
| Er | 114 | 138 | 59 | 13 | 36 | 25 | 23 | 43 | 70 |
| Tm | 77 | 91 | 43 | 1 | 23 | 14 | 15 | 29 | 47 |
| Yb | 2 | 4 | 10 | 18 | 1 | 6 | 2 | 2 | 2 |
| Lu | 90 | 106 | 51 | 2 | 27 | 17 | 17 | 34 | 55 |
| Hf | 4517 | 5295 | 2579 | 198 | 1321 | 799 | 854 | 1733 | 2729 |
| Ta | 967 | 1160 | 542 | 12 | 302 | 191 | 201 | 362 | 592 |
| W | 2146 | 2528 | 1211 | 67 | 639 | 393 | 419 | 818 | 1302 |
| Pb | 5470 | 6652 | 2934 | 94 | 1741 | 1088 | 1231 | 2060 | 3352 |
| Th | 6438 | 7536 | 3666 | 241 | 1887 | 1148 | 1222 | 2468 | 3891 |
| U | 178 | 221 | 85 | 63 | 57 | 37 | 37 | 67 | 109 |

**ANNEXE 3 : Résultats bruts de la matière en suspension
(Campagne de l'été 2004)(Les teneurs sont en ppt)**

| | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 158 | 158 | 315 | 124 | 406 | 553 | 2099 | 367 | 2917 |
| Rb | 358 | 327 | 730 | 204 | 425 | 739 | 2236 | 565 | 2338 |
| Cs | 21 | 30 | 70 | 21 | 37 | 51 | 170 | 53 | 264 |
| Sr | 5511 | 372 | 420 | 264 | 415 | 787 | 869 | 198 | 1284 |
| Ba | 194985 | 11503 | 9950 | 9037 | 17908 | 37651 | 40807 | 4730 | 34742 |
| Y | 15,43 | 1,91 | 1,24 | 2,73 | 0,19 | 33,38 | 123,08 | -0,29 | 157,45 |
| Ti | 4785 | 13851 | 28079 | 8703 | 14393 | 17627 | 67751 | 12601 | 159819 |
| Al | 137481 | 102137 | 57581 | 54646 | 64362 | 117985 | 675828 | 46092 | 694857 |
| V | 271 | 435 | 583 | 279 | 654 | 876 | 4160 | 751 | 6559 |
| Mn | 65743 | 11264 | 51382 | 20680 | 30877 | 26539 | 49730 | 6801 | 79970 |
| Fe | 545291 | 229827 | 515622 | 86906 | 176895 | 222857 | 1108840 | 186582 | 2407966 |
| Co | 193 | 82 | 169 | 55 | 125 | 128 | 529 | 78 | 1078 |
| Cu | 740 | 209 | 179 | 100 | 223 | 378 | 1253 | 152 | 2197 |
| Zn | 329563 | 15660 | 14660 | 12836 | 23619 | 46590 | 51280 | 6159 | 91538 |
| As | 1619 | 1749 | 1714 | 225 | 203 | 405 | 1213 | 168 | 2614 |
| Sb | 16 | 12 | 7 | 8 | 7 | 17 | 73 | 12 | 142 |
| Cd | 73 | 5 | 7 | 4 | 6 | 20 | 26 | 2 | 45 |
| Sn | 42 | 27 | 70 | 12 | 19 | 34 | 102 | 18 | 200 |
| La | 21,06 | 7,82 | 5,10 | 11,13 | 7,92 | 95,08 | 230,36 | 2,35 | 385,57 |
| Ce | 130,34 | 65,47 | 173,60 | 39,15 | 197,17 | 303,26 | 917,66 | 28,06 | 729,06 |
| Pr | 3,83 | 2,06 | 1,36 | 2,56 | 2,06 | 24,98 | 62,10 | 0,75 | 110,44 |
| Nd | 14,93 | 8,38 | 5,36 | 9,89 | 8,27 | 97,25 | 242,13 | 3,10 | 455,49 |
| Sm | 4,99 | 1,53 | 1,20 | 1,92 | 1,44 | 17,63 | 49,30 | 0,71 | 90,17 |
| Tb | 0,36 | 0,14 | 0,13 | 0,15 | 0,13 | 1,85 | 6,30 | 0,03 | 9,06 |
| Dy | 2,31 | 0,78 | 0,61 | 0,87 | 0,53 | 9,76 | 33,90 | 0,23 | 46,06 |
| Ho | 0,50 | 0,12 | 0,11 | 0,15 | 0,10 | 1,75 | 6,31 | 0,03 | 8,76 |
| Er | 4,74 | 0,35 | 0,33 | 0,43 | 0,26 | 5,39 | 18,90 | 0,08 | 24,14 |
| Tm | 0,23 | 0,02 | 0,03 | 0,06 | 0,04 | 0,65 | 2,62 | 0,02 | 3,31 |
| Yb | 1,43 | 0,29 | 0,28 | 0,32 | 0,25 | 4,38 | 17,74 | 0,09 | 22,56 |
| Lu | 0,27 | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,02 | 0,61 | 2,55 | 0,02 | 3,27 |
| Hf | 150 | 15 | 16 | 2 | 14 | 30 | 88 | 6 | 246 |
| Ta | 7 | 11 | 21 | 7 | 10 | 11 | 27 | 9 | 79 |
| W | 18 | 17 | 45 | 5 | 6 | 10 | 41 | 6 | 101 |
| Pb | 462 | 456 | 266 | 134 | 406 | 345 | 1326 | 227 | 2784 |
| Th | 4,07 | 4,21 | 0,06 | 1,05 | 1,91 | 26,74 | 91,47 | 2,31 | 123,66 |
| U | 24 | 18 | 51 | 6 | 10 | 16 | 75 | 9 | 107 |

