



**HAL**  
open science

# Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou

Hanane Hayzoun

► **To cite this version:**

Hanane Hayzoun. Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou. Autre. Université de Toulon; Université Sidi Mohamed ben Abdellah (Fès, Maroc). Faculté des Sciences et Techniques, 2014. Français. NNT : 2014TOUL0007 . tel-01123738

**HAL Id: tel-01123738**

**<https://theses.hal.science/tel-01123738>**

Submitted on 5 Mar 2015

**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.



**ÉCOLE DOCTORALE MER ET SCIENCES- Toulon (FRANCE)  
CENTRE D'ETUDES DOCTORALES  
« SCIENCES ET TECHNOLOGIE » - Fès (MAROC)**

# THÈSE

présentée par :

**Hanane HAYZOUN**

soutenue le : **18 septembre 2014**

pour obtenir le grade de Docteur en Chimie  
Spécialité : Chimie de l'environnement

## **Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou**

**THÈSE dirigée par :**

<b>Stéphane MOUNIER</b>	Maître de Conférences HDR, Université de Toulon (France)
<b>Cédric GARNIER</b>	Maître de Conférences HDR, Université de Toulon (France)
<b>Abdelkrim OUAMMOU</b>	Professeur, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (Maroc)

**JURY :**

<b>EL Hassane AQACHMAR</b>	Professeur, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès	Président
<b>Baghdad OUDDANE</b>	Professeur, Université de Lille 1	Rapporteur
<b>Fouad KHALIL</b>	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques Fès	Rapporteur
<b>Mohammed LACHKAR</b>	Professeur, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès	Rapporteur
<b>Jean-Marie GARNIER</b>	Chargé de Recherche HDR, Université d'Aix-Marseille	Examinateur



## **Remerciements**

*En premier lieu, je souhaite remercier M. Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1, M. Fouad Khalil, Professeur à la faculté des sciences et techniques de Fès et M. Mohammed Lachkar, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de rapporter ce mémoire. Je remercie également M. Jean-Marie Garnier, Chargé de Recherche à l'Université d'Aix-Marseille, et M. El Hassane Aqachmar, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah pour avoir accepté de juger ce travail. Je profite de cette occasion pour remercier M. Aqachmar pour ses nombreux conseils surtout au début de la thèse et aussi pour sa participation à la première campagne de prélèvement.*

*J'exprime ma très profonde gratitude à M. Cédric Garnier, M. Stéphane Mounier et M. Abdelkrim Ouammou pour m'avoir encadrée et dirigée durant ce travail de thèse. Merci pour vos gentils mots à mon égard lors de la soutenance, ils m'ont beaucoup touchée.*

*Je remercie vivement Stéphane Mounier pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire PROTEE (je n'oublierai jamais mon premier jour au labo), ses multiples conseils, son regard critique, sa bonne humeur mais surtout pour le long voyage qu'il a fait du Brésil pour venir à Fès pour la soutenance ! Je tiens à te remercier toi et Sophie, pour votre gentillesse, pour les nombreuses invitations à la maison, restos, ciné...Merci beaucoup. Un petit coucou à Joseph et Lili.*

*Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Cédric Garnier qui m'a guidée et largement conseillée tout au long de cette thèse. Sa rigueur scientifique, sa passion pour la recherche et ses qualités humaines ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail. Je tiens à le remercier pour son soutien constant tout au long de ce travail, pour le temps consacré au décorticage de tableaux excel, aux multiples corrections des abstracts, articles et du manuscrit. Son support et ses précieux conseils m'ont toujours redonné le courage dans les moments de doute. Merci beaucoup Cédric.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à Abdelkrim Ouammou qui m'a proposé ce sujet de thèse et donc m'a mise en contact avec cette formidable équipe du laboratoire PROTEE. Ses nombreux conseils et ses encouragements ont été un soutien précieux tout au long de ce travail. Merci également pour les nombreux contacts avec les acteurs de la ville de Fès, opérant dans le secteur de l'eau (ABHS, RADEEF, la chambre d'artisanat de Fès, la Wilaya de Fès Boulmane). Je saisis cette occasion pour remercier Mme Samira El Haouat, directrice de l'ABHS et Mme Bouchra Saidi, responsable de la division dépollution industrielle de la ville de Fès pour leur collaboration. Merci aussi à M. Laassouli khalid (RADEEF) de m'avoir fait visiter la station de déchromatation, pour sa disponibilité et sa gentillesse.*

*Je ne sais pas si un simple merci est suffisant pour remercier Véronique Lenoble « ma véro » pour son soutien inconditionnel depuis mon arrivée en France. Je tiens à la remercier pour son implication remarquable dans ma thèse, mais surtout parce qu'elle a été pour moi une véritable sœur qui a toujours trouvé les mots pour m'encourager et m'épauler dans les bons comme dans les mauvais moments. Merci pour ta gentillesse, pour les moments de fous rires au bureau, pour tes choix musicaux...et aussi pour le thé. Je te remercie pour tes conseils qui ont fait de ma première expérience ATER à l'université de Toulon une expérience professionnelle très enrichissante. Véro et Cédric, je tiens à vous remercier de tout mon cœur pour tout ce que vous avez fait pour moi, merci pour m'avoir accueillie chaleureusement chez vous, dans votre GRANDE MAISON (ouiiii il faut bien préciser que ce n'est pas comme ma minuscule maison, demander à Simon ☺). Merci pour tous les bons moments passés avec vous (je ne peux pas oublier les séances accélérées de Nana Birklarsen !). Mon grand Simon et Jeanne, ma copine de réunion de fille ☺, que j'ai vu grandir durant ces années en France, merci pour tous ces moments de bonheur passés avec vous. Merci d'être venus assister à ma soutenance. Je vous aime beaucoup.*

*Je remercie vivement Gaël pour ses qualités humaines, pour sa participation active dans ma thèse et ses aides précieuses dans les prélèvements (tu n'oublieras pas ces sédiments noirs de l'oued Fès, je t'ai laissé un souvenir hein !), et aussi dans le traitement et l'analyse des échantillons. Je remercie également Christophe pour les très nombreuses analyses en chromatographie ionique et aussi pour les conseils et les discussions partagées.*

*En parlant d'analyses, je souhaite remercier l'équipe du centre CURI de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah pour les analyses ICP-AES, et M. Bernard Angeletti du centre CEREGE de l'université d'Aix Marseille pour ses compétences en analyses par ICP-MS.*

*J'ai une attention particulière pour tous ceux qui m'ont permis de passer des moments très agréables au sein du laboratoire PROTEE. Je pense dans le désordre à Nathalie, Yves, Patricia, Natacha, Marie-Christine, Jean Louis. Merci pour votre soutien et pour les nombreuses discussions (parfois scientifiques parfois non.....) partagées dans la salle café. Merci Roland pour ton soutien, tes conseils et pour le chocolat toujours présent dans ton bureau☺. Je remercie aussi Christian, Gérard, Annick, Jean-François et Annie pour leur gentillesse.*

*Je remercie profondément tous les doctorants et ex-doctorants du laboratoire PROTEE qui ont fait régner une ambiance chaleureuse et dynamique durant ces années de thèse. Merci à Benjamin pour ses aides au prélèvement et aux différentes analyses, je le remercie aussi pour les rigolades et les discussions partagées. Merci à Huy et à Cheikh pour les bons moments que nous avons passés ensemble. Huy, je te remercie pour tes aides et tes conseils aussi bien scientifiques qu'administratifs☺. Je pense aussi à Erwan, Marion, Annaëlle, Faouzi (lehal zwine ?), Tanalou, Madi, Céric, Amandine.*

*Merci à tous les doctorants et chercheurs étrangers qui ont transité par le laboratoire. Un remerciement tout particulier aux Croates : Dario Omanović, Ivanka Pižeta, Ana Marija, we had very nice friendly moments, thank you so much for your advises, going to your country*

*was an amazing and important experience, both on professional and personal sides. Thank you for allowing me discovering the Krka National Park !*

*Je tiens à remercier mes voisins docteurs et doctorant du laboratoire IM2NP : Lamiaa, Bahcine, Sofia, Abdelali, Aziz. Un remerciement particulier à toi Aziz pour ton soutien et pour tes encouragements, bientôt ton tour, courage !*

*Un merci tout spécial à Ahlem, Amel pour leur amitié et pour tous ces bons moments passés ensemble.*

*Je remercie également les doctorantes du laboratoire LIMOM, en particulier Aicha avec qui j'ai partagé des très bons moments (le fameux repas de riz !).*

*Lamyae Ouamchi, je te remercie de tout cœur pour ton amitié sans égal malgré la distance. Merci pour ton écoute, ta spontanéité et pour nos longues discussions téléphoniques. J'espère qu'on arrivera à se voir plus souvent dans le futur.*

*Un grand merci à toutes les personnes que j'aurais pu oublier et qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

*Pour finir, mes remerciements s'adressent à tous les membres de ma famille (**Hayzoun et Sefraoui**) de m'avoir toujours encouragée. En particulier, je remercie **mes parents** pour tout ce qu'ils m'ont donné, pour leur soutien et leurs encouragements pendant ces longues années d'étude. Un grand merci à mes sœurs **Imane** et **Ikhlass** et à mon frère **Abderrahim** pour leurs encouragements, leur compréhension et leur grand amour qui m'ont permis de surmonter toutes les difficultés. Je vous aime beaucoup.*

*Les derniers mots iront à **ma chère maman** (habibate bintaha ☺). Merci maman d'avoir soutenu et de soutenir encore aujourd'hui mes choix. Merci pour ton amour et pour tous les sacrifices que tu as faits pour moi. La fierté que je vois dans tes yeux est la plus belle des récompenses! **Je t'aime MAMA.***

**Merci!!!**

## Résumé

**Titre :** Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou.

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'évaluer l'impact des activités anthropiques sur le fonctionnement des systèmes aquatiques. L'impact des rejets urbains de Fès sur le Sebou, l'une des plus grandes rivières du Maroc, a été choisi pour cette étude. Les eaux usées domestiques et industrielles de la ville de Fès (~1M hab), véhiculées par son affluent l'oued Fès, sont rejetées dans le Sebou quasiment sans traitement. Deux sites du Sebou, en amont et en aval des rejets de la ville de Fès, et un site situé sur l'oued Fès ont été étudiés. Une campagne de prélèvement de carottes de sédiments et onze campagnes mensuelles de prélèvement d'eau et de matières en suspension (MES) ont été effectuées dans le but de quantifier les apports en nutriments, éléments traces métalliques (ETM) et carbone organique afin d'étudier la dynamique de ces polluants. Les résultats obtenus ont mis en évidence une augmentation des concentrations de presque tous les éléments étudiés en aval de la ville de Fès aussi bien dans la colonne d'eau que dans les sédiments. L'étude des carottes sédimentaires a révélé une contamination modérée par les butylétains totaux ( $\Sigma BT$ ) avec la prédominance du monobutyétain dans les trois sites d'étude et sur toutes les profondeurs. Les sédiments du Sebou, en amont de la ville de Fès se caractérisent par les teneurs les plus faibles en métaux alors que ceux de l'oued Fès présentent une forte pollution polymétallique, accentuée dans les sédiments de surface, ce qui reflète clairement la signature d'apports anthropiques récents résultant des rejets non traités de la ville de Fès. L'augmentation consécutive des teneurs des métaux dans les sédiments du Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou traduit l'influence significative des particules polluées de l'oued Fès. Dans la colonne d'eau, les concentrations mesurées dans le Sebou en amont de la confluence Fès-Sebou sont proches des rivières naturelles, à l'exception de  $Cl^-$ ,  $Cr$ ,  $Na^+$  et  $NO_3^-$  dont les concentrations traduisent des pollutions agricoles et/ou domestiques. En revanche, la signature anthropique des rejets de la ville de Fès apparaît évidente dans les eaux de l'oued Fès qui montrent des concentrations très élevées en ETM dissous et particulaires. La majorité des ETM provenant des apports anthropiques subissent des changements importants de leur coefficient de distribution  $Kd$  et présentent un comportement non conservatif dans le mélange entre les eaux du Sebou et celles de l'oued Fès. Ces résultats ont été confirmés par le modèle WHAM qui permet de prédire correctement le fractionnement dissous/particulaire, du  $Cu$ ,  $Pb$  et  $Zn$ . La spéciation chimique de ces éléments ainsi que leur répartition dissous/particulaire apparaissent significativement influencées par les conditions particulières (anoxie, forte contamination, teneurs importantes en matière organique) des eaux de l'oued Fès. Ces conditions sont aussi à l'origine du comportement non conservatif de la majorité des éléments lors d'un mélange Sebou/Fès, observé aussi bien dans la colonne d'eau que dans les sédiments.

**Mots clés :** Sebou, agglomération de Fès, éléments traces métalliques, apports urbains et industriels, fractionnement dissous/ particulaire, modélisation de la spéciation

## Abstract

**Title:** Characterization and quantification of anthropogenic and industrial inputs in the Sebou River basin.

The main goal of this PhD was to evaluate the impact of the anthropogenic activities (urban, industrial or agricultural activities) on aquatic systems. The Fez metropolitan area and its impacts on the Sebou River, the main Moroccan river, were chosen as a case study. The Fez agglomeration (~1M hab), is surrounded by the Fez River, receiving the wastewaters of this developing city and then flowing into the Sebou. This work was performed on two sites along the Sebou River (upstream and downstream from the confluence with Fez River), and one site in the Fez River, downstream from the Fez city. One sampling campaigns of sediment cores and eleven sampling campaigns were performed during low flow conditions to quantify nutrients, organic carbon and trace metals and to study the dynamic and the transport of trace elements in the Sebou and Fez rivers. The obtained results revealed a global increase of studied elements in the Sebou River from upstream to downstream sampling site, in both sediments and water column. A moderate level of contamination by butyltins was observed, with monobutyltin being the dominant species across all sites and depths. The lowest level of metal pollution was identified in the Sebou's sediments upstream Fez city. Whilst the Fez' sediments were heavily polluted and exhibited bottom-up accumulation trends, which clearly evidence recent inputs from the untreated wastewaters of Fez city. The increase of metal levels in Sebou downstream sediments reflects a significant contribution of polluted particles from the Fez River. Dissolved and particulate concentrations of most of the analyzed elements in the Sebou, upstream from Fez city, are close to the natural rivers, except  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  probably due to untreated urban inputs from several small/medium-size towns located upstream Fez. In the opposite On the contrary, high dissolved and particulate trace metals concentrations in the Fez River clearly indicated strong anthropogenic inputs from Fez city. Most of the studied trace metals originated from anthropogenic sources, underwent significant changes of  $Kd$  and behaved non-conservatively in the Sebou/Fez waters mixing due to drastic changes of the waters quality (anoxic condition, high concentration, high organic matter content). Dissolved/particulate partitioning were correctly assessed by WHAM-VII modeling for Cu, Pb and Zn, depicting significant differences in chemical speciation in Fez River when compared to Sebou one.

**Keywords:** Sebou River, Fez agglomeration, traces metals, urban and industrial inputs, dissolved/particulate partitioning, speciation modeling.

# Sommaire

<i>Remerciements</i> .....	3
<b>Résumé</b> .....	6
<b>Abstract</b> .....	7
<b>Sommaire</b> .....	8
<b>LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX</b> .....	12
<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b> .....	16
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	17
<b>Chapitre I : Sources, transport et dynamique des éléments dans les systèmes fluviaux</b> .....	23
<b>GENERALITES</b> .....	24
<b>I-1) Caractéristiques physico-chimiques et espèces majeurs</b> .....	26
I-1.1 Caractéristiques physico-chimique .....	26
I-1.2 Matières en suspension.....	27
I.1.3 Eléments majeurs.....	29
I.1.4 Eléments nutritifs.....	29
I.1.4.1 L'azote .....	30
I.1.4.2 Phosphore.....	31
I.1.5 Eutrophisation.....	32
<b>I.2) Matière organique (MO)</b> .....	32
I.2.1 Composition et réactivité de la matière organique .....	34
<b>I-3) Eléments traces métalliques (ETM)</b> .....	34
I-3.1 Sources des éléments traces métalliques (ETM).....	35

I-3.2	Distribution et spéciation des ETM dans les systèmes aquatiques .....	37
I-3.3	Propriétés et sources des principaux ETM étudiés .....	40
<b>I.4)</b>	<b>Les organostanniques ou les organoétains.....</b>	<b>45</b>
I.4.1	Sources des organoétains.....	46
I.4.2	Propriétés des organoétains .....	46
I.4.3	Devenir et toxicité des organoétains.....	47
<b>I-5)</b>	<b>Compartiment sédimentaire .....</b>	<b>48</b>
I-5.1	Phases porteuses des ETM dans les sédiments .....	50
<b>I-6)</b>	<b>Facteurs influençant la mobilité et la spéciation des ETM.....</b>	<b>54</b>
<b>I-7)</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>56</b>
<b>Chapitre II :</b>	<b>Matériels et méthodes.....</b>	<b>57</b>
<b>II-1)</b>	<b>Site d'étude.....</b>	<b>58</b>
II-1.1	Cadre géographique .....	58
II-1.2	Cadre géologique .....	60
II-1.3	L'oued Fès.....	61
II-1.4	Régime climatique .....	63
II-1.5	Les eaux de surface du bassin du Sebou.....	63
II-1.6	Les eaux souterraines du bassin du Sebou.....	65
II-1.7	Réseau hydrographique du bassin de l'oued Fès .....	66
II-1.8	Activités anthropiques .....	66
<b>II-2)</b>	<b>Echantillonnage .....</b>	<b>69</b>
II-2.1	Présentation des sites d'étude .....	69
II-2.2	Campagne de prélèvement .....	71
II-2.2.1	Prélèvement aqueux.....	72
II-2.2.2	Prélèvement des sédiments.....	73

<b>II-3) Traitement des échantillons.....</b>	<b>74</b>
II.3.1 Filtration des échantillons aqueux et conditionnement.....	74
II-3.2 Minéralisation de la phase solide (sédiments et filtres).....	75
<b>II.4) Techniques analytiques .....</b>	<b>76</b>
II.4.1 Analyses du carbone.....	76
II.4.2 Caractérisation de la matière organique dissoute par spectroscopie de fluorescence.....	77
II-4.3 Analyse des ions majeurs par chromatographie ionique .....	78
II-4.4 Analyse des éléments traces métalliques .....	79
II-4.5 Analyse des organoétains dans les sédiments.....	81
II-4.6 Analyse du Mercure total dans les sédiments .....	82
 <b>Chapitre III : Evaluation de la contamination métallique des sédiments.....</b>	 <b>83</b>
<b>III-1) Caractérisation des sédiments .....</b>	<b>85</b>
III-1.1 Profils du carbone organique et inorganique (COP et CIP) .....	85
III-1.2 Caractérisation de la composition chimique en éléments majeurs....	86
III-1.3 Profil sédimentaire des Eléments Traces Métalliques (ETM) .....	89
III-1.3.1 Distributions des composés du butylétain (TBT, DBT, MBT) .....	91
III-1.3.2 Distributions des ETM.....	92
III-1.4 Hypothèses sur l'origine des ETM par régression linéaire .....	99
 <b>III-2) Evaluation de l'intensité de la contamination et du risque écotoxicologique.....</b>	 <b>103</b>
III-2.1 Facteur d'enrichissement.....	103
III.2.2 Définition et calcul de l'indice de Géoaccumulation (Igeo).....	106
III.2.3 Evaluation de la pollution des sédiments par les valeurs guides sédimentaires.....	108

<b>III.3) Conclusion.....</b>	<b>111</b>
<b>Chapitre IV : Etude de la dynamique .....</b>	<b>.....</b>
<b>des éléments dans le système Fès-Sebou.....</b>	<b>114</b>
<b>IV- 1) Caractérisation physico-chimique et concentrations des nutriments, des ions majeurs et de la matière organique .....</b>	<b>116</b>
<b>IV- 2) Eléments traces métalliques dans la colonne d'eau .....</b>	<b>123</b>
IV-2.1 Eléments traces métalliques dissous .....	123
IV-2.2 Eléments traces métalliques particulières .....	124
IV-2.3 Caractérisation des principaux effluents industriels déversés dans l'oued Fès .....	128
IV-2.4 Fractionnement des ETM entre la phase dissoute et particulière... 131	
IV-2.5 Modélisations de la spéciation des ETM par WHAM-VII .....	132
IV-2.6 Comparaison de la géochimie des particules en suspension par rapport à celle des sédiments de surface .....	136
<b>IV-3) Variation temporelle et comportement des éléments dans la zone de mélange Fès/Sebou .....</b>	<b>141</b>
<b>IV-4) Conclusion.....</b>	<b>143</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>145</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>151</b>
<b>PRODUCTION SCIENTIFIQUE.....</b>	<b>169</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>171</b>

# **LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX**

## LISTE DES FIGURES

- Figure I-1 :** Proportion (en masse) d'éléments transportés par la phase dissoute en fonction de la concentration en matière en suspension avec  $Kd$  coefficient de partage (Baque, 2006)
- Figure I-2 :** Interactions d'un métal  $M$  avec les constituants organiques et inorganiques du milieu aquatique (d'après Buffle, 1988)
- Figure I-3 :** Structure des argiles (Schulz and Zabel, 2000)
- Figure I-4 :** Exemple de profils diagénétiques rencontrés dans les sédiments et les eaux interstitielles pour une colonne d'eau toxique avec les séquences des réactions d'oxydo-réduction conduisant à la minéralisation de la MO.  $CH_2O$  représente la matière organique (Rigaud, 2011)
- Figure II-1 :** Situation géographique du bassin du Sebou
- Figure II-2:** Esquisse géologique du Moyen Sebou d'après la carte structurale de la chaîne rifaine au 1/50.000 d'après Dridri et Fedan.(2001)
- Figure II-3 :** Topographie du bassin versant de l'oued Fès d'après Reynard et al . (2011)
- Figure II-4 :** Réseau hydrographique du bassin du Sebou(SPI, 2007)
- Figure II-5 :** Carte des principales nappes souterraines du bassin du Sebou (SPI, 2007)
- Figure II-6 :** Localisation des sites de prélèvement S1, F et S3
- Figure II-7 :** Zone de confluence des oueds Fès et Sebou
- Figure II-8 :** Echantillons d'effluents industriels pour les margines (A), pour les tanneries (B), pour le textile (C) et pour la dinanderie (D)
- Figure II-9 :** Prélèvement des carottes de sédiment dans S1 (A) et S3 (B)
- Figure II-10 :** Teneurs en Al particulaire dans les MES mesurées par ICP-AES par rapport à celles mesurées par ICP-MS
- Figure II-11** Teneur en Fe dans les MES mesurées par ICP-AES par rapport à celles mesurées par ICP-MS
- Figure III-1 :** Profils du carbone organique (COP), inorganique (CIP) et éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mn) dans les sites S1, F et S3
- Figure III-2 :** Interrelations entre Aluminium vs éléments majeurs (Ca, Fe, K, Mn), Fe vs Mn et Ca vs CI dans les trois carottes S1, F et S3
- Figure III-3 :** Profils de MBT, DBT, TBT et  $\sum$  BT (butylétains totaux) dans les sites S1, F et S3
- Figure III-4 :** Profils des teneurs en ETM (Hg, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) dans les carottes S1, F et S3
- Figure III-5 :** Relation entre les teneurs des éléments majeurs et traces dans les trois carottes (S1, F et S3). Les points cerclés correspondent aux éléments exclus de la régression
- Figure III-6 :** Corrélations ETM vs Al et ETM vs Hg dans les trois carottes S1, F et S3

- Figure III-7 :** Profil du facteur d'enrichissement pour le Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et le Zn dans les carottes S1, F et S3
- Figure III-8 :** **A.** Profils sédimentaires de la toxicité totale  $\Sigma$  TUs obtenus dans les carottes sites S1, F et S3. **B.** Contribution des toxicités individuelles (TU) dans la toxicité totale ( $\Sigma$  Tus) des sédiments de surface (0-6 cm) des carottes S1, F et S3
- Figure IV-1 :** Relation entre la composition chimique dissoute des sites F et S3 en fonction de celle de S1. La droite en diagonale est la droite 1:1
- Figure IV-2 :** Composants C1, C2 et C3 obtenus par PARAFAC dans les trois sites S1, F et S3
- Figure IV-3 :** Relation entre la composition chimique particulaire dans les sites F et S3 en fonction de celle de S1. La droite en diagonale est la droite 1 :1
- Figure IV-4 :** Fraction particulaire des éléments en (%) vs. MES pour Al (A), Pb (B), pour Co (C), et pour Mn (D) dans les sites S1, F et S3
- Figure IV-5 :** Comparaison des concentrations dissoutes de Cu (A), Pb (B), Zn (C) prédites par WHAM-VII avec les valeurs mesurées. Le diagramme circulaire: fractionnement moyen du Cu, Pb et Zn (D/P: dissous/particulaire, inorg/org: formes inorganiques/organiques) exprimé en pourcent des concentrations totales
- Figure IV-5 :** (suite) Comparaison des concentrations dissoutes de Cd (A), Co (B), Ni (Cu), U (D) prédites
- Figure IV-6 :** Relation entre les teneurs en Fe (A), Pb (B), Cr (C) et les teneurs en Al dans les particules et les sédiments de surface dans les sites S1, F et S3
- Figure IV-7 :** Variation temporelle du Cr dissous et particulaire dans les sites S1, F et S3

## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I-1 :** Exemple de fond pédogéochimique naturel observé dans la croûte continentale supérieure (UCC, Wedepohl 1995), dans la Rade de Toulon (Tessier, 2011) et dans l'étang de Berre (Giorgetti, 1981 ; Georgeaud, 1997 ; Arnoux, 1987) ou dans le Golfe du Lion (RNO, 1998)
- Tableau I-2 :** Teneurs ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en métaux rencontrés dans des sédiments fluviaux provenant  
De différentes régions en Europe et au Maroc
- Tableau II-1 :** Résultats du Cu, Cr, Ni, Pb et Zn obtenus sur le sédiment certifié LGC6187
- Tableau III-1 :** Caractéristiques des carottes S1, F et S3: N (nombre d'échantillons analysés) ; CO/CI (carbone organique/inorganique) et les teneurs en ETM; EF (facteur d'enrichissement normalisé) ; Igeo (indice de géoaccumulation) ; Seuil S1 : seuil réglementaire à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments extraits de cours d'eau ou de canaux (JORF no. 184, 10-08-2000); UCC (upper continental crust): moyenne de la croûte continentale supérieure (Wedepohl 1995) ; valeurs guides sédimentaires (TEL threshold effect level, PEL probable effect level, ERL effect range-low, ERM effect range-median, Macdonald et al. 2000)
- Tableau III-2 :** Teneurs en ETM dans les sédiments de surface de F et S3 ainsi que dans autres fleuves (exprimées en  $\mu\text{g g}^{-1}$ )
- Tableau III-3 :** Matrice des corrélations (R) obtenue pour tous les paramètres sur le site S1 (A) F (B) et dans le site S3 (C)
- Tableau III-4 :** Echelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles de valeurs du facteur d'enrichissement facteur (FE), d'après Sutherland. (2000)
- Tableau III-5 :** Echelle d'intensité de pollution à partir d'Igeo, d'après Müller (1979)
- Tableau IV-1 :** Variation des paramètres physico-chimiques, des concentrations dissoutes des nutriments et des ions majeurs et les concentrations dissoutes et particulaires du carbone organique (COD/COP), comparées à la moyenne des rivières mondiales considérées comme non polluées (Meybeck et Helmer, 1989)
- Tableau IV-2 :** Variation des concentrations en ETM dissous (D) et particulaire (P) dans les trois sites d'étude, comparées à la moyenne des rivières mondiales considérés comme non pollués pour les ETM dissous (Gaillardet et al., 2003) et pour les ETM particulaires (Viers et al., 2009) et aux les lignes directrices de l'US EPA : CMC et CCC (USEPA, 2006).
- Tableau IV-3 :** Caractérisation physico-chimiques des effluents de tanneries, textiles, dinanderie, marges prélevés au niveau de la ville de Fès

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>CCD</b>	: Dispositif à Couplage de Charge
<b>CID</b>	: Carbone Inorganique Dissous
<b>CIP</b>	: Carbone Inorganique Particulaire
<b>CO</b>	: Carbone Organique
<b>COD</b>	: Carbone Organique Dissous
<b>COP</b>	: Carbone Organique Particulaire
<b>DBT</b>	: Dibutylétain
<b>ERL</b>	: ERL Effect Range-Low
<b>ERM</b>	: Effect Range-Median
<b>ETM</b>	: Eléments Traces Métalliques
<b>FE</b>	: Facteur d'Enrichissement
<b>HDPE</b>	: High-density polyethylene
<b>ICP-AES</b>	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
<b>ICP-MS</b>	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
<b>Igeo</b>	: Indice de géoaccumulation
<b>MBT</b>	: Monobutylétain
<b>MCNC</b>	: Most Common Natural Concentrations
<b>MEEF</b>	: Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence
<b>MES</b>	: Matières en suspension
<b>MO</b>	: Matière Organique
<b>MOD</b>	: Matière Organique Dissoute
<b>MON</b>	: Matière Organique Naturelle
<b>MOP</b>	: Matière Organique Particulaire
<b>PARAFAC</b>	: Parallel Factor analysis
<b>PEL</b>	: Probable Effect Level
<b>SQG</b>	: Sediment Quality Guidelines
<b>TBT</b>	: Tributylétain
<b>TEL</b>	: Threshold Effect Level
<b>UCC</b>	: Upper Continental Crust
<b>UT</b>	: Unité Toxique
<b>WHAM</b>	: Windermere Humic Aqueous Model

# **INTRODUCTION GENERALE**

Les activités anthropiques sont à l'origine des perturbations des milieux aquatiques tant du point de vue quantitatif, par l'exploitation intensive des ressources hydriques, que qualitatif, par la modification de leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. En effet, le développement économique et industriel s'accompagne d'une augmentation des flux de déchets contenant des agents pathogènes et diverses substances organiques et inorganiques. Les principales problématiques associées au déversement de ces polluants dans les milieux aquatiques sont l'**eutrophisation** (apports excessifs de nutriments) et la **contamination** (apports de substances chimiques potentiellement toxiques).

L'eutrophisation est un phénomène qui se traduit par la prolifération excessive de plantes aquatiques. Elle résulte des apports massifs de matières organiques et d'éléments nutritifs (azote, phosphore) par l'utilisation accrue de fertilisants chimiques en agriculture, le développement de l'élevage intensif et aussi les rejets industriels et domestiques (Hasler, 1947; Correll, 1996; Smith, 2003; Billen et al., 2007). Les problèmes liés à l'eutrophisation consistent en une accumulation des macro-algues, une augmentation de la turbidité et des apports de matière entraînant un appauvrissement de l'eau en oxygène, avec pour conséquence un risque accru de mortalité des poissons et d'autres organismes aquatiques (Carpenter et al., 1998, Quinn, 1991; Burford et al., 2003) avec à terme une destruction du milieu.

Lorsque la croissance excessive de végétaux s'étend à certaines cyanobactéries, il peut y avoir production de toxines, présentant ainsi un danger pour la vie aquatique, le bétail et la santé humaine (Chambers et al., 2001; Smith et al., 2003).

Contrairement aux polluants organiques susceptibles d'être dégradés dans l'environnement, les Éléments Traces Métalliques (ETM) sont persistants, et peuvent s'accumuler dans les sédiments et dans le biota. Ces ETM proviennent en partie de l'héritage du fond géochimique parental mais surtout des diverses activités anthropiques (exploitation des minerais, combustion des hydrocarbures, industries métallurgiques...). Certains éléments qualifiés de micronutriments ou d'oligo-éléments, sont essentiels à l'activité biologique mais peuvent devenir toxiques à forte concentration comme c'est le cas de Cu et de Zn, contrairement à d'autres, tels que Hg et Pb qui sont considérés comme particulièrement dangereux et toxiques même en très faibles quantités (Sigg et al., 2006).

Les ETM arrivant dans la colonne d'eau sont transportés sous formes dissoutes, colloïdales et particulaires (Guéguen et Dominik, 2003). De nombreuses observations ont signalé que cette partition est gouvernée par le flux et la concentration métallique, la concentration et la nature des particules en suspension, les paramètres physico-chimiques du milieu ainsi que la concentration et la nature des ligands organiques et inorganiques présents en solution (Benoit et al., 1994; Guéguen et Dominik, 2003 ; Ollivier et al., 2011). Les ETM associés aux particules ont une forte tendance à se déposer à la surface des sédiments et s'enfouir au cours du temps formant ainsi des stocks de polluants, potentiellement toxiques pour l'environnement. Ce stockage n'est pas définitif, les sédiments pouvant en effet se comporter comme source endogène de contamination suite à des changements des conditions environnementales (remise en suspension, évolution des paramètres physico-chimiques des sédiments et de la colonne d'eau) (Förstner et al., 1989 ; Di Palma et Mecozzi, 2007 ; Banks et al., 2012).

Dans les environnements urbains, de nombreuses études ont reporté que la modification des paramètres physico-chimiques du milieu (pH, conditions redox, oxygène dissous...) ainsi que les flux d'ETM résultant des rejets anthropiques peuvent fortement influencer le comportement et la partition des ETM entre les phases dissoutes, particulaires et sédimentaires (Calmano et al., 1993; Gagnon et Saulnier, 2003; Le pape et al., 2012; Duc et al., 2013).

En plus des activités anthropiques, la dynamique des polluants dans les systèmes aquatiques est aussi influencée par le régime climatique. Dans les régions arides ou semi-arides, les périodes d'étiage caractérisées par une forte évaporation entraînent une réduction des débits des cours d'eau voire un assèchement total. Cet écoulement limite le processus de dilution des apports anthropiques, le dépôt des particules contaminées est plus intense et les zones de stockage sont plus nombreuses. Ces périodes sèches sont généralement suivies par de violents et rapides épisodes pluvieux provoquant de forts lessivages de surface, une remobilisation des polluants cumulés pendant l'étiage mais aussi une dilution de diverses substances rejetées (Nicolau et al., 2012).

Notre étude s'inscrit dans le cadre du programme de recherche ARCUS-CERES (Action en **R**égion de **C**oopération **U**niversitaire et **S**cientifique - Contribution à la construction de l'**E**space euro-méditerranéen de la **R**echerche et de l'**E**nseignement **S**upérieur) financé par la Région PACA, qui dans son volet environnement, porte sur l'impact des pressions anthropiques sur l'environnement dans plusieurs exemples méditerranéens. Afin de mieux comprendre la dynamique et le comportement des polluants, principalement les ETM, dans un

système fortement anthropisé, le site retenu pour ce travail est l'oued Sebou, l'un des plus grands fleuves du Maroc. Son bassin versant renferme près du tiers des eaux de surface du Maroc et contribue au développement économique et social à travers les différents usages domestiques, industriels et agricoles qu'il assure. Avec l'augmentation de la demande en eau résultant de l'accroissement de la population et du développement industriel et urbain, le Sebou devient plus vulnérable aux problèmes de pollution. Il traverse le nord du Maroc d'Est en Ouest et reçoit les eaux usées de plusieurs villages et villes dont la ville de Fès (~1 million d'habitants) est l'une des plus grandes.

La ville de Fès compte parmi les agglomérations les plus importantes du Maroc. Elle représente également un pôle industriel capital couvrant plusieurs secteurs. La dispersion prononcée de la localisation des unités industrielles indique l'ancienneté des activités manufacturières dans la ville. Les principales industries installées dans Fès couvrent : l'agro-alimentaire (huileries, levurerie, boissons, conserveries,...), textile, tanneries, dinanderies, ..., auxquelles s'ajoutent les différentes activités artisanales (céramique, poterie, ferronnerie...). En plus de ces activités industrielles, la région de Fès est caractérisée par des terres agricoles vastes et fertiles, favorables à toutes sortes de cultures, notamment les céréales et les légumineuses.

La croissance démographique et le développement économique de l'agglomération de Fès s'est accompagné d'une production accrue de déchets. Les eaux usées domestiques et industrielles de la ville de Fès sont rejetées sans traitement préalable dans l'oued Fès, un affluent du Sebou. Ce cours d'eau traversant la ville, appelé jadis l'oued « Ljaouahir » (« diamants » en arabe), pour sa pureté et sa transparence, devient l'exutoire des effluents de la ville de Fès et impacte fortement la qualité des eaux du Sebou.

Parmi les activités, la tannerie est l'une des plus polluantes de la ville. Elle génère des effluents chargés en matière organique et en produits toxiques comme le chrome issu du processus de tannage des peaux. La pollution en Cr peut aussi provenir des industries de textile utilisant des colorants à base de Cr ou encore des rejets des dinanderies contenant, en plus de Cr, d'autres métaux comme Cu et Ni. Les huileries constituent une source principale de pollution organique des eaux du Sebou dans son parcours moyen. Cette activité saisonnière (Décembre-Janvier-Février) entraîne une chute du taux d'oxygène dissous et affecte la vie aquatique dans le Sebou.

Les travaux antérieurs réalisés dans le Sebou se sont intéressés à la qualité physico-chimique et bactériologique des oueds Fès et Sebou (Fekhaoui et al., 1993, Koukal et al., 2004; Malki et al., 2008, Derwich et al., 2011). Dominik et al. (2007) se sont intéressés à étudier la spéciation de Cr dans le système Fès-Sebou. Plus récemment, un suivi des apports en nutriments et en Cr a été fait par Perrin et al. (2014). Toutes ces études relèvent l'état dégradé de la qualité des eaux du Sebou et de Fès résultant du développement urbain et industriel irrespectueux des exigences environnementales. En effet, le Maroc dispose de nombreux textes réglementaires visant à contrôler l'utilisation des ressources hydriques et d'en assurer la protection. Les premiers textes relatifs à l'eau remontent aux premières décennies de ce siècle concernant *le dahir* du 1<sup>er</sup> juillet 1914 et qui est complété par *les dahirs* de 1919 et 1925 intégrant toutes les eaux, quelle que soit leur forme, au domaine public hydraulique et limitant ainsi le gaspillage des ressources en eau par les prises d'eau en rivière, les pompages dans les nappes. Avec le développement socio-économique du Maroc, la réglementation environnementale a évolué vers l'unification de toute la législation déjà établie en une seule loi : **la loi n° 10-95 sur l'eau**, permettant ainsi de compléter les domaines non couverts par les anciennes dispositions et de renforcer le régime juridique, principalement le volet réservé à la qualité des ressources en eau. Dans ce cadre, la loi stipule dans son chapitre VI, article 52 qu' « Aucun déversement, écoulement, rejet, dépôt direct ou indirect dans une eau superficielle ou une nappe souterraine susceptible d'en modifier les caractéristiques physiques, y compris thermiques et radioactives, chimiques, biologiques ou bactériologiques, ne peut être fait sans autorisation préalable accordée, après enquête, par l'agence du bassin ». La loi a aussi adopté le principe pollueur-payeur en imposant des redevances et des sanctions administratives allant de la simple amende à la peine de prison pour toute transgression des dispositions régissant le déversement des rejets polluants (SEEE, 2010). Cependant, dans la pratique, même si un cadre juridique est présent, il n'est généralement pas respecté (UNECE, 2014).

La présente thèse a pour objectifs de compléter le manque d'information sur la dynamique des polluants et principalement celle des éléments traces dans le Sebou et de contribuer ainsi à une meilleure connaissance (1) des sources de polluants; (2) de la variabilité des teneurs en carbone organique dissous et particulaire, des teneurs en ions majeurs dissous ainsi que la variabilité des ETM dissous et particulaire entre l'amont et l'aval des rejets de la ville et cela pendant 11 mois de suivi (3) de la partition et du transport des ETM dans le système Fès-Sebou ainsi que les facteurs contrôlant cette distribution ; (4) du niveau de contamination polymétallique des sédiments.

**Le présent manuscrit s'organise de la manière suivante :**

**Le premier chapitre** présente l'état des connaissances sur les pressions anthropiques sur les systèmes fluviaux. Il s'agit d'introduire les notions générales sur les types d'écosystèmes aquatiques, de recenser les types, les sources, les niveaux ainsi que les effets des contaminants qui seront étudiés (les éléments majeurs et les nutriments, la matière organique, les composés du butylétain et les éléments traces métalliques) sur les milieux aquatiques. Enfin les caractéristiques des sédiments ainsi que les processus impliqués dans les transferts et la mobilité des ETM vers la colonne d'eau sont étudiés.

**Le deuxième chapitre** est consacré au descriptif détaillé de la zone d'étude ainsi que de l'intégralité des méthodes et techniques utilisées de l'échantillonnage à l'analyse.

**Le troisième chapitre** s'intéresse à l'état de contamination métallique des sédiments des oueds Fès et Sebou par l'étude de profils verticaux des butylétains totaux (tributylétain (TBT), dibutylétain (DBT) et monobutylétain (MBT)) et des éléments traces métalliques étudiés dans des carottes de sédiments.

**Le quatrième chapitre** présente les caractéristiques physico-chimiques des principales industries polluantes de la ville de Fès. Les variations des concentrations du carbone organique et des ETM dans la phase dissoute et particulaire sont détaillées ainsi que leurs possibles sources naturelles et anthropiques. Cette partie s'intéresse également à l'évolution de la partition des ETM de l'amont à l'aval ainsi qu'à la comparaison des teneurs des ETM dans les particules et dans les sédiments afin d'identifier les éléments présentant une même signature géochimique dans les deux compartiments

**Enfin, le cinquième chapitre** présente les conclusions de ce travail et propose quelques perspectives de recherche.

# **Chapitre I : Sources, transport et dynamique des éléments dans les systèmes fluviaux**

## **GENERALITES**

Les hydrosphères rassemblent l'ensemble des eaux de toute nature, eaux marines et eaux continentales recouvrant 70% de la surface de la planète. Les écosystèmes marins sont caractérisés par une très grande diversité rassemblant tous les milieux salés, de la côte jusqu'au grand large. Dans le domaine continental, les réservoirs sont répartis entre eaux de surface et eaux souterraines. Ces derniers sont issus de l'infiltration des pluies, fonte de neige/glace dans le milieu souterrain à partir des pores ou des fissures de roches. Quant aux eaux de surface, elles regroupent les eaux stagnantes piégées dans les dépressions (mares, étangs, gravières, lacs...) et les eaux courantes ayant un écoulement apparent de l'eau (ruisseaux, torrents, rivières et fleuves). Parmi ces écoulements on peut recenser les oueds, terme d'origine arabe « wadi », et qui correspondent aux cours d'eau intermittents d'Afrique du Nord et des régions arides ou semi-désertiques.

Les eaux souterraines et/ou superficielles s'écoulent vers le point le plus bas en suivant la pente naturelle et se rejoignent dans un cours principal pour former une rivière ou un fleuve. La zone géographique correspondant à la totalité de l'aire drainée par un cours principal et ses affluents forme le bassin versant. Dans chaque bassin versant, les cours d'eau sont organisés en un réseau hydrographique et sont repérés par un ordre reflétant leur ramification. La classification topologique du réseau hydrographique est souvent établie à partir de la méthode proposée par Strahler (1952). Cette classification consiste à ordonner les cours d'eau selon l'importance croissante de leurs tributaires, de la source jusqu'au collecteur principal. Elle repose sur les règles suivantes : (1) tout cours n'ayant pas d'affluents est d'ordre un, (2) le cours d'eau formé par la confluence de deux cours d'eau du même ordre voit son ordre augmenté de 1, (3) le cours d'eau formé par la confluence de 2 cours d'eau d'ordre différent prend l'ordre du plus élevé des deux. Le bassin versant a l'ordre du plus élevé de ses cours d'eau, soit l'ordre du cours d'eau principal à l'exutoire.