**ANNEXE 3 : Résultats bruts de la matière en suspension
(Campagne de l'hiver 2005)(Les teneurs sont en ppt)**

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 158 | 235 | 367 | 1086 | 415 | 860 | 1581 | 911 | 3956 | 2786 |
| Na | 46400 | 66933 | 66000 | 128667 | 78667 | 127733 | 158667 | 210667 | 393333 | 376000 |
| K | 31467 | 140000 | 104933 | 384000 | 90667 | 205333 | 597333 | 214667 | 2000000 | 1533333 |
| Rb | 221 | 651 | 933 | 3347 | 453 | 1145 | 3640 | 1453 | 12013 | 10053 |
| Cs | 14 | 37 | 55 | 235 | 339 | 99 | 277 | 86 | 895 | 721 |
| Ca | 427 | 61600 | 52133 | 236000 | 50800 | 87733 | 224000 | 90400 | 401333 | 568000 |
| Sr | 73 | 596 | 503 | 381 | 471 | 492 | 199 | 683 | 58 | 118 |
| Sc | 20 | 52 | 76 | 199 | 47 | 123 | 369 | 132 | 1223 | 1008 |
| Ba | 624 | 4400 | 1587 | 17067 | 1947 | 4213 | 10027 | 3907 | 39467 | 30267 |
| Y | 20 | 55 | 83 | 57 | 23 | 3 | 7 | 3 | 42 | 15 |
| Ti | 4213 | 14933 | 28533 | 62000 | 13467 | 24933 | 126800 | 27467 | 232000 | 186667 |
| Al | 232000 | 324000 | 406667 | 1274667 | 253333 | 741333 | 2320000 | 732000 | 7293333 | 5613333 |
| Cr | 724 | 955 | 683 | 1333 | 729 | 1299 | 2507 | 1209 | 7173 | 3567 |
| V | 273 | 480 | 499 | 1225 | 381 | 1285 | 3440 | 1199 | 7973 | 6520 |
| Mn | 504 | 5187 | 13187 | 103867 | 14800 | 21333 | 68667 | 30933 | 91733 | 90400 |
| Fe | 55333 | 380000 | 368000 | 1040000 | 186667 | 316000 | 965333 | 337333 | 2880000 | 2506667 |
| Co | 16 | 125 | 68 | 359 | 51 | 122 | 436 | 130 | 1040 | 912 |
| Ni | 127 | 235 | 152 | 304 | 221 | 338 | 649 | 348 | 1827 | 1308 |
| Cu | 464 | 2367 | 2145 | 405 | 2944 | 3337 | 8849 | 3356 | 913 | 25607 |
| Zn | 604 | 7947 | 1520 | 7720 | 1136 | 1480 | 4600 | 1707 | 12280 | 10480 |
| As | 70 | 293 | 303 | 1387 | 455 | 295 | 451 | 295 | 1427 | 1317 |
| Sb | 7 | 40 | 12 | 47 | 20 | 35 | 30 | 38 | 180 | 160 |
| Cd | 2 | 14 | 1 | 11 | 3 | 3 | 4 | 3 | 11 | 9 |
| Sn | 12 | 42 | 36 | 117 | 27 | 26 | 54 | 24 | 154 | 106 |
| La | 51 | 149 | 333 | 749 | 172 | 411 | 1141 | 425 | 3360 | 2760 |
| Ce | 75 | 281 | 625 | 1453 | 303 | 763 | 2200 | 809 | 6667 | 5320 |
| Pr | 11 | 21 | 48 | 46 | 25 | 6 | 15 | 7 | 1 | 12 |
| Nd | 38 | 131 | 275 | 652 | 110 | 311 | 824 | 352 | 2653 | 1973 |
| Sm | 6 | 22 | 61 | 144 | 32 | 67 | 177 | 657 | 517 | 431 |
| Tb | 0,90 | 2,07 | 9,80 | 15,20 | 3,40 | 5,60 | 12,15 | 5,85 | 40,53 | 41,73 |
| Dy | 5,13 | 23,47 | 70,00 | 131,47 | 121,60 | 45,20 | 113,47 | 38,67 | 245,33 | 165,33 |
| Ho | 0,84 | 11,90 | 4,18 | 4,56 | 1,34 | 0,18 | 1,50 | 0,23 | 0,25 | 1,52 |
| Er | 2,29 | 2,21 | 11,12 | 12,72 | 3,74 | 0,49 | 4,52 | 0,64 | 0,94 | 4,92 |
| Tm | 0,31 | 6,27 | 1,46 | 1,77 | 0,51 | 0,07 | 0,67 | 0,09 | 0,15 | 0,81 |
| Yb | 4,48 | 11,75 | 39,87 | 76,53 | 12,97 | 12,85 | 63,87 | 22,67 | 162,67 | 133,33 |
| Lu | 0,27 | 1,07 | 4,87 | 9,43 | 1,69 | 2,43 | 7,96 | 2,45 | 22,13 | 17,33 |
| Hf | 5 | 13 | 43 | 91 | 133 | 25 | 88 | 29 | 220 | 209 |
| Ta | 4 | 8 | 15 | 35 | 10 | 11 | 35 | 11 | 77 | 62 |
| W | 14 | 20 | 23 | 113 | 20 | 5 | 37 | 15 | 171 | 171 |
| Pb | 67 | 45 | 196 | 1841 | 354 | 277 | 515 | 273 | 1864 | 2153 |
| Th | 14 | 50 | 106 | 297 | 55 | 107 | 315 | 117 | 949 | 755 |
| U | 28 | 39 | 91 | 152 | 38 | 49 | 66 | 57 | 105 | 94 |

**ANNEXE 4 : Résultats bruts de la phase colloïdale
(Campagne de l'hiver 2004) (Les teneurs sont en ppt)**

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 4821 | 7122 | 9136 | 11287 | 10071 | 7271 | 7497 | 19466 | 6654 | 9338 |
| Na | 45067 | 44800 | 54400 | 54933 | 59200 | 72533 | 81067 | 97867 | 93333 | 125333 |
| K | 16000 | 17600 | 23413 | 13680 | 13600 | 8533 | 10933 | 10133 | 19200 | 13387 |
| Rb | 1874 | 2858 | 3674 | 4503 | 4027 | 2842 | 3008 | 7748 | 2715 | 3764 |
| Cs | 3549 | 5440 | 6953 | 8557 | 7660 | 5392 | 5715 | 14721 | 5067 | 7100 |
| Sr | 4057 | 6301 | 8232 | 9939 | 8877 | 6045 | 6673 | 17125 | 6068 | 8344 |
| Sc | 1,44 | 0,60 | 1,57 | 1,92 | 0,21 | 0,17 | 0,23 | 1,23 | 8,80 | 0,64 |
| Ba | 2880 | 4053 | 4160 | 5067 | 4480 | 1067 | 3173 | 4800 | 8693 | 11467 |
| Y | 121 | 191 | 248 | 300 | 269 | 188 | 199 | 516 | 190 | 251 |
| Ti | 25522 | 39698 | 50975 | 62784 | 55900 | 39257 | 41520 | 107200 | 37738 | 51793 |
| Al | 34511 | 106658 | 140383 | 171315 | 148389 | 90607 | 111654 | 280380 | 130314 | 145495 |
| Cr | 9234 | 13930 | 17957 | 22132 | 19639 | 14043 | 14668 | 37999 | 13000 | 18273 |
| V | 5310 | 8128 | 10391 | 12830 | 11436 | 8052 | 8534 | 22000 | 7624 | 10625 |
| Mn | 16123 | 24971 | 32399 | 39155 | 34921 | 24531 | 26035 | 67146 | 27797 | 32505 |
| Fe | 34893 | 59387 | 79930 | 90122 | 79548 | 54626 | 56922 | 149336 | 76649 | 74396 |
| Co | 4673 | 7096 | 9078 | 11190 | 10006 | 7036 | 7468 | 19254 | 6666 | 9363 |
| Ni | 43352 | 63567 | 81484 | 101045 | 89786 | 65699 | 66414 | 173797 | 58870 | 83082 |
| Cu | 7057 | 10211 | 13140 | 16127 | 14463 | 10487 | 10784 | 27992 | 9649 | 13726 |
| Zn | 31008 | 57617 | 75027 | 92577 | 81381 | 52933 | 61438 | 154685 | 61969 | 79350 |
| As | 6016 | 8794 | 11276 | 13949 | 12427 | 9014 | 9223 | 24071 | 8221 | 11577 |
| Sb | 62 | 88 | 122 | 141 | 128 | 93 | 92 | 247 | 88 | 121 |
| Cd | 130 | 203 | 272 | 320 | 291 | 193 | 218 | 557 | 285 | 271 |
| Sn | 283 | 421 | 549 | 664 | 623 | 420 | 448 | 1141 | 401 | 564 |
| La | 201 | 312 | 405 | 491 | 440 | 307 | 325 | 840 | 313 | 409 |
| Ce | 182 | 292 | 383 | 463 | 409 | 285 | 303 | 784 | 320 | 382 |
| Pr | 22 | 36 | 47 | 56 | 50 | 35 | 37 | 95 | 38 | 47 |
| Nd | 75 | 122 | 160 | 193 | 170 | 118 | 125 | 325 | 135 | 159 |
| Sm | 22 | 35 | 46 | 56 | 49 | 35 | 37 | 95 | 37 | 46 |
| Tb | 5 | 7 | 9 | 11 | 10 | 7 | 7 | 19 | 7 | 9 |
| Dy | 33 | 49 | 64 | 78 | 69 | 49 | 52 | 133 | 49 | 65 |
| Ho | 4 | 7 | 9 | 11 | 10 | 7 | 7 | 19 | 7 | 9 |
| Er | 13 | 21 | 28 | 34 | 30 | 21 | 22 | 57 | 22 | 28 |
| Tm | 5 | 7 | 9 | 11 | 10 | 7 | 7 | 19 | 7 | 9 |
| Yb | 18 | 28 | 37 | 44 | 40 | 28 | 30 | 76 | 28 | 37 |
| Lu | 5 | 7 | 9 | 11 | 10 | 7 | 7 | 19 | 7 | 10 |
| Hf | 1185 | 1779 | 2279 | 2813 | 2510 | 1794 | 1866 | 4841 | 1661 | 2329 |
| Ta | 282 | 405 | 520 | 646 | 576 | 423 | 427 | 1119 | 381 | 536 |
| W | 595 | 896 | 1189 | 1417 | 1294 | 897 | 958 | 2472 | 851 | 1188 |
| Pb | 2951 | 4453 | 5723 | 6968 | 6272 | 4444 | 4670 | 12093 | 4197 | 5870 |
| Th | 227 | 343 | 441 | 543 | 484 | 346 | 360 | 934 | 325 | 450 |
| U | 32 | 51 | 65 | 80 | 70 | 49 | 52 | 134 | 48 | 65 |