La dynamique des cours d'eau dans un bassin versant est principalement gouvernée par la lithologie, le climat et l'homme. La lithologie du bassin versant influence le ruissellement des eaux ainsi que leur taux d'infiltration. Selon la nature du sol, l'eau ruisselle sur les substratums imperméables ou s'infiltré plus ou moins rapidement jusqu'aux roches réservoir constituant ainsi des aquifères. Ces réservoirs alimentent les cours d'eau et permettent de maintenir un débit de base en période d'étiage. D'autre part, la lithologie contrôle aussi la nature et les concentrations des éléments dissous et particuliers introduits dans les cours d'eau (Bricker et Jones, 1995).

Le climat influence la répartition des ressources en eau d'une région à une autre. Ainsi, les niveaux de précipitation, extrêmement variables, se répercutent sur les flux d'écoulement des différents cours d'eau. Dans les régions sous climat méditerranéen, les périodes sèches entraînent une diminution du débit des rivières à cause du manque d'eau, ce faible débit correspond au débit de base ou étiage. Ces périodes sèches sont souvent interrompues par des épisodes pluvieux intenses provoquant de forts lessivages de surface et charriant de grandes quantités de particules (Serrat et al., 2001). En régions arides, où les précipitations sont faibles et très irrégulières, les rivières sont à sec pendant de longues périodes à cause de l'évaporation élevée durant les périodes d'étiage. Les premières crues succédant cette période d'étiage sont généralement sous forme d'averses violentes qui entraînent un ruissellement important. Ce ruissellement, correspondant au débit de crue, apporte des alluvions neuves et recharge les nappes souterraines, mais provoque aussi de nombreux dégâts capables de bouleverser le cadre de vie des populations riveraines (Joly, 2009). Outre les facteurs climatiques, l'accroissement de la population, le développement des activités industrielles et agricoles entraînent une augmentation de la demande en eau et une dégradation de sa qualité si la capacité d'autoépuration du système est dépassée. En effet, les rivières sont souvent utilisées pour recevoir et évacuer les rejets urbains et industriels chargés en polluants organiques et inorganiques. Les ordures ménagères accumulées dans des décharges non contrôlées libèrent des lixiviats riches en polluants. Les activités agricoles par l'usage massif des fertilisants, le recours aux pesticides alimentent les cours d'eau par divers contaminants minéraux ou organiques. Ces différents apports provoquent une modification des caractéristiques chimiques, physiques et biologiques du milieu aquatique et entraînent des répercussions parfois irréversibles sur le fonctionnement de ces systèmes.

Dans ce chapitre seront exposées les caractéristiques physico-chimiques des rivières, les principales problématiques engendrées par les activités anthropiques, leurs origines et ordres de grandeurs dans différents compartiments. Une attention particulière sera portée à l'étude du comportement, spéciation et du devenir des éléments trace métallique dans la colonne d'eau et dans les sédiments.

## **I-1) Caractéristiques physico-chimiques et espèces majeurs**

### **I-1.1 Caractéristiques physico-chimique**

Les rivières sont des systèmes dynamiques dont le fonctionnement et la composition reflète l'interaction avec les conditions climatiques, géologiques et anthropiques régnant dans le bassin versant. Les caractéristiques physico-chimiques sont parmi les facteurs clé structurant le fonctionnement des systèmes aquatiques. Les paramètres physico-chimiques des cours d'eau tel que le pH, l'oxygène dissous ou la conductivité, conditionnent le maintien de la biodiversité aquatique et influencent le comportement et le devenir des contaminants dans la colonne d'eau. Ces paramètres contrôlent en grande partie le comportement et la mobilité des contaminants entre les différents compartiments (Buffle, 1988 ; Burgess et Scott, 1992 ; Stumm et al., 1996).

La qualité physico-chimique d'une rivière peut être évaluée à partir des valeurs de plusieurs paramètres :

**La température** de l'eau dépend des variations journalières ou saisonnières de la température ambiante mais également des rejets anthropiques (ex. eaux utilisées pour le refroidissement). Ce paramètre joue un rôle important dans le fonctionnement des écosystèmes aquatiques par son influence sur la solubilité de l'oxygène mais aussi d'autres éléments (Wilby et al., 2014)

**Le pH** indique l'acidité ou l'alcalinité d'une eau et conditionne de nombreux équilibres physico-chimiques. Dans les eaux naturelles, le pH est compris entre pH 6.5 et pH 8.5 (Sigg et al., 2006). Il varie selon la nature géologique du bassin de drainage, il est acide dans les eaux des aquifères sableuses ou granitiques et alcalin dans les aquifères calcaires. Il peut être aussi influencé par les précipitations acides, l'activité biologique et certains rejets industriels (Rice et Herman, 2012). Les eaux impactées par les exploitations minières sont caractérisées par des pH très acides ( $\text{pH} < 3$ ) résultant de l'oxydation des sulfures, notamment la pyrite (Drainage Minier Acide ou DMA) (Olias et al., 2004)

**L'oxygène** constitue l'un des paramètres les plus importants pour la qualité des eaux. L'oxygène dissous dans les rivières provient principalement de l'atmosphère et de l'activité photosynthétique des végétaux aquatiques. Il est inversement proportionnel à la température ce qui entraîne des variations cycliques journalières et saisonnières très marquées.

Les concentrations d'oxygène sont régies par les échanges avec l'atmosphère et la photosynthèse, considérés comme sources importantes d'oxygène alors que la respiration des communautés biologiques le consomme (Edwards et Owens, 1965; O'Connor et Di Toro, 1970). Par ailleurs, en présence de quantités importantes de matière organique résultant du

phénomène d'eutrophisation ou apportée par des rejets d'origine anthropique, la consommation de l'oxygène par les micro organismes responsables de la dégradation de la matière organique peut entraîner un déficit en oxygène dans les cours d'eau (Rinaldi et al., 1979 ; Smith et al., 1999 ; Diaz, 2001 ; Hulla et al., 2008). Un cours d'eau avec une concentration d'oxygène dissous (OD)  $< 2 \text{ mg L}^{-1}$  (ou  $< 64 \text{ }\mu\text{M}$ ) est communément qualifié comme étant en état d'hypoxie alors que son absence correspond à des épisodes anoxiques (Diaz et Rosenberg, 2008). Cet état d'anoxie impacte fortement les communautés biotiques et influence également la distribution des contaminants (i.e. éléments traces métalliques) entre la phase solide (immobile) et la phase dissoute (mobile) de la colonne d'eau, les polluants métalliques initialement piégés dans les sédiments peuvent dans ce cas là être libérés vers la colonne d'eau (Sundby et al., 1986; Middelburg et Levin, 2009 ; Riedel et al., 1999; Rigaud et al., 2013).

**Le potentiel redox** informe sur la nature réductrice ou oxydante des eaux et affecte les états d'oxydation des éléments (Fe, Mn, N, O, S...). Dans une eau bien oxygénée, les conditions d'oxydation dominant alors qu'une diminution des niveaux d'oxygène entraîne une réduction du potentiel redox, les conditions deviennent petit à petit réductrices.

**La turbidité** correspond à la réduction de la transparence (limpidité) due à la présence de matières en suspension (MES) non dissoutes issues de l'érosion, du lessivage de terrains agricoles mais aussi de particules organiques comme les matières animales et végétales dégradées.

**La conductivité** représente l'aptitude de l'eau à conduire le courant électrique et dépend de sa concentration en ions présents en solution. La plupart des eaux naturelles sont caractérisées par une conductivité comprise entre 10 et 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (Chapman, 1996), des changements notables des valeurs de la conductivité peuvent traduire des apports importants de sels minéraux issus du bassin versant ou un apport ponctuel important (i.e. rejet industriel).

### **I-1.2 Matières en suspension**

Les matières en suspension (MES) sont des particules minérales et organiques de faibles taille et/ou densité qui se déplacent dans les rivières avec la vitesse de l'écoulement de l'eau, sans contact avec le fond. Leur présence en fortes quantités est à l'origine de la dégradation du milieu aquatique en augmentant la turbidité de l'eau, en perturbant la vie aquatique (ex. colmatage des branchies de poissons) et aussi en véhiculant de nombreux contaminants vers le réseau hydrographique.

Les MES proviennent en grande partie de l'érosion hydrique du sol. En effet, les facteurs climatiques, principalement les fortes précipitations, sont à l'origine de processus d'érosion suite à l'augmentation des forces d'arrachement des particules et leur transport par ruissellement pendant les événements pluvieux. L'érosion du sol est aussi influencée par la topographie (i.e. altitude, pentes, inclinaison) du bassin versant, sa lithologie, la nature du couvert végétal ainsi que les activités anthropiques. Sur les pentes fortes l'érosion des sols est accentuée suite à l'augmentation de la force motrice de l'écoulement de l'eau. La vitesse et le volume de particules déplacés par ruissellement sont ainsi plus importants. La proportion et la nature des particules érodées dépendent des facteurs lithologiques. Les roches meubles (sables, limons, marnes, craie, schistes) sont les plus sensibles à l'érosion, tandis que les roches compactes (granites, calcaires, argiles, gneiss), dont les grains sont généralement plus fins, résistent plus à l'action érosive de l'eau (Tessier, 2003). En outre, la résistance des sols à l'érosion augmente avec la présence de couvert végétal, qui diminue l'énergie des gouttes de pluie et réduit le volume d'eau qui atteint le sol. De plus, les activités anthropiques peuvent fortement influencer les concentrations des MES qui transitent dans les cours d'eau en aggravant les processus d'érosion de sol par remembrement agricole supprimant les haies et talus, déforestation, surpâturage ou par la construction des barrages qui sont à l'origine de modification importante des régimes d'écoulements des rivières et aussi de leur biogéochimie. Les rejets urbains et industriels (secteurs agro-alimentaire, papeterie, textile ou chimie) peuvent aussi être à l'origine de fortes concentrations en MES dans les rivières.

Le flux et la granulométrie des particules en suspension transportées par les rivières peuvent être très variables en fonction du régime hydrologique de la saisonnalité et de la taille du bassin versant. La compréhension du comportement des MES est très importante car il contrôle celui des polluants introduits dans la colonne d'eau. En effet, les concentrations les plus élevées en matières en suspension (MES) sont généralement observées pendant les événements pluvieux (Tessier, 2003 ; Radakovitch et al., 2008 ; Nicolau et al., 2012). Par exemple, des concentrations atteignant  $2900 \text{ mg L}^{-1}$  ont été observées dans le Rhône pendant les crues (Radakovitch et al., 2008). Ces particules de crues sont généralement constituées de matériaux détritiques grossiers (ex. sable) moins concentrées en polluants alors que pendant l'étiage la fraction déritique devient moins abondante; les particules transportées par la rivière sont de plus faible granulométrie et riches en matériaux organiques (phytoplancton, rejets...) (Benoit et Rozan, 1999 ; Cobelo-Garcia et al., 2004) favorisant ainsi la fixation des micropolluants sur les particules.

### **I.1.3 Eléments majeurs**

Au cours de son ruissellement et de son infiltration dans le sol, l'eau de pluie, légèrement acide du fait de sa teneur en  $\text{CO}_2$  dissous et de la pollution atmosphérique, se charge en ions et acquiert des propriétés physiques et chimiques (composition ionique) qui caractériseront l'eau des rivières. Cette composition est le résultat d'un équilibre avec les caractéristiques lithologiques du bassin versant (temps de séjour et solubilité des roches), des apports atmosphériques, des conditions climatiques, les activités anthropiques, et la proximité des eaux de mer qui peuvent influencer la composition en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  des retombées humides qui rejoignent les systèmes aquatiques via les précipitations et ruissellements influençant ainsi la composition chimiques des rivières (Berner et Berner, 1987; Bricker et Jones, 1995).

Les espèces majoritairement présentes dans les eaux naturelles, appelées éléments majeurs sont:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Elles sont présentes à des concentrations de l'ordre du  $\text{mg L}^{-1}$  et représentent généralement près de 99% de la matière minérale dissoute (Livingstone, 1963). Le calcium et le magnésium sont les ions dominants dans les rivières traversant les bassins riches en carbonates (calcaires, dolomies) alors que celles s'écoulant au travers de roches cristallines (gneiss, granites, basaltes, etc.) présentent des concentrations faibles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  mais sont plus chargées en  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Le sodium et le potassium proviennent des feldspaths et des micas, le sulfate du gypse ou de la pyrite, le phosphate et le fluorure de l'apatite.

Dans les bassins sous forte pressions anthropiques, les changements de la composition chimique des rivières peuvent être imputés aux rejets d'eaux usées. Les activités agricoles sont aussi responsables de l'altération de la qualité des eaux et entraînent une augmentation des concentrations de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , et  $\text{SO}_4^{2-}$  (Meybeck, 2003).

### **I.1.4 Eléments nutritifs**

Ils sont indispensables au bon fonctionnement des écosystèmes aquatiques et conditionnent leur productivité. Les nutriments sont présents à des concentrations généralement plus faibles que celles des éléments majeurs (comprise entre le  $\mu\text{g L}^{-1}$  et le  $\text{mg L}^{-1}$ ).

Naturellement présents dans les écosystèmes aquatiques, les activités anthropiques (fertilisation, rejets urbains...) sont à l'origine d'une augmentation importante des nutriments dans les rivières, notamment l'azote et le phosphore (Howarth et al., 1996), principaux nutriments à l'origine du phénomène d'eutrophisation (Smith et al., 1999, Anderson et al., 2002, Ma et al., 2008).

### **I.1.4.1 L'azote**

Dans les écosystèmes aquatiques, l'azote se présente sous forme gazeuse, minérale ou organique. La forme gazeuse est présentée par l'azote moléculaire  $N_2$ . Il provient principalement de l'atmosphère terrestre qui contient le plus important stock d'azote (78 %) (Mariotti, 1982).

La plupart des organismes ne sont pas capables d'utiliser l'azote atmosphérique pour fabriquer les molécules azotées nécessaires à leur développement, seuls certaines bactéries et quelques algues unicellulaires sont capables de le fixer. Par ailleurs, certaines légumineuses (ex. fèves, pois, lentilles) sont utilisées en agriculture pour enrichir le sol en N et améliorer sa fertilité, grâce à leur aptitude à être en symbiose avec ces bactéries. Ces espèces fixatrices convertissent l'azote atmosphérique en une forme minérale ( $NH_4^+$ ,  $NH_3$ ). L'azote minéral peut aussi provenir de la décomposition de l'azote organique, une forme peu soluble composé essentiellement de l'urée, des protéines, des acides nucléiques et leurs dérivés, des enzymes et des acides humiques (Le Gal, 1989). Cette étape de minéralisation ou d'ammonification aboutit à la formation d'ammonium et peut être effectuée par des bactéries hétérotrophes et d'autres micro-organismes (champignons, levures...) utilisant la matière organique comme source d'énergie et de carbone.

La transformation de l'azote ammoniacal en nitrates  $NO_3^-$  (forme privilégié absorbée par les plantes) via les nitrites  $NO_2^-$  se fait par l'intermédiaire de bactérie aérobie. Cette transformation correspond à la nitrification.

Dans le cas d'un apport excessif en azote, ce processus entraîne une consommation accrue d'oxygène menaçant ainsi la vie des organismes aquatiques (Sharma et Ahlert, 1977 ; Thomann et Mueller, 1987). La part de l'azote ammoniacal non nitrifié peut également devenir très toxique dans les eaux à pH alcalin ( $pH > 7$ ).

Les concentrations en nitrates des eaux souterraines et superficielles sont généralement inférieures à  $1 \text{ mg L}^{-1}$  dans les systèmes non impactés par les activités anthropiques et la concentration naturelle en N- $NO_3$  des cours d'eau est inférieure à  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$  (Meybeck et Helmer, 1989).

La dénitrification est un processus qui se produit en milieu anaérobie par une grande variété de bactéries hétérotrophes anaérobies facultatives et correspond à la réduction des nitrates et nitrites en azote gazeux ( $N_2O$ ,  $N_2$ ), selon la séquence :



La dénitrification est le processus majeur qui boucle le cycle biogéochimique global de l'azote par retour du  $N_2$  dans l'atmosphère (Bowden, 1986; Baque, 2006). Dans les

conditions de carence d'oxygène, les bactéries anaérobies sont capables d'utiliser les  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  comme accepteurs final d'électrons dans la chaîne de respiration au lieu de l'oxygène, aboutissant à la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$  (Austin, 1988; Stumm et Morgan, 1996; Paerl et al., 2002).

Dans les conditions naturelles, le cycle de l'azote est en équilibre entre la fixation d'azote atmosphérique ( $\text{N}_2$ ) et la dénitrification (production de  $\text{N}_2$ ). Cependant, les apports anthropiques croissants déséquilibrent le cycle de l'azote en augmentant la disponibilité et la mobilité de l'azote dans les milieux terrestres et aquatiques (Vitousek et al., 1997).

#### **I.1.4.2 Phosphore**

Le phosphore est également un élément essentiel à la croissance de toutes les plantes. Il est présent dans l'ADN et les molécules énergétiques type ATP (Galvez-Cloutier et al., 2000).

Contrairement à l'azote, la composante gazeuse dans le cycle du phosphore n'est pas significative et n'affecte presque pas l'atmosphère (Benítez-Nelson, 2000). Le phosphore est majoritairement présent sous forme minérale dans les roches volcaniques et sédimentaires. L'altération des phosphates de calcium des roches de surface, principalement de l'apatite, est la principale source d'introduction du phosphore terrestre dans les eaux continentales par l'érosion et le lessivage.

Dans les eaux, le phosphore total est réparti entre la phase dissoute et la phase particulaire. Le phosphore particulaire correspond à des composés de phosphore associés à la matière organique et aux minéraux du sol grâce à la forte affinité de  $\text{PO}_4^{3-}$  pour les minéraux argileux et pour les oxy-hydroxydes de Fe; un comportement similaire à celui de As. La phase dissoute est la plus disponible pour les plantes aquatiques et elle comprend une forme minérale directement disponible ou une forme organique. La forme minérale est généralement présente sous forme d'ion phosphate correspondant à l'équilibre de dissociation de l'acide orthophosphorique. Les formes organiques regroupent principalement les acides nucléiques, les phospholipides, les acides phosphoriques de sucre et leurs formes dégradées (Thomson-Bulldis et Karl, 1998; Benitez-Nelson, 2000). Le phosphore organique se transforme en phosphore inorganique par le processus de minéralisation et devient disponible pour la flore aquatique. Le phosphore peut rejoindre le système aquatique par lessivage des zones agricoles fertilisées par les engrais phosphatés. En absence d'activités anthropiques, la teneur naturelle en phosphore des cours d'eaux est faible est dépasse rarement  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (Durrant et al., 1999).

### **I.1.5 Eutrophisation**

L'introduction massive de nutriments (azote, carbone, et phosphore notamment) dans les eaux de surface perturbe les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques. L'enrichissement des eaux en azote et en phosphore est principalement lié aux activités anthropiques. Ces apports peuvent être ponctuels liés aux rejets domestiques et industriels, ou encore diffus liés aux ruissellements et lessivages des terrains agricoles (Smil, 2000 ; Galloway et al., 2003 ; Edwards et Withers, 2008 ; Varol, 2012). Contrairement aux sources ponctuelles qui sont facilement identifiables et contrôlables, les apports diffus sont beaucoup plus difficiles à percevoir à cause de leur répartition sur l'ensemble du bassin versant. L'enrichissement des eaux en nutriments est principalement observé dans les bassins versants à caractère agricole en raison de l'épandage excessif des fertilisants minéraux (azotés et phosphorés) et organiques (fumier, lisier, boues de stations d'épuration...). L'excès de nutriments tels que l'azote et le phosphore non utilisés par les cultures pénètrent dans les milieux aquatiques via l'irrigation ou les eaux de ruissèlement pendant les événements pluvieux. L'augmentation des concentrations d'azote et du phosphore dans les eaux peut entraîner des problèmes d'eutrophisation. Ce phénomène se traduit par une prolifération des plantes et des algues aquatiques notamment les macrophytes. Le développement de ces macrophytes forme un écran en surface des eaux entraînant la réduction de la transparence de l'eau et bloque ainsi la photosynthèse des plantes inférieures et l'oxygénation du milieu (Mama, 2010). La décomposition de cette biomasse phytoplanctonique conduit à une augmentation de la quantité de matière organique dont la dégradation entraîne une chute dramatique de l'oxygène du milieu allant jusqu'à l'anoxie, ce qui s'accompagne d'une perte de la biodiversité (Diaz, 2001).

### **I.2) Matière organique (MO)**

La matière organique (MO) d'un milieu correspond à l'ensemble de composés hydrocarbonés d'origine naturelle (autres que les organismes vivants) ou synthétiques issus des activités humaines. Dans les systèmes aquatiques, la MO Dissoute (MOD) est communément distinguée de la MO Particulaire (MOP) par une filtration à 0,45 µm (Zsolnay, 2003).

Dans les milieux aquatiques, la matière organique dissoute (MOD) peut être d'origine allochtone ou autochtone. La MOD allochtone (ou pédogénique) inclut les apports d'origine terrestre par lessivage des sols et percolation des eaux dans les sols. Elle provient des plantes supérieures et des micro organismes contribuant à leur dégradation, auxquels s'ajoutent les apports anthropiques (amendements organiques, rejets de stations d'épuration, lixiviats de

décharges, etc. ) (Labanowski, 2004). La composante autochtone (ou aquagénique) correspond à la matière organique générée directement dans la masse d'eau au cours de processus biologiques. Ces processus résident principalement dans la production primaire phytoplanctonique, du broutage et excrétion du zooplancton ainsi que de l'activité bactérienne dans la colonne d'eau et le sédiment (Seritti et al., 1994 ; Labanowski, 2004).

Dans les eaux de rivière, la MOD provient principalement d'apport allochtone caractérisé par un matériel plus réfractaire vis-à-vis de l'activité hétérotrophe (Croué et al., 2003). Les eaux océaniques sont par contre caractérisées par une MOD majoritairement aquagénique (Kaiser et Benner, 2008) produisant un matériel beaucoup plus labile et donc préférentiellement minéralisé par l'activité hétérotrophe (Lara et Thomas, 1995; McCarthy et al., 1996). Seulement 10% de la MOD est d'origine pédogénique dans les océans (Druffel et al., 1992).

Pour mesurer la concentration en MOD dans un échantillon, il faut procéder à l'analyse élémentaire des éléments les plus présents dans la MOD (oxygène, carbone, hydrogène, azote, phosphore). Les analyses élémentaires de l'hydrogène et de l'oxygène ne peuvent être conduites que sur des échantillons secs, qui doivent donc être concentrés s'il s'agit des eaux naturelles, avant d'être lyophilisés ou évaporés (Perdue et Ritchie 2003). Les mesures de carbone organique (CO), d'azote et de phosphore dans les milieux aquatiques peuvent être effectuées directement sur des échantillons d'eau sans isoler la MOD. Le CO étant majoritairement présent devant l'azote et le phosphore, la quantification de la matière organique peut être alors estimée par la mesure de la concentration en carbone organique (i) total dans le cas des échantillons bruts, (ii) dissous dans les échantillons après filtration à 0.45  $\mu\text{m}$  ou 0.7  $\mu\text{m}$  (COD) et (iii) particulaire en analysant les filtres. Les concentrations en COD sont très variables d'un milieu à l'autre et dépendent de la saison, des conditions hydrologiques ainsi que des activités anthropiques (Huber et al., 1994; Biber et al., 1996 ; Minor et al., 2006 ; Ran et al., 2013). Dans les eaux de surface, les concentrations varient entre 1 et 10  $\text{mgC L}^{-1}$  et peuvent atteindre 20  $\text{mgC L}^{-1}$  dans les lacs forestiers (Peuravuori et Pihlaja, 1997). Dans les eaux usées brutes les concentrations peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de  $\text{mgC L}^{-1}$  (Servais et al., 1999).

### **I.2.1 Composition et réactivité de la matière organique**

La diversité des sources de la matière organique et des différents processus l'affectant influencent fortement sa composition. La MOD dans les systèmes aquatiques est constituée d'un mélange complexe de composés dont au moins 80% ne sont pas structurellement identifiable (Thurman, 1985). La fraction caractérisable regroupe les biopolymères: acides aminés, protéines, lipides, sucres, etc. La fraction non caractérisable correspond à des composés réfractaires ayant un poids moléculaire plus élevé et/ ou regroupement de petites molécules par des faibles associations chimiques (géopolymères : acides humiques, acides fulviques, humines, etc) (Dignac, 1998 ; Piccolo et al., 2000; Piccolo, 2002; McDonald et al., 2004). Ces géopolymères (substances humiques), formés par polymérisation et condensation des biopolymères, sont opérationnellement divisées en fonction de leur solubilité à différents pH: les humines insolubles quelque soit le pH, les acides fulviques solubles quelque soit le pH, et les acides humiques insolubles pour des pH acide. Les substances humiques des eaux de surface sont composées majoritairement d'acides fulviques (80 %) alors que les acides humiques représentent les 20 % restantes (Thurman, 1985).

En plus du rôle de la MO dans le développement des chaînes trophiques via l'apport de carbone, de nutriments et d'énergie indispensable au métabolisme des organismes benthiques, et dans la qualité des systèmes aquatiques (désoxygénation, eutrophisation, etc.), les substances humiques sont caractérisées par une grande variété de groupes fonctionnels (carboxyles, phénols, alcools, amines, thiols). Cette diversité fonctionnelle confère à la matière organique dissoute un rôle prépondérant puisqu'elle pourra entre autre s'associer fortement avec les micropolluants métalliques (Garnier, 2004 ; Christl et al., 2005; Louis et al., 2009) ou organiques (McCarthy et Jimenez, 1985 ; Akkanen et al., 2001) et contrôle ainsi leur comportement. Ces propriétés complexantes sont principalement liées à la présence des groupements carboxyliques et phénoliques. Les sites phénoliques ou les thiols peuvent aussi inclure d'autres fonctionnalités comme les amines, les amides (Lu et Allen, 2002).

### **I-3) Eléments traces métalliques (ETM)**

L'appellation d'éléments traces métalliques (ETM) désigne les métaux et métalloïdes dont la teneur est inférieure à  $1\text{g kg}^{-1}$  de matière sèche dans la croûte terrestre (i.e. 0.1%) ou inférieure à  $0.1\text{g kg}^{-1}$  de matière sèche chez les organismes vivants (Bourrelier et Berthelin, 1998). Cette appellation est préférentiellement utilisée par les scientifiques par rapport à celle de « métaux lourds », terme défini selon la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (1979, ONU/CEE) comme étant tout métal

ou métalloïde dont la densité est supérieure à 4.5 et possédant des risques de toxicité pour les organismes vivants. Cette expression est employée à tort et amène à certaine confusion dans son utilisation. Ainsi, certains éléments sont des oligo-éléments qui, à faibles doses sont indispensables au développement des organismes, mais qui ont des caractères toxiques à des concentrations trop élevées (ex. Cu, Zn, Mn, etc). En revanche, d'autres éléments (ex. Cd, Hg, Pb) n'ont aucun rôle métabolique connu et présentent un risque de toxicité même à très faibles doses. Par ailleurs, l'arsenic et le sélénium, qui ne sont pas des métaux mais des métalloïdes, sont tout de même inclus dans la classification des métaux dit lourds.

Les ETM peuvent être introduits dans les écosystèmes aquatiques par des processus naturels et anthropiques. Une fois émis dans le milieu aquatique, ils ne sont pas biodégradables contrairement aux polluants organiques. Ils peuvent ainsi s'accumuler dans la chaîne trophique et se trouver à des concentrations jusqu'à 1 million de fois plus importants dans les niveaux supérieurs de la chaîne (ex. thons).

### **I-3.1 Sources des éléments traces métalliques (ETM)**

Les éléments traces métalliques (ETM) sont naturellement présents dans la croûte terrestre où ils se trouvent sous forme de minerais, associés entre eux ou à d'autres éléments (oxygène, soufre, ...). Ils sont introduits dans les cours d'eau par l'intermédiaire de phénomènes naturels tels que l'érosion mécanique ou chimique des roches, l'activité volcanique ou les dépôts atmosphériques (Gaillardet et al., 2003). Ainsi, la colonne d'eau et les sédiments de fond contiennent une certaine concentration naturelle d'éléments traces qui correspond au "fond géochimique" naturel. Il peut être régional ou local en fonction de la superficie prise et peut fortement varier d'une région à l'autre en fonction de la nature du matériau parental des roches érodées, de la géologie locale, ou des processus pédogéniques. Le Tableau I-1 donne l'exemple des teneurs du fond géochimique naturel observé dans la croûte continentale supérieure (UCC), la Rade de Toulon et l'étang de Berre (France).

**Tableau I-1 :** Exemple de fond pédogéochimique naturel observé dans la croûte continentale supérieure (UCC, Wedepohl 1995) en comparaison à des milieux anthropisés: la Rade de Toulon (Tessier et al., 2011) et l'étang de Berre (Giorgetti, 1981 ; Georgeaud, 1997 ; Arnoux, 1987) ou dans le Golfe du Lion (RNO, 1998)

ETM	Fond géochimique naturel UCC ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Fond géochimique naturel Rade de Toulon ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Fond géochimique naturel dans l'étang de Berre ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
As	2	8.1	$5.6 \pm 2.0$ (Giorgetti, 1981)
Cd	0.1	0.042	$0.123 \pm 0.013$ (RNO, 1998)
Cr	35	13	$47 \pm 10$ (Georgeaud, 1993)
Cu	14.3	6.8	$11.6 \pm 1.5$ (Giorgetti, 1981)
Hg	0.06	0.025	$0.14 \pm 0.03$ (Giorgetti, 1981)
Ni	18.6	10.7	$17.6 \pm 2.8$ (Arnoux, 1987)
Pb	17	13.6	$11 \pm 4$ (Giorgetti, 1981)
Zn	52	20	$80 \pm 28$ (Arnoux, 1987)

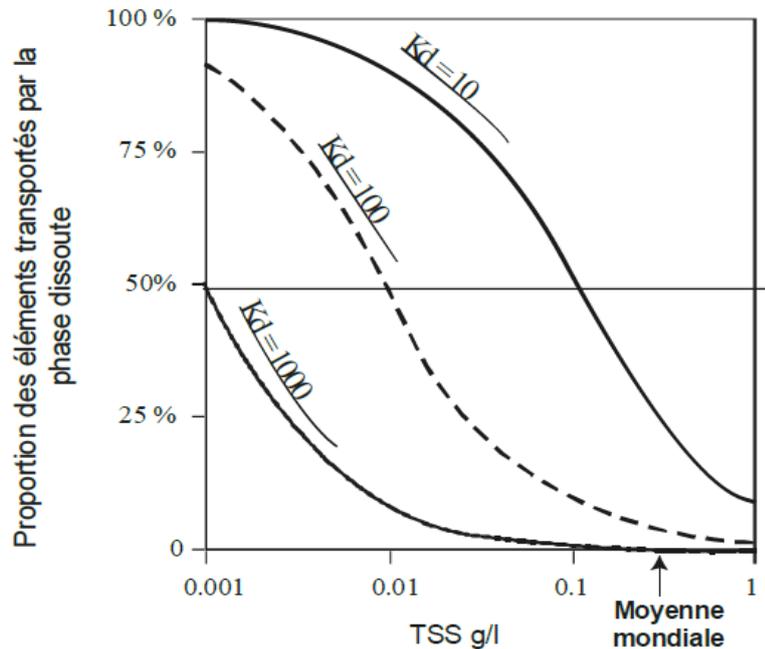
Une bonne connaissance du fond géochimique local de chaque région est une étape essentielle car il indique l'état préexistant avant toute intervention humaine et devrait donc être retranché des niveaux constatés dans le milieu, pour évaluer l'influence des apports anthropiques.

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques (ductilité, malléabilité) et leurs bonnes conductivités thermiques et électriques, les éléments métalliques ont été largement utilisés dans différentes activités humaines principalement en industrie. Ainsi, l'utilisation des métaux a augmenté de 300 % dans les cinquantes dernières années et les émissions anthropiques des éléments métalliques tels que Pb, Hg, Zn, Cd, Cu et Cr ont été multipliées par trois depuis le début de l'ère industrielle (Rollin et Quiot, 2006). Ces émissions proviennent des activités métallurgiques et minières, de l'incinération d'ordures ménagères, de la combustion des matériaux fossiles et des carburants, de l'agriculture (amendements et engrais commerciaux), des effluents domestiques et industriels, etc.

### I-3.2 Distribution et spéciation des ETM dans les systèmes aquatiques

Dans les écosystèmes aquatiques, les ETM peuvent être sous forme dissoute, colloïdale et particulaire. Sous cette dernière forme, ils peuvent se déposer au fond de la colonne d'eau et s'accumuler dans les sédiments. En pratique, la limite entre la phase dissoute et particulaire est fixée arbitrairement à 0.45  $\mu\text{m}$ . Ainsi la fraction dissoute est constituée des espèces aqueuses qui ne sont pas retenues lors de la filtration par un filtre de diamètre de pore de 0.45  $\mu\text{m}$ , tandis la fraction particulaire est celle qui est physiquement retenue par le filtre. Quant à la fraction colloïdale, elle est incluse dans la phase dissoute et correspond aux petites particules, non sujettes aux forces gravitationnelles, et dont la taille est comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$  (Everett, 1988; Buffle et Van Leeuwen, 1992). Dans cette étude, la fraction colloïdale sera considérée faisant partie intégrante dans la phase dissoute.

La répartition des ETM entre la phase dissoute et particulaire peut être exprimée généralement par l'intermédiaire d'un coefficient de distribution ( $Kd$ ) défini comme étant la relation entre la teneur de l'élément dans la phase particulaire ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) et la concentration de ce même élément dans la phase dissoute ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Benoit et al. 1994). Des valeurs élevées de  $Kd$  sont caractéristiques des éléments ayant une forte affinité pour la phase solide (i.e.Pb) contrairement aux éléments facilement altérables et mobilisables (Ca, K, Mg, Na), qui sont caractérisés par des faibles valeurs de  $Kd$  (Figure I-1). Cette partition dépend des conditions physico-chimiques du milieu ainsi que de la concentration et de la nature des particules (Benoit et al. 1994; Ollivier et al., 2011). Les rivières et les fleuves mondiaux transportent une concentration moyenne de 350  $\text{mg.L}^{-1}$  de particules (MES) (Berner et Berner, 1987) dont la composition minéralogique reflète leur origine (Martin et Meybeck, 1979; Zhang et al., 1990 ; Baque, 2006). Au regard des coefficients de partage reportés dans des grands fleuves mondiaux et qui sont réparties entre 10 et 40000 (Roy, 1996), le transport des ETM apparaît majoritairement sous forme particulaire ( $Kd \geq 10$ ) (Figure I-1; Baque, 2006).



**Figure I-1:** Proportion (en masse) d'éléments transportés par la phase dissoute en fonction de la concentration en matière en suspension avec  $K_d$  coefficient de partage (d'après Baque, 2006)

Dans les particules, les ETM sont soit adsorbés sur des phases organiques ou minérales, soit inclus dans la structure cristalline de certains minéraux. Dans la fraction dissoute, les ETM peuvent être sous forme d'ions libres ou sous forme de complexes avec des ligands inorganiques (ex.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) et organiques (ex. acides aminés, substances humiques) présents en solution. La répartition d'un élément selon ces différentes formes constitue sa **spéciation chimique** (Stumm et Morgan, 1996).

La connaissance de la spéciation d'un élément est d'une grande importance puisqu'elle permet d'une part de comprendre et prédire son comportement dans les systèmes aquatiques et d'autre part, elle conditionne sa biodisponibilité et sa toxicité vis-à-vis des organismes vivants (Buffle, 1988; Tessier et Turner, 1995). Les formes dissoutes libres des ETM sont généralement considérées comme les formes les plus biodisponibles dans les modèles conceptuels d'accumulation des ETM par les organismes: Free Ion Activity Model (Morel et al., 1983) et Biotic Ligand Model (De Schamphelaere et Janssen, 2002 ; Ferreira et al., 2009). En effet, les formes libres sont capables de franchir la barrière cellulaire des organismes vivants, tandis que la présence de ligands, organiques ou inorganiques (les chlorures, sulfates,

nitrate, carbonate), pourra favoriser la formation de complexes qui sont considérés comme peu biodisponibles. Une fraction importante des ETM dissous est présente sous forme de complexes organiques dans les systèmes aquatiques (Chau et al., 1974; Muller, 1996; Bruland et Lohan, 2004). Des corrélations importantes ont été reportées entre les ETM et les concentrations de carbone organique dans les eaux naturelles (Dunnivant et al., 1992; Shafer et al., 1997), indiquant la capacité de la MOD à former des complexes solubles avec les ETM et les maintenir en solution. De plus, l'affinité de la matière organique naturelle pour les autres cations présents dans les eaux naturelles (calcium, magnésium, sodium, proton, ...) pourra induire des effets compétitifs sur les sites complexants de la MON (Lu et al. 2002; Garnier, 2004; Louis et al., 2009). Une diminution du pH s'accompagne généralement d'une décomplexation des ETM, caractérisée par une augmentation de la concentration en métaux non-organiques (i.e. libre et complexé avec les hydroxydes et les ligands inorganiques du milieu) (Garnier, 2004). Le même phénomène est aussi reporté suite à une augmentation des cations divalents alcalino-terreux ou certains métaux (Al et Fe) qui forment des complexes prioritaires avec la matière organique dissoute et empêchent ainsi les ETM de se fixer à la matière organique (Takacs et al., 1999; Pinheiro et al., 2000).

D'autre part, la spéciation des ETM est fortement influencée par les conditions physico-chimiques du milieu, ainsi que par les nombreuses réactions intervenant à l'interface solide-liquide. Les trois principales interactions contrôlant le passage des ETM d'une forme à l'autre sont :

- La précipitation : c'est le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. En milieu aquatique naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures.
- L'adsorption : est le processus par lequel les ETM se fixent sur la surface solide d'un substrat. L'adsorption physique (ou physisorption) est une attraction électrostatique impliquant des liaisons de type Van der Waals. Les particules fines comme les argiles (aluminosilicates : illite, smectite, montmorillonite...), oxydes et hydroxydes de Fe et de Mn et la matière organique particulaire sont les principales particules qui peuvent être impliquées dans ce type d'adsorption. Les ETM attachés par adsorption physique peuvent être remis en solution par désorption, le processus inverse de l'adsorption (Warren et Haack, 2001).
- La complexation : est une réaction mettant en jeu des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible. Le processus de complexation

est sélectif, c'est-à-dire que la liaison n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée (Sigg et al., 2001). Les ligands peuvent être inorganiques ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou organiques (petits acides carboxyliques, acides fulviques et humiques, protéines, thiols, ...).

Les interactions régissant le comportement des ETM dans le milieu aquatique sont regroupées dans la figure I-2 (Buffle, 1988).

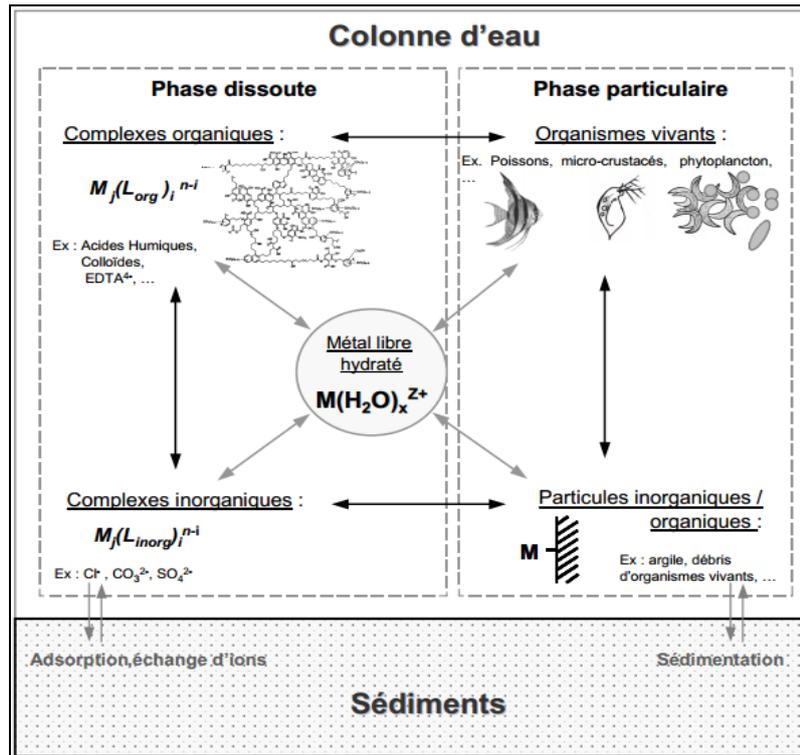


Figure I-2 : Interactions d'un métal  $M$  avec les constituants organiques et inorganiques du milieu aquatique (d'après Buffle, 1988)

### I-3.3 Propriétés et sources des principaux ETM étudiés

**Le cadmium** - est un élément très rare. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est de  $0.15$  à  $0.20 \mu\text{g g}^{-1}$  (Adriano, 2001). Il fait partie des contaminants métalliques les plus toxiques provenant en majeure partie des apports anthropiques. Il est employé dans la confection des batteries Cd-Ni, dans la protection d'acier contre la corrosion (cadmiage), ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments. La combustion des produits pétroliers

ainsi que la fabrication et l'épandage d'engrais phosphatés naturellement contaminés sont aussi des sources d'émission de Cd dans l'environnement.

Dans les eaux douces et pour des  $\text{pH} < 8$ , le Cd à l'état dissous se trouve sous forme  $\text{Cd}^{2+}$  préférentiellement complexé par les substances humiques (Karlsson et al., 2005). En milieu anoxique, il précipite avec les  $\text{S}^{2-}$  même à des concentrations très faibles.

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes. Possédant un rayon ionique proche de celui du  $\text{Ca}^{2+}$ , il entre en compétition avec le calcium pour les sites de liaisons des branchies des poissons et des mollusques. Il peut ainsi causer divers dérèglements physiologiques et enzymatiques chez le poisson (Baldisserotto et al. 2005) ainsi que des inhibitions de croissances chez le phytoplancton. Il a été montré que le Cd pourrait être utilisé en substitution au Zn en cas de déficit en cet élément chez le phytoplancton (Price et Morel, 1990). Pour l'homme, le Cd peut provoquer des dysfonctionnements urinaires à des concentrations supérieures au  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Chiffolleau, 2001). Rappelons ici le cas de la contamination en cadmium de la rivière Jintsu au Japon, par les mines de zinc (Förstner et Wittmann, 1983), et qui était à l'origine de la maladie itai-itai, dont les symptômes sont la fragilité osseuse, la douleur articulaire, la diminution du nombre de globules rouges, et les maladies des reins (Baque, 2006).