**ANNEXE 4 : Résultats bruts de la phase colloïdale
(Campagne de l'été 2004)(Les teneurs sont en ppt)**

| | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 32 | 14 | 16 | 39 | 23 | 75 | 63 | 25 | 183 |
| Rb | 18 | 55 | 7 | 2 | 43 | 25 | 69 | 50 | 43 |
| Cs | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 13 |
| Sr | 1128 | 449 | 597 | 546 | 970 | 2506 | 3049 | 820 | 1797 |
| Ba | 21911 | 9304 | 19597 | 18953 | 12724 | 8179 | 11341 | 11072 | 14977 |
| Y | 52 | 61 | 62 | 33 | 26 | 24 | 26 | 20 | 7 |
| Ti | 25031 | 19402 | 23136 | 21457 | 16109 | 16878 | 19386 | 15111 | 10975 |
| Al | 29810 | 34693 | 35583 | 33187 | 27507 | 15245 | 19903 | 21804 | 30529 |
| Cr | 1857 | 200 | 27 | 477 | 28 | 27 | 30 | 137 | 524 |
| V | 167 | 163 | 132 | 55 | 22 | 33 | 41 | 29 | 24 |
| Mn | 21702 | 6550 | 4644 | 4098 | 1963 | 4062 | 4906 | 1531 | 1103 |
| Fe | 152051 | 34013 | 17840 | 5380 | 5217 | 5391 | 5826 | 4976 | 34527 |
| Co | 880 | 755 | 806 | 591 | 357 | 416 | 470 | 283 | 188 |
| Ni | 3888 | 3543 | 3814 | 2722 | 1868 | 1792 | 1887 | 1068 | 1098 |
| Cu | 432 | 580 | 411 | 374 | 385 | 388 | 403 | 408 | 760 |
| Zn | 8247 | 5587 | 8129 | 8505 | 5794 | 4439 | 5681 | 5334 | 29866 |
| As | 168 | 155 | 47 | 96 | 64 | 49 | 51 | 28 | 140 |
| Sb | 1,20 | 5,30 | 0,29 | 6,33 | 1,74 | 0,64 | 1,80 | 0,95 | 21,53 |
| Cd | 1,70 | 3,79 | 2,82 | 1,88 | 2,39 | 3,95 | 2,02 | 3,96 | 9,36 |
| La | 0,84 | 5,63 | 6,85 | 2,08 | 2,38 | 0,12 | 0,75 | 0,15 | 46,58 |
| Ce | 1,20 | 9,15 | 2,15 | 1,22 | 0,93 | 0,51 | 0,83 | 0,17 | 10,73 |
| Pr | 0,11 | 0,74 | 0,27 | 0,05 | 0,09 | 0,04 | 0,08 | 0,03 | 1,25 |
| Nd | 0,39 | 3,69 | 0,99 | 0,32 | 0,13 | 0,11 | 0,36 | 0,08 | 5,22 |
| Sm | 0,10 | 0,64 | 0,13 | 0,02 | 0,02 | 0,05 | 0,04 | 0,01 | 1,17 |
| Tb | 0,05 | 0,14 | 0,08 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,05 | 0,06 | 0,32 |
| Dy | 0,14 | 0,65 | 0,22 | 0,16 | 0,11 | 0,12 | 0,22 | 0,09 | 1,23 |
| Ho | 0,05 | 0,15 | 0,08 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,39 |
| Er | 0,34 | 0,52 | 0,42 | 0,37 | 0,25 | 0,20 | 0,25 | 0,19 | 1,69 |
| Tm | 0,05 | 0,09 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,28 |
| Yb | 0,07 | 0,36 | 0,08 | 0,03 | 0,05 | 0,03 | 0,05 | 0,02 | 0,73 |
| Lu | 0,01 | 0,03 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,19 |
| Hf | 2,77 | 1,89 | 8,35 | 2,51 | 5,77 | 9,35 | 15,51 | 2,34 | 27,15 |
| Ta | 33,36 | 32,26 | 33,90 | 34,67 | 33,69 | 31,38 | 31,13 | 36,62 | 0,75 |
| W | 1,35 | 8,40 | 0,98 | 1,91 | 0,56 | 0,74 | 1,42 | 1,48 | 16,18 |
| Pb | 58,50 | 133,42 | 52,93 | 55,94 | 60,18 | 46,46 | 51,23 | 49,88 | 211,37 |
| Th | 1,44 | 1,32 | 2,23 | 1,14 | 1,16 | 2,11 | 3,15 | 1,30 | 7,33 |
| U | 0,37 | 1,42 | 1,27 | 0,56 | 0,41 | 0,57 | 0,66 | 0,80 | 2,69 |

**ANNEXE 4 : Résultats bruts de la phase colloïdale
(Campagne de l'hiver 2005)(Les teneurs sont en ppt)**

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 3 | 10 | 7 | 11 | 32 | 112 | 22 | 105 | 91 | 37 |
| Na | 42800 | 34133 | 46400 | 30933 | 209333 | 86800 | 74933 | 67733 | 262667 | 116000 |
| K | 3547 | 14133 | 8613 | 19467 | 14133 | 11867 | 10627 | 16667 | 13867 | 21467 |
| Rb | 18 | 28 | 21 | 30 | 20 | 20 | 23 | 21 | 24 | 23 |
| Cs | 0,67 | 0,84 | 0,95 | 0,93 | 1,81 | 0,67 | 0,75 | 5,69 | 0,82 | 6,01 |
| Ca | 5293 | 19733 | 15067 | 21333 | 57467 | 33467 | 32667 | 43867 | 53200 | 32533 |
| Sr | 10 | 78 | 74 | 48 | 112 | 225 | 259 | 247 | 302 | 145 |
| Sc | 0,27 | 0,55 | 0,68 | 0,80 | 0,57 | 0,46 | 0,55 | 0,48 | 0,55 | 0,57 |
| Ba | 152 | 193 | 152 | 319 | 0 | 157 | 153 | 153 | 167 | 179 |
| Y | 0,45 | 0,55 | 0,78 | 7,24 | 0,46 | 0,21 | 0,01 | 0,06 | 0,40 | 0,17 |
| Ti | 165 | 252 | 233 | 241 | 1787 | 892 | 937 | 337 | 1813 | 644 |
| Al | 825 | 751 | 1293 | 1096 | 839 | 800 | 959 | 577 | 2240 | 923 |
| Cr | 457 | 365 | 392 | 469 | 532 | 419 | 497 | 397 | 392 | 512 |
| V | 2 | 2 | 5 | 312 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 3 |
| Mn | 28 | 532 | 48 | 248 | 61 | 65 | 39 | 87 | 171 | 42 |
| Fe | 1693 | 13293 | 2533 | 17467 | 1075 | 1520 | 1235 | 1056 | 1197 | 1360 |
| Co | 2 | 10 | 2 | 6 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Ni | 835 | 649 | 535 | 20 | 551 | 37 | 504 | 531 | 25 | 5 |
| Cu | 79 | 78 | 24 | 507 | 23 | 16 | 22 | 12 | 35 | 17 |
| Zn | 147 | 268 | 145 | 213 | 141 | 540 | 161 | 443 | 168 | 160 |
| As | 12 | 10 | 12 | 29 | 25 | 16 | 189 | 16 | 29 | 22 |
| Sb | 1,48 | 1,63 | 1,56 | 1,37 | 1,73 | 1,14 | 0,45 | 2,56 | 1,22 | 1,60 |
| Cd | 0,44 | 0,21 | 0,12 | 11,99 | 5,20 | 0,25 | 3,27 | 1,99 | 0,35 | 0,03 |
| Sn | 1,05 | 0,35 | 0,73 | 0,88 | 14,89 | 0,39 | 1,77 | 2,13 | 1,32 | 1,13 |
| La | 4,39 | 3,92 | 4,71 | 12,20 | 9,24 | 5,69 | 6,88 | 6,11 | 10,72 | 24,53 |
| Ce | 304 | 287 | 315 | 309 | 533 | 360 | 421 | 377 | 607 | 48 |
| Pr | 0,06 | 0,13 | 0,26 | 2,22 | 0,08 | 0,06 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Nd | 10,87 | 15,60 | 2,24 | 14,93 | 12,12 | 12,11 | 8,67 | 15,07 | 9,32 | 19,87 |
| Sm | 0,85 | 0,77 | 0,89 | 2,04 | 1,67 | 1,06 | 1,28 | 1,13 | 1,92 | 7,36 |
| Tb | 0,22 | 0,25 | 0,21 | 0,26 | 0,22 | 0,02 | 1,43 | 0,23 | 1,19 | 0,32 |
| Dy | 0,51 | 7,21 | 0,64 | 0,74 | 4,81 | 2,68 | 3,03 | 0,93 | 5,43 | 1,92 |
| Ho | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 1,44 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Er | 0,01 | 0,03 | 0,07 | 0,33 | 0,05 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Tm | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,82 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,18 | 0,00 | 0,00 |
| Yb | 12,60 | 11,63 | 13,05 | 13,12 | 23,60 | 15,47 | 8,07 | 16,40 | 27,07 | 20,93 |
| Lu | 0,06 | 0,07 | 0,05 | 0,07 | 0,06 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,05 | 0,06 |
| Hf | 0,38 | 0,35 | 0,30 | 0,49 | 0,29 | 0,29 | 0,30 | 0,33 | 0,22 | 0,31 |
| Ta | 7 | 7 | 6 | 7 | 7 | 9 | 7 | 8 | 7 | 8 |
| W | 18 | 16 | 22 | 20 | 41 | 24 | 30 | 263 | 49 | 92 |
| Pb | 23,62 | 4,03 | 2,63 | 472,56 | 1,02 | 0,54 | 13,46 | 2,38 | 0,86 | 1,65 |
| Th | 4,19 | 0,50 | 0,85 | 0,69 | 97,73 | 0,42 | 0,42 | 0,43 | 0,39 | 9,28 |
| U | 76 | 70 | 81 | 80 | 151 | 97 | 115 | 102 | 171 | 133 |