**Le cuivre** - est moyennement abondant dans la croûte terrestre avec une teneur moyenne comprise entre  $45 \mu\text{g g}^{-1}$  et  $70 \mu\text{g g}^{-1}$  (Alloway, 1995). Il est fréquemment présent sous forme de sulfures (la bornite :  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , la chalcopyrite :  $\text{CuFeS}_2$ , la chalcosine :  $\text{Cu}_2\text{S}$ , la Covellite:  $\text{CuS}$ ), de sulfo-sel (l'Enargite :  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) ou encore d'oxyde (Cuprite :  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (Chaumeton et al., 1987). En raison de sa ductilité, sa résistance à la corrosion ainsi que ses vertus bactéricides et antifongiques, le cuivre est utilisé dans plusieurs applications industrielles. Les industries métallurgiques, l'industrie électrique, les peintures antisalissures (cuivre sous forme d'oxyde, composés organiques,  $\text{CuO}$ ), les combustions du fuel fossiles et les dérivés de pétrole comme les carburants, l'incinération des ordures ménagères constituent les principales sources anthropiques du cuivre dans l'environnement.

Dans les eaux continentales, les niveaux de base de cuivre sont de 3 à  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  en moyenne (Flemming et Trevors, 1989). Il se trouve principalement sous forme divalente  $\text{Cu(II)}$ , alors que la forme monovalente  $\text{Cu(I)}$  n'est présente qu'à des concentrations extrêmement faibles puisqu'elle réagit pour former le cuivre métallique et les ions  $\text{Cu(II)}$ . Le  $\text{Cu(I)}$  peut être produit sous des conditions réductrices, la majorité des composés alors formés sont insolubles (Ex.  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCN}$ ,  $\text{CuCl}$  et  $\text{CuF}$ , Cotton et wilkinson 1989). Le cuivre sous forme complexée

est associé à des ligands inorganiques ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ...) et organiques (acides phénoliques, peptides, polysaccharides, protéines, acides humiques et fulviques). Le cuivre organiquement complexé est très stable. Au moins 95% est complexé par la matière organique naturelle (MON) dans les eaux naturelles, aussi bien marines que douces (Bruland et Lohan, 2004). L'amplitude de la complexation du Cu par les ligands organiques conditionne fortement sa biodisponibilité/ toxicité (Bruland et Lohan, 2004).

Le cuivre à des faibles doses est indispensable à tous les organismes mais il devient toxique à fortes concentrations (Ex. 10 pM de  $\text{Cu}^{2+}$  ion libre pour les diatomés estuariens, Sunda et al., 1987). Sa toxicité est principalement basée sur ses interactions avec les constituants de la paroi cellulaire, de la membrane et du cytoplasme (protéines, enzymes, acides nucléiques, métabolites, etc) (Flemming et Trevors, 1989). La forme libre du cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  ainsi que les hydroxy-complexes de cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ) et  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$  sont considérés comme les formes les plus rapidement assimilées par les organismes et donc les plus toxiques tandis que les formes complexées avec les carbonates (ex.  $\text{CuHCO}_3^+$ ,  $\text{CuCO}_3$  et  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ), avec les chlorures ( $\text{CuCl}_n^{2-n}$ ) ou avec la matière organique apparaissent beaucoup moins biodisponibles (He et al., 2001 ; Huang and Wang, 2003 ;Brooks et al., 2008).

**Le plomb** –est naturellement présent dans la croûte terrestre sous forme de minerais comme la galène ( $\text{PbS}$ ), la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) et l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ). La galène étant la première source, elle en contient 86.6% en poids, souvent associée à d'autres minéraux (Zn, Ag et Cu). Bien que les émissions de plomb issues du carburant ont diminué depuis l'usage obligatoire du carburant sans plomb (teneur limite  $\leq 0.013 \text{ g L}^{-1}$ ) à partir de 2000, il est encore utilisé dans plusieurs activités industrielles comme la production de batteries pour l'automobile, l'enrobage des câbles, les alliages, les pigments, etc.

Dans les systèmes aquatiques, le plomb présente une forte affinité pour les particules sédimentaires dont les argiles, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les sulfures et la matière organique (Shafer et al., 1997). Il peut aussi s'associer aux carbonates quand le milieu est pauvre en matière organique et en oxy-hydroxydes de Fe ou Mn (Li et al., 2001).

Sa concentration dans les eaux non contaminées est très faible ne dépassant pas quelques  $\mu\text{g L}^{-1}$  et l'OMS fixe pour les eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire un niveau guide de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (WHO, 2006).

La toxicité du plomb est connue depuis l'époque des romains. Il conduit au saturnisme, maladie qui se manifeste par une anémie, des troubles digestifs et une atteinte du système

nerveux. Les troubles neurologiques entraînent des pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales suite aux changements produits dans le cerveau par l'empoisonnement au Pb (Cotran et al., 1990). Le plomb peut aussi causer des retards du développement chez l'enfant, des complications chez les femmes enceintes, et peut aussi entraîner la stérilité dans le cas d'une exposition prolongée.

**Le chrome** – est le 21<sup>ème</sup> dans la croûte terrestre avec une concentration moyenne de 100 µg g<sup>-1</sup> (Barnhart, 1997). Il est présent dans plusieurs minerais, le plus important étant la chromite (FeOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le Cr peut exister sous plusieurs états d'oxydation allant de -2 à +6, mais seuls les composés trivalents (Cr<sup>3+</sup>) ou hexavalents (Cr<sup>6+</sup>) sont stables pour se trouver dans l'environnement à des quantités significatives. Dans les roches, le Cr est majoritairement sous forme trivalente (oxyde chromique : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contrairement au chrome hexavalent qui est rare à l'état naturel et provient principalement des activités industrielles. Les principales sources d'émissions sont l'industrie métallurgique, l'industrie des pierres réfractaires et l'industrie chimique (chromage, tannage, pigments). Les tanneries et les teintureriers par exemple, peuvent générer des effluents contenant une teneur en chrome de plusieurs g L<sup>-1</sup> (Jaworski, 1980).

Dans les milieux aquatiques, le chrome trivalent en solution peut exister sous différentes formes : Cr<sup>3+</sup> et Cr(OH)<sup>2+</sup> en milieu acide et sous forme de Cr(OH)<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>3</sub>(aq) et Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> en milieu neutre et basique. Il est peu soluble et forme des complexes stables avec des substrats organiques ou inorganiques, ou des précipités hydroxydes. La forme hexavalente est au contraire très soluble dans l'eau et se rencontre essentiellement sous forme d'oxyanions (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>). La présence du chrome (III) ou du chrome (VI) est contrôlée par le pH et le potentiel d'oxydo-réduction ainsi que la disponibilité des ligands du milieu naturel. Le Cr(III) ne serait présent qu'en milieu réduit ou très acide alors qu'en milieu oxydant et basique (pH > 6-7), les conditions d'équilibre thermodynamique imposent l'oxydation quasi-complète du Cr(III) en Cr(VI) (Johnson, 1990; Ball et Izbicki, 2004). Dans le milieu naturel, seul les oxydes de manganèse et l'oxygène sont capables d'oxyder le Cr(III) en Cr(VI) (Osaki et al., 1980), alors que la réduction est possible en présence de nombreux réducteurs, tels que le fer ferreux, les sulfures et les matières organiques (Osaki et al., 1980; Naghmush et al., 1994 ; Sedlak et Chan, 1997).

La toxicité du Cr dépend de sa concentration totale ainsi que de son état d'oxydation. Le chrome (III) est un oligo-élément essentiel qui intervient dans le métabolisme du glucose, du cholestérol et des graisses des mammifères (Anderson, 1989) contrairement aux composés

hexavalents qui sont plus toxiques en raison de leur grand potentiel d'oxydation et de la facilité avec laquelle ils traversent les membranes cellulaires (Gómez et Callao, 2006). La toxicité au chrome se fait par ingestion (vertiges, douleurs abdominales, diarrhées hémorragiques), par contact avec la peau (allergies) et par inhalation. Les poussières d'acide chromique ou de chromate attaquent les muqueuses du nez, de la bouche et de l'appareil respiratoire et peuvent aussi favoriser l'apparition de cancers (Gad, 1989; Lee et al., 1989).

**Le zinc** –est un métal assez répandu dans la croûte terrestre avec une teneur moyenne allant de 70 à 132  $\mu\text{g g}^{-1}$  dans les roches magmatiques, les sédiments argileux et les schistes (Baize, 1997). La forme minérale la plus commune du zinc est la sphalérite ( $\text{ZnS}$  (Sulfate de Zinc)), qui est souvent associée aux sulfures de certains autres éléments métalliques tels que le plomb, le cuivre, le cadmium, le fer et l'étain. Le zinc se rencontre également sous forme de smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ) dans les sédiments carbonatés. Les apports anthropiques de zinc résultent principalement des activités minières et industrielles (ex. traitement du minerai, raffinage, galvanisation, pigments, protection anticorrosion, peinture antirouille), de la combustion des énergies fossiles et des épandages agricoles.

Dans les eaux, le zinc se trouve sous forme ionique, complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques) ou encore associé aux colloïdes inorganiques. Dans les eaux à pH au dessous de 8, les concentrations de zinc sous forme cationique ( $\text{Zn}^{2+}$ ) sont plus importantes, tandis que l'espèce neutre  $\text{ZnCO}_3$  est majoritaire dans les eaux à pH supérieur à 8 (Stumm et Morgan, 1996). Par ailleurs, le zinc est complexé avec les sulfates dans les eaux à pH acide et peut précipiter sous forme de sels sulfatés dans des conditions acides extrêmes (Swedlund et Webster, 2001; Aranguren, 2008).

Le zinc est un oligo-élément essentiel, mais qui devient toxique à des concentrations élevées. Le caractère phytotoxique a été reporté dans le cas de sols contaminés par Zn (Chaney, 1993). Chez l'homme, des doses de 2 à 8 mg. Zinc.  $\text{kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$  sont à l'origine de troubles du système gastro-intestinal qui peuvent être suivis de complication dans le cas de l'ingestion de niveaux élevés de zinc pendant une période prolongée (anémie, dommages au pancréas, diminution du niveau des lipoprotéines de haute densité (HDL) (U.S. Department of Health and Human Services, 2003).

**Le nickel** -est le 24<sup>ème</sup> élément le plus abondant de la croûte terrestre avec une concentration moyenne de  $75 \mu\text{g g}^{-1}$  (Alloway, 1995). Il est particulièrement abondant dans certaines roches ultramafiques où sa teneur moyenne peut atteindre  $1450 \mu\text{g g}^{-1}$  (Turekian, 1978). Le nickel provient de deux types de minerais : des minerais sulfurés (pentlandite, pyrrhotite, pyrite, chalcopyrite) extrait des sous-sols et qui représente 65% de la production mondiale et des minéraux silicatés souvent exploités en surface. Les principales sources anthropiques sont la combustion de charbon ou de fuel, l'incinération des déchets, la production d'acier et divers alliages, les procédés de fabrication des batteries, etc.

Dans les systèmes aquatiques, le nickel forme des complexes stables en présence de MOD (Baes et Mesmer, 1976 ; Mandal et al., 2002 ; Doig et Liber, 2006).

Le nickel est un élément indispensable à faibles concentrations mais il peut avoir des effets toxiques sur les organismes à fortes concentrations (Rooney et al., 2007; Lock et Janssen, 2002; Kozlova et al., 2009). Chez l'homme, l'intoxication au Ni et ses composés (tétracarbonyle nickel) se fait principalement par voie respiratoire et peut entraîner des inflammations des muqueuses nasales, des organes respiratoires et même des cancers des voies respiratoires (Templeton, 1990).

#### **I.4) Les organostanniques ou les organoétains**

Les organostanniques sont les dérivés organiques de l'étain au degré d'oxydation +IV. Ils ont pour formule générale  $\text{R}_p\text{SnX}_{(4-p)}$  où R est un groupement alkyle ou aryle lié à l'atome d'étain par une liaison covalente et X un anion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,...) ou un groupement anionique ( $\text{OH}^-$ ), p étant compris entre 1 et 4 (De Stefano et al., 1999).

Quatre familles de composés organostanniques peuvent être distinguées selon leur degré de substitution:

- les monoorganoétains ( $\text{RSnX}_3$ )
- les diorganoétains ( $\text{R}_2\text{SnX}_2$ )
- les triorganoétains ( $\text{R}_3\text{SnX}$ )
- les tétraorganoétains ( $\text{R}_4\text{Sn}$ )

### **I.4.1 Sources des organoétains**

Les organostanniques sont essentiellement d'origine anthropique, à l'exception des méthyleétains qui peuvent être synthétisés par méthylation durant l'activité biologique (Guard et al., 1981). Ils sont principalement utilisés dans l'industrie chimique comme catalyseurs en synthèse organique ou comme agents stabilisants pour les polymères. Les dérivés trisubstitués comme le tributylétain (TBT) et le triphénylétain (TPhT) ont été très intensivement utilisés depuis le début des années 60 en tant qu'agents biocides. Cette propriété est à l'origine de l'utilisation très répandue du TBT dans les peintures anti-salissures ou peintures anti-fouling visant à empêcher le développement des organismes et algues sur les coques des bateaux et sur les infrastructures portuaires immergées. Cette utilisation constitue l'une des principales voies d'introduction dans l'environnement aquatiques. Les composés mono et di substitués comme les monobutylétains (MBT) et les dibutylétains (DBT) sont généralement utilisés comme additifs dans nombreuses matières plastiques, notamment le PVC (plastiques alimentaire, canalisations d'eau, revêtements de sol...) (Fent et Muller 1991 ; Forsyth et Jay 1997 ; Hoch 2001). Ils peuvent être relargués durant leur vie constituant ainsi une source potentielle de contamination des systèmes aquatiques.

### **I.4.2 Propriétés des organoétains**

La présence du groupement hydrocarboné R dans ( $R_pSnX_{(4-p)}$ ) confère aux organoétains un caractère hydrophobe qui dépend du degré de substitution et de la longueur de la chaîne carbonée (Rüdel, 2003). Leur solubilité dans l'eau est donc faible et est influencée par le pH, la force ionique et la température du milieu.

Suivant les conditions de pH, les composés organostanniques peuvent exister sous forme ionique ou neutre. La forme cationique d'un composé donné est la plus stable lorsque le pH est inférieur à sa constante d'acidité pKa (Fent, 1996). Dans le cas des composés du TBT (pKa=6.51), ils forment des cations hydratés ( $TBT^+$ ), représentant leur forme la plus stable, pour des valeurs de pH < pKa, tandis que la forme d'hydroxyde neutre (TBTOH ou TBTCl) prédomine pour des valeurs de pH > pKa (Fent, 1996 ; Hunziker et al., 2001).

Par ailleurs, la composition ionique des eaux peut aussi influencer la proportion des différentes espèces. Dans l'eau de mer les hydroxydes, carbonates et chlorures de tributylétain sont les formes majoritairement rencontrées. Dans les eaux de rivières, les deux espèces (cationique et neutre) peuvent former des liaisons fortes mais réversibles avec les acides humiques et fulviques ainsi que les constituants des membranes biologiques (Fent, 1996; Hunziker et al., 2001 ; Rüdel, 2003). Le TBT peut aussi former des complexes de surface

stables avec les phases minérales des particules en suspension et des sédiments (Weidenhaupt et al., 1997). Les teneurs en TBT dans les sédiments sont généralement de 100 à 1000 fois plus élevées que dans la colonne d'eau où les concentrations sont rarement supérieures aux  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Tessier, 2004). Elles varient de plusieurs centaines de  $\mu\text{g kg}^{-1}$  jusqu'à plusieurs  $\text{mg kg}^{-1}$  (poids sec) dans les zones les plus contaminées (zones portuaires), alors que les sédiments de rivière enregistrent les teneurs les plus faibles, de l'ordre de plusieurs dizaines de  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Bancon et al., 2004 ; Dowson et al., 1993 ; Fent, 1996 ; Pougnet et al., 2014).

### **I.4.3 Devenir et toxicité des organoétains**

Le devenir des organoétains dans l'environnement dépend des processus de dégradation qui se traduit par la désalkylation ou la désarylation successives par rupture de la liaison Sn-C (De Stefano et al., 1999) :



Les principales voies de dégradation sont la photodécomposition (rayonnement solaire, irradiation d'UV), la dégradation biologique (activité bactérienne) et la décomposition chimique (oxydation catalytique). La dégradation thermique de TBT n'est possible qu'à partir de  $200^\circ\text{C}$ , par conséquent les TBT sont stable thermiquement dans les conditions environnementales (Hoch, 2001).

L'importance de ces différents processus est influencée par plusieurs facteurs comme la quantité de TBT présente, les conditions environnementales (température, oxygénation, degré d'ensoleillement), les teneurs en éléments minéraux, la nature et la densité des populations microbiennes (Maguire, 1996).

Dans les conditions naturelles, le processus de photodégradation semble être très limité par l'intensité de la luminosité solaire qui peut diminuer avec la profondeur de la colonne d'eau dans les couches aphotiques et aussi avec la turbidité. De nombreux travaux ont montré que la dégradation du TBT se fait principalement par voie biologique (Seligman et al., 1988 ; Stewart et De Mora, 1990 ; Dowson et al., 1996). Une stabilité des teneurs de TBT dans un sédiment pendant une période de 11 mois a été reportée dans l'étude de Maguire et Tkacz (1985), après inhibition de l'activité biologique par ajout de KCN. Les conditions anoxiques régnant dans les sédiments profonds peuvent fortement ralentir la biodégradation et favorisent ainsi leur persistance. Cette persistance dans le sédiment caractérise aussi les produits de dégradation du TBT (i.e. DBT et MBT) qui semblent avoir une durée de vie du même ordre de grandeur que celle du composé parent. Dans les sédiments anoxiques, la demi-vie du TBT est estimée à quelques dizaines d'années (Dowson et al., 1993).

En plus de leur persistance dans l'environnement, les organoétains présentent une forte toxicité vis-à-vis des organismes vivants. Cette toxicité est essentiellement due à leur grande liposolubilité qui leur permet de traverser les membranes biologiques et de se bioaccumuler (Fent, 1996). Le degré de toxicité dépend de la nature et du nombre de groupements organiques attachés à l'atome. L'ordre de toxicité des organoétains peut être généralisé comme suit (De Stefano et al., 1999) :



Les premiers effets environnementaux du TBT ont été observés sur les mollusques bivalves et les gastropodes dans le Bassin d'Arcachon à la fin des années 70 (Alzieu et al., 1986). La présence du TBT même à des concentrations de l'ordre du  $\text{ng L}^{-1}$  peut induire des effets chroniques sur la reproduction, la différenciation sexuelle de plusieurs organismes et sur les systèmes immunitaires (Alzieu et al., 1986; Barroso et al., 2002 ; Cima et al., 1995; Békri et Pelletier, 2004). Par ailleurs, des études ont mis en évidence la bioaccumulation des butylétains (BTs) dans des niveaux supérieurs du réseau trophique tels que les thons, requins et les cétacés (Iwata et al, 1995 ; Kannan et al, 1996 ; Tanabe et al., 1998). Chez l'homme, des concentrations moyennes de 8.7, 4.3 et 4.6  $\text{ng L}^{-1}$  respectivement de MBT, de DBT et de TBT ont été reportées dans le sang humain (Kannan et al., 1996). Takahashi et al., 1999 ont relevé des teneurs de 14 à 22  $\text{ng g}^{-1}$  (poids humide) de MBT, de 45 à 78  $\text{ng g}^{-1}$  de DBT et moins de 2  $\text{ng g}^{-1}$  de TBT dans le foie de personnes japonaises âgées de 47 à 73 ans. L'ingestion d'aliments contaminés ou l'exposition aux produits contenant des butylétains sont les principales voies de contamination de l'homme. Ils peuvent entraîner des maux de tête, des nausées et des vomissements, des cycles de dépression, voire même des dommages cérébraux irréversibles (Ross et al., 1981 ; Slovirer et al., 1986 ; Zhou et al., 2001). L'utilisation des TBT dans les peintures a fait objet d'une interdiction internationale. Cette interdiction, même si elle n'est pas appliquée rigoureusement, a tout de même entraîné une amélioration de la situation, même si les TBT ont été remplacés par des biocides persistants (ex.  $\text{Cu}^{2+}$ ).

## **I-5) Compartiment sédimentaire**

Les sédiments résultent de l'accumulation et du dépôt des particules transportées par les rivières. Le dépôt sédimentaire se fait par couche successives (stratification) dont la composition, la taille et la forme dépend de la nature des sédiments apportés, de la taille des particules et de la force du courant. Les sédiments sont ainsi formés de matériaux détritiques, de composés minéraux et organiques (débris organiques d'origine végétale et animale)

d'origine autochtone, ou issus de l'érosion du bassin versant par des agents dynamiques comme l'eau ou le vent (origine allochtone). L'espace entre les particules sédimentaires (20 et 90 % de la masse totale) est occupé par l'eau interstitielle.

Dans les zones urbanisées, les activités anthropique (rejets agricoles, industriels et domestiques) peuvent aussi apporter des particules enrichies en MO, en nutriments, et en micropolluants ce qui induit d'importantes modifications dans la composition du sédiment.

Dans les systèmes aquatiques, on considère que moins de 1 % de polluants reste en phase dissoute alors que plus de 99% sont stockés dans les sédiments (Filgueiras et al., 2004). Les ETM générés par les différentes activités humaines au cours des décennies précédentes, majoritairement associés aux particules, se sont accumulés dans les sédiments de fond formant ainsi des réservoirs importants de polluants. Ainsi, dans les régions aux fortes pressions industrielles et minières, les teneurs en éléments traces métalliques rencontrées dans les sédiments peuvent alors être très élevées (Tableau I-2).

**Table I-2 :** Teneurs ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en métaux rencontrées dans des sédiments fluviaux provenant de différentes régions en Europe et au Maroc

ETM	Teneurs	Localisation	Référence
Cd	643	Scarpe (France)	Alary et Demougeot-Renard, 2009
Cu	741	Oued Day (Maroc)	Barakat et al., 2012
Cu	846	Tinto (Espagne)	Galén et al., 2003
Pb	1302	Geule (Belgique)	Cappuyns et al., 2006
Zn	639	Oued Mghogha (Maroc)	El Hatimi et al., 2002
Zn	9847	Scarpe (France)	Alary et Demougeot-Renard, 2009

Cependant, ce rôle de puits n'est pas irréversible. Les sédiments pollués peuvent se comporter comme des sources endogènes de contamination pour le milieu aquatique et pour la faune benthique sus jacente en relargant les ETM stockés lorsqu'un changement des conditions physico-chimiques du milieu intervient. En outre, la dynamique des différentes phases porteuse des ETM, organique ou minérales (argiles, carbonates et oxy-hydroxydes de fer et de manganèse), joue un rôle important dans l'échange des ETM entre la phase solide et la colonne d'eau. Les processus de complexation/remobilisation avec la matière organique et les oxy-hydroxydes de Fe et Mn à l'interface eau-sédiment peuvent influencer le devenir des ETM dans les sédiments. Ainsi, les éléments ayant une forte affinité pour la matière

organique peuvent être libérés lors de sa dégradation et passer en solution. Avec le même raisonnement, les ETM déposés ayant une forte affinité pour les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn peuvent être solubilisés dans des conditions réductrices. Les éléments remobilisés migrent par diffusion à travers les eaux interstitielles, et sont soit incorporés dans les minéraux nouvellement formés entraînant leur accumulation au niveau des sédiments de surface, soit libérés dans l'eau surnageante.

Les principaux constituants des sédiments ainsi que les facteurs majeurs impliqués dans les échanges entre les sédiments et la colonne d'eau sont développés dans les paragraphes suivants.

### **I-5.1 Phases porteuses des ETM dans les sédiments**

La mobilité des ETM dans les sédiments est très influencée par leur composition en constituants inorganique et organique. Les principales phases porteuses des ETM sont les silicates, les argiles, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les phosphates, les carbonates, les sulfures et la matière organique. Ces différents composants ont des propriétés de surface et de charge qui leur confèrent des capacités d'adsorption importantes.

**Les argiles** correspondent en pédologie et en sédimentologie aux matériaux dont la taille des particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . En minéralogie, ce même terme correspond à l'appellation de certaines espèces minérales spécifiques telles que les Silicates d'Aluminium Hydratés. Ils présentent une structure en forme de feuillets (phyllosilicates) composée par empilement alternatif de couches tétraédriques  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (T) et de couches octaédriques  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  (O), entre lesquelles se fixent divers cations compensateurs tels que  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . L'argile la plus simple est la kaolinite de type 1:1, composée de feuillets élémentaires constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T : O). Les illites, vermiculites, et les smectites sont caractérisés par une configuration de type 2 :1, formée de trois couches, à savoir une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (T-O-T). Les feuillets de type 2:1:1 correspondent aux chlorites et sont composés de trois couches complétées par une couche supplémentaire octaédrique à base de magnésium (T-O-T:O) (Figure I-3).

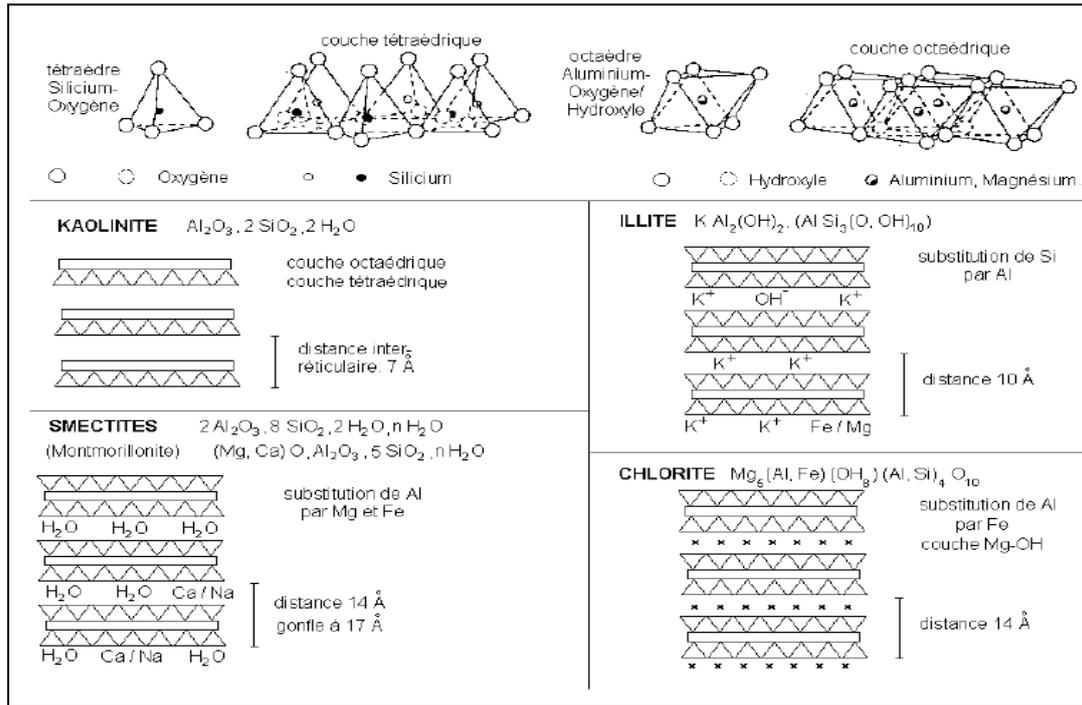


Figure I-3: Structure des argiles (Schulz and Zabel, 2000)

La présence des charges de surface négatives, provenant des substitutions isomorphiques au sein des feuillets et des groupements silanols (-SiOH) et aluminol (-AlOH) insaturés en bordure de feuillets, favorisent la fixation des cations métalliques et aussi d'oxyanion comme  $PO_4^{3-}$  par échange d'ions compensateurs. La réactivité des argiles est mesurée par leur capacité d'échange cationique. Elle varie de 2 à 200 cmol  $kg^{-1}$ . Selon le type d'argile (kaolinites, chlorites, illites, smectites, et vermiculites) (Gharbi, 2008).

**Les carbonates** peuvent être présents sous forme de sidérites ( $FeCO_3$ ), de calcite ( $CaCO_3$ ), de dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ ) et de rhodochrosite ( $MnCO_3$ ) (Sigg et al., 2001). Ils ont un caractère tampon et leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH du milieu. Le processus de fixation des ETM sur les carbonates est très complexe et peut faire intervenir plusieurs mécanismes simultanés (complexation, précipitation de surface, co-précipitation). Par exemple, le calcium peut co-précipiter avec Mn,  $Fe^{II}$ ,  $Cd^{II}$  ou Pb par adsorption sur la calcite. Zn et Cu peuvent aussi co-précipiter avec la calcite par inclusion (Vansimaey, 2011).

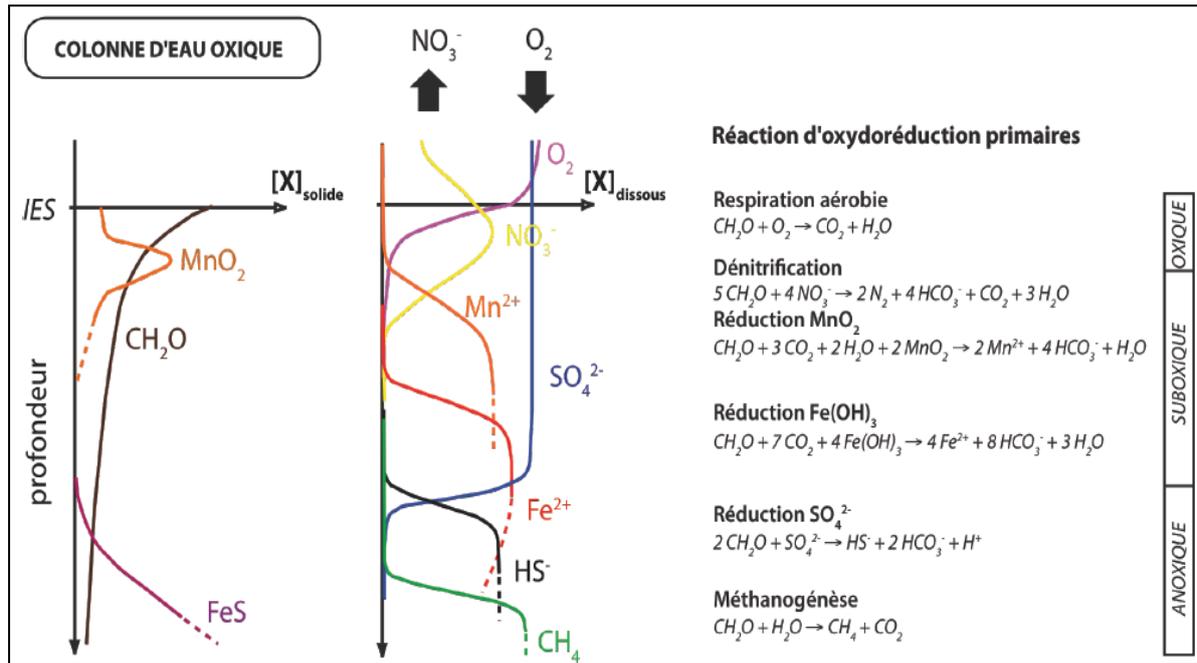
**Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse** sont présents aussi bien sous forme de composés amorphes que de solides cristallisés tels que la goethite  $FeOOH$ , la magnétite  $Fe_3O_4$  ou la manganite  $MnOOH$  (Cornell et Schwertmann, 1996). Les sites de complexation des

oxy-hydroxydes sont constitués des groupements hydroxyles (OH) dont la réactivité dépend fortement de pH. La charge de surface positive dans les milieux à pH acide attire les anions tandis qu'en milieu alcalin la charge est négative favorisant ainsi l'adsorption des cations métalliques. Les oxy-hydroxydes peuvent être aussi réduits par les bactéries en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Mn}^{\text{II}}$  plus solubles à pH naturel (sauf en présence de sulfures) entraînant une remobilisation des ETM qui y étaient associés. Par ailleurs, les oxy-hydroxydes ne présentent pas la même affinité avec les ETM comme c'est le cas par exemple de la goethite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) qui adsorbe préférentiellement le cuivre, alors que le ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) adsorbent préférentiellement le plomb (Alloway, 1995; Stephens et al., 2001).

**Les sulfates et les sulfures** dépendent des conditions redox du milieu. En effet, le soufre présente divers degrés d'oxydation, compris entre  $-II$  et  $+VI$  selon les conditions oxydo-réductrices du milieu aquatique. Dans les eaux oxygénées, et à l'interface eau/sédiment le soufre est majoritairement présent sous la forme de sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Plus en profondeur, en milieu anoxique, la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices conduit à la formation du sulfure d'hydrogène. Le sulfure d'hydrogène formé est très impliqué dans le processus de fixation des ETM dans les sédiments soit par précipitation directe sous forme de sulfures métalliques (ex.  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$ , etc.), ou par adsorption sur  $\text{FeS}$  pour finir inclus dans la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) (Morse et Luther, 1999). On distingue alors deux grandes classes de sulfures inorganiques solides: les AVS (Acid Volatile Sulphides) et les CRS (Chromium Reducible Sulphur). Les AVS sont des sulfures métalliques amorphes ou mal cristallisés, instables et facilement réoxydables. Les CRS sont plus stables et plus réfractaires et sont composés principalement de la pyrite  $\text{FeS}_2$  et du soufre élémentaire (Billon et al., 2002).

**La matière organique** est composée, comme cela a déjà été évoqué, de biopolymères caractérisés par des structures assez simples et de géopolymères ou substances humiques qui sont des macromolécules complexes et relativement réfractaires aux divers processus de dégradation. Elles possèdent un grand nombre de groupements fonctionnels hydrophiles dont les fonctions carboxyliques et phénoliques sont les plus impliquées dans les interactions avec les ETM. Les substances humiques peuvent ainsi contrôler le devenir des ETM dans les sédiments par la formation des complexes insolubles ou solubles. Le chrome III par exemple peut former des complexes solubles stables avec les acides fulviques et peut rapidement être oxydé, sous cette forme complexée, en sa forme la plus toxique : le chrome (VI) (James, 1996).

En outre, la dégradation de la matière organique dans la colonne sédimentaire est le moteur principal des processus réactifs mis en jeu durant la diagénèse précoce. Elle fait intervenir une succession d'accepteurs d'électrons, utilisés par les bactéries en fonction de leur biodisponibilité et leur énergie libre libérée lors des réactions d'oxydation. Les agents oxydants les plus énergétiques étant utilisés en premier :  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $SO_4^{2-}$ . Plus en profondeur, lorsque tous les oxydants sont complètement consommés, la matière organique elle-même sert d'oxydant (méthanogénèse) (Figure I-4) (Froelich et al., 1979 ; Stumm et Morgan, 1981). Ces réactions primaires libèrent dans les eaux interstitielles des espèces réduites, telles que  $NH_4^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2S/HS^-$  et  $CH_4$ . Ces espèces seront-elles même à l'origine de nouvelles réactions secondaires avec les oxydants présents dans le milieu. La modification des conditions physicochimiques (pH et potentiel d'oxydoréduction) et de la composition ionique des eaux interstitielles résultant de la succession de ces différentes réactions influencent fortement la spéciation et la mobilité des ETM et conduit soit à leur relargage dans la colonne d'eau soit à leur piégeage dans les sédiments (Canavan et al., 2007; Audry et al., 2010). Par exemple, les métaux traces associés à la matière organique peuvent se libérer lors de sa dégradation et se retrouver dans la colonne d'eau. De même, la réduction des oxy-hydroxydes de Mn et Fe entraîne le relargage dans les eaux interstitielles des ETM qui leur sont associés. Pour les ETM, comme par exemple As (Dang et al., 2014) ou Co (Rigaud et al., 2013), ayant une forte affinité pour les sulfures, ils précipitent sous forme de sulfures métalliques suite à la réduction des sulfates dans la zone anoxique (Shaw et al., 1990 ; Morse et Luther, 1999 ; Lesven et al., 2008).



**Figure I-4:** Exemple de profils diagénetiques rencontrés dans les sédiments et les eaux interstitielles pour une colonne d'eau toxique avec les séquences des réactions d'oxydo-réduction conduisant à la minéralisation de la MO.  $CH_2O$  représente la matière organique (d'après Rigaud, 2011)

## I-6) Facteurs influençant la mobilité et la spéciation des ETM

Les principaux paramètres physico-chimiques contrôlant la mobilité des ETM dans le milieu naturel sont les suivants : la salinité, le pH, le Eh, la concentration et la nature des ligands.

**Le pH** est considéré comme la variable majeure influençant le comportement des ETM dans les systèmes aquatiques (Warren et Haack, 2001). Il est contrôlé par la capacité tampon du milieu et par l'activité biologique (Bonnet, 2000). A pH acide, les cations métalliques adsorbés à la surface de la matière organique, des particules d'argile et des oxydes de fer et de manganèse sont relargués dans la phase dissoute par compétition entre les cations et les protons (Förstner et al., 1989). Inversement, une augmentation de pH favorise l'adsorption des ETM en diminuant la concurrence sur ces mêmes sites réactionnels entre les protons et les ions métalliques. Notons cependant qu'à pH très élevé, une désorption des ETM peut avoir lieu par compétition avec les  $OH^-$  en solution. Cet effet de désorption pourra aussi se produire en présence de la matière organique dissoute (MOD). En effet, l'augmentation de pH favorise

la dissolution des acides humiques et la mise en solution des ETM en raison de la formation des complexes métalo-organiques en solution (Wu et al., 2002).

**Le potentiel d'oxydo-réduction ou** potentiel redox (noté aussi Eh) est en partie contrôlé par la teneur en oxygène dans l'eau interstitielle. Les changements des conditions redox dans la colonne d'eau et dans les sédiments peuvent fortement affecter la mobilité des ETM. D'une façon générale, en absence de sulfures, les conditions anoxiques, réductrices, entraînent la solubilisation des oxydes de Fe et de Mn ainsi que les ETM qui y étaient adsorbés ou co-précipités (Davranche et Bollinger, 2000, Butler, 2011) et augmente donc leur mobilité, tandis que les conditions oxiques, oxydantes, favorisent la décomposition de matière organique et l'oxydation des sulfures la libération dans la colonne d'eau des ETM qui y sont associés (Calmano et al., 1993 ; Stephens et al., 2001).

**La présence des complexants dans les eaux interstitielles** influence fortement la mobilité des ETM. Ces complexants peuvent être organiques ou inorganiques et forment avec les ETM des complexes stables. Ils peuvent être solubles et favorisent le transfert et le maintien des ETM en solution.

**La bioturbation** regroupe les différentes interactions entre les organismes et le sédiment (Lewandowski et Hupfer, 2005). Elle peut modifier l'équilibre biogéochimique des sédiments et influencer la dynamique des ETM. Les organismes vivants, particulièrement le macrobenthos, par leurs différentes activités (creusement des galeries et de terriers, remaniement et ingestion du sédiment, etc.) à l'interface eau-sédiment ou dans les couches supérieures du sédiment participent au contrôle des paramètres physico-chimiques de la colonne sédimentaire. Le brassage des sédiments de surface sous l'action de l'activité des organismes bioturbateurs peut être à l'origine d'un reclassement granulométrique des particules du sédiment par l'ingestion des particules les plus fines d'une couche profonde et la production de pelotes fécales en surface, ce qui permet de disperser les éléments minéraux et organiques dans les différentes couches du sédiment. La formation de tunnels partant de la colonne d'eau dans le sédiment conduit à l'apparition de microniches oxiques augmentant ainsi l'échange eau-sédiment par la libération dans la colonne d'eau des eaux interstitielles enrichies en ETM dissous (Ciutat et al., 2007). Par ailleurs, les micro-organismes interviennent activement dans les processus de solubilisation ou de précipitation des éléments traces. Les bactéries par exemple utilisent le Fe et le Mn comme accepteur final d'électrons

lors de la décomposition de la matière organique dans les couches anoxiques, entraînant la réduction des oxydes de Fe et de Mn et la solubilisation des ETM qui leur sont associés (Canavan et al., 2007).

## **I-7) Conclusion**

Les activités anthropiques qu'elles soient urbaines, industrielles ou agricoles ont introduit dans les écosystèmes aquatiques de nombreuses substances chimiques polluantes. Parmi ces polluants, ceux qui seront traités dans ce travail sont les nutriments, la matière organique, les butylétains et les ETM. Ils proviennent des eaux usées domestiques, des rejets industriels, du lessivage des polluants atmosphériques ainsi que de l'utilisation excessive des fertilisants.

Dans ce chapitre une synthèse bibliographique des principales sources de ces polluants, leurs caractéristiques chimiques et les problèmes associés à leur introduction excessive dans les systèmes aquatiques a été présentée.

Une attention particulière a été portée au comportement et au devenir des ETM dans le milieu aquatique. Leur distribution entre la phase dissoute et particulaire, leur spéciation ainsi que les différents types d'interactions associant les ETM aux particules en suspension et aux sédiments ont été détaillés.

Ce chapitre se conclut par une présentation du compartiment sédimentaire. Les principales phases porteuses des ETM ainsi que les facteurs abiotiques ou biotiques contrôlant les échanges entre les sédiments et la colonne d'eau ont été décrits.

La complexité et l'hétérogénéité des sources, processus et facteurs impliqués dans le transport et le comportement des polluants dans les environnements aquatiques nécessitent une stratégie d'échantillonnage incluant des séries temporelles afin d'étudier la variabilité géochimique des matières dissoutes et particulaires transportées par les cours d'eau. Les méthodes, les outils de prélèvements et d'analyses utilisés en vue d'étudier le système Sebou-Fès sont exposés dans le chapitre suivant.

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

## II-1) Site d'étude

### II-1.1 Cadre géographique

Le Sebou est l'un des fleuves les plus importants du Maroc. Il prend naissance dans le massif montagneux du moyen Atlas à 2030 m d'altitude et s'écoule sur 600 Km pour finir dans l'océan Atlantique. Son bassin versant, situé au nord ouest du Maroc entre les parallèles 33° et 35° de latitude Nord et 4°15' et 6°35' de longitude Ouest, s'étend sur près de 40000 Km<sup>2</sup>. Il est limité au nord par le front sud de la chaîne du Rif, au sud par le moyen Atlas, à l'Est par le couloir Fès -Taza, et l'océan Atlantique à l'Ouest (Figure II-1).