**ANNEXE 5 : Résultats bruts de la phase dissoute
(Campagne de l'hiver 2004) (Les teneurs sont en ppt)**

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 3021 | 17690 | 14330 | 6808 | 38630 | 26590 | 79020 | 81400 | 59470 | 64810 |
| Rb | 430 | 3525 | 2790 | 481 | 774 | 627 | 1454 | 1626 | 1027 | 1120 |
| Cs | 4 | 25 | 15 | 3 | 13 | 5 | 12 | 6 | 7 | 14 |
| Sr | 36030 | 73640 | 71850 | 98020 | 193000 | 461600 | 282700 | 371700 | 365100 | 349300 |
| Ba | 29980 | 36920 | 33520 | 30070 | 65820 | 61570 | 52470 | 57380 | 98190 | 93230 |
| Y | 3 | 7 | 16 | 38 | 10 | 11 | 8 | 10 | 14 | 13 |
| Ti | 25140 | 48300 | 30790 | 73740 | 26510 | 9702 | 12270 | 9109 | 8096 | 7677 |
| Al | 136400 | 149900 | 157400 | 156500 | 152700 | 161500 | 166800 | 162400 | 159400 | 186500 |
| Cr | 250 | 994 | 1131 | 546 | 1857 | 2901 | 2092 | 2397 | 2298 | 2511 |
| V | 1951 | 4562 | 5549 | 4368 | 7459 | 6581 | 11370 | 18470 | 1327 | 1373 |
| Mn | 5988 | 14450 | 42810 | 56460 | 43110 | 8707 | 3943 | 1767 | 9125 | 6121 |
| Fe | 1724 | 108900 | 49650 | 46180 | 1671 | 629 | 608 | 562 | 1180 | 1055 |
| Co | 45 | 458 | 363 | 226 | 227 | 279 | 216 | 240 | 306 | 276 |
| Ni | 28630 | 1087 | 853 | 33260 | 873 | 1125 | 1049 | 1247 | 1382 | 2106 |
| Cu | 655 | 566 | 1022 | 390 | 863 | 429 | 700 | 536 | 763 | 1056 |
| Zn | 4750 | 5749 | 4220 | 4951 | 1195 | 1276 | 548 | 1191 | 743 | 851 |
| As | 457 | 5026 | 4740 | 973 | 3992 | 1209 | 1819 | 1670 | 1645 | 1636 |
| Sb | 69 | 187 | 178 | 78 | 1859 | 67 | 1610 | 1391 | 1057 | 1206 |
| Sn | 17 | 56 | 104 | 34 | 114 | 230 | 184 | 242 | 293 | 294 |
| Pb | 1305,3 | 3039,3 | 255,3 | 441 | 1563,3 | 230,33 | 379 | 104,3 | 40,3 | 46,3 |
| La | 88 | 101 | 103 | 135 | 97 | 100 | 88 | 82 | 6 | 81 |
| Ce | 96 | 118 | 132 | 226 | 113 | 116 | 101 | 95 | 5 | 87 |
| Pr | 45 | 53 | 54 | 56 | 55 | 53 | 53 | 49 | 2 | 51 |
| Nd | 65 | 83 | 104 | 129 | 79 | 68 | 71 | 64 | 5 | 62 |
| Tb | 7 | 6 | 6 | 7 | 5 | 7 | 6 | 6 | 1 | 7 |
| Dy | 21 | 23 | 27 | 26 | 26 | 20 | 22 | 21 | 2 | 15 |
| Ho | 7 | 6 | 6 | 7 | 7 | 8 | 7 | 5 | 1 | 6 |
| Er | 61 | 44 | 63 | 70 | 49 | 59 | 56 | 73 | 2 | 61 |
| Tm | 10 | 11 | 10 | 9 | 7 | 10 | 11 | 12 | 10 | 10 |
| Yb | 17 | 12 | 10 | 15 | 13 | 13 | 29 | 13 | 1 | 11 |
| Lu | 4 | 3 | 5 | 5 | 4 | 4 | 5 | 5 | 10 | 4 |
| Hf | 116 | 137 | 125 | 136 | 139 | 121 | 117 | 137 | 7 | 121 |
| Ta | 38 | 47 | 46 | 47 | 53 | 84 | 67 | 57 | 11 | 65 |
| W | 0,21 | 0,53 | 24,54 | 52,69 | 270,50 | 65,15 | 403,00 | 58,32 | 21,36 | 20,08 |
| Mo | 33 | 253 | 355 | 632 | 899 | 392 | 929 | 906 | 945 | 1026 |
| Th | 11 | 17 | 24 | 17 | 17 | 14 | 10 | 12 | 4 | 17 |
| U | 111 | 219 | 422 | 1102 | 1106 | 1511 | 1351 | 1464 | 1482 | 1670 |

**ANNEXE 5 : Résultats bruts de la phase dissoute
(Campagne de L'été 2004) (Les teneurs sont en ppt)**

| | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 89950 | 8236 | 8985 | 34320 | 30020 | 169500 | 169100 | 42440 | 75050 |
| Rb | 34340 | 4269 | 2421 | 1617 | 1024 | 10180 | 6573 | 1698 | 2254 |
| Cs | 28920 | 12300 | 28420 | 12240 | 12320 | 12440 | 12240 | 12090 | 11980 |
| Sr | 144000 | 91080 | 134600 | 149700 | 354100 | 906000 | 921900 | 254100 | 368000 |
| Ba | 21950 | 96140 | 73110 | 99790 | 102600 | 194900 | 224800 | 152000 | 195600 |
| Y | 9 | 26 | 26 | 19 | 20 | 97 | 122 | 25 | 40 |
| Ti | 186500 | 51460 | 120400 | 103300 | 109900 | 70790 | 56980 | 49340 | 51460 |
| Cr | 968 | 692 | 108 | 545 | 489 | 1114 | 845 | 272 | 248 |
| V | 4172 | 7747 | 2199 | 4858 | 5507 | 32380 | 24220 | 5890 | 4213 |
| Mn | 782800 | 219900 | 1521 | 145300 | 2170 | 529500 | 768200 | 952 | 22600 |
| Fe | 12210 | 19560 | 17720 | 2847 | 4502 | 5530 | 5129 | 1039 | 4647 |
| Co | 2198 | 1248 | 391 | 878 | 1777 | 2894 | 2805 | 952 | 1248 |
| Ni | 3487 | 3504 | 1891 | 3619 | 4435 | 4857 | 4212 | 3135 | 3504 |
| Cu | 231 | 2602 | 689 | 2201 | 2425 | 2714 | 2272 | 3499 | 2602 |
| Zn | 2509 | 17330 | 6822 | 5406 | 39230 | 6252 | 2526 | 7635 | 2988 |
| As | 112700 | 15970 | 11270 | 18380 | 12910 | 4340 | 17860 | 7546 | 9599 |
| Sb | 771 | 358 | 124 | 752 | 404 | 1853 | 1550 | 1444 | 1643 |
| Cd | <LD | 5 | 6 | 13 | 518 | 120 | 52 | 651 | 16 |
| Al | 9607 | 12160 | 15920 | 23630 | 18740 | 42620 | 28320 | 41380 | 24010 |
| Sn | 38 | 550 | 230 | 100 | 51 | 900 | 999 | 38 | 75 |
| La | 5 | 24 | 18 | 17 | 12 | 18 | 71 | 18 | 18 |
| Ce | 20 | 37 | 25 | 34 | 86 | 87 | 18 | 91 | 18 |
| Pr | 1 | 4 | 3 | 2 | 1 | 4 | 3 | 2 | 3 |
| Nd | 6 | 22 | 14 | 11 | 4 | 14 | 17 | 11 | 13 |
| Sm | 3 | 5 | 4 | 3 | 2 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| Tb | 1 | 1 | 1 | <LD | <LD | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Dy | 3 | 4 | 4 | 2 | 2 | 5 | 7 | 4 | 5 |
| Ho | 1 | 1 | 1 | <LD | <LD | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Er | 2 | 3 | 2 | 1 | 1 | 3 | 4 | 3 | 4 |
| Yb | 1 | 3 | 3 | 2 | 1 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| Lu | <LD | 1 | <LD | <LD | <LD | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Hf | 42 | 39 | 45 | 57 | 43 | 52 | 45 | 76 | 118 |
| Ta | 10 | 10 | 9 | 12 | 16 | 13 | 12 | 20 | 27 |
| Nb | 14 | 5 | 5 | 5 | 8 | 12 | 11 | 9 | 2 |
| Mo | 1200 | 2333 | 4506 | 3546 | 452 | 2801 | 2456 | 2563 | 2569 |
| W | 122 | <LD | 255 | 168 | 472 | 371 | 62 | <LD | <LD |
| Bi | 15 | <LD | 11 | <LD | 21 | 19 | 14 | 28 | 39 |
| Th | 146 | 19 | 18 | 39 | 34 | 169 | 30 | 58 | 106 |
| U | 217 | 782 | 2487 | 1764 | 1158 | 4512 | 4684 | 861 | 1437 |