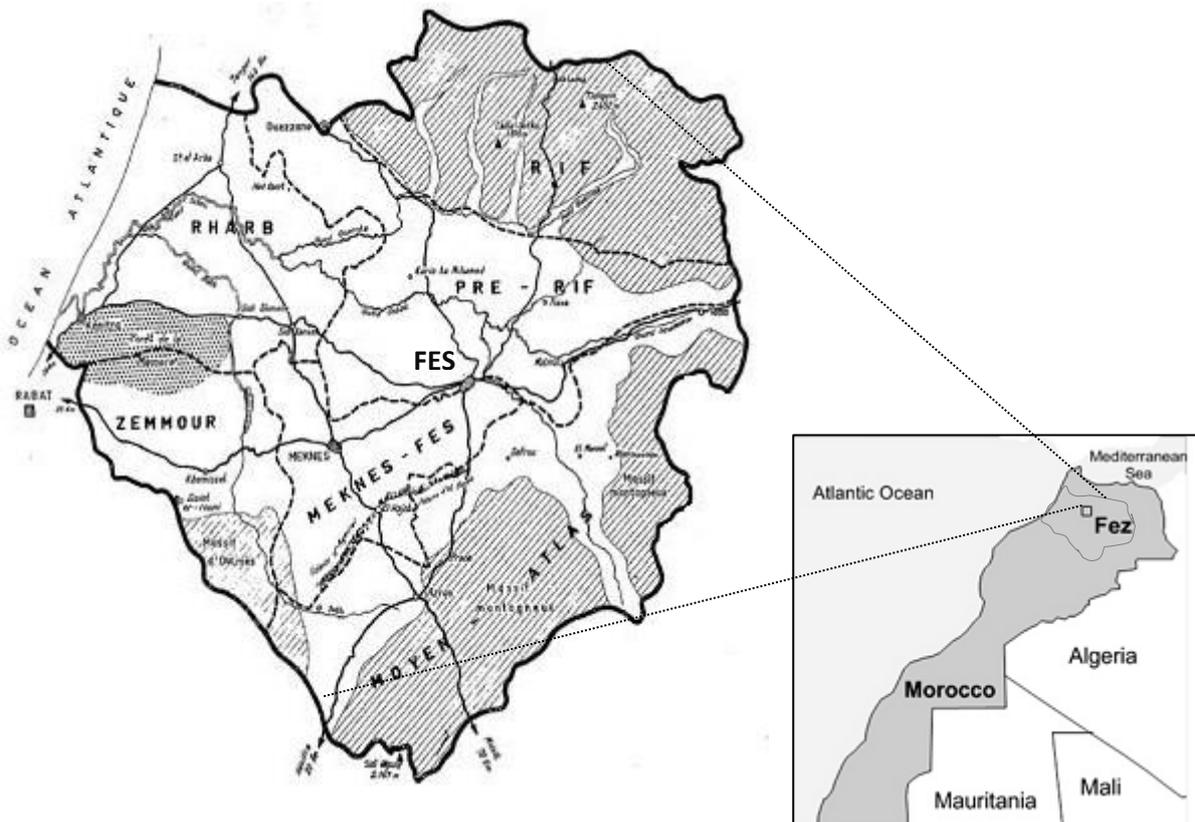


Figure II-1 : Situation géographique du bassin du Sebou

Le Sebou avec ses principaux affluents Inaouène, Lébène et Ouergha sur la rive droite et les oueds R'dom et Beht sur la rive gauche, est l'un des bassins les plus riches en eau avec des apports annuels de l'ordre de 6.6 milliards de m<sup>3</sup> par an, soit environ 30% du potentiel hydrique national mobilisable. Cette richesse joue un rôle essentiel dans le développement du bassin en assurant l'approvisionnement en eau potable et l'irrigation favorisant ainsi le regroupement de la population dans ce bassin.

L'agglomération de Fès (Figure II-1), zone de notre étude, est l'un des principaux centres urbains du bassin. Sa situation sur la vallée de l'oued Fès, affluent du Sebou, et aussi sur la large vallée du Sebou était le principal critère de sa création au cours du règne d'Idriss I<sup>er</sup> en 789. Son cadre naturel assurait l'adduction de l'eau dans les différents quartiers de la ville (SRAT, 2003). L'agglomération de Fès s'étend sur une surface de 100 km<sup>2</sup>, avec une densité de population assez élevée notamment dans l'ancienne médina. Selon le dernier recensement général de la population et de l'habitat de 2004, la population de Fès s'élevait à 947000 habitants. Actuellement, la ville abrite une population qui dépasse 1 million d'habitants. Outre l'accroissement de la population, la région de Fès a également dû supporter une augmentation des activités artisanales, industrielles et agricoles particulièrement forte. En effet, l'abondance de la main d'œuvre, la présence de ressources et de matières premières diversifiées, en plus de sa localisation stratégique, à l'intersection de deux axes principaux : le premier reliant les villes Casa à Oujda et le second Tanger à Errachidia, ont favorisé le développement d'une importante structure industrielle, et ont aussi fait de cette ville, l'une des plus importantes du bassin du Sebou. Néanmoins, ce développement de la ville de Fès n'est pas sans conséquences sur les ressources hydriques. Les rejets industriels et domestiques de l'agglomération de Fès, déversés sans traitements préalables, depuis des années, dans l'oued Fès puis dans le Sebou, sont responsables de 40% de la pollution totale du bassin versant (ABHS, 2006).

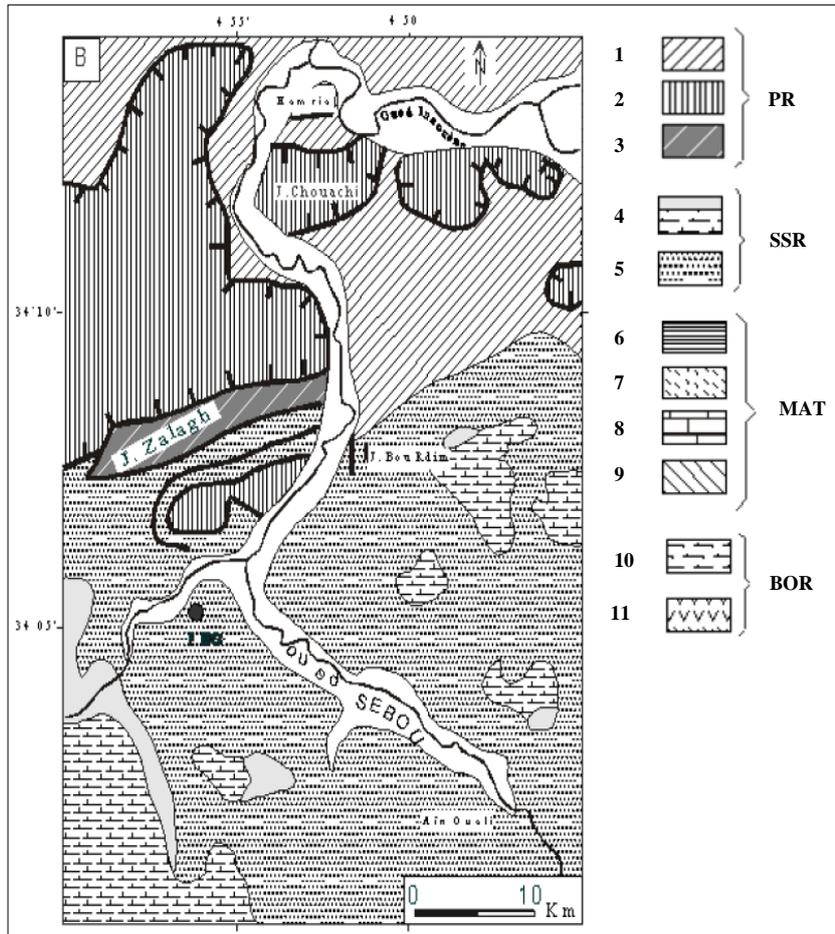
Afin d'étudier l'impact de ces rejets sur l'oued Sebou, trois sites situés à proximité de l'agglomération de Fès ont été choisis : un premier situé en amont de la ville de Fès avant les rejets importants de Fès. Le second est situé au niveau de l'oued Fès en aval de l'agglomération et le 3<sup>ème</sup> site est situé sur l'oued Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou.

## II-1.2 Cadre géologique

Le Sebou prend ses sources au Moyen Atlas caractérisé par un substratum essentiellement calcaréo-dolomitique (Dridri et Fedan, 2001). Son bassin se trouve à cheval sur trois domaines : le rifain, le Moyen-Atlas et le mésétien.

La distribution d'altitude entre le nord et le sud du bassin du Sebou permet de distinguer trois grands ensembles : le Haut, le Moyen et le Bas Sebou (Snoussi et al., 2002). La partie amont du bassin versant, à savoir le Haut Sebou dont l'altitude est d'environ 2800 m, est constituée essentiellement par les calcaires jurassiques perméables. Au niveau du moyen Sebou on trouve les montagnes rifaines et pré-rifaines où l'altitude est de 2000 m. Il reçoit les apports drainés par l'oued Sebou depuis le Moyen-Atlas. Le Moyen Sebou est à remplissage essentiellement tertiaire et quaternaire perméable. Les régions du Saïss et le couloir de Fès-Taza renferment également des formations calcaires du Lias. Son relief est très vallonné, dû à la nature tendre du substrat : le calcaire marneux. La dominance de la fraction calcaire dans le Moyen Sebou marque la signature lithologique du Moyen Atlas constituant l'amont du bassin versant. La fraction argileuse provenant principalement des apports latéraux est dominée par les smectites, avec des faciès détritiques montrant localement des proportions importantes d'illite (Figure II-2) (Dridri et Fedan, 2001).

Le Bas-Sebou couvre une superficie d'environ 6000 km<sup>2</sup>. Il est constitué par des formations permo-triasiques et primaires imperméables. Il est encaissé dans les alluvions argilo-silteuses et sillonne la plaine du Gharb sur une longueur de 225 km environ avant de rejoindre l'Océan Atlantique.



**Figure II-2 :** Esquisse géologique du Moyen Sebou d’après la carte structurale de la chaîne rifaine au 1/50.000 d’après Dridri et Fedan.(2001) :PR, Pré-rif ; 1, Complexe marneux pré-rifain ; 2, Nappe d’Ouezzane ; 3, Ride de jbel Zalagh ; SSR, sillon sud-rifain ; 4, Plio-quadernaire ; MAT, Moyen Atlas ; 6, volcanisme quadernaire ; 7, bassins en roches tendres ; 8, Causse moyen-atlasique ; 9, Moyen Atlas plissé ; BOR, Bordure ; 10, plateaux calcaires ; 11, socle primaire ; 12, vallée actuelle ; 13, contacts anormaux ; 14, réseau hydrographique.

### II-1.3 L’oued Fès

La zone d’étude est située dans le moyen Sebou à proximité de l’agglomération de Fès, zone fortement impactée par les activités anthropiques. Tous les rejets domestiques et industriels de cette ville sont déversés sans traitement préalable dans l’oued Fès, une rivière traversant la ville de Fès dans une direction SW-NE sur une longueur de 24 km avant de rejoindre le Sebou.

L’oued Fès prend source au niveau de la grosse source (Râs al-Mâ), où il est alimenté par des sources très importantes (Aïn Ras El Ma, Atrous, Bergama, Sennad, etc.) (Reynard et al .,

2011). Son bassin versant est situé entre les parallèles 33°30 et 34°08N et entre les méridiens 4°54 et 5°09 W et s'étend sur une surface de 879 km<sup>2</sup>.

Du point de vue topographie, le bassin de l'oued Fès se divise en trois différentes zones (Reynard et al ., 2011) (Figure II-3) :

- Une zone élevée au Sud correspondant au cause du Moyen Atlas (cause d'Immouzer à 2020 m et cause de Sefrou à 1400 m). La géologie de ce domaine est dominée par la présence des formations massives d'âge secondaire (calcaires et dolomies du Lias).
- Une zone moins élevée (400 à 700 m), représentant le plateau de Saïs à remplissage miocène et plio-quaternaire surmontant les calcaires et dolomies du Lias.
- Une zone moyennement élevée correspondant aux Rides prérfaines (Jbels Tghat et Zalagh à 900 m). La zone est constituée d'une superposition de formations liasiques (calcaires blanchâtres) et triasique (argiles).

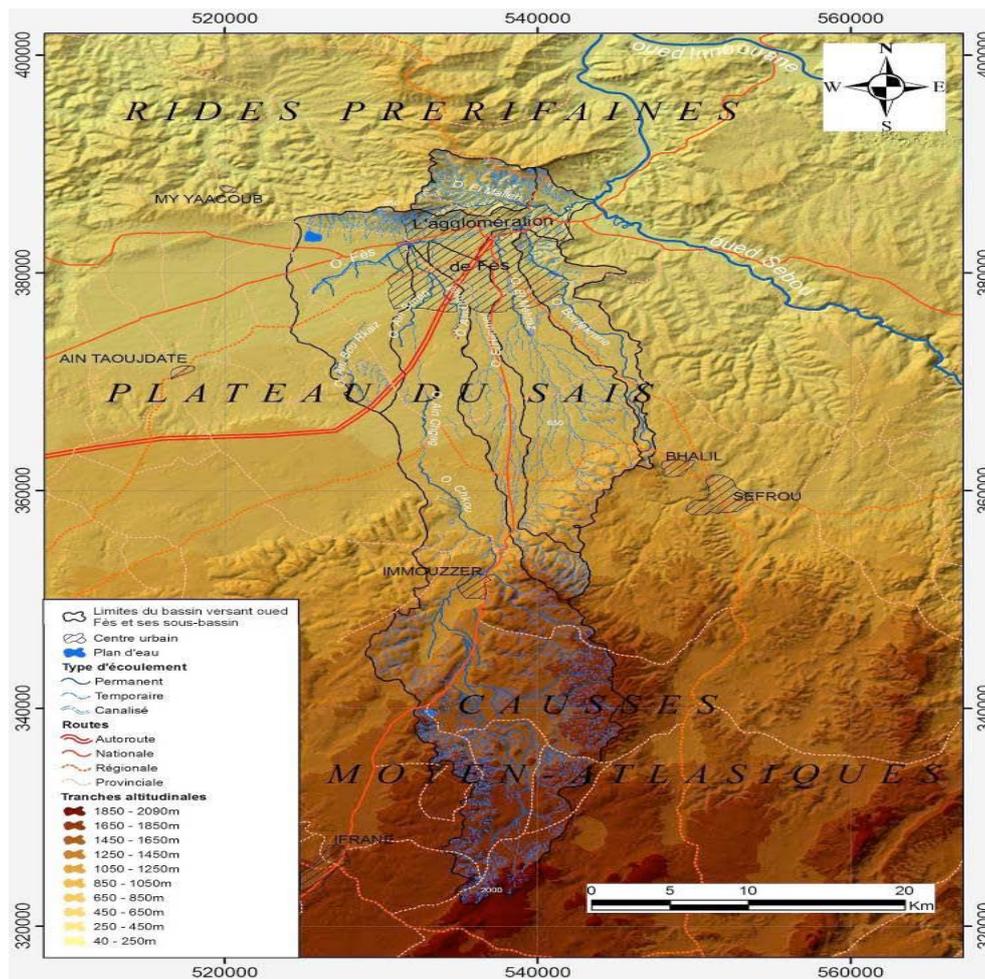


Figure II-3: Topographie du bassin versant de l'oued Fès d'après Reynard et al . ( 2011)

### II-1.4 Régime climatique

Le climat du bassin du Sebou est de type méditerranéen avec des influences océaniques. Il devient plus continental à l'intérieur du bassin comme c'est le cas dans la région de Fès. Le climat est caractérisé par deux saisons: saison humide qui s'étend de septembre à avril et une saison sèche du mois de mai à septembre. Les précipitations sont mal réparties et très irrégulières d'une année à l'autre avec une pluviométrie moyenne atteignant 640 mm. Les bassins du Haut Sebou et du Moyen Sebou (région de Fès, oued Rdat, oued R'dom, oued Beth) enregistrent les valeurs minimales de précipitation (400 à 550 mm). La bordure côtière est caractérisée par des précipitations légèrement supérieures (500 à 600 mm) alors que les valeurs maximales sont enregistrées en zone de relief (700 à 900 mm sur le Moyen Atlas à Ifrane, 1000 à 1500 mm sur les reliefs du Rif (bassin supérieur de l'oued Ouergha) (ABHS, 2011).

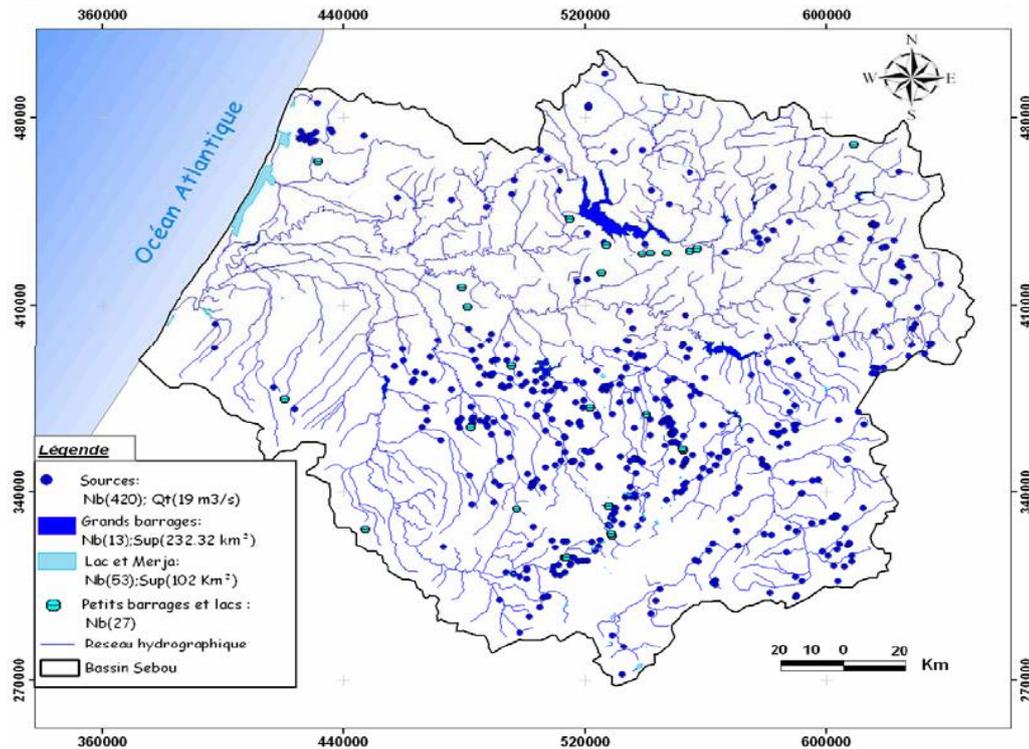
### II-1.5 Les eaux de surface du bassin du Sebou

La position géographique du bassin du Sebou est à l'origine d'un réseau hydrologique dense et varié (Figure II.4). Quatre ensembles caractérisant le réseau hydrographique du Sebou peuvent être distingués (ABHS, 2006) :

- Le Sebou issu du moyen Atlas et constitué par les bassins du haut Sebou (6000 km<sup>2</sup>), de l'Inaouène (5200 km<sup>2</sup>) et du Moyen Sebou qui correspond à la région de Fès (5400 km<sup>2</sup>);
- L'Ouergha avec une superficie de l'ordre de 7300 km<sup>2</sup> ;
- Le Beht avec une superficie de l'ordre de 9000 km<sup>2</sup>, reçoit l'oued R'dom avant de rejoindre le Sebou dans la plaine du Gharb ;
- Le bas Sebou qui constitue un chenal instable et insuffisant pour supporter les débits de crues.

Les apports du Sebou sont répartis entre 3210 Mm<sup>3</sup> an<sup>-1</sup> (57%) drainés par le bassin de l'Ouergha, 720 Mm<sup>3</sup> an<sup>-1</sup> (13%) drainés par le Haut Sebou et 420 Mm<sup>3</sup> an<sup>-1</sup> (8%) drainés par le Beht (ABHS, 2006). Ces apports sont caractérisés par une irrégularité spatiale et temporelle. En effet, à l'exception du Haut Sebou présentant un écoulement pérenne grâce aux apports de sources (Ain Sebou, Ain Timedrine et Ain Ouender), les autres affluents en particulier Ouergha et Inaouène, ont un régime saisonnier dépendant des précipitations. Des variations temporelles importantes de débits sont caractéristiques du Sebou avec un débit

annuel moyen de  $137 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  mais pouvant atteindre  $4000 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  pendant les crues ; l'étiage moyen étant de  $17 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  (Mutin, 2009).



**Figure II-4** :Réseau hydrographique du bassin du Sebou(SPI, 2007)

La construction des barrages (10 grands barrages, et 44 petits barrages et lacs collinaires) a fortement influencé les débits du Sebou. Ces barrages visent à réguler le débit du fleuve en période d'étiage, et à assurer une protection contre les crues dévastatrices. Parmi ces barrages figurent le barrage Allal El Fassi sur le haut Sebou, Idriss 1<sup>er</sup> sur l'oued Inaouène, El Kansera sur l'oued Beht, Al Wahda sur l'oued Ouergha et le barrage de garde (Lalla Aïcha) sur le Bas Sebou. Le barrage Al Wahda, situé dans la province de Sidi Kacem sur Oued Ouargha, est le deuxième plus grand barrage en Afrique, avec une capacité de stockage de  $3720 \text{ Mm}^3$  (ABHS, 2006). La zone d'étude est située en aval du complexe de barrages Idriss 1<sup>er</sup> / Allal El Fassi qui assure l'approvisionnement en eau potable, aux usages industriels, à l'irrigation et à la production de l'énergie hydroélectrique. L'approvisionnement en eau depuis le barrage de Idriss premier permet d'accroître la ressource de l'agglomération de Fès de  $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  soit  $31.5 \text{ Mm}^3 \text{ an}^{-1}$ . En outre, une partie des eaux de barrage, appelée débit sanitaire est réservée à la préservation de la qualité du Sebou en aval du barrage Allal Fassi principalement au niveau du tronçon impacté par les rejets de la ville de Fès. Il s'agit d'effectuer des lâchers ponctuels

pour faire face aux pics de pollution domestique ou industrielle principalement celle générée par les huileries.

### II-1.6 Les eaux souterraines du bassin du Sebou

Présentant 20 % du potentiel du Maroc, les eaux souterraines du bassin du Sebou constituent aussi une part importante de la richesse hydrique du bassin du Sebou et participe à son développement socio-économique. Les apports nets des nappes du bassin du Sebou s'élèvent à  $1300 \text{ Mm}^3\text{an}^{-1}$  répartis entre plusieurs unités hydrogéologiques dont les plus importantes sont : la nappe de Dradère-Souière, la nappe de la Mamora, la nappe du Gharb, la nappe de Bou Agba, les nappes du bassin du Fès-Meknès (phréatique et profonde), les nappes du couloir de Fès-Taza (phréatique et profonde), les nappes du Causse du Moyen Atlas (basaltes quaternaires et calcaires et dolomies du Lias) et la nappe du Moyen Atlas plissé (Figure II-5).

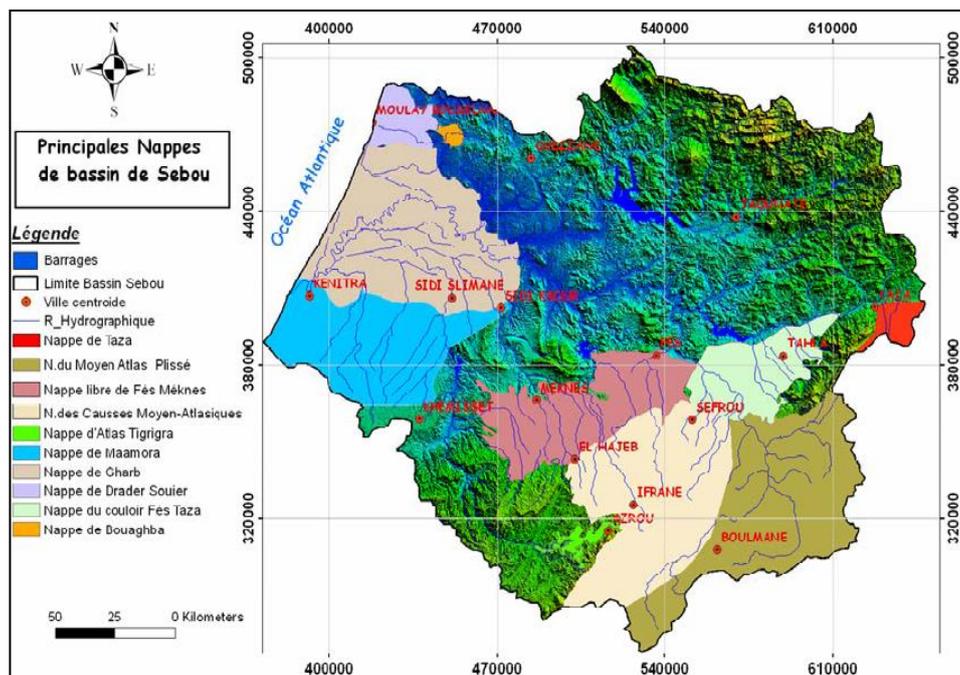


Figure II-5 : Carte des principales nappes souterraines du bassin du Sebou (SPI, 2007)

Les nappes Fès-Meknès sont parmi les nappes les plus sollicitées du bassin du Sebou et présentent un déficit de  $100 \text{ Mm}^3\text{an}^{-1}$  suite à la surexploitation et aux prélèvements anarchiques de ses eaux. Elles assurent l'approvisionnement en eau potable notamment de Fès, Meknès et les centres avoisinants ainsi que l'irrigation des terrains agricoles (ABHS, 2011).

### **II-1.7 Réseau hydrographique du bassin de l'oued Fès**

L'oued Fès est le principal cours d'eau traversant la ville de Fès et sa médina. Il est alimenté par les pluies tombées sur la plaine du Saïss et par plusieurs sources dont les plus importantes sont celles situées dans la région de Ras El Ma. Son bassin versant, qui s'étend sur une superficie d'environ  $879 \text{ km}^2$  dispose d'un réseau hydrographique composé de plusieurs sous-bassins :

- Un ensemble d'oueds prenant naissant dans le causse du Moyen Atlas et sont caractérisés par un écoulement saisonnier à intermittent, c'est le cas de l'oued Boufekrane ( $52 \text{ km}^2$ ), oued El Mehraz ( $52 \text{ km}^2$ ), oued El Himmer ( $80 \text{ km}^2$ ) et oued Chkou ( $428 \text{ km}^2$ ).

Un ensemble d'oueds caractérisés par un écoulement permanent et alimentés par les sources artésiennes du plateau de Saïss (oueds Ain Chkef, Ain Smen, Ain Chgag et Ain Bou Rkaiz). Oued El Malleh ( $34 \text{ km}^2$ ) qui rejoint l'oued Fès à la sortie de la médina est alimenté par les rides pré-rifaines. L'oued Fès est caractérisé par un débit qui peut dépasser fréquemment  $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  pendant les années exceptionnellement humides tels que les périodes 2008/2009 et 2009/2010. Pendant les périodes de base, son débit moyen est de  $2,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; composé à hauteur de 70% des effluents domestiques et industriels de la ville de Fès (Perrin et al., 2014).

### **II-1.8 Activités anthropiques**

Les potentialités hydrauliques importantes associées aux conditions climatiques et géologiques du bassin du Sebou sont des conditions favorables au développement socio-économique de ce bassin qui inclut cinq régions économiques: Fès-Boulemane, Al Hoceima-Taza-Taounate, Meknès-Tafilalt, Gharb-Chrarda-Beni Hssen et Rabat-Zemmour-Zair. Le bassin du Sebou compte près de 6.2 millions d'habitants répartis entre milieu urbain (49%) et milieu rural (51%), ce qui en fait le deuxième bassin le plus peuplé du Maroc. Parmi les 74 centres urbains du bassin, la ville de Fès (près de 1 millions d'habitants) et Meknès (700000 habitants) sont les plus importantes.

En plus des ressources hydrauliques importantes, le bassin du Sebou dispose d'importantes terres fertiles (plaine de Gharb et de Saïs) faisant de ce bassin l'une des régions à fort potentiel agricole. La surface agricole utile est d'environ 1 750 000 ha correspondant à environ 20 % du potentiel du pays. Elle inclut une surface irrigable de 375000 hectares consommant un volume d'eau moyen annuel de 2100 Mm<sup>3</sup> (ABHS, 2006). La part de la production agricole du bassin dans la production du pays est très importante. L'agriculture pratiquée est variée et prédominée par la culture des céréales (60 %). Elle s'étend aussi à la culture des arbres fruitiers (14.4 %), des légumineuses (6.6 %), des cultures industrielles (betterave et canne à sucre ; 4.2 %), des cultures oléagineuses (3.6 %), des cultures maraichères (3.1 %) et par des cultures fourragères (1.7%) (ABHS, 2011).

Parallèlement au développement de l'agriculture, le secteur industriel dans le bassin du Sebou est très diversifié. Les principales unités industrielles à l'échelle du bassin sont : les sucreries, les huileries, les papeteries, les tanneries, les cimenteries, l'industrie du textile et le raffinage de pétrole.

Bien que le développement agricole et industriel du bassin du Sebou a permis de répondre aux besoins de sa population et de participer de façon importante à l'économie du pays, l'intensification des différentes activités a conduit à une dégradation de la qualité des eaux du Sebou et de ses affluents principalement en aval des grandes villes. L'agence du bassin hydraulique du Sebou (ABHS, 2011) reporte un volume de 3.5 millions d'équivalents-habitants de pollution organique généré par l'activité industrielle provenant principalement des sucreries, des papeteries et des huileries (70%). L'utilisation excessive des fertilisants est à l'origine de la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines, essentiellement des nitrates. Les rejets domestiques provenant des différentes villes du bassin sont estimés à 80 millions de m<sup>3</sup>, dont 86% sont déversés dans les cours d'eau. L'agglomération de Fès, forte de ses 1 millions d'habitants, par ses besoins en eau et par l'ampleur de ses rejets domestique et industriels, contribue à 40% de ces apports (ABHS, 2011).

La ville de Fès appartient à la région Fès-Boulemane incluant les provinces de Sefrou et Boulemane et les préfectures de Fès Jdid Dar Dbibagh, Fès-Médina et Zouagha Moulay Yacoub. La distribution de la population urbaine dans la région est très déséquilibrée, avec un taux d'urbanisation élevé au niveau les préfectures de Fès Jdid Dar Dbibagh et Fès-Médina (94,7% et 93,7% respectivement) alors que les provinces de Sefrou et de Boulemane sont dominées par une population rurale. En plus de l'urbanisation accélérée de la ville de Fès, la présence des terres cultivables dans la plaine du Saïs est à l'origine du développement d'une

forte activité agricole. Les terres cultivables couvrent une surface de 200000 hectares. La ville de Fès concentre l'essentiel des activités industrielles de la région. Elle compte 400 unités industrielles couvrant toutes les branches à savoir : l'agro-alimentaire (huileries, levurerie, boissons, conserveries,...), le textile, le cuir auxquelles s'ajoutent différentes activités artisanales.

Les effets conjoints de l'urbanisation croissante, du développement agricole et industriel de la ville de Fès ont conduit à une dégradation des eaux du Sebou. En effet, la majeure partie des eaux usées de la ville de Fès est déversée sans traitement dans l'oued Fès et l'oued Sebou. La ville de Fès génère une charge polluante totale évaluée à 1200000 équivalent-habitants, dont 51 % proviennent des rejets industriels. Parmi les industries de la ville, quelques unes sont définies comme problématiques:

- **Tanneries** : sont implantées dans trois principales zones : Dokkarate, Ain Nokbi et Sidi Brahim. Le traitement des peaux dans les tanneries passe par plusieurs étapes parmi lesquelles, l'étape de tannage consiste à séparer les fibres du collagène puis à les lier chimiquement avec les tannins végétaux, minéraux ou synthétiques. Le tannage végétal n'est effectué que dans certaines tanneries traditionnelles de la Médina de Fès, utilisant principalement les produits végétaux naturels (écorce mimosa, écorce chêne liège, écorce de grenadine, fiente de pigeon, huile vierge,...), alors que le tannage minéral prédomine: 80 % des peaux sont passés au sulfate de chrome. En effet, les ions de Cr ont la propriété de former des complexes établissant des ponts entre deux fibres de collagène voisine favorisant ainsi la stabilisation du cuir (Ouryachi, 1999). A l'exception des tanneries de la zone de Dokkarate (un tiers de l'activité de la ville de Fès) qui sont raccordées à la station de déchromatation, les tanneries de Fès rejettent leurs effluents dans l'oued Fès. Ces effluents sont chargés en produits dégradables (protéines, graisses) et espèces chimiques, principalement en chrome.
- **Dinanderies** : le chrome avec d'autres métaux (Cr, Cu, Ni) est également caractéristique des rejets des dinanderies, l'une des activités artisanales répandue dans la médina de Fès. Les différents processus de la dinanderie (dégraissage, métallisation électrolytique, rinçage, décapage, polissage, etc.) rejettent des liqueurs acides contenant de nombreux métaux, ainsi que des cyanures (PRIDE, 1996).
- **Huilleries** : la pollution organique industrielle provient essentiellement des margines des huileries pendant la période oléicole allant de décembre à mars. L'impact

saisonnier des margines provient de leur charge élevée en matière organique et en polyphénols peu dégradables. La ville de Fès dispose d'une station d'évaporation naturelle mais qui s'avère insuffisante face aux volumes de margine générés; 85% des margines continuent à être déversés dans l'Oued Sebou. Leurs rejets dans les cours d'eau entraînent une chute de l'oxygène dissous ce qui détruit totalement la faune et la flore aquatique. Ces déversements sont souvent à l'origine de perturbation voire de l'arrêt des installations de potabilisation de l'ONEP (Office National de l'eau Potable) (Foutlane, 2002).

- **Conserveries et les usines de levure** : représentent également une contribution non négligeable dans la pollution organique de la rivière Sebou (ABHS, 2008). En outre, les industries textiles sont également considérées comme des activités polluantes en raison de leurs eaux usées toxiques contenant des métaux, des tensioactifs, des colorants et divers polluants organiques (Giorgetti et al., 2011). Les installations de traitement étant insuffisantes et très limitées, ces rejets industriels auxquels s'ajoutent les rejets domestiques sont rejetés dans l'oued Fès, devenu égout à ciel ouvert et dont l'exutoire final alimente le Sebou.

La mise en place de la station d'épuration (STEP) des eaux usées de la ville de Fès, initiée par la Régie Autonome Intercommunale de Distribution d'Eau et d'Electricité de la ville de Fès (RADEEF) a pour but d'améliorer la situation du Sebou en aval des rejets de la ville (RADEEF, 2012) ainsi que les conditions sanitaires de la population de la région. Ce travail pourra donc être considéré comme une référence pour les études s'intéressant aux impacts des pressions anthropiques de l'agglomération de Fès sur le Sebou ainsi qu'aux futurs travaux cherchant à étudier les processus de restauration après la mise en fonctionnement de la STEP.

## II-2) Echantillonnage

### II-2.1 Présentation des sites d'étude

Afin de déterminer les apports naturels et anthropiques des éléments dans le Sebou ainsi que l'impact de l'anthropisation sur son fonctionnement, trois sites de prélèvement ont été retenus (Figure II-6) :

- Le site S1 ( $34^{\circ}4'9.20''N-4^{\circ}55'7.81''O$ ; Figure II-6) situé dans le Sebou, à 2 km en amont de la confluence avec l'oued Fès au niveau du pont Portugais. Il sera considéré

comme un site de référence et permettra d'étudier la signature géochimique naturelle du Sebou.

- Le site F ( $34^{\circ}4'38.18''\text{N}$ - $4^{\circ}56'1.32''\text{O}$ ; Figure II-6), situé dans l'oued Fès en aval de la ville de Fès, collecteur des rejets de la ville de Fès, à 1km avant sa confluence avec le Sebou. Ce site a été retenu pour caractériser la signature anthropique de la ville de Fès.
- Le site S3 ( $34^{\circ}5'19.12''\text{N}$ - $4^{\circ}54'52.89''\text{O}$ ; Figure II-6), situé dans le Sebou en aval de la confluence Sebou-Fès (Figure II-7), à 6 km en aval de la confluence Fès-Sebou. L'image satellitaire (Figure II-7) montre clairement le changement de la couleur du Sebou en aval de la ville de Fès, ce qui peut être perçu comme premier signe d'altération de sa qualité. A cet endroit les eaux des deux rivières sont mélangées, ce qui permettra de mieux comprendre la part des éléments ayant une signature naturelle de l'amont du bassin ou encore des apports anthropiques de la ville, et de mieux comprendre leur dynamique.

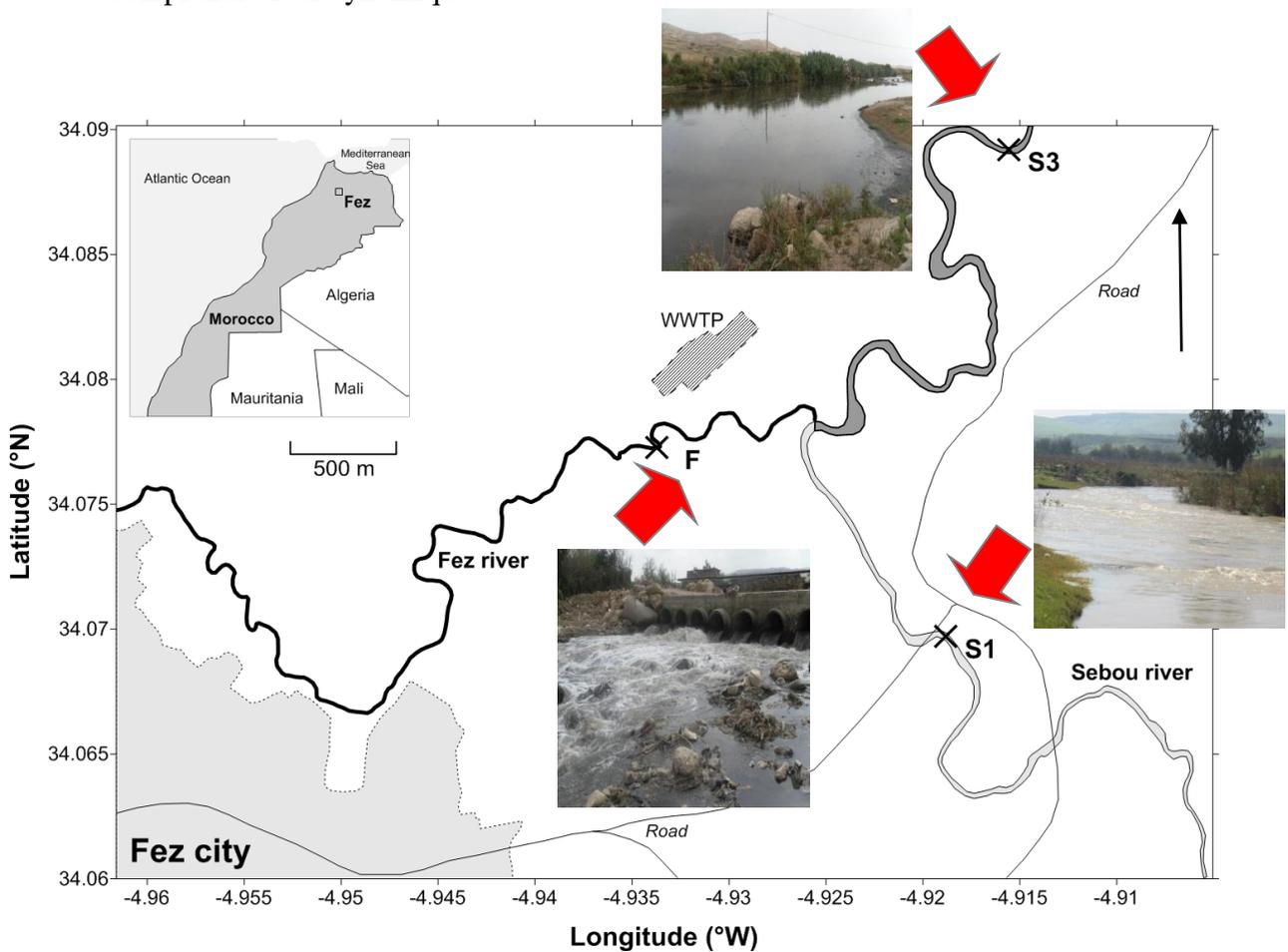


Figure II-6: Localisation des sites de prélèvement S1, F et S3



Figure II-7: Zone de confluence des oueds Fès et Sebou

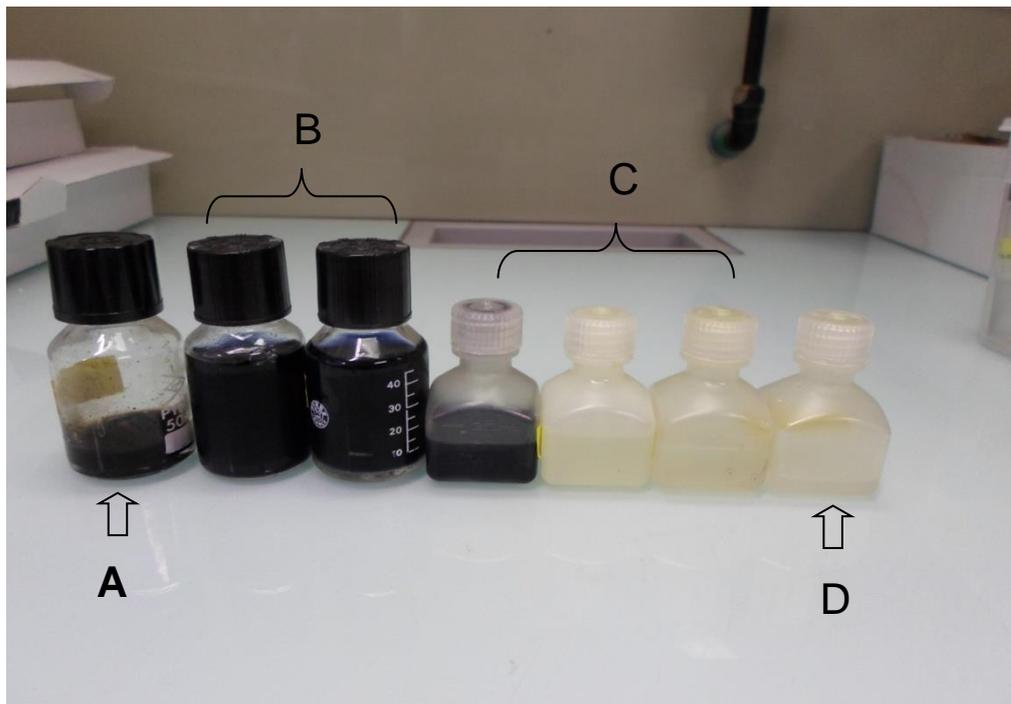
## II-2.2 Campagne de prélèvement

Le suivi temporel de la colonne d'eau sur les différents sites d'échantillonnage a été réalisé durant onze campagnes de prélèvement. Elles ont eu lieu le 21/09/2010 puis mensuellement du mois de mars 2011 au mois de février 2012. Compte tenu de la pluviométrie enregistrée dans la station Fès- Saïs (Annexe 1), fournie par la direction régionale de Métrologie Nord-Est de Fès, la période de l'étude peut être considérée comme période sèche. De plus, Perrin et al. (2014) ont rapporté dans leur étude que les années 2010-2011 correspondent à une période particulièrement sèche (343 jours de pluie inférieure à 1 mm et une pluviométrie cumulée de 359 mm correspondant à une valeur nettement inférieure à la moyenne (577 mm) enregistrée durant les 30 dernières années dans la région). Ces conditions nous permettent de focaliser l'étude sur l'impact des eaux usées industrielles et urbaines de la ville de Fès sur les oueds Fès et Sebou.

En outre, des prélèvements de rejets industriels représentatifs des activités de la ville de Fès ont été effectués en mars 2010: (1) trois prélèvements à différentes dates ont été effectués au

niveau des effluents bruts d'une industrie de textile, d'une dinanderie et d'une huilerie (2) un prélèvement unique au niveau des bains de tannage de trois tanneries différentes (Figure II-8).

Pour l'étude des sédiments, un carottage a été effectué le 11 juillet 2011 sur les trois sites.