LD = Limite de détection

**ANNEXE 5 : Résultats bruts de la phase dissoute
(Campagne de l'hiver 2005) (Les teneurs sont en ppt)**

| | AGL1 | AGL2 | KSK2 | KSK1 | BLH | MAZ1 | MAZ2 | MAZ3 | LSH2 | LSH1 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Li | 3213 | 31680 | 10370 | 25370 | 69710 | 156400 | 30680 | 171200 | 128500 | 104800 |
| Rb | 419 | 10480 | 651 | 5771 | 1285 | 3477 | 550 | 3723 | 1052 | 1092 |
| Cs | 2 | 170 | 1 | 75 | 47 | 12 | 21 | 13 | 8 | 18 |
| Sr | 33360 | 87240 | 102100 | 86550 | 212800 | 328900 | 404800 | 403500 | 443400 | 427100 |
| Ba | 16300 | 18460 | 11130 | 25340 | 52890 | 45370 | 51780 | 47350 | 92980 | 83210 |
| Y | 15 | 9 | 31 | 46 | 37 | 45 | 31 | 33 | 82 | 39 |
| Ti | 12130 | 29340 | 16620 | 20480 | 13300 | 8294 | 7644 | 9808 | 7440 | 8893 |
| Al | 7395 | 14170 | 16030 | 5667 | 13190 | 13130 | 15080 | 13430 | 13940 | 15040 |
| Cr | 296 | 529 | 284 | 449 | 318 | 329 | 487 | 373 | 296 | 305 |
| V | 167 | 962 | 890 | 1280 | 1001 | 1777 | 1175 | 2740 | 3803 | 3574 |
| Mn | 5980 | 193400 | 1868 | 221200 | 27320 | 9576 | 125100 | 17230 | 862 | 9561 |
| Fe | 7439 | 382400 | 45250 | 172100 | 12090 | 9182 | 8617 | 10150 | 8390 | 11010 |
| Co | 135 | 818 | 81 | 873 | 296 | 318 | 508 | 481 | 458 | 485 |
| Ni | 2045 | 5910 | 2413 | 3719 | 3713 | 3514 | 3811 | 3830 | 3553 | 3335 |
| Cu | 1059 | 49 | 39 | 425 | 274 | 149 | 1047 | 269 | 392 | 598 |
| Zn | 447 | 5846 | 15220 | 2443 | 15270 | 1550000 | 2336 | 63 | 14290 | 17330 |
| As | 124 | 6978 | 580 | 11940 | 5587 | 1059 | 504 | 1370 | 1142 | 1149 |
| Sb | 76 | 253 | 86 | 246 | 1402 | 754 | 133 | 703 | 531 | 461 |
| Sn | 10 | 19 | 10 | 14 | 20 | 60 | 43 | 65 | 80 | 92 |
| Pb | 151 | 192 | 51 | 301 | 29 | 14 | 3 | 22 | 8 | 66 |
| Cd | 3030 | 3138 | 2786 | 3286 | 2969 | 2558 | 2743 | 2963 | 2574 | 2497 |
| La | 10,46 | 7,85 | 25,21 | 38,89 | 7,66 | 9,39 | 6,65 | 7,04 | 13,43 | 6,83 |
| Ce | 22,66 | 14,88 | 45,99 | 81,41 | 7,87 | 10,88 | 9,45 | 7,57 | 7,97 | 4,70 |
| Pr | 3,46 | 2,28 | 6,44 | 10,63 | 1,97 | 2,68 | 1,60 | 2,02 | 4,04 | 1,57 |
| Nd | 13,51 | 7,32 | 26,57 | 45,24 | 6,57 | 9,88 | 5,72 | 7,32 | 17,96 | 5,49 |
| Eu | 5,42 | 5,96 | 4,02 | 8,13 | 16,15 | 16,29 | 18,47 | 14,92 | 30,72 | 25,22 |
| Tb | 0,70 | 0,51 | 1,11 | 1,76 | 0,73 | 0,84 | 0,60 | 0,73 | 1,41 | 0,65 |
| Dy | 2,41 | 1,34 | 4,93 | 7,94 | 2,96 | 3,68 | 1,76 | 2,37 | 6,69 | 2,71 |
| Ho | 0,67 | 0,56 | 1,31 | 1,86 | 1,05 | 1,14 | 0,67 | 0,86 | 1,83 | 0,88 |
| Er | 1,15 | 0,64 | 2,67 | 3,94 | 2,23 | 2,49 | 1,11 | 1,56 | 3,78 | 1,91 |
| Tm | 0,34 | 0,26 | 0,53 | 0,75 | 0,55 | 0,53 | 0,33 | 0,38 | 0,65 | 0,43 |
| Yb | 0,37 | 0,03 | 1,84 | 2,69 | 0,94 | 1,70 | 0,14 | 0,42 | 2,56 | 0,95 |
| Lu | 0,35 | 0,30 | 0,53 | 0,72 | 0,45 | 0,53 | 0,34 | 0,38 | 0,75 | 0,48 |
| Hf | 4,35 | 9,99 | 27,59 | 9,84 | 40,63 | 31,06 | 6,77 | 30,19 | 42,13 | 103,50 |
| Ta | 2,15 | 1,63 | 2,60 | 1,80 | 3,07 | 2,90 | 3,02 | 2,61 | 3,21 | 3,90 |
| Mo | 43 | 293 | 935 | 484 | 1137 | 964 | 452 | 956 | 1128 | 1079 |
| W | <LD | 1 | 25 | 53 | 271 | 65 | 403 | 58 | 21 | 20 |
| Th | 18 | 8 | 14 | 6 | 13 | 10 | 4 | 10 | 13 | 27 |
| U | 70 | 331 | 1761 | 694 | 1290 | 1519 | 1472 | 2 | 1773 | 1803 |