**Figure II-8:** Echantillons d'effluents industriels pour les margines (A), pour les tanneries (B), pour le textile (C) et pour la dinanderie (D)

### II-2.2.1 Prélèvement aqueux

Une attention particulière a été accordée à la nature et à la propreté du matériel utilisé pour le stockage des échantillons afin de minimiser tout risque de contamination. Les échantillons d'eau et d'effluents industriels ont été collectés dans des flacons en polyéthylène haute densité (HDPE) préalablement nettoyés par agitation pendant 24 h avec HNO<sub>3</sub> 10% (FisherScientific, Analytical reagent grade), suivi de trois rinçages avec de l'eau milliQ (Millipore 18.2 MΩ).

Sur le terrain, 1L d'échantillon d'eau a été prélevé manuellement, à partir de la berge de la rivière, à une profondeur de 20 cm, dans des flacons préalablement rinçés avec l'eau de rivières, stockés par la suite dans une glacière à 5 °C jusqu'à leur traitement au laboratoire.

Un seau en PE a aussi été utilisé pour les prélèvements quand l'accès au site était rendu difficile par le niveau élevé de l'eau.

La mesure des paramètres physico-chimiques (pH, température, O<sub>2</sub> dissous et conductivité) a été également effectuée sur le terrain, directement en rivière à l'aide d'un appareil multisondes (Consort C562 Portable) étalonné avant chaque campagne de prélèvement.

### II-2.2.2 Prélèvement des sédiments

Les carottes de sédiment ont été prélevées depuis la berge à l'aide de trois carottiers en plexiglas de 10 cm de diamètre et de 50 cm de longueur. Le carottier est enfoncé verticalement dans le sédiment jusqu'à la profondeur maximale possible puis extrait après avoir pris la précaution de fermer sa partie supérieure à l'aide d'un bouchon en PVC. Une fois retiré du lit sédimentaire, la base du tube est aussi fermée avec un bouchon identique (Figure II-9). En fonction de la nature du substrat, la longueur des carottes récupérées varie d'un site à l'autre : 26, 20 et 30 cm, respectivement pour S1, F et S3.



**Figure II-9:** Prélèvement des carottes de sédiment dans S1 (A) et S3 (B)

De retour au laboratoire, l'eau surnageante a été retirée et chaque carotte a été découpée à l'air en tranches de 2 cm à l'aide de bagues de découpe. Les tranches de 2 cm ont été homogénéisées, placées dans des flacons HDPE préalablement nettoyés puis congelées à -18 °C et lyophilisées. Le lyophilisat est alors tamisé à 2 mm, et stocké au congélateur (-18 °C) jusqu'à leur minéralisation (partie II-3.2).

## II-3) Traitement des échantillons

### II.3.1 Filtration des échantillons aqueux et conditionnement

Dans le but de minimiser le risque de contamination par le flaconnage utilisé, tout le matériel entrant en contact avec l'échantillon a été préalablement nettoyé en fonction du type d'analyse prévu :

- Pour l'analyse du carbone, le système de filtration en verre, les tubes en verre et les filtres en filtre de verre (GFF, Wheaton) sont pré-calcinés à 450°C pendant 4 h afin d'éliminer toute trace de carbone. Les filtres pré-calcinés sont ensuite pré-pesés et stockés dans des barquettes en l'aluminium.
- Pour l'analyse des éléments traces métalliques, le set de filtration (Nalgène), les filtres en nitrate de cellulose pré-pesés ainsi que les flacons en HDPE sont nettoyés avec HNO<sub>3</sub> 10% (FisherScientific, Analytical reagent grade), puis rincés 3 fois à l'eau mQ. Les filtres pesés sont stockés, jusqu'à leur utilisation, dans des portes filtres également pré nettoyés à HNO<sub>3</sub> 10% et rincés à l'eau mQ.

Dès retour au laboratoire, un aliquot de 500 mL d'échantillon a été filtré sur un filtre nitrate de cellulose de diamètre de 47 mm (Sartorius, 0.45µm). Une première aliquot de filtrat est récupérée dans des flacons en HDPE de 60 mL, conditionnée avec 60 µL d'HNO<sub>3</sub> suprapur (Merck) puis stockés à 4°C pour l'analyse des éléments traces dissous et des cations majeurs. La deuxième aliquot est congelé pour l'analyse des anions majeurs. Les filtres en nitrates de cellulose sont séchés à l'étuve jusqu'à une masse constante, pesés pour déterminer la concentration en matière en suspension (MES), puis minéralisés pour la mesure des éléments traces particuliers (voir partie II-3.2).

Le volume de 500 mL restant a été filtré sur les filtres en fibre de verre 47 mm (Whatman GFF, 0,7 µm). Les filtrats sont récupérés dans des tubes en verre de 24 mL (Wheaton), empoisonnés avec 25 µL de NaN<sub>3</sub> 1 M puis stockés à 4°C pour l'analyse du carbone dissous et les mesures de fluorescence. Les filtres en fibres de verre ont été séchés, pesés puis stockés pour l'analyse du carbone particulaire.

Pour les échantillons d'effluents industriels, seulement les fractions dissoutes ont été analysées. En effet, les échantillons d'effluents sont très chargés en matières en suspension et en matière organique, l'étape de minéralisation des filtres n'était pas possible avec l'appareil disponible au laboratoire. De plus les effluents étant très chargés en métaux, leur analyse présentait un risque de contamination des échantillons de rivière.

### **II-3.2 Minéralisation de la phase solide (sédiments et filtres)**

Dans ce travail, la détermination des teneurs en éléments majeurs et traces dans les échantillons solides nécessite leur analyse sous forme dissoute. La technique adoptée dans cette étude est une minéralisation semi-totale par attaque acide. Les phases porteuses (i.e. oxydes, carbonates, sulfures, MO) ainsi que les éléments qui y sont associés sont solubilisées à chaud dans un réacteur téflon à l'aide de l'eau régale ( $\text{HNO}_3$ : HCl 1:3, Fisher Scientific Trace Analysis Grade,  $\text{HNO}_3$  70%, HCl 37%). Cette minéralisation est dite semi totale car elle ne dissout pas les silicates, contrairement aux protocoles utilisant un mélange à base d'acide fluorhydrique (Alvarez et al., 2002).

Le protocole utilisé dans cette minéralisation a été adapté à partir de la méthode préalablement optimisée par Tessier et al. (2011). Ce protocole consiste à attaquer une masse d'environ 100 mg de sédiment par 8 ml d'eau régale dans des réacteurs téflon de 50 mL. Par la suite, les réacteurs refermés sont placés dans le rotor du minéralisateur micro-onde (ANTON PAAR Multiwave 3000, avec contrôle de pression et de température, équipé d'un rotor 48 tubes). Le programme de minéralisation appliqué comporte (1) une montée en puissance de 10 mn jusqu'à 1200 W, (2) un palier de 40 mn à 1200 W (3) une descente à 0 W pendant 20 mn. Une fois le programme terminé, l'échantillon refroidi est filtré au moyen d'un filtre seringue en acétate de cellulose (0.2  $\mu\text{m}$ , Sartorius) préalablement rincé à l'acide nitrique 10% et à l'eau milliQ. Le filtrat récupéré est dilué à 100 mL dans une fiole jaugée avec de l'eau mQ puis une partie est placée dans un flacon HDPE 30 mL préalablement nettoyé (avec  $\text{HNO}_3$  10%, puis rincé 3 fois à l'eau mQ) jusqu'à analyse.

Chaque filtre de nitrate de cellulose séché, pesé (cf partie II-3.1), est coupé en morceaux puis attaqué selon le même protocole de minéralisation des sédiments.

Pour valider le protocole de minéralisation, des échantillons de sédiment certifié (sédiment de rivière LGC 6187;) ainsi que des blancs ont été traités simultanément à chaque série d'attaque selon la même procédure de minéralisation (Tableau II-1).

## II.4) Techniques analytiques

### II.4.1 Analyses du carbone

#### ➤ *Carbone organique/inorganique dissous (COD et CID)*

Le carbone organique/inorganique dissous est mesuré par un analyseur Shimadzu TOC-VCSH équipé d'un passeur d'échantillon ASI-V pour les échantillons liquides. Le principe de l'analyse est basé sur l'oxydation catalytique à haute température de l'échantillon, suivi du dosage du CO<sub>2</sub> produit.

Pour l'analyse du COD, l'échantillon est prélevé, placé dans une cellule dans laquelle sont ajoutés 1.5% HCl 12 M afin d'éliminer le carbone inorganique dissous (CID), dégazé par barbotage d'oxygène (5.0, Linde gaz) pendant 1,5 min. Le carbone organique dissous (COD) restant est par la suite oxydé dans un four chauffé à 680° en présence d'un catalyseur de billes de platine. Le CO<sub>2</sub> formé est entraîné par l'oxygène puis mesuré par un détecteur infrarouge non-dispersif (NDIR). La surface intégrée du pic obtenu étant proportionnelle à la quantité de CO<sub>2</sub>, la concentration de COD est déterminée grâce à une droite d'étalonnage préalablement établie à partir d'hydrogénophthalate de potassium (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>, 99.9%, Prolabo). Chaque échantillon est analysé entre 3 et 5 fois afin d'obtenir un écart type inférieur à 2%.

L'analyse du carbone inorganique dissous (CID) repose sur l'ajout d'acide phosphorique 20 % qui entraîne la dégradation du CID et la formation de CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> ainsi formé est entraîné par le flux d'O<sub>2</sub> puis quantifié par un détecteur IR. Les concentrations de CID sont obtenues par rapport à une gamme d'étalonnage préalablement établie à partir NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 3 à 5 mesures ont été effectuées pour chaque échantillon jusqu'à obtention d'un écart type inférieur à 2%.

La justesse de la mesure a été vérifiée à chaque utilisation de l'appareil à l'aide d'un matériel de référence certifié (CRM, MISSIPPI-03, Canada) ainsi que des blancs.

#### *Carbone organique/inorganique particulaire (COP/CIP)*

La mesure du carbone total dans les échantillons solides (sédiment/ filtre GFF) a été déterminé à l'aide d'un appareil TOC-VCSH (Shimadzu), couplé à un module SSM-5000A. Le sédiment tamisé est pesé, placé dans une barquette céramique pré-calcinée puis introduit dans le four, où l'échantillon subit une oxydation catalytique à haute température (900°C) afin de transformer le carbone en CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> ainsi formé est entraîné par un flux continu

d'oxygène et dosé à l'aide d'un détecteur infrarouge. Les échantillons sont mesurés en triplicat et la calibration de l'appareil a été effectuée au moyen de glucose (Analytical Reagent Grade, FisherScientific) avec une précision de 0,1 mgC. Le carbone inorganique particulaire est déterminé après acidification par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Fisher Scientific, Analytical Reagent grade, 85%) à 200°C par détection IR du CO<sub>2</sub> produit. L'appareil est calibré en utilisant NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Shimadzu) avec une précision de 0.1 mgC. Le carbone organique particulaire est calculé par différence entre les mesures du carbone total et du carbone inorganique.

Notons que le carbone organique particulaire (COP) et le carbone inorganique particulaire (CIP) ne peuvent pas être dosés facilement sur un même filtre, c'est pour cela que seul le COP a été dosé dans cette étude. Au préalable, les filtres GFF sont placés dans un dessiccateur contenant des vapeurs HCl concentré pendant 4h afin d'éliminer le carbone inorganique (Lorrain et al., 2003). Par la suite, le filtre est coupé en morceaux et placé dans la barquette en céramique. L'analyse du carbone organique particulaire est effectuée selon la même procédure que celle du carbone total dans les sédiments.

#### **II.4.2 Caractérisation de la matière organique dissoute par spectroscopie de fluorescence**

Les propriétés de fluorescence de la MOD permettent d'obtenir des informations sur l'origine, la structure et les propriétés générales des macromolécules (Vacher, 2004). L'analyse par spectroscopie de fluorescence repose sur la présence, dans la MOD, de molécules ou partie de molécule (fluorophore) capables d'émettre un photon suite à l'absorption d'un autre photon du domaine du visible ou du proche ultraviolet. La molécule qui était dans l'état fondamental passe alors dans un état excité. Le retour spontané à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie plus faible que celle du rayonnement d'excitation. Les réponses en émission de fluorescence aux longueurs d'onde d'excitation s'étalent sur de larges gammes du domaine spectral d'où l'intérêt d'utiliser la fluorescence tridimensionnelle (3D). Cette technique consiste à accumuler, en une seule matrice, les spectres d'émission acquis pour plusieurs longueurs d'onde d'excitation (matrice d'excitation et d'émission de fluorescence : MEEF) (Mounier et al., 1999 ; Luciani et al., 2009).

2 à 3 mL de l'échantillon sont introduits dans une cuve miroitée en quartz de 10 mm de côté, placé dans un spectrofluorimètre HITACHI F4500, puis analysé brut et dilué par 2. La dilution par 2 avec l'eau MQ sert à détecter et éliminer les effets d'écran dû à l'auto

absorption de l'échantillon (Luciani et al., 2009). Les mesures consistent à faire un balayage des longueurs d'ondes d'excitation de 200 à 480 nm, celles d'émission de 200 à 600 nm avec un pas de 5 nm afin d'établir la MEEF de l'échantillon. La vitesse de balayage est fixée à 2400 nm.min<sup>-1</sup>, et les fentes d'excitation et d'émission sont fixées à 5 nm pour l'excitation et l'émission. La tension du photomultiplicateur est fixée à 700 V. Régulièrement, une cuve d'eau mQ est mesurée afin de vérifier l'état de la lampe. La réponse étant corrigée par rapport au Raman de l'eau à 350/395 nm dans les mêmes conditions. Les MEEF obtenues sont traitées par le programme statistique PARAFAC (Stedmon et al., 2003) et l'interface progmeff développé par Dr.R.Redon dans le but de les décomposer en composants fluorescents permettant de caractériser la source et la nature de la matière organique présente dans l'échantillon (Luciani, 2007 ; Zhao, 2011).

### **II-4.3 Analyse des ions majeurs par chromatographie ionique**

L'analyse des éléments majeurs (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) a été effectuée par chromatographie ionique (Dionex DX-120). Cette technique repose sur la séparation des différents ions présents dans une solution par effet de leurs interactions avec les sites ioniques à la surface de la phase stationnaire et les molécules de l'éluant (phase mobile).

Les anions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) sont séparés sur une colonne de type anionique (AS9- HC, diamètre interne = 4 mm et L = 25 cm) avec un éluant composé de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 9 mM. Les cations (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup>) ont été analysés à l'aide d'une colonne dite cationique (CS12-A, diamètre interne = 4 mm et L = 25 cm) avec un éluant constitué d'acide méthane sulfonique 20 mM (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). Lorsque l'échantillon (100 µL) est injecté en tête de colonne, les ions sont emportés par l'éluant, injecté par la pompe, vers la colonne puis y sont retenus selon leur affinité avec la phase stationnaire. Le flux continu de l'éluant permettra de libérer les ions fixés en commençant par celui ayant le moins d'affinité pour la résine. Après élution, la solution passe dans un suppresseur permettant de diminuer le bruit de fond résultant de la conductivité de l'éluant ce qui permet donc d'augmenter la précision de la chromatographie. Enfin, la détection des ions est assurée par une cellule de conductivité. Les concentrations en anions/cations sont obtenues par rapport à une gamme d'étalonnage multi élémentaire. Chaque analyse est réalisée en duplicat et les résultats ont été validés en passant un matériel de référence de concentration connue en ions (CRM, MISSISSIPPI-03, Canada) et des blancs.

#### II-4.4 Analyse des éléments traces métalliques

Selon la gamme de concentration, les échantillons, ont été analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) ou par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometer). Le dosage de Al, Ca, Cr, Cu, K, Mn, Ni, Fe, Pb et Zn dans les minéralisats de sédiments et de particules a été réalisé avec un spectromètre d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES, Horiba Jobin Yvon's Activa) au Centre Universitaire Régional d'Interface (CURI) de l'université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès. Dans le cas des échantillons ayant des concentrations inférieures à la limite de détection de l'ICP-AES (cas des échantillons d'eau sous forme dissoute et des minéralisats des filtres), l'analyse a été effectuée par ICP-MS (NeXION 300X, Perkin Elmer) au Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement (CEREGE) de l'université d'Aix-Marseille. Les éléments analysés par ICP-MS sont plus nombreux: Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, U, V, Zn

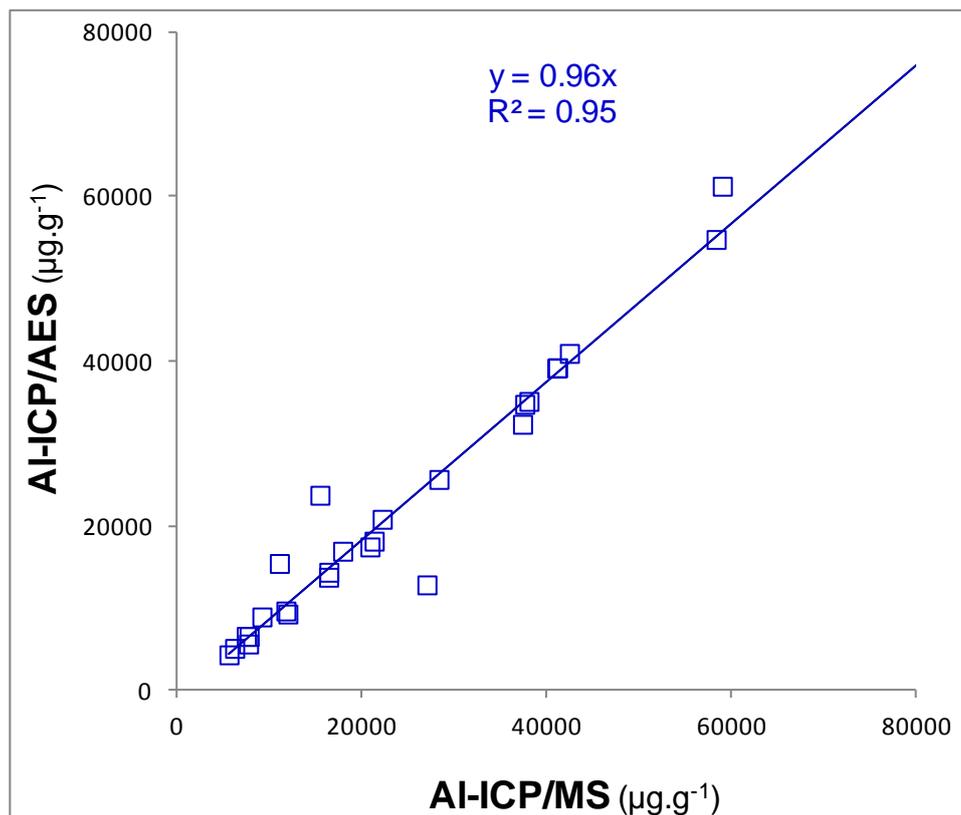
Dans les deux techniques, l'échantillon à analyser est aspiré par une pompe péristaltique puis transformé par un nébuliseur en un aérosol liquide. L'aérosol ainsi formé est entraîné dans une torche à plasma d'argon à des températures pouvant atteindre 10000 K, induisant l'atomisation puis l'ionisation des éléments présents dans l'échantillon. Dans le cas de l'ICP-AES, l'analyse repose sur l'émission, par les métaux ionisés, de raies lumineuses à des longueurs d'ondes qui sont spécifiques aux éléments à doser. Les différents rayonnements sont séparés par un réseau dispersif puis détectés par un détecteur CCD (dispositif à couplage de charge). Dans le cas de l'ICP-MS, les ions formés dans le plasma d'argon traversent un quadripôle, constitué de 4 barreaux métalliques auxquels sont appliqués des tensions créant un champ électrique. Les ions sont déviés dans ce champ en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ) puis détectés par un multiplicateur d'électrons à dynodes. Les concentrations des éléments recherchés ont été déterminées en ajoutant en continu de l'Indium comme standard interne afin de s'affranchir des effets de matrice et aussi en réalisant une gamme d'étalonnage multi élémentaire acidifiée avec  $\text{HNO}_3$  (65% suprapur, Merck), couvrant le domaine de variations des échantillons.

Les analyses ont été réalisées en tripliquat. La justesse de l'analyse a été contrôlée en passant un matériel de référence certifié eau douce (SLRS-4, National Research Council Canada) ainsi que le minéralisat du sédiment certifié LGC6187. Tous les résultats des matériaux de référence présentent un bon accord avec les valeurs certifiées (Tableau II-1).

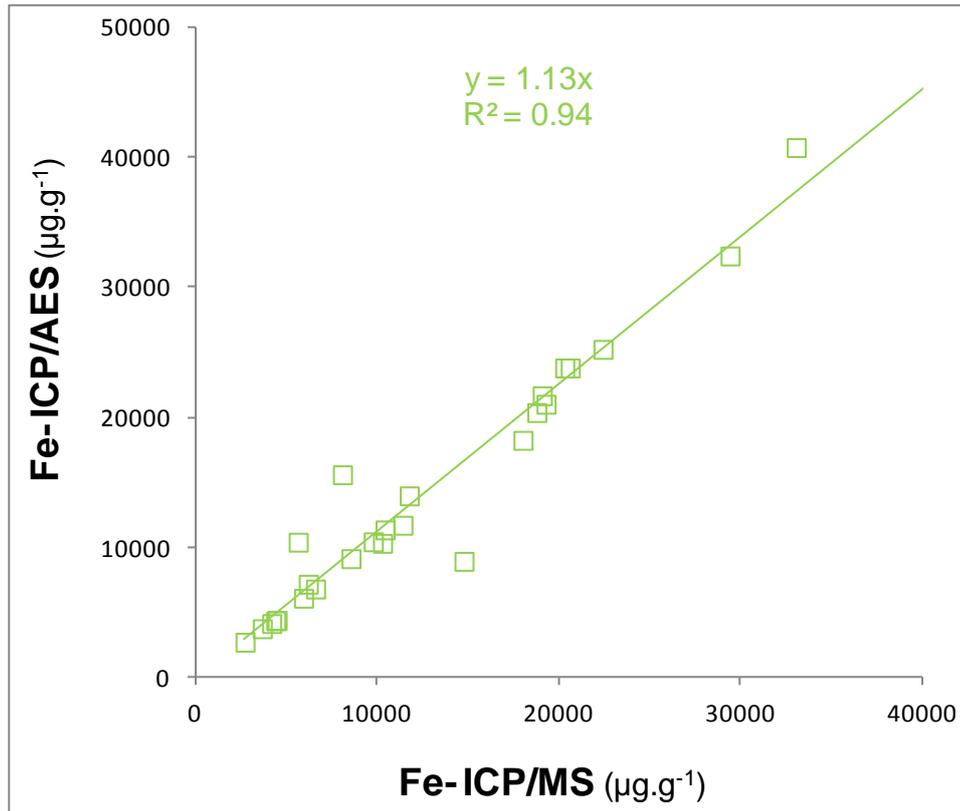
**Tableau II-1** : Résultats du Cu, Cr, Ni, Pb et Zn obtenus sur le sédiment certifié LGC6187

	valeur certifiée ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Valeur mesurée ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
LGC 6187		
Cu	$83.6 \pm 4.1$	$81 \pm 5$
Pb	$77.2 \pm 4.5$	$90 \pm 8$
Zn	$439 \pm 26$	$414 \pm 35$
Ni	$34.7 \pm 1.7$	$37 \pm 1$
Cr	$84 \pm 9.4$	$104 \pm 5$

En outre, l'analyse des ETM par deux techniques différentes a aussi permis de faire une intercomparaison des résultats obtenus par chacun des laboratoires impliqués (CEREGE et CURI). La figure II-10 représente les résultats obtenus pour l'analyse de l'Al, et la figure II-11 pour ceux relatifs au Fe.



**Figure II-10** : Teneurs en Al particulaire dans les MES mesurées par ICP-AES par rapport à celles mesurées par ICP-MS



**Figure II-11** : Teneur en Fe dans les MES mesurées par ICP-AES par rapport à celles mesurées par ICP-MS

Les résultats obtenus montrent une bonne concordance entre les deux techniques et permettent la comparaison des valeurs obtenues par chacune des deux techniques

#### II-4.5 Analyse des organoétains dans les sédiments

Les teneurs en BTs ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse (Focus GC–Thermo Fisher Scientific) couplée à un spectromètre de masse ICP-MS (X Series II-Thermo Fisher Scientific) au laboratoire Hydrosiences (HSM) de l'Université Montpellier2. La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les constituants des mélanges de composés volatils ou susceptibles d'être volatilisés sans décomposition, au travers une colonne contenant une phase stationnaire, par élution à l'aide d'un gaz vecteur. La détection est par la suite réalisée par ICP-MS.

Avant l'analyse, le sédiment lyophilisé est extrait dans l'acide acétique glacial par agitation pendant la nuit. L'alkylation est réalisée à pH 4.8 par le tétraethylborate de sodium (NaBEt<sub>4</sub>) et de l'iso-octane selon le protocole établi par Carlier-Pinasseau et al. (1996). Cette étape de

dérivation permet de convertir les composés polaires ioniques en espèces totalement alkylées volatiles qui peuvent être analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Afin de valider les mesures, un contrôle de justesse est réalisé par dosage du standard international du sédiment (PACS-2) certifié à  $700 \text{ ng Sn g}^{-1}$ ,  $1100 \pm 135 \text{ ng Sn g}^{-1}$  and  $832 \pm 95 \text{ ng Sn g}^{-1}$ , respectivement pour le monobutylétain (MBT), dibutylétain (DBT) et le tributylétain TBT. Les résultats obtenus sont compris dans l'intervalle des valeurs certifiées montrant un taux de recouvrement très satisfaisant (95%).

#### **II-4.6 Analyse du Mercure total dans les sédiments**

L'analyse du mercure dans les solides repose sur la décomposition thermique sans digestion préalable des sédiments, puis à la détection à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS) AMA 254 (LECO Corporation). Une masse de 50 à 100 mg de sédiment lyophilisé et tamisé à 2 mm est placée dans une nacelle en nickel puis portée progressivement à  $550^\circ\text{C}$  dans un four tubulaire. La montée de température sous flux d'oxygène permettra de volatiliser le Hg élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ) et de l'entraîner par un gaz jusqu'à un piège d'or sur lequel il va s'amalgamer. Le mercure ainsi accumulé est ensuite libéré de l'or par chauffage à  $900^\circ\text{C}$  et poussé par le flux d'oxygène jusqu'à la chambre de détection d'un spectromètre d'absorption où la mesure se fait à la longueur d'onde du mercure (254 nm).

Les quantités de mercure sont calculées à partir de l'étalonnage de l'appareil. Un standard certifié, le sédiment MESS-3 ( $0.091 \pm 0.009 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) est passé au début et en cours d'analyse afin de valider les mesures. La valeur moyenne mesurée du MESS-3 est de  $0.088 \pm 0.001 \mu\text{g g}^{-1}$ .

## **Chapitre III : Evaluation de la contamination métallique des sédiments**

L'augmentation de la population, l'urbanisation accélérée et le développement industriel de la ville de Fès se sont accompagnés d'une dégradation de la qualité de l'environnement, en particulier celle des eaux des oueds Fès et Sebou. Conscients de la gravité de la situation, les pouvoirs publics ont mené plusieurs projets afin d'améliorer la qualité de eaux du Sebou (station d'évaporation naturelle des marges, station de déchromatation des rejets des tanneries du quartier industriel Dokkarat, le projet d'Ain Nokbi visant à déplacer les dinanderies de la place Lalla Yeddona...). Afin de suivre l'évolution historique des milieux aquatiques et donc l'efficacité des projets réalisés, l'étude géochimique des sédiments peut être une approche intéressante (Förstner et Wittmann 1983 ; Luoma et Bryan 1981 ; Bryan et Langston 1992 ; Bubb et Lester 1994). Grâce à leur propriété de piéger les métaux ainsi que d'autres polluants persistants, les sédiments peuvent être considérés comme des témoins des apports au cours du temps dans les cours d'eau. Plusieurs études ont reporté la cohérence entre les enregistrements sédimentaires dans des zones fortement anthropisées et l'historique des activités développées dans ces régions (Valette-Silver 1993; Zwolsman et al., 1996 ;Nieminen et al., 2002 ;Connor et Thomas, 2003 ; Aranguren, 2008 ; Le Cloarec et al., 2001 ; Tessier et al., 2011).

Les études antérieures sur le Sebou s'étant davantage focalisées sur la contamination métallique des sédiments de surface (Fekhaoui et al., 1996 ; Azzaoui et al., 1996 ; Amri et al., 2007), aucun travail, à notre connaissance, ne s'est intéressé aux profils des contaminants en profondeur et donc leur évolution suite à l'expansion de la ville de Fès. Dans le présent travail l'évolution de la pollution sur des profils verticaux sera déterminée par la mesure des teneurs en contaminants métalliques, à différentes profondeurs. Ainsi, le degré de contamination des sites d'étude et l'évolution des apports anthropiques de la ville de Fès dans le système Fès-Sebou seront évalués en se référant au fond géochimique local établi à partir du site situé en amont de la ville de Fès. Les relations inter-éléments permettront de discuter les origines probables des éléments traces ainsi que les phases porteuses susceptibles de gouverner leur distribution.

Dans le présent chapitre, les analyses des éléments majeurs et des ETM seront présentées. Pour des raisons analytiques, l'analyse est limitée à certains éléments majeurs (Al, Ca, K, Fe, Mn), du carbone (organique et inorganique), des butylétains (tributylétain (TBT), dibutylétain (DBT) et monobutylétain (MBT)) et des ETM suivants : Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn.

Les relations inter-éléments permettront de discuter les origines probables des éléments traces ainsi que les phases porteuses susceptibles de gouverner leur distribution. Par la suite, le degré de contamination métallique des sédiments sera évalué par rapport au « seuil de qualité S1 » défini par l'arrêté du 9 août 2006 de la réglementation française, en absence de réglementation sur les sédiments au Maroc, (JORF no. 184, 10-08-2000), et par comparaison avec le fond géochimique naturel défini par la moyenne de la croûte continentale supérieure (UCC : Upper Continental Crust ; Wedepohl 1995). L'intensité de la pollution des sédiments est appréciée par le calcul des facteurs d'enrichissement (EF) et des indices de géoaccumulation (I<sub>géo</sub>). Le concept de ces deux outils est défini par rapport au fond géochimique. La comparaison avec différentes valeurs guides sédimentaires permettra d'évaluer la toxicité potentielle de ces sédiments vis à vis des organismes benthiques.

Les résultats de ce travail ont fait l'objet d'une publication parue dans le journal *Environmental monitoring and assessment* : Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble V, Bancon-Montigny, C., Ouammou, A., Mounier, S., 2014. Impact of rapid urbanisation and industrialisation on river sediment metal contamination. *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 2851-2865.

### **III-1) Caractérisation des sédiments**

#### **III-1.1 Profils du carbone organique et inorganique (COP et CIP)**

Avant de présenter la distribution des différents éléments traces métalliques (ETM) potentiellement toxiques dans les oueds Sebou et Fès, il semble intéressant d'examiner le profil de la matière organique représentée par le carbone organique particulaire (COP) ainsi que celui des carbonates représentés par le carbone inorganique particulaire (CIP). Les résultats, exprimés en pourcentage de COP sont présentés dans le tableau III-1 et la figure III-1.

A l'exception du site S3, le profil des teneurs en COP (Figure III-1) indique peu de variations avec la profondeur. Les teneurs sont respectivement de 0.9, 1.1 et 3.3 % pour S1, F et S3. La carotte S3 présente le plus fort enrichissement en COP (13.3% en surface), des valeurs trop importantes (dépassant celles de la carotte F) pour être uniquement provoquées par les rejets de la ville de Fès. La carotte S3 est caractérisée par une couleur noire et un aspect de vase très riche en fibres et débris de végétaux qui pourraient expliquer cet enrichissement en matière organique. A environ 11 cm, le profil du carbone organique dans la carotte S3 devient similaire à celui relevé dans la carotte F.

Les valeurs moyennes du carbone inorganique sont 4.9, 4.8, et 4.1 % respectivement pour S1, F et S3 (Tableau III-1). La corrélation entre le carbone inorganique (CIP) et le Ca ( $R^2$  0.76 ; Figure III-2) est la signature de la présence des phases carbonatées dans le bassin versant de la zone d'étude. En effet, le Moyen Sebou est un réceptacle des apports drainés par l'oued Sebou depuis le Moyen Atlas. Les carbonates liasiques très abondants dans la partie amont du bassin (le Haut-Atlas) peuvent expliquer cette corrélation (Dridri et Fedan, 2001). Toutefois, la relation stoechiométrique 1:1 (caractéristique du  $\text{CaCO}_3$ ) montre un excès du Ca (CI/Ca 0.77) suggérant la présence d'autres formes minéralogiques du Ca. En plus des calcites, le calcium dans les sédiments pourrait aussi provenir des dolomies ( $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ ).

### **III-1.2 Caractérisation de la composition chimique en éléments majeurs**

Les teneurs (minimum, maximum et moyenne) ainsi que les profils de Al, Ca, Fe, K et Mn obtenus pour les trois carottes S1, F et S3 sont présentés dans le tableau III-1 et la figure III-1. Le calcium domine la composition en éléments majeurs des sédiments des trois carottes, suivi de l'aluminium.

La carotte S1 se distingue par les teneurs les plus élevées en Al, K, Fe et Mn avec un profil marqué par une diminution des teneurs dans les couches les plus profondes. Elles passent de 3.1, 2.6, 0.7 % respectivement pour Al, Fe et K dans les sédiments de surface à 1.1, 1.5 et 0.2 % en profondeur (29 cm). A l'opposé, les teneurs les plus faibles en Ca sont atteintes en surface (14 %) et tendent à augmenter avec la profondeur (28 % à 29 cm) (Figure III.1). La carotte S3 prélevée en aval de la confluence Sebou-Fès présente des profils similaires à ceux observés en amont suggérant une prédominance des apports du Sebou par ces éléments. Le profil est caractérisé par la présence de deux zones: une première plus riche en Al, Fe, K et Mn et appauvri en Ca puis une deuxième zone, à partir de ~15 cm de profondeur, où la tendance est inversée. Ces observations se traduisent par une anti-corrélation entre Al et le Ca ( $R$  -0.95 et -0.76 pour S1 et S3, respectivement ; Figure III-2). Ces résultats témoignent la prédominance de deux types de particules lithogéniques, aluminosilicates/ oxy-hydroxides et carbonates, suggérant des origines différentes à ces matériaux ou des transformations géochimiques pendant l'érosion et le transport.

Les teneurs en Al, Fe, K et Mn dans les sédiments de l'oued Fès sont inférieures à celles enregistrées dans l'oued Sebou (S1 et S3), ce qui signifie qu'ils sont moins riches en aluminosilicate /oxy-hydroxides. Ces faibles teneurs sont partiellement compensées par des teneurs élevées en calcium (carbonates), même si l'anti-corrélation Ca-Al n'est plus significative dans la carotte F (Figure III-2) suggérant des apports anthropiques du calcium.

**Tableau III-1** : Caractéristiques des carottes S1, F et S3: N (nombre d'échantillons analysés) ; CO/CI (carbone organique/inorganique) et les teneurs en ETM; FE (facteur d'enrichissement normalisé) ; Igeo (indice de géoaccumulation) ; Seuil S1 : seuil réglementaire à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments extraits de cours d'eau ou de canaux (JORF no. 184, 10-08-2000);UCC (upper continental crust): moyenne de la croûte continentale supérieure (Wedepohl, 1995) ; valeurs guides sédimentaires (TEL threshold effect level, PEL probable effect level, ERL effect range-low, ERM effect range-median, Macdonald et al., 2000)

Echantillon			COP	CIP	Fe	Al	Mn	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Hg
			(%)	(%)	(mg g <sup>-1</sup> )	(mg g <sup>-1</sup> )	(mg g <sup>-1</sup> )	(μg g <sup>-1</sup> )					
S1 (N = 13)	Teneur	min - max	0.2 - 2.1	3.3 - 6.7	14.2 - 29.2	9.4 - 36.5	0.28 - 0.47	9.8 - 21.5	31.2 - 115	19.6 - 57.4	10.9 - 28.3	9.2 - 15.6	4.1 - 25.3
		moyenne	0.98	4.90	22.1	24.5	0.38	12.5	67.6	44.0	20.7	12.5	13.4
	FE normalisé	min - max	-	-	-	-	1.1 - 2.9	0.9 - 4	0.6 - 2.9	0.9 - 3.3	1 - 2.7	0.9 - 2.6	0.9 - 1.7
		moyenne	-	-	-	-	1.7	2.1	1.2	1.7	1.5	1.6	1.2
	Igéó	min - max	-	-	-	-	-0.6 - 0.1	-0.7 - 0.5	-0.7 - 1.2	-1.03 - 0.5	-0.9 - 0.8	-0.6 - 0.2	-0.8 - 1.9
		moyenne	-	-	-	-	-0.2	-0.3	0.3	0.1	0.03	-0.2	0.7
F (N = 10)	Teneur	min - max	0.9 - 1.6	4.6 - 5.6	11.5 - 12.8	11.0 - 13.2	0.20 - 0.25	127 - 402	150 - 389	98.4 - 1110	24.6 - 237	117 - 294	96.6 - 578
		moyenne	1.12	4.82	11.6	11.0	0.22	196	243	404	85	174	205
	FE normalisé	min - max	-	-	-	-	1.5 - 2.1	28.7 - 117	5.1 - 13	7.3 - 80.8	3.5 - 30.4	28.7 - 68.6	16.2 - 116
		moyenne	-	-	-	-	1.8	56.8	8.3	30.5	11.8	42.9	43.6
	Igéó	min - max	-	-	-	-	-1.2 - -0.81	2.5 - 4.7	1.5 - 2.9	1.3 - 4.8	0.3 - 3.6	3.1 - 4.4	3.5 - 6.4
		moyenne	-	-	-	-	-1.0	3.5	2.1	2.8	1.8	3.6	4.5
S3 (N = 15)	Teneur	min - max	0.7 - 13.3	2.8 - 5.1	14.5 - 28.8	13.2 - 39.3	0.27 - 0.41	57.7 - 133	139 - 361	51 - 579	20.1 - 73.1	85 - 217	43.3 - 168
		moyenne	3.35	4.10	22.2	25.5	0.34	96	206	136	43	126	88
	FE normalisé	min - max	-	-	-	-	1 - 1.9	6.7 - 27.9	2 - 6.2	1.4 - 35.6	1 - 7.5	7.2 - 28.3	4.1 - 13.1
		moyenne	-	-	-	-	1.3	13.5	3.2	5.6	3.0	14.7	8.2
	Igéó	min - Max	-	-	-	-	-1.1 - -0.5	1.8 - 3.1	0.6 - 1.9	0.4 - 3.9	0 - 1.9	2.6 - 3.9	2.6 - 4.6
		moyenne	-	-	-	-	-0.8	2.5	1.1	1.47	0.9	3.1	3.5
Seuil S1		-	-	-	-	-	100	300	150	50	100	1	
TEL		-	-	-	-	-	35	123	37.3	18	35.7	0.17	
PEL		-	-	-	-	-	91.3	315	90	36	197	0.47	
ERL		-	-	-	-	-	35	120	80	30	70	0.15	
ERM		-	-	-	-	-	110	270	145	50	390	1.3	
UCC		-	-	30.9	77.4	0.53	17	52	35	18.6	14.3	0.06	
Fond géochimique local		-	-	14.7	10.2	0.29	10.3	34.4	26.6	13.3	9.2	0.01	

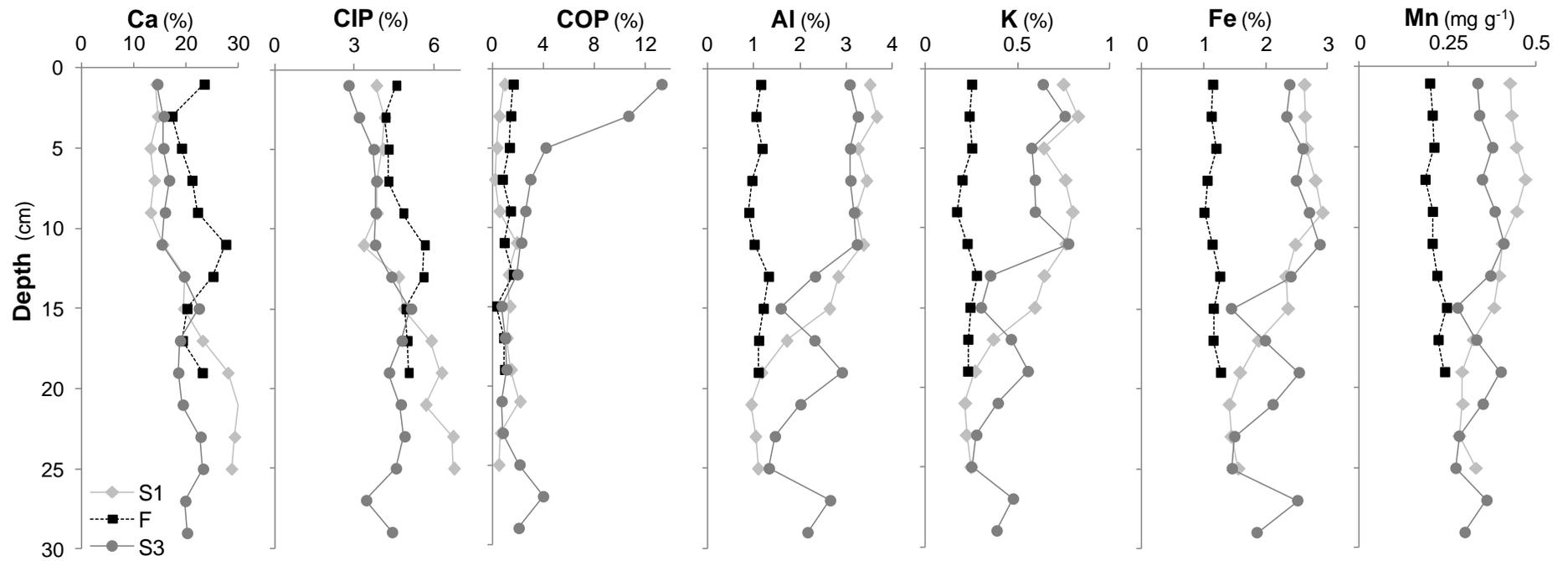


Figure III-1 : Profils du carbone organique (COP), inorganique (CIP) et éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mn) dans les sites S1, F et S3

Le profil de la carotte S3 est marqué par une succession d'enrichissement en Al, K, Fe et Mn tous les ~10 cm. Cela résulte probablement de l'influence des processus d'érosion, de la resuspension / redéposition, qui se déroulent dans le Sebou, notamment après des événements de crue entraînant le dépôt de grandes quantités de particules fines (Figure III-1).

Les teneurs en Al, K, Fe et Mn dans la carotte S3 sont supérieures à celles enregistrées dans l'oued Fès avec un profil qui s'apparentent plutôt à la carotte S1 (Figure III-1). Le débit de l'oued Fès étant beaucoup plus faible que celui du Sebou, donc la charge sédimentaire provenant du bassin versant l'est également. La composition lithologique de la zone de mélange (S3) reflète donc l'apport important en matériel particulaire véhiculé par le Sebou.

L'aluminium, l'un des constituants les plus importants des aluminosilicates, est communément employé comme traceur d'apports terrigènes (Schropp et Windom, 1988; Charlesworth et Service, 2000). La comparaison des teneurs des éléments majeurs par rapport à Al permettra donc de mieux discuter l'origine de ces éléments dans les sites étudiés.

Les corrélations positives et significatives ( $R > 80$ ) observées entre Al, K, Fe et Mn indiquent probablement que ces éléments ont des sources naturelles communes. La corrélation très significative observée entre K et Al ( $R^2 0.95$ ; Figure III-2) indique vraisemblablement la présence d'une forme majoritaire d'argile dans les trois sites. Le faible ratio molaire K/Al (0.14) est probablement lié à la présence des smectites et des kaolinites, contrairement aux illites qui renferment un atome de K pour 4 atomes d'Al.

Les teneurs en Fe et Mn sont corrélées entre elles et aussi corrélées à Al suggérant l'association de particules d'oxy-hydroxydes à des aluminosilicates dans les sédiments (Varnavas et al., 2001).

### **III-1.3 Profil sédimentaire des Eléments Traces Métalliques (ETM)**

Les profils sédimentaires des teneurs en butylétains et éléments traces métalliques dans les trois carottes sont présentés dans la figure III-3. Les teneurs (minimum, maximum et moyenne) ont été comparées à la moyenne représentative de la croûte continentale supérieure,

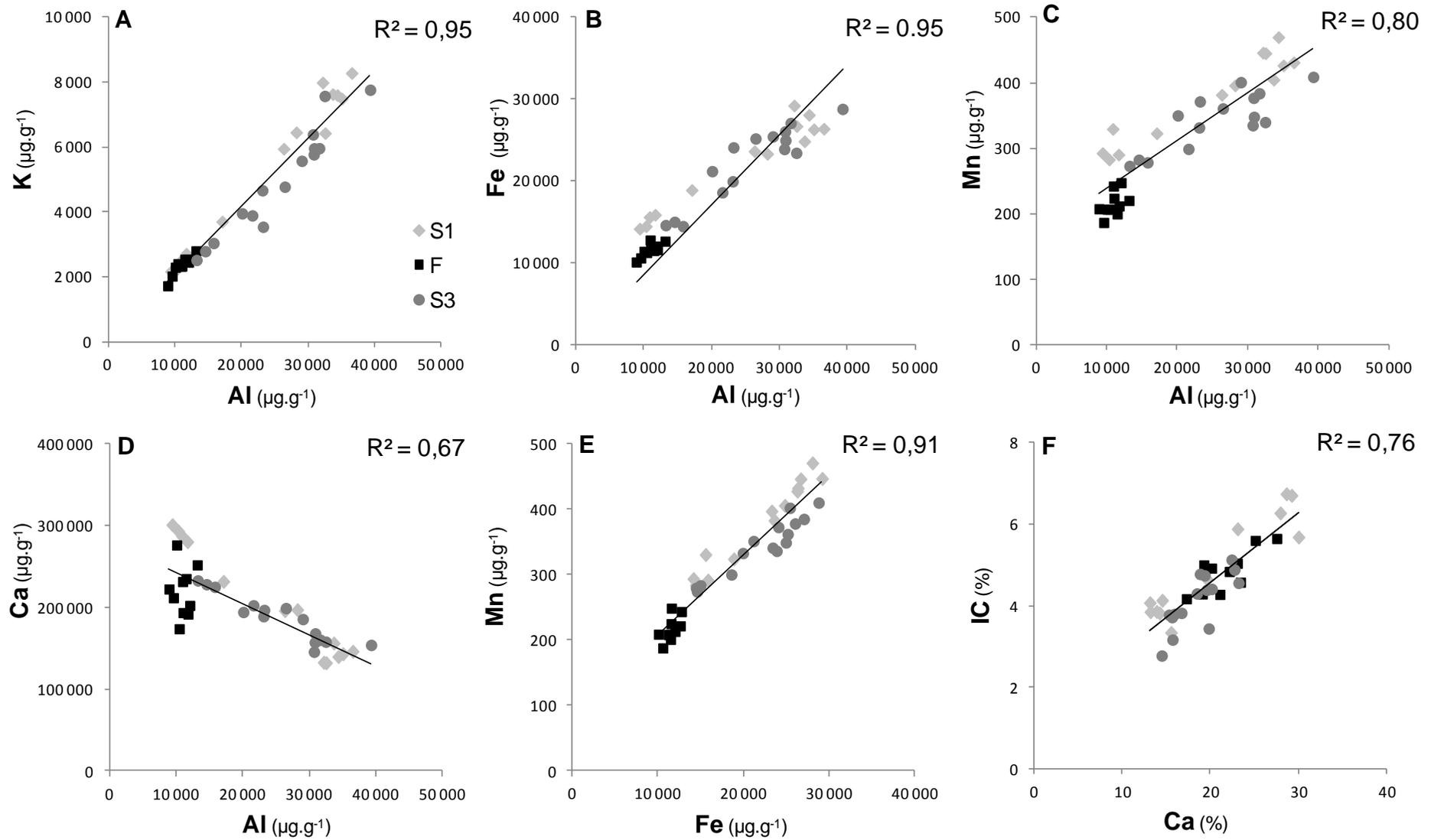


Figure III-2 : Interrelations entre Aluminium vs éléments majeurs (Ca, Fe, K, Mn), Fe vs Mn et Ca vs CI dans les trois carottes S1, F et S3

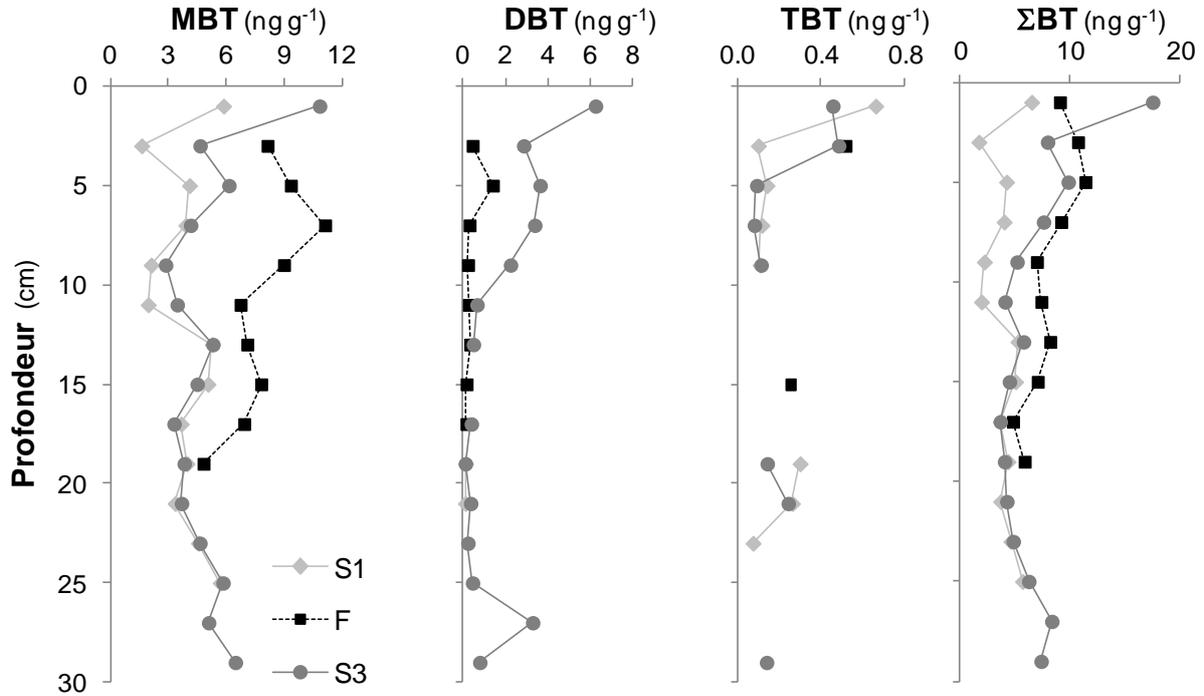
UCC (Wedepohl 1995) et aussi au fond géochimique local qui sera défini par la suite. En l'absence de réglementation marocaine sur les sédiments, les résultats ont été comparés au « seuil de qualité S1 » fixé par l'arrêté du 9 août 2006 de la réglementation française (Tableau III-1, JORF no. 184, 10-08-2000) relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse des sédiments des cours d'eau et qui permettra d'apprécier le niveau de contamination du sédiment.

### **III-1.3.1 Distributions des composés du butylétain (TBT, DBT, MBT)**

Le site S1 est caractérisé par des teneurs non négligeables en butylétains totaux (BT) : tributylétain (TBT), dibutylétain (DBT) et monobutylétain (MBT), indiquant une source de contamination en amont de la ville de Fès, même si les teneurs sont faibles (1.7 et 6.5 ng Sn g<sup>-1</sup>). Les teneurs en MBT représentent environ 96 % des teneurs de ΣBT alors que les DBT n'étaient présents que dans trois profondeurs (19, 21, et 29 cm) à des teneurs ne dépassant pas 0.1 ng Sn g<sup>-1</sup>. Les teneurs plus importantes enregistrées dans la carotte F entraînent une augmentation des niveaux de BT dans la carotte S3 comparée à S1. Les teneurs les plus élevées ont été enregistrées dans les sédiments de surface, représentant la signature d'une pollution récente (Figure III-3, Table III-1).

Dans chaque carotte sédimentaire, les profils des butylétains indiquent clairement une dominance du MBT par rapport aux autres espèces, avec des teneurs comprises entre (1.6- 5.8, 4.8- 11.0 et 2.8- 10.8) ng Sn g<sup>-1</sup> respectivement dans S1, F et S3 (Figure III-3). Même si ces valeurs sont sans commune mesure avec celles observées, par exemple, dans des ports contaminés par les résidus de peinture anti-fouling (ex. Pougnet et al., 2014), elles suggèrent une contamination anthropique du milieu, les composés butylés de Sn n'ayant pas d'origine naturelle. La prédominance du MBT pourrait être liée aux activités anthropiques où le MBT sert d'additif dans de nombreux produits industriels, agricoles et domestiques (Fent et Muller 1991 ; Takahashi et Mukai et al., 1999 ; Hoch 2001; Diez et al., 2002). Par exemple, Takahashi et al., 1999 a trouvé des concentrations élevées de MBT (<130000 ng.g<sup>-1</sup>) dans des gants en polyuréthane ainsi que dans les supports de cuisson en silicone. Des concentrations élevées de DBT et MBT provenant des conduits en PVC ont été aussi reportées dans l'eau de consommation (Forsyth et Jay, 1997). Le MBT pourrait aussi provenir de la dégradation (photochimique ou biologique) du TBT en DBT puis MBT et en étain inorganique (non analysé). Cette dégradation est plus rapide pour le TBT que pour ces produits de dégradation et dépend de plusieurs paramètres telle la quantité de TBT présente, les conditions

environnementales (lumière, température, pH, etc.), les teneurs en éléments minéraux, la présence de substances organiques biodégradables, la nature et la capacité d'adaptation des microorganismes (Maguire, 1996).



**Figure III-3** : Profils de MBT, DBT, TBT et  $\Sigma$  BT (butylétains totaux) dans les sites S1, F et S3

### III-1.3.2 Distributions des ETM

En comparant les résultats des carottes, on note que le site S1 présente les teneurs les plus faibles en éléments traces métalliques (ETM). La carotte est caractérisée par des profils assez semblables pour Hg, Cr, Cu, Ni et Pb et à un degré moindre pour Zn (Figure III.4). Ces sédiments semblent être enrichis en Cr, Ni et Zn par rapport à l'UCC, alors qu'ils sont appauvris en Cu et Hg et Pb (Tableau III-1). Ces écarts par rapport à l'UCC peuvent être liés aux caractéristiques géochimiques du bassin versant mais aussi à la présence de sources anthropiques (Viers et al., 2009). Tous les métaux étudiés présentent des teneurs inférieures au « seuil réglementaire S1 », justifiant le choix de ce site comme non ou « peu » contaminé pour le calcul du fond géochimique local (partie III-2).

Contrairement au site S1, le site F est caractérisé par des teneurs élevées en métaux. Les valeurs maximales sont rencontrées en surface et diminuent avec la profondeur. Les teneurs en Hg, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn mesurées dans les sédiments de surface (0-2 cm) sont 2 à 11 fois plus élevées que celles trouvées dans les sédiments profonds (Figure III-4). Ces résultats suggèrent une contamination polymétallique récente provenant des rejets de la ville de Fès. La comparaison avec le fond géochimiques local (Tableau III-1) montre que la carotte présente un enrichissement important pour tous les ETM. C'est particulièrement le cas pour Cr et Hg qui présentent des concentrations jusqu'à 42 fois et 115 fois le bruit de fond géochimique, respectivement. Ces facteurs atteignent des valeurs de 30 pour Cu, 7 pour Ni, 20 pour Pb et 11 pour Zn. Par ailleurs, les valeurs obtenues montrent aussi une contamination par rapport au seuil de qualité S1, ainsi les teneurs en Cu, Hg, Ni et le Pb sont 2 fois le seuil réglementaire S1.

Cr apparaît comme étant le contaminant le plus problématique dans l'oued Fès, avec des teneurs atteignant  $1110 \mu\text{g g}^{-1}$  dans la tranche 0-2 cm (7 fois le seuil S1) (Tableau III-1 et Figure III-4). Cette tendance pourrait refléter les apports récents provenant des effluents industriels, en particulier les tanneries (PRIDE, 1996 ; Dominik et al., 2007). En effet, les tanneries génèrent jusqu'à 23 t par jour de déchets chargés de divers éléments comme le chrome, les sulfures et l'ammonium (PREM 2004; SEE 1999). La composition chimique de ces rejets varie d'une tannerie à l'autre et dépend principalement du processus de tannage. Pour rappel, les processus traditionnels pratiquent le tannage végétal alors que les tanneries modernes sont basées sur le tannage par le chrome. Les autorités locales, conscientes de l'impact sérieux du tannage au chrome, ont mis en œuvre une station de déchromatation destinée à traiter les effluents chromés de la zone industrielle *DOKKARAT*. L'absence de données chronologiques ou encore des données de sédimentation empêche de relier le profil observé de Cr avec le début de fonctionnement de la station. Néanmoins, compte tenu de la tendance de Cr à augmenter dans les sédiments de surface de l'oued Fès, l'impact de cette installation n'est pas visible dans le profil sédimentaire ; plusieurs unités non raccordées à la station continuant à déverser des volumes élevés de rejets chromés sans traitement dans l'oued Fès, il est possible que l'impact soit trop faible pour être observé (en supposant que le sédiment est chronologique, c.à.d intégratifs).

Les sédiments de surface de l'oued Fès sont aussi contaminés en Ni, Pb, Cu et Zn, avec des teneurs atteignant 105, 167, 294 and  $390 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivement. Ces valeurs dépassent le

« seuil de qualité S1 » et sont extrêmement élevées comparées au bruit de fond géochimique de la zone. Le mercure présente un profil similaire au Cr avec une teneur maximale de 578  $\text{ng g}^{-1}$  dans les sédiments de surface.

Contrairement aux profils de Cr, Cu, Hg et Zn présentant une diminution continue avec la profondeur, ceux de Ni et Pb présentent des pics additionnels dans la couche 14-18 cm (237 et 402  $\mu\text{g g}^{-1}$  pour le Ni et le Pb respectivement) (Figure III-4), une signature indiquant probablement un événement historique commun de co-contamination. Ces niveaux élevés en ETM, particulièrement en surface, marquent la signature de rejets récents en provenance de la ville de Fès.

En plus des tanneries, les dinanderies font partie des principales activités générant des rejets chargés en alliages. Les matériaux utilisés par les dinandiers de Fès sont essentiellement Cu, Pb, Ni et Cr. Selon les propriétés visées ils peuvent utiliser d'autres éléments d'additions comme Pb, Sn, Ni, Cu. Les différents produits chimiques utilisés lors du procédé de traitement de surface sont entraînés sous forme de sels par les opérations de rinçage, et génèrent donc des rejets chargés de contaminants (principalement en Cu et Ni) (PRIDE, 1996). Le flux journaliers de Cr et Ni généré par les apports industriels, et introduit dans le Sebou à partir de l'oued Fès, est estimé à 600 et 100  $\text{kg j}^{-1}$  respectivement (PRIDE, 1996).

Il faut ajouter que la présence de décharges sauvages sur divers tronçons de l'oued Fès (le site d'Aïn Nokbi par exemple) où les déchets domestiques, de construction, d'abattoir et divers déchets d'artisanat, peuvent constituer une source non négligeable de métaux. Plusieurs études se sont intéressées à la gamme de variation des métaux dans les décharges (Rouyer, 1990 ; Rinke, 1999 ; Lagier, 2000 ; François, 2004). Cette gamme est liée à la composition de chaque déchet et peut varier de 21 – 747  $\text{mg kg}^{-1}$  pour Cr, 75 – 1048  $\text{mg kg}^{-1}$  pour Cu, 0.1 – 5  $\text{mg kg}^{-1}$  pour Hg, 15 – 200  $\text{mg kg}^{-1}$  pour le Ni, 100 – 883  $\text{mg kg}^{-1}$  pour Pb et 380 à 2677  $\text{mg kg}^{-1}$  pour Zn dans le déchet sec (Aina, 2006).

Pour Hg, plusieurs sources peuvent être à l'origine de la tendance observée. Il peut provenir des minerais et des combustibles (les charbons, le pétrole, les huiles et hydrocarbures) contenant du mercure à l'état de trace alors qu'on le trouve à des quantités appréciables dans plusieurs réactifs utilisés dans les laboratoires d'analyses physico-chimiques ainsi que dans les différentes applications médicales (amalgames dentaires) (MEMEE, 2012). L'enfouissement des déchets hospitaliers avec les déchets ménagers dans les décharges non

contrôlées, formelles ou informelles, peut aussi constituer une source non négligeable de mercure.

En aval des rejets de la ville de Fès (S3), les sédiments présentent des teneurs en ETM supérieures à celles relevées en amont (S1), mettant clairement en évidence l'impact négatif des rejets de la ville de Fès sur le Sebou. Les profils du Cu, Ni et Pb dans la carotte S3 sont similaires à ceux de la carotte F, tandis que Cr, Hg et Zn sont différents et s'écartent du profil attendu dans les 10 premiers cm. Ces trois métaux présentent des teneurs qui restent relativement constantes (Figure III-4).

Les teneurs en ETM dans la carotte S3 montrent des valeurs plus élevées que celles observées dans de S1 ce qui indique clairement l'impact de la ville de Fès sur le Sebou, même si, en se référant aux résultats obtenus pour les éléments majeurs (cf. partie III.1.2), la charge particulaire transportée par l'oued Fès et introduite dans le Sebou est faible. L'absence de données sur le taux de sédimentations dans les trois carottes étudiées limite la comparaison des profils des éléments. Cependant, en considérant la tendance relativement similaire des profils métalliques entre F et S3 en surface (diminution en profondeur; Figure III.5), ainsi que les pics observés pour le Ni et Pb à la profondeur 35 cm, et en supposant que la tranche 0-6 cm de chaque carotte peut être attribuée à des rejets récents durant une période temporelle comparable, il est possible de distinguer si les niveaux de métaux dans la zone de mélange Fès-Sebou (S3) correspondent à la signature des particules transportées par l'oued Fès ou traduisent plutôt d'autres sources d'apports métalliques. Pour réaliser cette évaluation, les ratios  $X_F/X_3$  et  $X_{S3}/X_{S1}$  des teneurs des éléments majeurs et traces dans les trois premières couches de chaque carotte (avec  $X_i$  correspond aux teneurs des éléments dans la carotte i) ont été calculés et tracés dans la figure III-5. Une corrélation significative ( $R^2$  0.95) est observée,

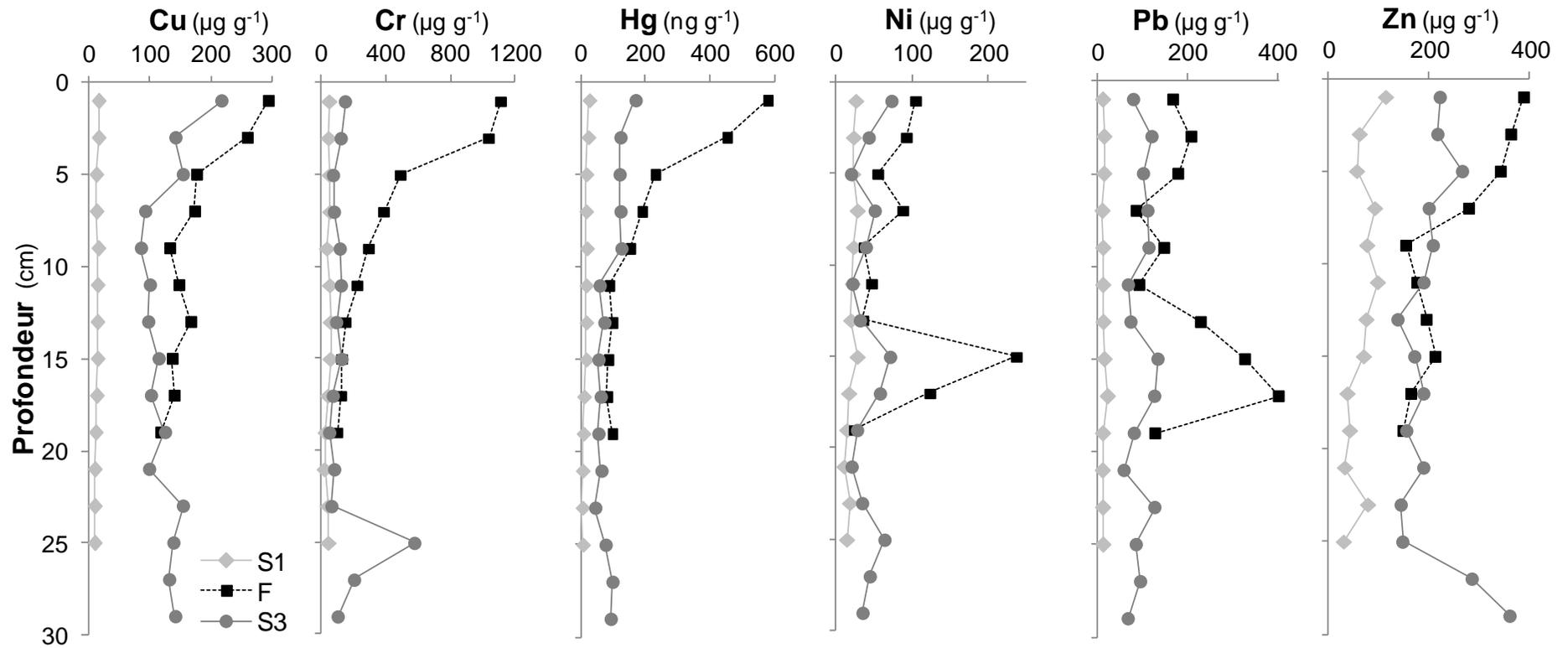
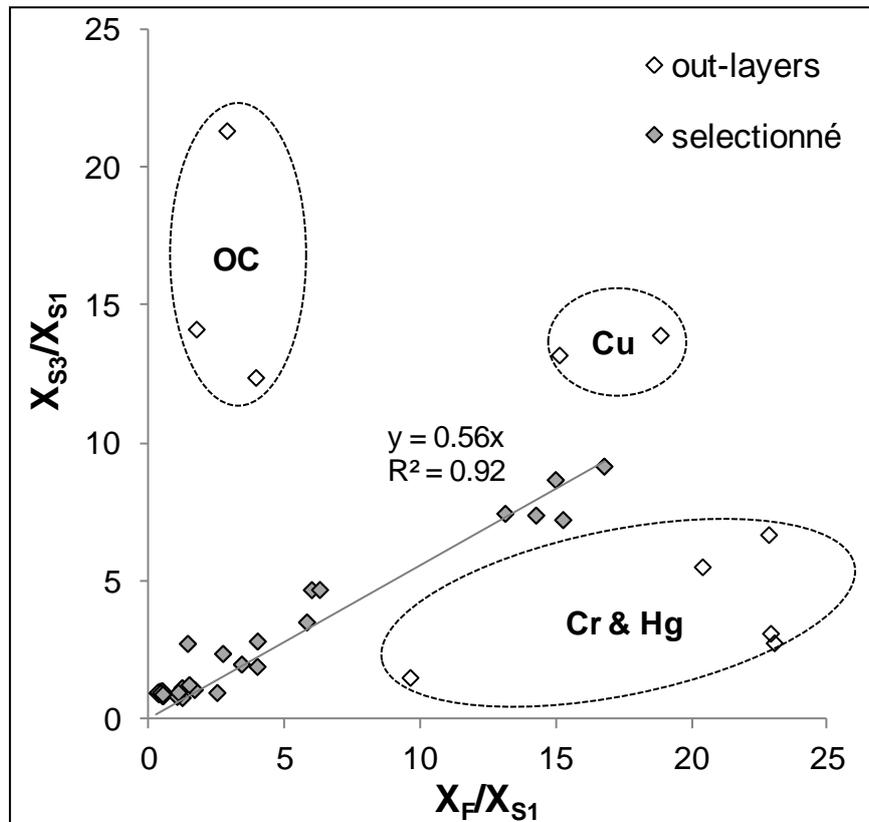


Figure III-4 : Profils des teneurs en ETM (Hg, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) dans les carottes S1, F et S3

incluant la plupart des éléments (Al, Ca, Fe, K, CIP, Mn, Ni, Pb, Zn) et traduit l'impact des particules contaminées de Fès sur les sédiments du Sebou. Le fait que d'autres éléments (COP, Cr, Cu, Hg) s'écartent de la relation, pourrait s'expliquer des sources additionnelles et/ou un comportement non conservatif de ces éléments dans la zone de mélange résultant de la différence de composition physico-chimique (pH, Eh, O<sub>2</sub>%, ...) différente entre les rivières Fès et Sebou. Ce dernier point sera étudié plus en détail dans le chapitre suivant à partir des résultats de la colonne d'eau dans les trois sites.



**Figure III-5 :** Relation entre les teneurs des éléments majeurs et traces dans les trois carottes (S1, F et S3). Les points cerclés correspondent aux éléments exclus de la régression

Comparés à d'autres rivières soumises à de fortes pressions anthropiques, les niveaux de contamination observés dans les 6 premiers cm des sédiments de l'oued Fès sont inférieurs à ceux révélés par ex. dans la Deûle, environnement fortement pollué par l'activité sidérurgique (Lesven et al., 2010). Par contre, la pollution enregistrée dans les sédiments de Fès apparaît généralement supérieure à celle des rivières soumises à des apports urbains comparables (Tableau III-2), en particulier vis-à-vis de la contamination par le chrome.

**Tableau III-2** : Teneurs en ETM dans les sédiments de surface (0-6 cm) de F et S3 ainsi que dans autres fleuvers (exprimées en  $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Auteurs	Rivières	couche (cm)	Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Saadallah, 1991	Boufekran, Maroc	Surface	22	88	45	22	26
Barakat et al., 2012	Day, Maroc	0-10	135.3	145.5	311.7	-	740.8
Singh et al., 2005	Gomti, Inde	surface	40.3	41.7	8.15	15.7	5.0
Lasheen et Ammar, 2009	Nile, Egypte	Surface	3 – 685	60 – 262	37 – 46	54 – 65	27 – 90
Gonzalez et al., 2000	Guadaia, Espagne	0-10	20	51	38	37	25
Mohiuddin et al., 2010	Tsurumi, Japon	0-10	41	381	103	37	133
Lesven et al., 2010	Deûle, France	0-6	2490	5	-	28333	179
Suresh et al., 2011	Ponnaiyar, Inde	Surface	85.2	182.9	87.3	29.5	81.8
Cette étude	Sebou (en aval de Fès), Maroc	0-6	100	236	115	46	171
Cette étude	Fès, Maroc	0-6	184	365	881	84	244

### III-1.4 Hypothèses sur l'origine des ETM par régression linéaire

Les corrélations des éléments traces métalliques entre eux et avec les éléments majeurs permettront de discuter de leurs différentes sources (naturelles/ anthropiques) ainsi que d'identifier les différentes phases porteuses (argile, oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, carbonates...) auxquelles ils sont associés. Ces associations ont été identifiées par des régressions bi-éléments (Figure III-6) ainsi qu'à partir des tableaux de corrélation (Tableau III-3).

Les ETM dans la carotte S1 sont très bien corrélés entre eux ( $R$  0.92 pour Hg-Cu,  $R$  0.80 pour Hg-Ni et  $R$  0.73 pour Cr-Ni) et assez bien corrélés avec Al ( $R$  0.94, 0.85, 0.84 et 0.70, respectivement pour Hg, Cu, Ni et Zn), et Fe et dans une moindre mesure avec Mn (Figure III-6). Les teneurs en ETM étant faibles dans la carotte S1 (partie III-1.2) et bien corrélés avec celles des éléments représentatifs de la fraction fine (Al, Fe, Mg et K), les ETM de S1 semblent avoir une origine terrigène associée aux minéraux silicatés et aux oxydes de Fe et de Mn. L'anti-corrélation avec les carbonates pourrait indiquer que ces derniers n'influencent probablement pas la distribution des ETM dans le Sebou.

Pour les sédiments de l'oued Fès, les ETM sont corrélés entre eux mais ne le sont pas avec Al (Figure III-6 et tableau III-3 B), suggérant que les ETM dans la carotte F proviennent essentiellement des activités anthropiques. Les corrélations positives et significatives observées entre Cr et Cu ( $R$  0.69), Cr et Hg ( $R$  0.99), Cr et Zn ( $R$  0.90), indiquent que ces éléments proviennent des mêmes activités et sont probablement régis par les mêmes processus physico-chimique durant leur transport (Suresh et al., 2011). Les corrélations entre les ETM deviennent moins évidentes dans la carotte S3, probablement en lien avec leur profil qui montre moins de variation comparé à celui de F. La distribution des ETM dans la zone de mélange Fès-Sebou est plus complexe et implique l'intervention de plusieurs processus comme cela a été déjà discuté dans la partie III-1.2.

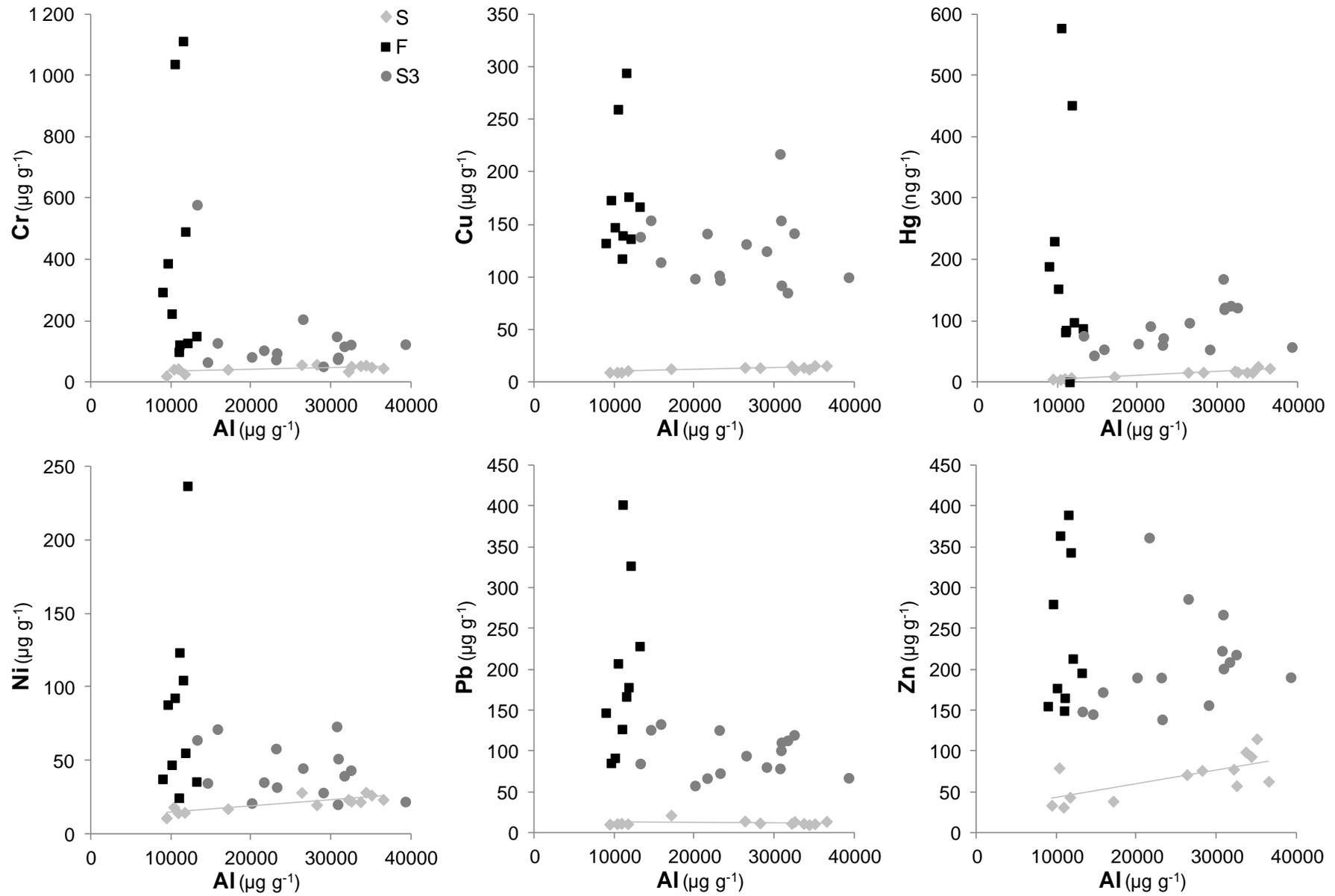
Pour les trois carottes sédimentaires, aucune corrélation n'est observée entre les ETM et le carbone organique suggérant que la matière organique n'influence pas ou peu leur distribution dans les sédiments.

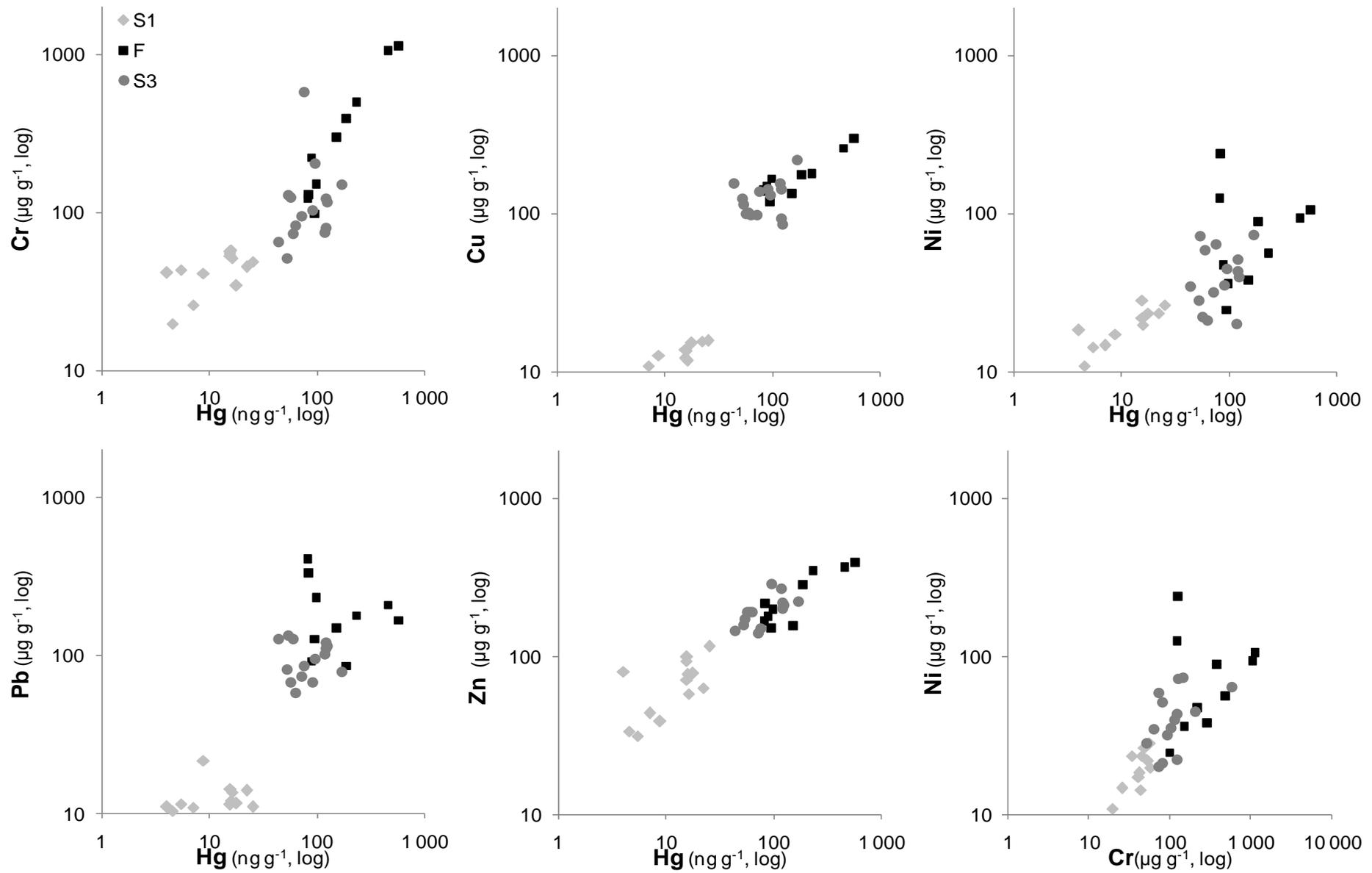
**Tableau III-3:** Matrice des corrélations (R) obtenue pour tous les paramètres sur le site S1 (A) F (B) et dans le site S3 (C)

A	Fe	Al	K	Mn	Ca	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Hg	IC	OC
Fe	1												
Al	0.97	1											
K	0.97	0.99	1										
Mn	0.98	0.95	0.94	1									
Ca	-0.99	-0.98	-0.97	-0.96	1								
Pb	-0.02	-0.03	-0.06	-0.10	-0.03	1							
Zn	0.64	0.70	0.70	0.61	-0.65	-0.35	1						
Cr	0.58	0.64	0.60	0.61	-0.59	0.11	0.57	1					
Ni	0.85	0.84	0.82	0.81	-0.83	-0.02	0.76	0.73	1				
Cu	0.82	0.85	0.88	0.72	-0.82	0.19	0.60	0.44	0.71	1			
Hg	0.89	0.94	0.93	0.86	-0.90	-0.01	0.68	0.54	0.80	0.92	1		
IC	-0.93	-0.95	-0.95	-0.90	0.94	0.13	-0.69	-0.50	-0.74	-0.79	-0.86	1	
OC	-0.41	-0.32	-0.30	-0.48	0.39	0.00	-0.14	-0.34	-0.43	-0.10	-0.27	0.10	1

B	Fe	Al	K	Mn	Ca	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Hg	IC	OC
Fe	1												
Al	0.80	1											
K	0.81	0.93	1										
Mn	0.59	0.49	0.31	1									
Ca	0.19	0.04	0.07	-0.06	1								
Pb	0.19	0.47	0.34	0.53	-0.47	1							
Zn	-0.09	0.14	0.32	-0.50	-0.41	-0.15	1						
Cr	-0.23	-0.08	0.14	-0.55	-0.29	-0.21	0.90	1					
Ni	-0.14	0.24	0.14	0.35	-0.43	0.63	0.15	0.03	1				
Cu	-0.10	0.11	0.33	-0.52	-0.19	-0.11	0.89	0.96	0.08	1			
Hg	-0.18	-0.03	0.17	-0.50	-0.26	-0.18	0.88	0.99	0.04	0.96	1		
IC	0.38	0.27	0.21	0.39	0.79	0.09	-0.73	-0.64	-0.19	-0.50	-0.61	1	
OC	0.08	0.13	0.23	-0.44	0.12	-0.24	0.40	0.55	-0.60	0.57	0.56	-0.08	1

C	Fe	Al	K	Mn	Ca	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Hg	IC	OC
Fe	1												
Al	0.93	1											
K	0.81	0.96	1										
Mn	0.95	0.82	0.69	1									
Ca	-0.85	-0.93	-0.93	-0.71	1								
Pb	-0.30	-0.16	-0.06	-0.35	0.13	1							
Zn	0.19	0.24	0.22	0.02	-0.25	-0.19	1						
Cr	-0.38	-0.38	-0.33	-0.43	0.40	-0.13	-0.14	1					
Ni	-0.46	-0.31	-0.20	-0.60	0.20	0.42	-0.12	0.43	1				
Cu	-0.18	-0.05	0.04	-0.32	-0.10	-0.06	0.26	0.16	0.32	1			
Hg	0.43	0.50	0.52	0.15	-0.68	0.00	0.44	0.02	0.28	0.46	1		
IC	-0.68	-0.76	-0.78	-0.46	0.79	0.14	-0.38	0.02	-0.04	-0.44	-0.84	1	
OC	0.29	0.45	0.57	0.06	-0.60	-0.01	0.25	0.05	0.34	0.69	0.81	-0.85	1





**Figure III-6:** Corrélations ETM vs Al et ETM vs Hg dans les trois carottes S1, F et S3

## **III-2) Evaluation de l'intensité de la contamination et du risque écotoxicologique**

### **III-2.1 Facteur d'enrichissement**

Le facteur d'enrichissement (FE) permet d'évaluer l'intensité d'une pollution métallique en séparant le signal anthropique du signal naturel. Le calcul de cet indicateur ne peut se définir que par rapport au fond géochimique naturel, correspondant aux teneurs métalliques pré-anthropique (Trefrey et Presley, 1976; Alexander et al., 1993; Sutherland et al., 2000; Mil-Homens et al., 2006). Certains auteurs utilisent les concentrations de la croûte (UCC) continentale comme fond géochimique naturel (Hofmann, 1988 ; Soto-Jiménez et Paez-Osuma, 2001; Pekey, 2006). Cependant, les différences entre les teneurs de la croûte terrestre et la composition chimique des roches mères locales peuvent conduire à des conclusions erronées (Reimann et De Caritat, 2004 ; Mil-Homens et al., 2006). La définition du fond géochimique local peut pallier à ce problème en tenant compte des particularités géochimiques et minéralogiques de la roche mère locale. Dans notre étude le fond géochimique local a été estimé à partir des trois valeurs les plus faibles enregistrées dans les sédiments du Sebou en amont de la ville de Fès.

Parallèlement, la normalisation des teneurs en métaux par la concentration d'un élément conservatif est une étape nécessaire dans le calcul du facteur d'enrichissement. Elle permet de corriger l'effet des variations de la composition minéralogique et granulométrique des sédiments sur la distribution du contaminant. Plusieurs éléments conservatifs sont envisageables: Al (Loring, 1990 ; Aloupi et al., 2001 ; Tessier et al., 2011), Li (Loring, 1990), Cs (Ackermann, 1980; Roussiez et al., 2005), Sc ( Shumilin et al 2002; Hernandez et al., 2003), Fe (Schiff et Weisberg, 1999; Boszke et al., 2004), MO (Hissler et Probst, 2005), Th (Larrose et al., 2010).

Dans le cas de cette étude, la normalisation a été réalisée avec Al puisqu'il est un constituant majeur des minéraux argileux et un bon traceur de la fraction fine. Aussi, l'aluminium provient principalement de processus naturels ; un enrichissement anthropique est peu probable pour cet élément (Voravit, 1997 ; Charlesworth et Service, 2000).

Ainsi, le facteur d'enrichissement (FE) d'un élément trace métallique est calculé selon la formule suivante :

$$EF = \frac{[Me/Al]_{sédiment}}{[Me/Al]_{naturelle}}$$

D'après Sutherland. (2000), les facteurs d'enrichissement sont classés en 5 niveaux de contamination :

**Tableau III-4** : Echelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles de valeurs du facteur d'enrichissement facteur (FE), d'après Sutherland.(2000)

Classe	Valeur	Intensité de pollution
1	$FE \leq 2$	enrichissement anthropique inexistant ou faible
2	$2 < FE < 5$	enrichissement modéré
3	$5 < FE < 20$	enrichissement significatif
4	$20 < FE < 40$	enrichissement très fort
5	$FE > 40$	enrichissement extrême

Les résultats montrent que les valeurs les plus faibles du FE ( $FE < 2$ ) sont obtenues dans le site S1. Les tendances observées avec la profondeur soulignent une stabilité des valeurs à l'exception de Pb et Cr qui présentent un enrichissement modéré ( $2 < FE < 4$ ) à 17-25 cm et 15-16 cm respectivement. Cet enrichissement est suivi d'une décroissance continue jusqu'aux couches de surface où il se stabilise en une valeur de 1 (Figure III.7). Les ETM dans les sédiments du Sebou en amont de la ville de Fès se situent donc dans la gamme de la variabilité naturelle et confirme le choix de ce site comme référence.

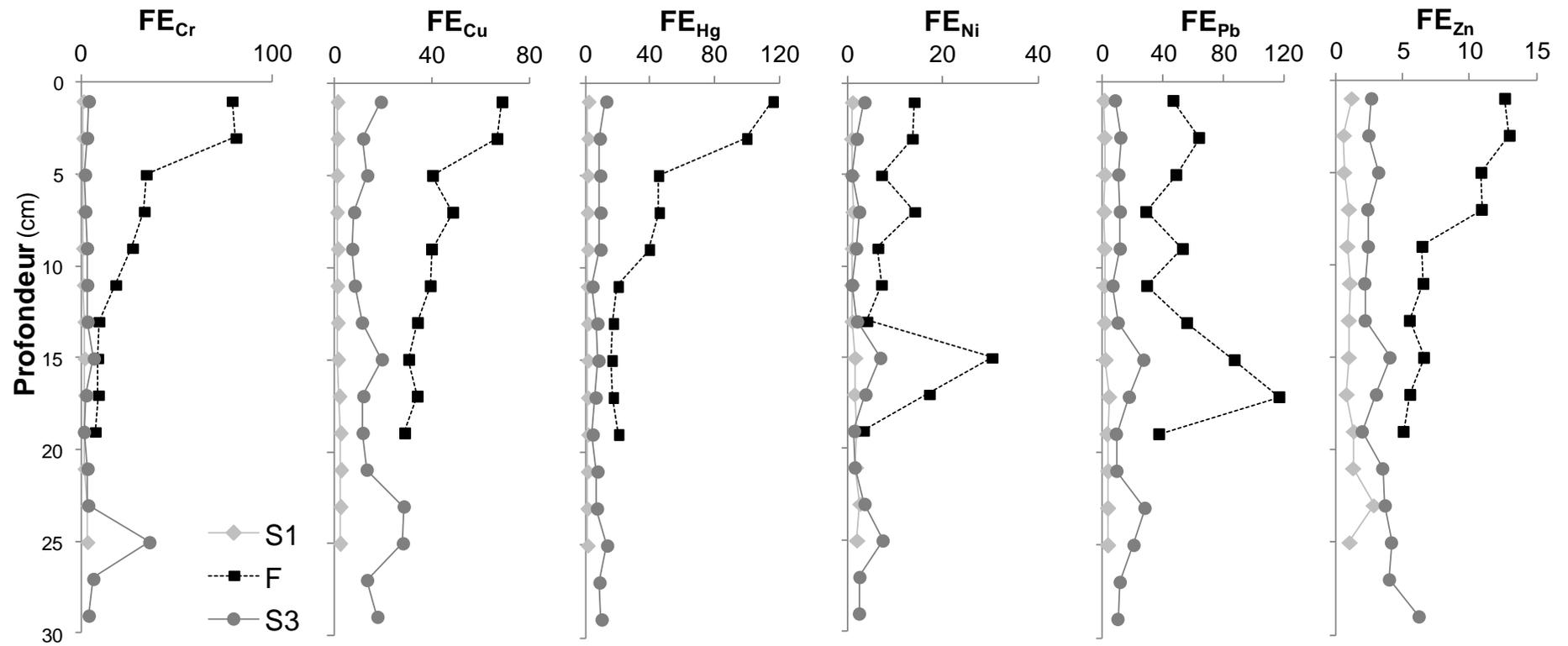


Figure III-7 : Profil du facteur d'enrichissement pour Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et le Zn dans les carottes S1, F et S3

Les facteurs d'enrichissement calculés pour les sédiments de l'oued Fès (Tableau III-1), indiquent une forte contamination en Hg ( $FE_{Hg, \text{moyen}} = 44$ ), Cr ( $FE_{Cr, \text{moyen}} = 30$ ), Cu ( $FE_{Cu, \text{moyen}} = 31$ ) et Pb ( $FE_{Pb, \text{moyen}} = 57$ ). Un enrichissement significatif par rapport au fond géochimique local est enregistré pour Ni ( $FE_{Ni, \text{moyen}} = 12$ ) et Zn ( $FE_{Zn, \text{moyen}} = 8$ ).

Les tendances avec la profondeur soulignent l'augmentation de la pollution métallique au cours du temps. Les profils sont caractérisés par un enrichissement prononcé au niveau des sédiments de surface (Figure III-7), les FE atteignent des valeurs de 116, 79, 69 et 13 respectivement pour Hg, Cr, Cu et pour Zn dans les sédiments récents comparés à 20, 7, 29 et 5 dans les sédiments de fond (19 cm). Les profils de Pb et de Ni présentent un maximum à 15-17 cm avec des FE valant 100 et 24 respectivement, ce qui peut probablement indiquer une période extrême de co-contamination.

En aval de la confluence Fez -Sebou, les valeurs de FE (Tableau III-1) indiquent une contamination modérée pour Ni et Zn et significative pour Hg, Cr, Cu et Pb. Si l'on observe l'évolution de cette pollution métallique en profondeur, on remarque que contrairement au site F, la plupart des métaux sont caractérisés par un enrichissement important dans les sédiments de fond. Parmi ceux-ci, le Cr présente une pollution très forte à 22–26 cm, avec un FE atteignant une valeur de 36, valeur qui est 9 fois supérieure à celle enregistrée dans les sédiments de surface. A la même profondeur, d'autres pics sont observés pour Cu, Hg, Ni et Pb ( $EF_{Cu, \text{max}} = 28.3$ ,  $EF_{Hg, \text{max}} = 13$ ,  $EF_{Ni, \text{max}} = 7.5$  et  $EF_{Pb, \text{max}} = 27.9$  ; Figure III-7). Ces pics reflètent probablement un faible dépôt de particules terrigènes en provenance du Sebou durant la même période, qui accentuent la signature de l'oued Fès. En confrontant ces profils avec ceux des éléments majeurs, on remarque que ces valeurs maximales de FE coïncident avec les teneurs minimales en Al enregistrées à la profondeur 22-26 cm (Figure III-1), ce qui entraîne un effet de dilution nettement moindre par rapport à ce qui est observé en surface.

### **III.2.2 Définition et calcul de l'indice de Géoaccumulation (Igeo)**

Un autre critère d'évaluation de l'intensité de la contamination métallique des sédiments est l'indice de géoaccumulation introduit par Müller. (1979). Il est basé sur la comparaison de la teneur d'un métal dans le sédiment à celle relevée dans le fond géochimique pour le même métal selon la formule suivante :

$$I_{geo} = \log_2(C_n / 1.5 \times B_n)$$

Avec ;

- $I_{geo}$  : Indice de géoaccumulation,
- $C_n$  : concentration mesurée pour un élément n,
- $B_n$  : valeur du fond géochimique pour un élément n,
- 1.5 : facteur de correction permet de prendre en compte les fluctuations naturelles de la teneur d'un métal donné qui peuvent être attribuées à des changements minéralogiques du sédiment.

Cet indice est associé à une échelle de pollution de sept classes et est présentée dans le Tableau III-5 :

**Tableau III-5** : Echelle d'intensité de pollution à partir d' $I_{geo}$ , d'après Müller (1979)

Classe	Valeur	Intensité de pollution
1	$I_{geo} \leq 0$	non-pollué
2	$0 < I_{geo} < 1$	non-pollué à modérément pollué
3	$1 < I_{geo} < 2$	modérément pollué
4	$2 < I_{geo} < 3$	modérément à fortement pollué
5	$3 < I_{geo} < 4$	fortement pollué
6	$4 < I_{geo} < 5$	fortement à extrêmement pollué
7	$I_{geo} > 5$	extrêmement pollué

Comme il a déjà été signalé dans la section précédente, le fond géochimique propre à la zone d'étude a été défini en moyennant les trois plus faibles teneurs de métaux dans la carotte S1. Les valeurs obtenues (Tableau III-1) sont plus faibles que la moyenne de la croûte continentale par Wedepohl (1995). Les valeurs d' $I_{geo}$  obtenues pour les métaux étudiés sont indiquées dans le tableau III-1.

En général, les indices de géoaccumulation des métaux confirment les résultats obtenus avec le calcul du facteur d'enrichissement. Les sédiments du site S1 sont considérés comme non pollués. Par contre, les sédiments de surface de la carotte F sont extrêmement pollués en Hg ( $I_{geo}$  6.3) et Cr ( $I_{geo}$  4.8) et modérément à fortement pollué en Cu, Pb, Zn et en Ni. En aval

des rejets de la ville de Fès, les sédiments apparaissent fortement pollués en Cu (Igeo 3.9), Pb (Igeo 3.1) et Hg (Igeo 4.6). Les valeurs de Igeo pour le Cr révèlent que les sédiments de fond sont fortement pollués alors que les sédiments de surface montrent une pollution modérée (Igeo 3.9).

### **III.2.3 Evaluation de la pollution des sédiments par les valeurs guides sédimentaires**

Le facteur d'enrichissement et l'indice de géoaccumulation permettent de visualiser des informations sur l'intensité de la contamination des sédiments mais ne renseignent pas sur la toxicité liée à chaque métal. Pour évaluer le potentiel toxique des sédiments de Fès et du Sebou les valeurs guides sédimentaires « SQG » (*Sediment Quality Guidelines*) peuvent être utilisées. Ces critères ont été développés afin d'associer les niveaux de contaminants à de possibles effets biologiques sur les organismes benthiques (Hill et al., 2000). Ils ont été déterminés de manière empirique à partir de la compilation de nombreuses études menées *in situ*, en laboratoire ou via la modélisation, sur des espèces benthiques marines ou estuariennes ; ceci en étudiant les liens entre les effets toxicologiques (tests de toxicité) et les mesures chimiques (concentrations en contaminants) dans les sédiments (Geffard, 2001). Les valeurs guides de type SQG présentent des avantages et des limites qui peuvent influencer leur application (Long et al., 2000). Plus précisément, il peut y avoir une variabilité dans les réponses toxicologiques des organismes à différents contaminants en raison des différences régionales ou en fonction de la biodisponibilité des polluants (Long et al., 2000). Cependant, les auteurs ont conclu que malgré de légères variations géographiques, ces directives peuvent être utilisées de manière fiable pour estimer la toxicité des sédiments.

Long et al. (1995) et MacDonalds et al. (2000) ont respectivement déterminé des critères ERL (Effect Range low) et ERM (Effect Range Medium) dans le premier cas et TEL (Threshold Effect Level) et PEL (Probable Effect Level) dans le second. Ces seuils permettent de distinguer pour chaque contaminant les gammes de concentrations pour lesquelles des effets biologiques sont rarement (en dessous des ERL et TEL), occasionnellement (entre les ERL et ERM ou entre TEL et PEL) ou fréquemment rencontrés (au dessus des ERM ou PEL).

Les teneurs des métaux dans la carotte S1 sont inférieures aux seuils ERL de Long et al. (1995) en dessous desquels les effets toxiques sur le biota sont peu probables. Même en considérant le seuil TEL (inférieurs au ERL), les sédiments de ce site sont de bonne qualité (les concentrations moyennes, et même maximales sont toutes inférieures à TEL) à l'exception de Cr et de Ni présentant des concentrations comprises entre les valeurs TEL et PEL. Les sédiments de surface de l'oued Fès présentent des teneurs supérieures aux valeurs de PEL et de ERM à l'exception des teneurs de Cu et de Hg qui sont comprises entre ERL et ERM. Les niveaux de contaminants dans ces sédiments se situent donc dans une gamme de concentration où le risque toxique est très élevé. En aval des rejets de la ville de Fès, les sédiments superficiel de la carotte S3 présentent des teneurs totales dépassant les seuils PEL (pour Cr, Cu et Ni) et ERM (pour Cr et Ni). Ces sédiments pourront donc entraîner des effets néfastes pour les organismes aquatiques, à l'exception du mercure présent à des teneurs inférieures aux valeurs TEL.

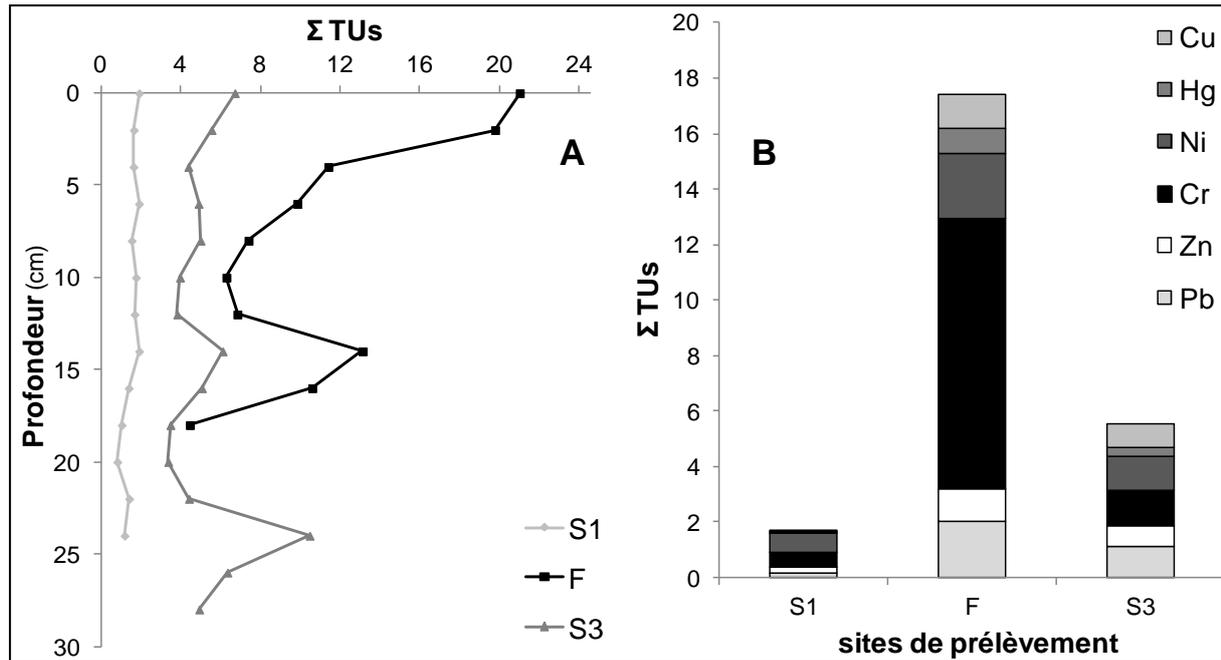
Toutefois, il est important de souligner que ces valeurs guides ne prennent pas en compte les effets dus au mélange de contaminants. Le modèle des unités toxiques (UT) (toxic unit (TU) en anglais) est une approche permettant d'intégrer les effets cocktails. Ainsi, Pedersen et al. (1998) ont proposé l'utilisation de la somme des unités toxiques ( $\Sigma$ UT) pour prédire la toxicité d'un mélange de contaminants présents dans un sédiment. L'unité toxique individuelle (toxic unit) de chaque métal étant obtenue par la division de sa teneur par la valeur, pour le même métal, qui correspond au critère PEL.

Une valeur de l'unité toxique  $\Sigma$ TU supérieure à 1 indique un risque de toxicité prévisible pour les organismes benthiques dû au mélange des métaux présents dans les sédiments. Une valeur inférieure à 1 de l'indice  $\Sigma$ TU indique que le sédiment ne présente pas, a priori, d'effets toxiques. Le profil des valeurs de  $\Sigma$ TU et la contribution de chaque métal dans la toxicité du mélange dans les sédiments de surface des trois carottes sont présentés dans les figures III-8 A et B.

Les résultats obtenus montrent des valeurs de  $\Sigma$ TU comprises entre 4.44 et 21 pour F, confirmant le risque de toxicité élevé des sédiments de l'oued Fès, en particulier les sédiments de surface. Les métaux présentent des unités toxiques individuelles de 9.8, 1.24, 0.86, 2.34, 2.02, et 1.16 respectivement pour Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn (Figure III.8A). Le principal contaminant étant Cr qui participe à hauteur de 60 % dans la toxicité due au mélange, suivi de Ni et Pb. Ces deux contaminants étant à l'origine du pic de  $\Sigma$ TU observé à 14-15 cm. En aval

de la confluence Fès-Sebou, le profil de  $\Sigma TU$  est similaire à celui de la carotte F avec des valeurs dépassant l'unité sur toute la profondeur ( $3.36 < \Sigma TU < 10.5$ ), ceci signifie que ces sédiments présentent un fort risque potentiel pour les organismes benthiques même si les niveaux de métaux sont faibles comparés à ceux enregistrés dans les sédiments de l'oued Fès. Les interprétations obtenues à partir de la comparaison des teneurs métalliques aux valeurs guides de type SQG (ERL/TEL et ERM/PEL ainsi que TU) et du calcul de l'unité toxique peuvent être relié aux travaux de Fekhaoui et al. (1993) qui portent sur l'analyse de la communauté benthique en amont et en aval de la confluence des rejets de Fès et qui ont démontré une baisse de la richesse taxonomique en aval de la confluence Fès-Sebou alors qu'elle est équilibrée et plus diversifiée dans la station amont. Ces différents constats sont par ailleurs abordées dans une abondante littérature (Campbell et Tessier, 1996 ; Gurrieri et al., 1998 ; Moreno-Garrido et al., 2003 ; Hsu et al., 2006 ; Barjhoux, 2011, Kuzminov et al., 2013 ; Eça et al., 2013 ; Maceda-Veiga et al., 2013) où les auteurs ont utilisé des indicateurs biologiques pour évaluer la qualité des sédiments et/ou pour déduire des relations de causes à effets entre les concentrations d'exposition et les effets toxiques observés sur la flore et sur la faune aquatique.

Pour conclure cette partie, les valeurs guides sédimentaires peuvent donc être utilisées comme un outil d'interprétation des données sédimentaires en terme de risque environnemental, de classement des sites en fonction de leur toxicité potentielle, et aussi d'identification des contaminants les plus problématiques. Cependant, ils ne sont pas des prédicteurs parfaits de toxicité et ne peuvent en aucun cas remplacer les tests de toxicité sur les communautés benthiques dans l'évaluation de la qualité d'un sédiment (McCauley et al., 2000). En plus de l'approche chimique (analyse chimique des sédiments), un diagnostic fiable de la contamination des sédiments doit intégrer la notion de biodisponibilité et doit être couplée à des tests de toxicité.



**Figure III-8 : A.** Profils sédimentaires de la toxicité totale  $\Sigma$  TUs obtenus dans les carottes sites S1, F et S3. **B.** Contribution des toxicités individuelles (TU) dans la toxicité totale ( $\Sigma$  Tus) des sédiments de surface (0-6 cm) des carottes S1, F et S3

### III.3) Conclusion

Ce chapitre a permis de déterminer les niveaux de contamination métallique sédimentaire dans les trois sites d'étude. L'examen de la distribution des éléments majeurs montre la dominance des carbonates et des aluminosilicates. Ces deux phases semblent avoir des origines différentes vu leur évolution anti-corrélée dans les sédiments du Sebou. Les phases alumino-silicatés et les oxy-hydroxydes dans le Sebou sont présentes à des teneurs supérieures à celles enregistrées dans l'oued Fès, avec une tendance à l'augmentation dans les sédiments de surface. Cette tendance semble être inversée dans le cas des carbonates (Ca et CIP) où les teneurs les plus élevées sont enregistrées dans les sédiments de fond. En aval de la ville de Fès, les sédiments présentent une signature géochimique similaire à celle du site en amont.

L'analyse des butylétains totaux ( $\Sigma$ BT) a permis de mettre en évidence une contamination significative des sédiments même en amont des rejets de la ville de Fès, où des teneurs non négligeables ont été mesurées. Les sédiments prélevés dans l'oued Fès se caractérisent par des niveaux relativement élevés de butylétains totaux entraînant une augmentation des teneurs dans les sédiments du Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou. Ces teneurs semblent

représenter des apports anthropiques récents avec des niveaux de contamination plus prononcés dans les sédiments de surface. Dans les trois carottes étudiées, le MBT est l'espèce majoritaire sur toute la profondeur. Ces apports en MBT peuvent provenir des rejets et déchets urbains et industriels mais aussi de la dégradation du TBT. Il convient de préciser qu'aucun travail ne s'est intéressé aux niveaux de l'étain et de ses composés dans la zone d'étude. Ces résultats peuvent donc servir de données de référence pour toute évaluation de la contamination des sédiments par les composés alkyles de Sn.

Dans le cas des éléments traces métalliques, les teneurs les plus faibles sont enregistrées dans les sédiments du Sebou, en amont de la ville de Fès. Ces teneurs montrent une bonne corrélation avec les éléments conservatifs comme l'aluminium et laissent suggérer que les ETM pourraient avoir une origine lithologique. Les sédiments de l'oued Fès sont à l'inverse caractérisés par une forte pollution polymétallique, en particulier par Cr, principal contaminant présent, indiquant un fort impact anthropique lié aux rejets non traités (urbains et industriels) de la ville de Fès.

De toute évidence, l'augmentation des teneurs des métaux dans les sédiments du Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou montre que l'apport de particules polluées de l'oued Fès a été assez important. Cependant, l'influence anthropique dans cette carotte reste modérée comparé aux teneurs enregistrées dans l'oued Fès. Ce phénomène pourrait être expliqué par un processus de dilution résultant de la forte proportion de particules terrigènes transportée par le Sebou et qui est largement supérieure à celle de l'oued Fès (conséquence de la différence taille des deux bassins versant et de leur hydrologie), ou à un transport plus lointain par les particules fines.

Les profils des ETM présentent, en général, une augmentation des teneurs dans les sédiments de surface et témoignent ainsi d'une augmentation des apports de contaminants en lien avec l'urbanisation et l'industrialisation accélérés de la ville de Fès durant ces dernières années.

L'intensité de la pollution des sédiments a été évaluée par le calcul du facteur d'enrichissement et de l'indice de géoaccumulation. Ils ont été déterminés à partir de valeurs du fond géochimique local correspondant aux niveaux de métaux les plus faibles de la carotte prélevée en amont. De fortes valeurs d'enrichissement obtenues pour Hg, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn montrent l'origine anthropique de ces métaux.

La toxicité potentielle des sédiments liée à la présence des ETM a été estimée par la méthode des valeurs guides sédimentaires de type SQG et aussi par le calcul de l'unité toxique (TU). A l'exception de Hg qui montre des teneurs inférieures au seuil, les résultats indiquent que les sédiments de l'oued Fès et du Sebou en aval des rejets de la ville pourraient présenter un risque important pour la faune benthique, ce qui soulève donc la question des éventuels risques auxquels la population, utilisant ces eaux pour différentes activités (irrigation, source d'eau pour le bétail...), est exposée.

En conclusion, les résultats obtenus dans ce chapitre montrent clairement l'impact des rejets de la ville de Fès sur les sédiments de l'oued Fès et du Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou et nécessitent des investigations complémentaires dans la colonne d'eau afin d'identifier les sources de polluants, leur dynamique et leur devenir dans les rivières Sebou et Fès, objet du chapitre suivant.

## **Chapitre IV : Etude de la dynamique des éléments dans le système Fès-Sebou**

L'étude des sédiments a révélé que les teneurs les plus faibles en métaux traces sont enregistrées dans le Sebou en amont de la ville de Fès, contrairement à ceux de l'oued Fès qui témoignent une forte contamination métallique. Cette contamination étant plus marquée dans les sédiments de surface traduit des apports anthropiques récents provenant de la ville de Fès. De plus, les profils des ETM dans les sédiments du Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou présentent une nette tendance à l'augmentation, reflétant un apport important de particules très polluées provenant de l'oued Fès. Ces résultats ont mis en évidence une contamination élevée des sédiments de l'oued Fès et Sebou par les éléments métalliques mais ne renseignent pas sur les processus qui peuvent contrôler le comportement de ces polluants avant de se déposer dans les sédiments de fond. De nombreux travaux se sont intéressés à l'étude des sources et des processus gouvernant le comportement des polluants, principalement les ETM dans différents fleuves internationaux (Pettine et al., 1996; Shafer et al., 1997; Elbaz-Poulichet et al., 1999; Guéguen et Dominik, 2003; Gobeil et al., 2005; Audry et al., 2006; Lourino-Cabana et al., 2010; Ren et al., 2010; Buzier et al., 2011; Ollivier et al., 2011; Le pape et al., 2012; Duc et al., 2013; Oursel et al., 2013). Dans le cas du Sebou, et comme cela a déjà été évoqué dans l'introduction, la plupart des travaux antérieurs se consacrent à la qualité physico-chimique et bactériologique (Fekhaoui et al., 1993, Koukal et al., 2004; Malki et al., 2008, Derwich et al., 2011). D'autres travaux ne s'intéressent qu'à certains éléments comme c'est le cas de l'étude de Dominik et al. (2007) qui porte sur la spéciation du Cr dans le système Fès-Sebou et plus récemment celle de Perrin et al. (2014) s'intéressant à l'étude temporelle et à l'estimation des flux des nutriments et du Cr.

Afin de compléter les données apportées par ces différentes études, notamment l'identification des sources et des processus régissant la variation et la dynamique des polluants dans les rivières Sebou et Fès, 11 campagnes de prélèvement ont été effectuées dans les rivières Fès et Sebou dans le but (1) d'établir un état des lieux des niveaux du carbone, nutriments et ETM dans le Sebou (2) de définir la signature géochimique anthropique caractéristique des apports de la ville de Fès et la signature naturelle du bassin du Sebou, ainsi que (3) de comprendre la dynamique des ETM, et les mécanismes régissant le transport et la répartition des ETM entre phase dissoute, phase particulaire et sédiments. Ce travail a été accepté pour publication au *Journal Science of the Total Environment* :

Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Le Poupon, C., Angeletti, B., Ouammou, A., Mounier, S., 2015. Organic carbon, and major and trace element

dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). *Science of the Total Environment* 502, 296–308.

#### **IV- 1) Caractérisation physico-chimique et concentrations des nutriments, des ions majeurs et de la matière organique**

Les résultats de mesure des concentrations en nutriments, ions majeurs et carbone organique dissous/particulaire sont résumés dans le tableau IV-1. La valeur MCNC (Most Common Natural Concentrations) correspond à la moyenne observée dans les rivières mondiales considérées comme non polluées (Meybeck et Helmer, 1989).

Pendant les périodes de prélèvement, la valeur moyenne du débit de l'oued Fès était de  $2,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , indiquant qu'il s'agit des périodes de base où l'oued Fès est composé principalement des apports urbains et industriels provenant de la ville de Fès (Perrin et al., 2014). L'absence de données sur les débits du Sebou pendant la période de l'étude empêche l'interprétation rigoureuse des variations de sa composition physico-chimique. Toutefois, les données météorologiques qui montrent que la période 2010/2011 était une période sèche, ainsi que les observations du niveau d'eau pendant les périodes de prélèvement confirment que le Sebou était la plupart du temps dans des conditions de débit de base, à l'exception de la campagne de septembre 2010 où le niveau d'eau du Sebou était élevé, suggérant une période d'inondation dans le haut bassin du Sebou.

En général, les différents paramètres mesurés (pH, conductivité électrique (CE),  $\text{O}_2$ , Tableau IV-1) changent clairement entre l'amont et l'aval de la confluence Fès-Sebou. Le pH dans le site S1 est de 8.15 ; une valeur qui reflète l'abondance des roches carbonatées dans le bassin. En aval de la ville de Fès, le pH du Sebou passe à 7.83 marquant ainsi la signature des eaux de l'oued Fès caractérisées par un pH de 7.82.

Les valeurs de la conductivité électrique mesurées dans le site S1 sont comprises entre 740 et  $1300 \mu\text{S cm}^{-1}$ , dépassant ainsi la gamme normale de conductivité reportée dans la plupart des rivières naturelles (10 à  $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ , Chapman, 1996). Ces valeurs peuvent être liées à l'abondance des roches calcaires dans le bassin du Sebou alors que les fortes conductivités mesurées dans les sites F et S3 (valeurs maximales respectives de 2430 et de  $1580 \mu\text{S cm}^{-1}$ ; Tableau IV-1) traduisent l'impact des effluents domestiques et industriels dans l'oued Fès.

Les sites F et S3 sont aussi caractérisés par de très faibles concentrations en oxygène dissous, ce qui témoignent une qualité très dégradée des eaux par l'instauration de conditions anaérobiques dues à la dégradation de la matière organique provenant des rejets non traités de la ville de Fès (Foultane et al., 2002).

La concentration en MES varie entre 63 et 1270 mg L<sup>-1</sup> dans S1 et entre 72 et 1740 mg L<sup>-1</sup> dans S3. Un pic de concentration dans les deux sites est observé au cours de la crue de septembre 2010 (Annexe 2). L'importance des concentrations des matières en suspensions lors des crues a été reportée dans de nombreuses études (Pont et al., 2002 ; Tessier, 2003 ; Ollivier et al., 2010). Dans le cas de l'oued Fès, le maximum de concentration en MES (2480 mg L<sup>-1</sup>) est observé en avril 2011, une date qui ne coïncide pas avec un évènement pluvieux. Ceci suggère donc que les concentrations des MES dans l'oued Fès peuvent être expliquées principalement par une contribution anthropique à partir des rejets déversés contrairement aux sites situés dans le Sebou dont la charge particulaire semble provenir de l'érosion intense pendant les périodes de forts débits.

Les paramètres chimiques (ions majeurs et COD/COP) augmentent clairement entre l'amont (S1) et l'aval (S3) de la confluence Fès-Sebou (Tableau IV-1). Les concentrations moyennes en COD, en ions majeurs et traces dans les sites F et S3 en fonction de celles de S1 sont présentées dans la figure IV-1. Pour tous les paramètres mesurés, les concentrations les plus faibles sont observées dans le site S1. Les cations et anions du Sebou en S1 sont dominés par Na et Cl. Les fortes concentrations (106 et 168 mg L<sup>-1</sup> respectivement pour Na et Cl) relevées dans ce site sont en accord avec la valeur donnée par Koukal et al. (2004) pour le même site. Les variations concomitantes de Cl, Na et de la conductivité électrique semblent indiquer qu'en plus des sources naturelles (altération des roches), ces éléments pourraient aussi provenir des apports urbains des villages et des petites villes situées en amont de la ville de Fès. (i.e. la ville de Sefrou, située à 28 km au sud de la ville de Fès et abrite une population d'environ 260000 habitants).

À l'exception du COD, les concentrations des nutriments et des ions majeurs dans le site S1 sont supérieures à la moyenne reportée dans les rivières non polluées (MCNC, Meybeck et Helmer, 1989). Plus particulièrement, les nitrates présentent des concentrations très élevées par rapport à la moyenne MCNC avec une valeur maximale atteignant 73 mg L<sup>-1</sup>, une concentration qui dépasse même la valeur guide maximale de l'OMS (50 mg L<sup>-1</sup>; WHO,

2006). Cet enrichissement pourrait être probablement attribué au lessivage de sols agricoles et des fertilisants azotés.

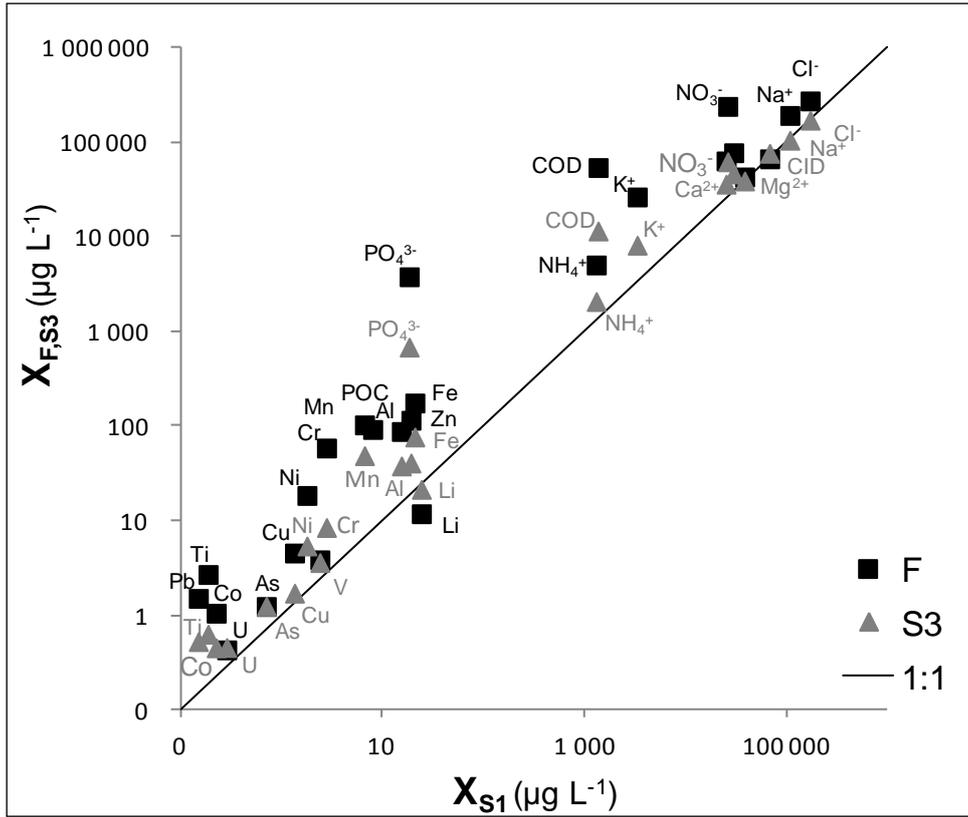
Les concentrations moyennes en ions majeurs dans F et S3 ont été comparées aux valeurs observées dans S1 (Figure IV-1) en vue de distinguer les éléments avec une signature anthropique de ceux ayant une signature naturelle. Ca, Cl, CID, Mg et Na sont superposés à la droite 1 :1, et peuvent donc être considérés comme des éléments apportés naturellement par le Sebou, alors que d'autres s'écartent significativement au dessus de la droite, indiquant une contribution importante des apports anthropiques de l'oued Fès. Par exemple, les concentrations moyennes élevées en  $\text{NO}_3^-$  (242  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $\text{NH}_4^+$  (5.09  $\text{mg L}^{-1}$ ), et  $\text{PO}_4^{3-}$  (3.80  $\text{mg L}^{-1}$ ) mesurées dans le site de l'oued Fès semblent être le résultat des apports industriels mais aussi des sources supplémentaires telles que les fosses septiques, les engrais, les décharges municipales et les terrains agricoles situés aux alentours de la ville de Fès. Les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  présentent une augmentation d'un facteur de 2 à 17 dans le site S1 comparées à celles de S3. Une telle situation pourrait probablement plus s'accroître en aval, puisque le moyen/bas Sebou est parmi les régions agricoles les plus importantes au Maroc, avec une charge polluante annuelle estimée à 8670 t d'azote total et 2050 t de  $\text{PO}_4^{3-}$  (ABHS, 2006).

Les concentrations en COD dans S1 varient entre 0.82 et 1.95  $\text{mg C L}^{-1}$  et les teneurs en COP entre 33 et 53  $\text{mg C g}^{-1}$ . Les valeurs de COD sont inférieures à la moyenne de 4.2  $\text{mg C L}^{-1}$  établie par Meybeck et Helmer (1989) pour les rivières mondiales. Les plus fortes valeurs en COD et COP sont observées dans les sites F et S3. Elles traduisent un apport important de matière organique à partir des effluents domestiques et industriels de la ville de Fès. Les concentrations en COD sont comprises entre 11 et 128  $\text{mg C L}^{-1}$  pour le site F et 4.27 et 29.7  $\text{mg C L}^{-1}$  pour le site S3 (Tableau IV-1), valeurs en accord avec les résultats de Vignati et al. (2006), qui ont rapporté des concentrations de 98.8 et 12  $\text{mg C L}^{-1}$  respectivement pour le site F et S3. Les teneurs élevées en carbone organique dans les particules de l'oued Fès (variant de 49 à 322  $\text{mg C g}^{-1}$ ) induisent une augmentation significative des teneurs en aval de la confluence Fès-Sebou, qui passent d'une moyenne de 45,5  $\text{mg C g}^{-1}$  observée au site S1 à 139  $\text{mg g}^{-1}$  au site S3.

L'origine et la composition de la matière organique dissoute ont été caractérisées par l'étude des propriétés de fluorescence. Le traitement PARAFAC de toutes les campagnes de prélèvement a permis d'extraire trois composants (Figure IV-2):

- Un composant C1 contenant un pic vers les domaines  $\lambda_{em}$ : 375 - 465 nm et  $\lambda_{ex}$ : 250 / 400 nm.
- Un composant C2 présentant un pic vers les domaines  $\lambda_{em}$ : 300 - 400 nm et  $\lambda_{ex}$ : 265 / 345 nm.
- Un composant C3 présentant un pic vers les domaines  $\lambda_{em}$ : 425 - 550 nm et  $\lambda_{ex}$ : 265 / 470 nm.

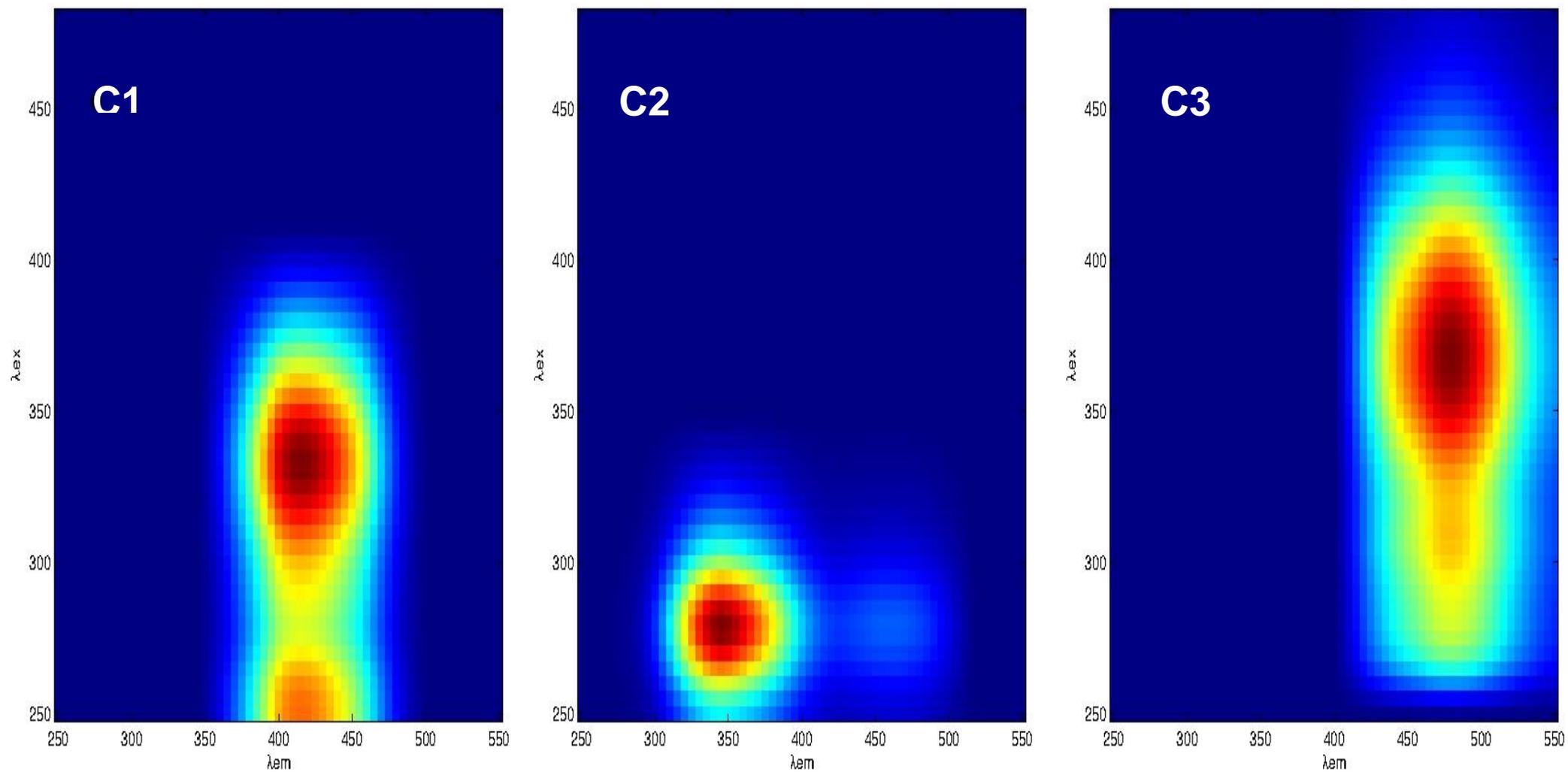
La position des maxima d'intensité dans les MEEF peut être reliée à la composition chimique de la matière organique. Ainsi, les deux composants C1 et C3 sont spécifiques aux substances de type humiques alors que le composant C2 est typique des substances protéiniques. Le composant C3 présente un pic nettement plus étalé en émission (Figure IV-2) indiquant une origine plus terrestre que dans le cas des substances humiques identifiées par le composant C1 (Coble et al., 1998). Les substances humiques sont essentiellement issues des apports terrestres et les substances protéiniques sont associées soit à la production autochtone, soit à des composés dérivant de la décomposition microbienne de la matière organique présente dans les eaux usées (Yang et al., 2007). Les variations temporelles de l'intensité de fluorescence de la matière organique dans les trois sites d'étude montrent que la matière organique dissoute dans le site S1 provient de l'érosion du sol pendant les fortes crues et sans doute de l'activité phytoplanctonique en période estivale. Le changement de l'intensité de fluorescence entre le site S1 et S3 implique une composition différente de MOD provenant de l'amont du Sebou de celle issue des apports anthropiques de l'oued Fès. L'oued Fès est caractérisé par la présence très marquée du composant protéinique traduisant la dominance de la MOD issue de la dégradation microbienne des effluents organiques. Ce constat est par ailleurs reporté par de nombreux travaux (ex. Baker et al., 2004; Fellman et al., 2009) qui ont observé une augmentation de l'intensité de fluorescence des substances protéiniques avec l'augmentation des apports anthropiques de matière organique dissoute.



**Figure IV-1** : Relation entre la composition chimique dissoute des sites F et S3 en fonction de celle de S1. La droite en diagonale est la droite 1:1

**Tableau IV-1** : Variation des paramètres physico-chimiques, des concentrations dissoutes des nutriments et des ions majeurs et les concentrations dissoutes et particulaires du carbone organique (COD/COP), comparées à la moyenne des rivières mondiales considérées comme non polluées (Meybeck et Helmer, 1989)

		<b>pH</b>	<b>CE</b>	<b>OD</b>	<b>CID</b>	<b>NO<sub>3</sub></b>	<b>PO<sub>4</sub></b>	<b>NH<sub>4</sub></b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Cl</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>MES</b>	<b>COD</b>	<b>COP</b>
			( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	( $\text{mg L}^{-1}$ )	( $\text{mgL}^{-1}$ )	( $\text{mgL}^{-1}$ )	( $\text{mgL}^{-1}$ )	( $\text{mgL}^{-1}$ )	( $\text{mg L}^{-1}$ )	( $\text{mg g}^{-1}$ )							
<b>S1</b>	Min-max	7.91-8.49	740-1300	6.56-8.63	62.6-78	10.1-73.3	0.03-5.54	0.82-1.95	32.7-124	0.7-14.3	4.1-62.5	20.2-45.5	46.3-195	5.1-91.9	63.2-1270	0.82-1.95	33.4-53.1
	Moyenne	8.15	1070	7.25	66.6	25.7	0.04	1.29	106	3.27	24.8	37.7	168	29.4	262	1.34	45.5
<b>F</b>	Min-max	7.51-8	1520-2430	0-1.67	13.7-100	21.4-487	1.91-6.25	0.48-11.3	97.4-288	9.9-66.6	37.2-95.8	34.3-52.4	170-490	10.3-161	176-2480	11-128	49.8-322
	Moyenne	7.82	1980	0.48	67.5	242	3.8	5.09	194	26.7	64.2	43.5	277	78.3	697	54.6	210
<b>S3</b>	Min-max	7.57-8.1	910-1580	1.44-5.8	65.1-86.8	7.47-316	0.11-2.68	0.46-3.71	54.9-135	1.67-22.1	15.3-74.3	23.9-49.3	86.3-209	6.2-134	72.5-1740	4.27-29.7	27.1-216
	Moyenne	7.83	1310	2.68	77.2	62.8	0.69	2.09	106	8.23	36.4	39.4	173	46.7	331	11.6	139
<b>Rivières mondiales</b>					-	0.1	0.01	0.02	3.7	1	8	2.4	3.9	4.8		4.2	



**Figure IV-2:** Composants C1, C2 et C3 obtenus par PARAFAC dans les trois sites S1, F et S3

## **IV- 2) Eléments traces métalliques dans la colonne d'eau**

Le tableau IV-2 présente les concentrations en ETM dissous et particulaire dans les trois sites d'études avec les moyennes observées dans les rivières mondiales reportées par Gaillardet et al. (2003) pour les ETM dissous et par Viers et al. (2009) pour les ETM particulaires

### **IV-2.1 Eléments traces métalliques dissous**

Les concentrations moyennes des éléments lithogéniques (i.e. Al, Fe, Mn, Ti, U et V) dans les rivières Sebou et Fès sont inférieures à celles données par Gaillardet et al. (2003) pour la moyenne des grands fleuves mondiaux (Tableau IV-2), tandis que la plupart des éléments traces analysés présentent des concentrations supérieures à celles rencontrées dans les rivières non polluées, et ceci même dans le cas du site S1. Les écarts les plus importants sont trouvés pour les éléments suivants : Cr, Cu, Ni, Pb et Zn.

Le site S1 présente les concentrations les plus faibles en ETM alors que tous les ETM étudiés, à l'exception du Li, montrent des concentrations très élevées dans le site F, ce qui concorde avec les résultats des autres paramètres (i.e. COD, COP, nutriments). Par exemple, l'oued Fès présente des concentrations en As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn 2 à 21 fois plus élevées que celles dans le Sebou en amont de la confluence Fès-Sebou, indiquant des apports anthropiques importants. Par ailleurs, la comparaison des concentrations mesurées dans l'oued Fès avec celles reportées dans d'autres fleuves mondiaux impactés par de fortes pressions anthropiques, liées soit aux déversements des eaux usées non traitées ( i.e. la rivière Day (Vietnam), Duc et al., 2013), soit aux activités minières ( i.e. la rivière Lot (France), Audry et al., 2004) ou encore aux activités de fonderies (i.e. la rivière Deûle (France), Lourino-Cabana et al., 2010), confirme bien l'extrême pollution de ce cours d'eau. Comme cela a déjà été reporté dans des études antérieures (Dominik et al., 2007; Derwich et al., 2011; Perrin et al., 2014), le chrome est le polluant le plus problématique; il montre des concentrations maximales de  $213 \mu\text{g L}^{-1}$  (Tableau IV-2).

Afin d'évaluer le risque associé à la présence des contaminants métalliques dans les eaux étudiées, les concentrations mesurées ont été comparées aux normes fixées par la directive cadre européenne sur l'eau (Directive, 2008/105/EC) et aux critères de l'agence américaine de la protection de l'environnement (USEPA , United States Environmental Protection Agency) : le critère de maximum concentration (CMC) pour une exposition de brève durée et le critère de concentration continue (CCC) pour une exposition de longue durée (USEPA, 2006). Les

valeurs des seuils CMC et CCC sont reportées dans le tableau IV-2 pour les différents éléments. Les résultats montrent que les concentrations dissoutes des ETM dans les sites d'étude sont inférieures aux valeurs fixées par la DCE, à l'exception du Cd, Ni et Zn qui présentent des concentrations maximales dépassant ces seuils dans l'oued Fès. Comparées aux critères de l'USEPA, les concentrations maximales en Al, Cu et Pb dans l'oued Fès sont supérieures au seuil CCC alors que celles de Cr et Zn dépassent le CCC et le CMC (Tableau IV-2), ce qui signifie que les eaux de l'oued Fès présentent un risque toxique pour les organismes aquatiques.

Une fois rejeté dans le Sebou, les eaux de l'oued Fès sévèrement polluées entraînent une augmentation des concentrations en ETM dans le site S3, d'un facteur de 2 à 8 comparé au site S1 (Tableau IV-1 et Figure IV-1).

#### **IV-2.2 Eléments traces métalliques particuliers**

Etant donné que les ETM sont souvent majoritairement associés aux particules (Förstner et Wittmann, 1983), les teneurs des métaux particuliers peuvent fournir des informations importantes sur l'intensité de pollution des sites étudiés.

Dans le site S1, la plupart des éléments analysés sont présents à des teneurs ne dépassant pas celles de particules issues des rivières mondiales (Viers et al., 2009), à l'exception de Cr et Zn qui sont particulièrement enrichis dans le site S1. Les teneurs en Cr et Zn atteignent des valeurs maximales, respectivement 5 et 3 fois plus élevées que celles des rivières mondiales. Ces enrichissements peuvent être attribués à la nature des roches drainées par les rivières ou encore par des apports anthropiques localisés (Beck et al., 2012) provenant des régions situées en amont de la ville de Fès comme cela a été évoqué précédemment.

Dans la figure IV-3, les teneurs des éléments mesurées dans le site F et S3 sont représentées en fonction de celles du site S1 afin de comparer la composition chimique des particules dans les trois sites étudiés. Deux groupes d'éléments peuvent être ainsi distingués.

Le premier est composé des éléments lithogéniques résultant de l'altération naturelle des roches (Al, As, Co, Fe, Mn, Ti, U et V). Ces éléments sont nettement appauvris dans les particules de l'oued Fès comparées à celle du Sebou. La composition des particules du site S1 est dominée par Al qui présente une teneur maximale de  $82.5 \text{ mg g}^{-1}$ , traduisant un apport de particules plus riches en aluminosilicates. De plus, et comme cela a été discuté dans le chapitre III (partie III-1.2), les différences des teneurs en éléments lithogéniques entre les

rivières Fès et Sebou reflètent l'important écart des débits des deux rivières, celui du Sebou étant nettement plus fort permettra d'exporter plus d'apports détritiques terrigènes.

Le second groupe composé de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb et Zn montre des teneurs très élevées dans les particules du site F présentant ainsi la signature des rejets de la ville de Fès. Les teneurs moyennes de Cr, Cu, Pb et de Zn sont du même ordre de grandeur que celles observées dans une étude antérieure (Koukal et al., 2004) et dans d'autres sites sous influence des activités minières et de fonderies (Lourino-Cabana et al., 2010). Si l'on compare les teneurs en Cr, traceur des activités des tanneries, avec celles trouvées dans des rivières impactées par la même activité comme c'est le cas de la rivière Dunajec, au sud de la Pologne, recevant des effluents de tanneries (Szalinska et al., 2010), il apparaît que les particules de l'oued Fès sont plus fortement contaminées. Ce constat peut être expliqué d'une part par le débit plus fort de la rivière Dunajec par rapport à celui de Fès ( $\sim 7$  et  $2,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , respectivement ; Szalinska et al, 2010, Perrin et al, 2014) et d'autre part par le fait que les rejets des tanneries sont partiellement traités avant d'être rejetés dans la rivière Dunajec. Par ailleurs, l'impact d'une telle pollution dramatique a été évalué en estimant le flux du Cr particulaire transporté par l'oued Fès à partir de la teneur moyenne du Cr (Tableau IV-2) et de son débit moyen ( $\sim 2.9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Perrin et al., 2014). En comparant la valeur estimée au flux annuel du Cr particulaire transporté par de grandes rivières mondiales comme le Rhône ( $707 \text{ t an}^{-1}$ , Ollivier et al., 2011) ou le Saint Laurent ( $487 \text{ t an}^{-1}$ , Gobeil et al., 2005), la valeur de  $86 \text{ t an}^{-1}$  estimée dans l'oued Fès peut être considérée comme non négligeable compte tenu des écarts importants dans leurs débits : 1700, 13000 et  $2.9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , respectivement. Par conséquent, il apparaît évident que les eaux de l'oued Fès introduisent une charge importante de contaminants dans le Sebou entraînant une dégradation de la qualité de ses eaux.

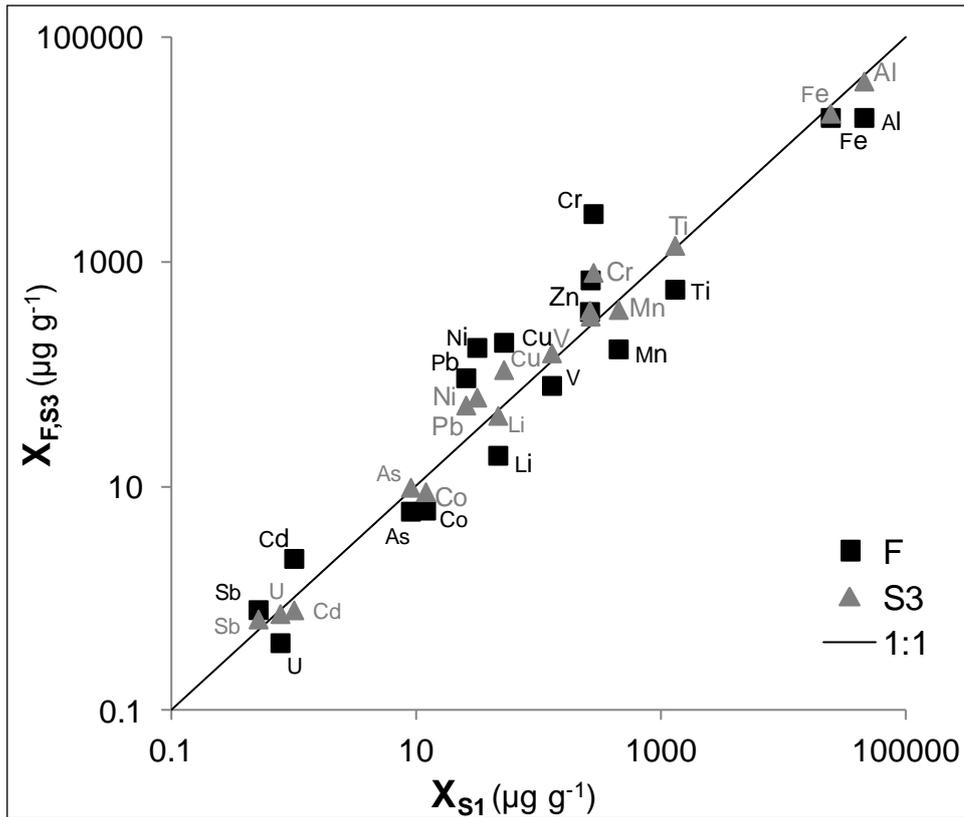
Ainsi, le site S3 présente une composition géochimique particulière mixte (naturelle et anthropique), reflétant le mélange des eaux du Sebou avec l'oued Fès (Figure IV-3). Les éléments lithogéniques sont superposés à la droite 1 :1, et traduisent donc la signature des apports naturels à partir des processus d'érosion des roches. Contrairement aux éléments du second groupe, clairement enrichis dans les particules de S3 par rapport à celles du site S1. Par exemple, Cr présente des teneurs comprises entre 150 et  $1320 \mu\text{g g}^{-1}$  avec une moyenne 3 fois plus élevée que celle mesurée en amont de la confluence Sebou-Fès.

**Tableau IV-2** : Variation des concentrations en ETM dissous (D) et particulaire (P) dans les trois sites d'étude, comparées à la moyenne des rivières mondiales considérés comme non pollués pour les ETM dissous (Gaillardet et al., 2003) et pour les ETM particulaires (Viers et al., 2009), aux seuils de la DCE et aux les lignes directrices de l'US EPA : CMC et CCC (USEPA, 2006). N : nombre d'échantillons analysés

		Al		As		Co		Cd		Cr		Cu		Fe		Li	
		D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P (mg $\text{kg}^{-1}$ )	D ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P (mg $\text{kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P(mg $\text{kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P(mg $\text{kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P(mg $\text{kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P(mg $\text{kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P(mg $\text{kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P(mg $\text{kg}^{-1}$ )
<b>S1</b> (N = 11)	Min-Max	3.1-39	15000-83000	0.46-1.0	3.6-15	0.10-0.56	3.1-24	0.01-0.05	0.17-2.0	0.13-8.4	130-610	0.37-2.6	11-110	5.9-38	8100-44000	3.6-33	15-87
	Moyenne	15	45000	0.70	8.9	0.22	12	0.02	0.84	2.8	280	1.3	51	21	24000	24	46
<b>F</b> (N = 11)	Min-Max	26-310	6100-58000	1.0-3.0	2.5-14	0.32-4.5	1.6-23	0.01-0.25	0.31-4.0	10-210	600-6800	1.1-12	49-660	61-270	3700-29000	10-15	6.7-42
	Moyenne	88	20000	1.2	6.0	1.0	6.2	0.07	0.99	59	2700	4.6	190	180	11000	12	19
<b>S3</b> (N = 11)	Min-Max	6.0-90	5500-13000	0.66-1.8	2.8-27	0.29-0.64	3.4-24	0.01-0.5	0.27-1.9	0.86-21	150-1300	0.60-3.2	35-230	21-220	2700-66000	14-57	6.6-130
	Moyenne	38	41000	1.2	9.9	0.50	9.0	0.07	0.80	8.5	810	1.7	110	77	21000	21	43
<b>Rivières mondiales</b>		32	87200	0.62	36.3	0.148	22.5	0.08	1.55	0.7	130	1.48	75.9	66	58100	1.84	8.5
<b>Critères pour la protection de la vie aquatique</b>																	
<b>CMC, acute</b>		750		340				4.3		16		13					
<b>CCC, chronic</b>		87		150				2.2		11		9		1000			
<b>Directive-Cadre européenne sur l'eau</b>																	
<b>DCE</b>				25				0.2		-		25					

Tableau IV-2 : Suite

		Mn		Ni		Pb		Sb		Ti		U		V		Zn	
		D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P( $\text{mg kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P( $\text{mg kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P( $\text{mg kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P( $\text{mg kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P( $\text{mg kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P( $\text{mg kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P( $\text{mg kg}^{-1}$ )	D( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	P( $\text{mg kg}^{-1}$ )
<b>S1</b> (N = 11)	Min-Max	1.9-17	170-990	0.64-4.8	8.8-98	0.02-0.40	7.0-43	0.03-0.09	0.10-1.0	0.09-0.39	370-2200	0.19-0.38	0.23-1.2	1.6-4.1	10-73	1.2-79	51-660
	Moyenne	6.6	440	1.8	31	0.15	25	0.05	0.50	0.19	1300	0.29	0.76	2.4	26	19	260
<b>F</b> (N = 11)	Min-Max	46-410	100-410	3.5-38	57-730	0.43-5.8	33-210	0.09-0.39	0.16-1.8	0.68-12	160-1500	0.24-0.62	0.18-0.70	1.6-17	36-140	10-210	130-1030
	Moyenne	104	170	19	170	1.5	93	0.21	0.80	2.7	580	0.43	0.41	3.9	80	120	360
<b>S3</b> (N = 11)	Min-Max	4.1-90	40-1300	2.0-11	41-99	0.10-1.4	17-95	0.07-0.33	0.14-1.4	0.15-1.2	130-5900	0.33-1.2	0.15-2.28	1.9-5.8	41-425	5.6-160	120-820
	Moyenne	49	380	5.4	63	0.53	53	0.15	0.70	0.60	1400	0.46	0.74	3.6	160	41	340
<b>Rivières mondiales</b>		34	1680	0.8	74.5	0.079	61.1	0.07	2.19	0.489	4400	0.372	3	0.71	129	0.6	208
<b>Critères pour la protection de la vie aquatique</b>																	
<b>CMC, acute</b>				470		65										120	
<b>CCC, chronic</b>				52		2.5										120	
<b>Directive-Cadre européenne sur l'eau</b>																	
<b>DCE</b>				20		7.2										60	



**Figure IV-3** : Relation entre la composition chimique particulière dans les sites F et S3 en fonction de celle de S1. La droite en diagonale est la droite 1 : 1

### IV-2.3 Caractérisation des principaux effluents industriels déversés dans l'oued Fès

Afin d'identifier les éléments qui peuvent être considérés comme des traceurs potentiels des rejets industriels, il est important de caractériser la composition chimique des effluents rejetés dans l'oued Fès. Dans le tableau IV-3 sont reportés les résultats des analyses des échantillons d'effluents industriels bruts des principales industries de la ville de Fès (tanneries, industrie de textile, dinanderie, huileries) avant déversement dans l'oued Fès. Les résultats obtenus montrent que la composition des échantillons analysés est très hétérogène et varie d'une façon importante entre les différents prélèvements. Cette hétérogénéité peut être expliquée par le recours à des procédés et à des produits chimiques différents en fonction du cycle de production, ce qui par ailleurs ne permet pas d'évaluer avec exactitude la charge polluante annuelle générée par chaque industrie.

Les effluents de tannage sont fortement colorés (Figure II-8), très acides (pH 4.2), et caractérisés par des fortes concentrations en COD, MES, sulfates, (1.4, 2.6 et 19.3 g L<sup>-1</sup>, respectivement) et des concentrations dramatiquement élevées en Cr dissous (2.9 g L<sup>-1</sup>, soit 13600 fois plus que la concentration maximale enregistrée dans l'oued Fès). Ces fortes concentrations peuvent être expliquées par l'utilisation du sulfate de chrome et d'autres produits chimiques dans les différentes étapes de traitement des peaux.

L'industrie du textile génère des effluents très colorés (Figure II-8), légèrement alcalins (pH 8.5) et très chargés en MES et en COD (1.5 et 0.25 g L<sup>-1</sup>, respectivement). Le pH alcalin est dû à l'utilisation excessive des carbonates, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaOH dans le processus du blanchiment (Wood et Kellog, 1988) et les fortes concentrations en MES proviennent des divers débris (fibres essentiellement) contenus dans l'effluent.

Les effluents des dinanderies sont caractérisés par un pH très acide (pH 3.2) et des concentrations très élevées en Cu, Ni et Pb (160, 600 et 96 mg L<sup>-1</sup>, respectivement; soit 1600- à 16000-fois supérieures aux concentrations maximales mesurées dans l'oued Fès). Ces contaminants proviennent des bains de rinçage contenant des solutions acides, des sels de métaux toxiques, des solvants et des cyanures utilisés pour conférer aux pièces traitées les propriétés désirées (Khyati et Messafi, 2004).

Les margines sont également caractérisés par un pH acide (4.2) et une très forte concentration en COD (~ 6 g L<sup>-1</sup>), probablement liée à la présence des composés organiques comme les lipides, les sucres, des tanins, des pectines et des lignines (Davies et al., 2004). Le rejet de ces différents effluents industriels ainsi que les eaux usées urbaines sans traitement dans la rivière de Fès sont très probablement responsables de la pollution dramatique de ce cours d'eau, même si l'évaluation de leurs contributions respectives exigerait un programme de surveillance rigoureux avec une fréquence d'échantillonnage plus élevée.

**Tableau IV-3 :** Caractérisation physico-chimiques des effluents de tanneries, textiles, dinanderie, margines prélevés au niveau de la ville de Fès

		<b>pH</b>	<b>SPM</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>DOC</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>Ca</b> (mgL <sup>-1</sup> )	<b>Cl</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>K</b> (mgL <sup>-1</sup> )	<b>Mg</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>Na</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>NO<sub>3</sub></b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>SO<sub>4</sub></b> (mgL <sup>-1</sup> )	<b>Cd</b> (mgL <sup>-1</sup> )	<b>Cr</b> (mgL <sup>-1</sup> )	<b>Cu</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>Ni</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>Pb</b> (mgL <sup>-1</sup> )
<b>Tanneries</b>	Min-max	4-4.6	2510-2800	1320-1620	1110-1260	3690-4010	1700-1890	3390-3620	19200-20500	8.77-14.3	19100-19500	0.04-0.04	2900-2950	0.05-0.08	0.66-0.85	nd
	Moyenne	4.2	2600	1440	1170	3790	1820	3400	20000	10.3	19300	0.04	2900	0.06	0.76	nd
<b>Textile</b>	Min-max	8.2-8.7	1360-1570	231-343	10200-10500	2580-2850	1840-2190	35.8-49.3	39500-40000	26-37.4	4270-4580	0.06-0.09	0.53-0.6	0.58-0.68	0.11-0.14	nd
	Moyenne	8.5	1480	254	10300	2700	1920	39	39900	32	4330	0.08	0.54	0.62	0.12	nd
<b>Dinanderie</b>	Min-max	3.1-3.2	935-1100	252-347	175-296	35-70	62-130	47-68	390-486	20-39	369-449	0.67-0.75	0.71-0.83	125-190	580-632	86.2-98.9
	Moyenne	3.2	1000	297	229	59	93	52	441	32	411	0.69	0.73	160	600	96.5
<b>Margines</b>	Min-max	4-3.6	650-818	5900-6100	1094-1290	235-340	14900-15400	384-490	4780-5430	16.9-17.1	13.5-17.8					
	Moyenne	4.2	750	5960	1170	270	15300	410	5370	17	16					

#### IV-2.4 Fractionnement des ETM entre la phase dissoute et particulaire

Afin d'étudier la variation de la répartition des ETM entre la phase dissoute et particulaire dans les trois sites, les teneurs en ETM dans les particules (exprimées en %) en fonction des teneurs en MES (en échelle log) ont été tracées sur la Figure IV-4 (Deycard et al., 2014), en comparaison avec les courbes théoriques de  $Kd$  (en  $L\ kg^{-1}$ ) (Figure IV-4). Les valeurs de  $\log Kd$  ont été optimisées (solver excel) à partir de l'équation suivante :

$$\frac{M_p}{M_D + M_p} = \frac{Kd \times MES}{1 + Kd \times MES} \times 100$$

avec :

$M_p$  : concentration particulaire d'un élément X ( $\mu g\ L^{-1}$ )

$M_D$  : concentration dissoute du même élément ( $\mu g\ L^{-1}$ )

$kd$  : coefficient de répartition optimisé ( $L\ kg^{-1}$ )

MES : concentration des matières en suspension ( $Kg\ L^{-1}$ )

Dans le site S1, les ETM analysés peuvent être répartis en trois groupes montrant des comportements similaires par rapport à leur fractionnement dissous/particulaire en fonction des concentrations en MES (Figure IV-4). Le premier groupe est composé principalement d'éléments lithogéniques dont la variation du fractionnement est stable et forme un nuage de points s'étalant le long de la même courbe  $\log Kd$ . Ils peuvent être classés en  $\log Kd$  décroissant (caractéristique soluble croissante) selon l'ordre suivant :  $Al > Ti > Fe > Mn > V > U > Li$ , avec des valeurs de  $\log Kd$  allant de 6.8 à 3.6 (Figure IV.4A).

Bien que plus dispersé, le second groupe montrent également un fractionnement dissous/particulaire stable avec des valeurs de  $\log Kd$  allant de 5.6 à 4.1, décroissant dans l'ordre suivant:  $Pb > Cr > Cu > As$  (Figure IV.4B). Les éléments de ces deux groupes sont principalement transportés sous forme particulaire, soit en tant que constituants primaires des phases minérales (par exemple, Al et Ti dans les alumino-silicates, Fe et Mn dans les oxyhydroxydes) ou à cause de leur forte affinité pour les particules (ex. Pb). Le troisième groupe, contrairement aux deux premiers, présente une tendance moins claire et comprend les éléments Cd, Co, Ni, Sb et Zn (Figure IV.4C).

Comparé au site S1, le site F est caractérisé par des valeurs de  $\log K_d$  plus faibles et plus dispersées. Par exemple, le  $\log K_d$  de Mn chute de 5 à 3,4, probablement à cause des caractéristiques physico-chimiques très différentes entre les deux rivières (Figure IV.4D). Les conditions anoxiques de l'oued Fès entraînent probablement la dissolution des oxy-hydroxydes, ce qui augmente la contribution dissoute de Mn et de Fe mais également les éléments qui y sont associés comme Co (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Gaillardet et al., 2003; Rigaud et al., 2013). En outre, les fortes concentrations en COD peuvent aussi augmenter la fraction dissoute des éléments caractérisés par leur forte affinité pour les ligands organiques (ex. Cu), en formant des complexes organiques solubles, ou de ceux qui sont initialement introduits dans la colonne d'eau sous forme organique comme c'est le cas du Cr, issu des processus de tannage et qui se trouve principalement associé à la matière organique (Cr(III)-OM ; Walsh et O'Halloran, 1996).

#### **IV-2.5 Modélisations de la spéciation des ETM par WHAM-VII**

La connaissance de la spéciation est réputée pour être un élément indispensable à la compréhension du comportement des ETM dans les systèmes aquatiques mais aussi pour estimer leur biodisponibilité et leur toxicité vis-à-vis des organismes vivants. La matière organique (comme les substances humiques) et les particules inorganiques (minéraux argileux, oxy-hydroxydes) sont les facteurs clés susceptibles d'influencer la spéciation des ETM, principalement celle du Cu et du Pb. Le logiciel WHAM-VII (Windermere Humic Aqueous Model) (Lofts et Tipping, 2011) a été utilisé afin de prédire les interactions entre ces phases porteuses et les ETM définis dans la base de données de WHAM-VII (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, U, Zn).

Les données d'entrée du modèle sont les valeurs mesurées de T, pH, ions majeurs, CID et les concentrations totales en ETM (somme des concentrations dissoutes et particulières) dans chaque site. L'association ETM-substances humiques a été définie en considérant que les concentrations en matière organique colloïdale/particulaire en ( $\text{g L}^{-1}$ ) sont équivalentes aux concentrations mesurées du COD/COP, et en considérant que le COD est composé de 50 % de C dont la proportion active est à 100 % sous forme d'acide fulvique (AF) (i.e. Lenoble et al., 2013). Les teneurs mesurées de Al et Fe particulières ont été insérées dans le logiciel pour calculer les quantités des minéraux argileux (kaolinite) et les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn ( $\text{Fe(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnO}_2$ , respectivement) (Lofts et Tipping, 2011).

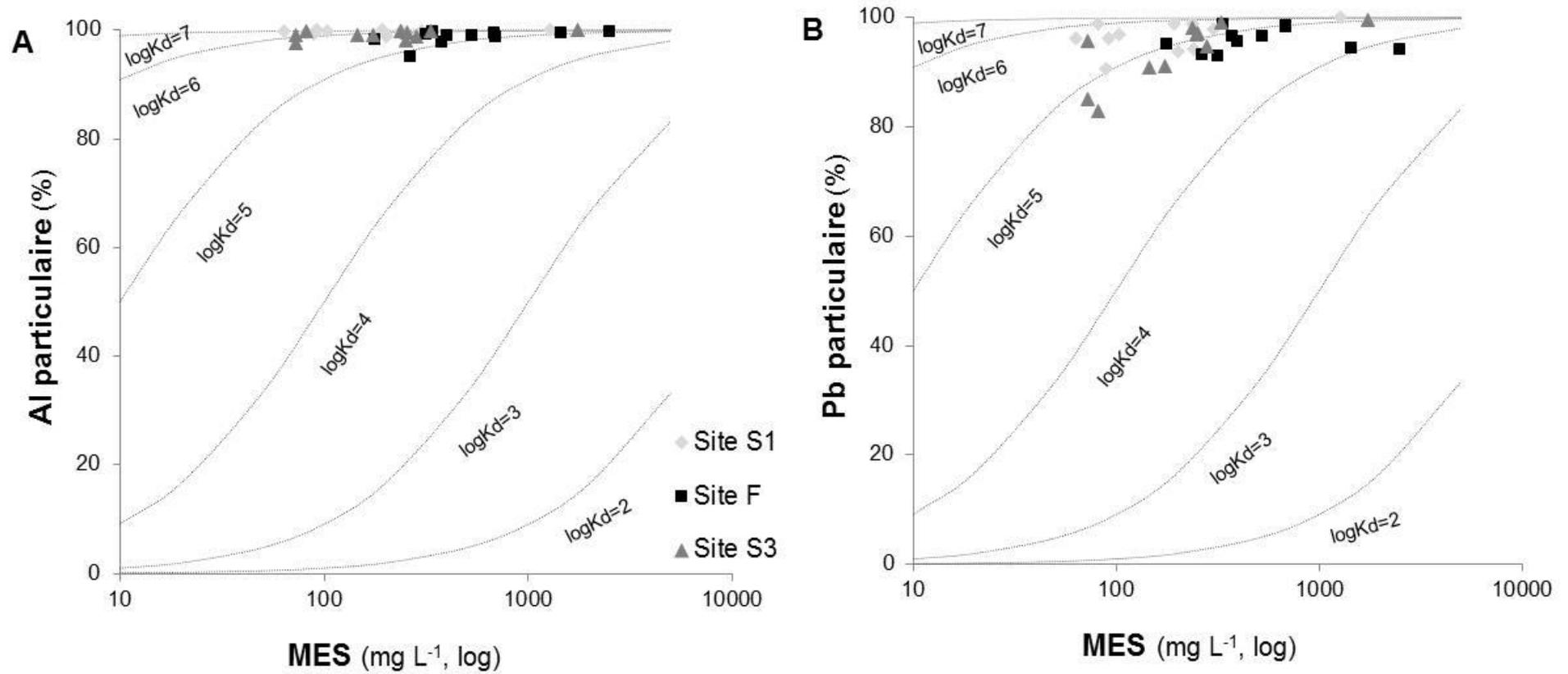


Figure IV-4 : Fraction particulaire des éléments en (%) vs. MES pour Al (A) et Pb (B) dans les sites S1, F et S3

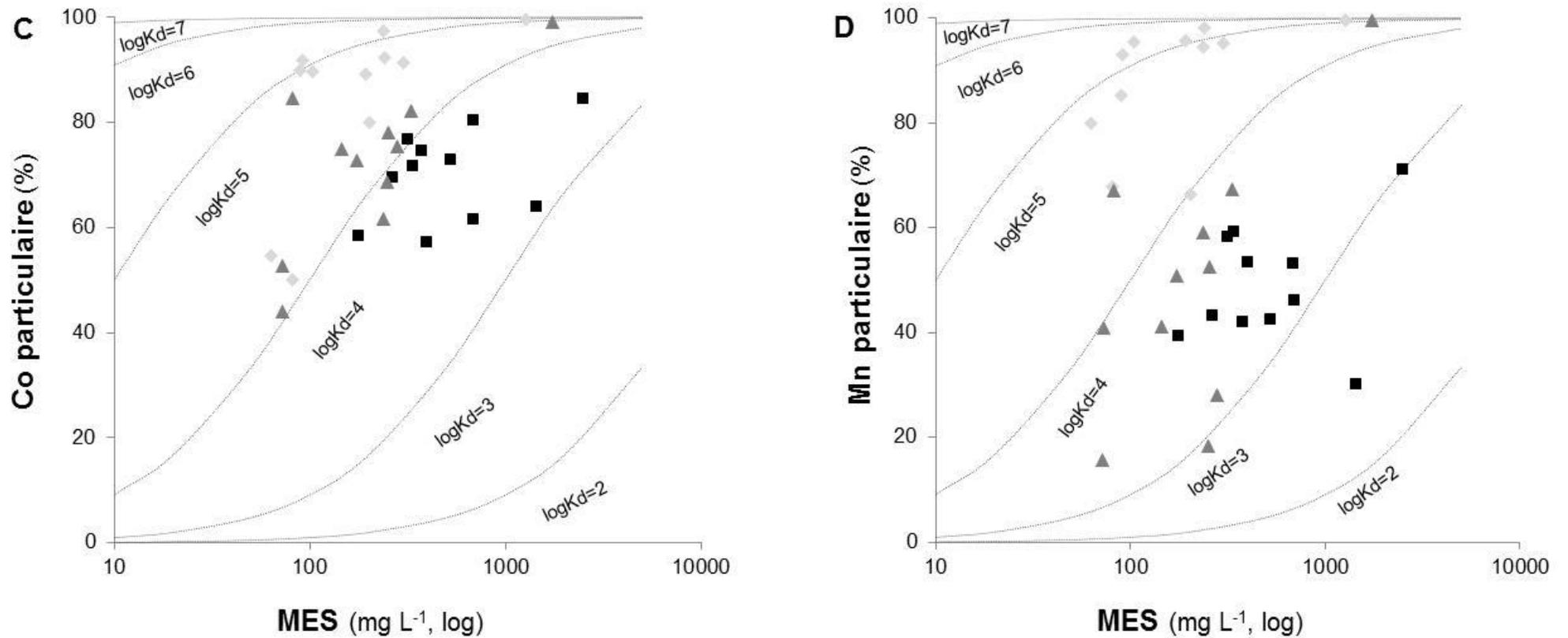


Figure IV-4 (suite) : Fraction particulaire des éléments en (%) vs. MES pour Co (C) et Mn (D) dans les sites S1, F et S3

Le modèle fournit en sortie la répartition dissous/particulaire des ETM ainsi que leur spéciation chimique. Cette dernière regroupe les formes solubles/colloïdales/particulaires des ETM en 4 catégories: (a) complexes inorganiques dissous (regroupant l'ion libre et les complexes inorganiques), (b) complexes organiques dissous (complexes avec l'acide fulvique colloïdale), (c) complexes inorganiques particulaires (métaux associés aux particules minérales), (d) complexes organiques particulaires (métaux associés aux acides fulviques particulaires).

Le modèle WHAM-VII semble prédire correctement la répartition dissous/particulaire de Cu, Pb et Zn (Figure IV-5A, B, C) malgré l'utilisation des paramètres génériques. Les concentrations dissoutes prédites ne sont en effet que légèrement surestimées (par un facteur moyen de 4.4, 2.7 et 3.9, respectivement). Pour Cd, Co, Ni et U, un écart est observé entre la répartition mesurée et celle prédite (Figure IV-6A, 6B, 6C, 6D) avec une surestimation des concentrations dissoutes d'un facteur de 1-1980, 1-143 et 1-13, respectivement pour Cd, Co, Co et une sous-estimation de celles de U d'un facteur de 3-780. Comme cela a été évoqué précédemment (partie IV-2.2), Co et U sont des éléments lithogéniques, donc ne sont certainement que partiellement échangeables de la matrice solide, ce qui peut probablement expliquer les écarts observés. L'efficacité de la modélisation effectuée sur Cu, Pb et Zn, à partir des échantillons prélevés dans l'oued Fès n'était pas différente de celle faite sur les échantillons du site S1 et ce malgré les grandes différences dans la composition chimique (COD, COP, MES, concentrations totales en métal...) entre les deux sites. Notons cependant que dans le premier cas, les résultats sont plus dispersés; un constat également observé précédemment (partie IV-2.4).

Toutefois, la spéciation prédite des éléments change fortement entre les sites d'études et aussi entre les éléments, ce qui contribue certainement à leur comportement contrasté. Dans le site S1, la spéciation de Cu est prédite comme étant majoritairement gouvernée par la matière organique, alors que celle de Pb est contrôlée par les particules inorganiques (principalement les hydroxydes de Fe) et Zn se trouve complexé par les deux phases organiques et inorganiques. Les concentrations élevées de COD et COP dans l'oued Fès entraîne une augmentation importante de la proportion des métaux sous forme complexée par le carbone organique. La surestimation des concentrations des métaux prédites, est probablement attribuée à l'utilisation de paramètres génériques qui ne sont pas tout à fait adaptés pour présenter la réactivité de la matière organique dans les échantillons de l'oued Fès (Figure IV-

5), qui est probablement différente des substances humiques rencontrées dans les eaux naturelles comme cela a déjà été reporté dans de nombreuses études (i.e. Pernet-Coudrier et al., 2011).

Pour le site S3, les ETM ont une spéciation intermédiaire résultant de l'influence contrastée des eaux des rivières Fès et Sebou. Les résultats de fractionnement dissous/particulaire dans le site S3 sont aussi en accord avec ceux de plusieurs études (i.e. Le Pape et al., 2012; Duc et al., 2013) qui ont montré que les apports anthropiques entraînent une augmentation de la proportion de métaux dans la phase dissoute.

#### **IV-2.6 Comparaison de la géochimie des particules en suspension par rapport à celle des sédiments de surface**

Afin d'avoir une vision plus précise des processus pouvant contrôler le transport et le devenir des éléments traces dans les sites d'étude, la distribution de ces contaminants dans les particules en suspension a été confrontée à celle des sédiments de surface (chapitre III), correspondant aux premiers 6 cm de chaque carotte. Partant du fait que Al est couramment utilisé comme traceur essentiellement d'origine lithogénique (Beck et al., 2012), le tracé des teneurs en ETM en fonction de celles de Al permet de distinguer différentes tendances (Figure IV-6).

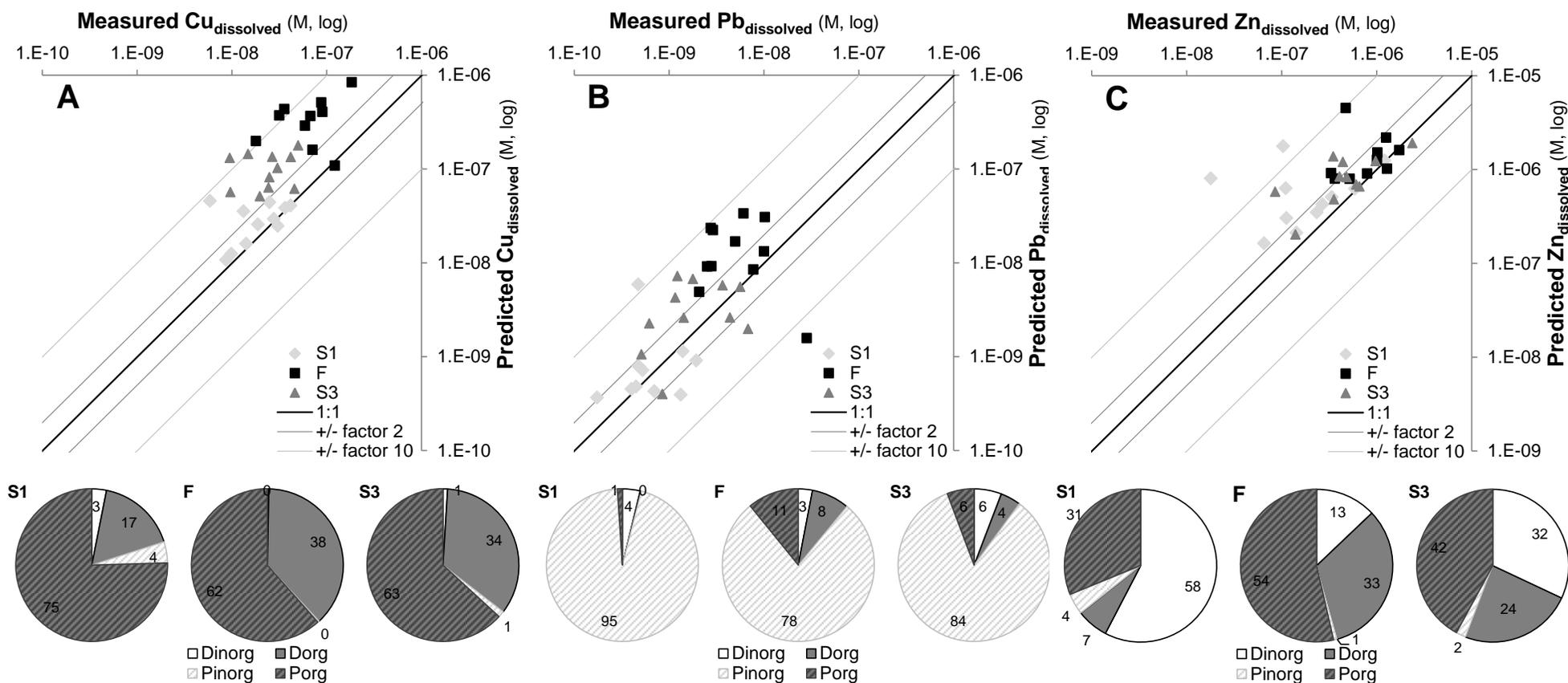
Fe montre une forte corrélation avec Al que ce soit dans les particules en suspension ou dans les sédiments (Figure IV-6). Cette tendance est aussi observée dans le cas des autres éléments lithogéniques (Mn, Ti, U and V) et ce, dans les trois sites, même si elle est plus marquée dans le site S1. Cette corrélation positive suggère une origine naturelle de ces éléments dans les particules et dans les sédiments, principalement liés aux aluminosilicates. Fe et Mn sont aussi bien corrélés ( $R = 0.97$ ), ce qui semble indiquer qu'ils sont présents aussi bien comme des minéraux argileux que sous forme d'oxy-hydroxydes. Notons que les teneurs des éléments d'origine lithogénique, dans tous les sites, sont plus élevées dans les particules par rapport aux sédiments. Ces enrichissements peuvent être expliqués par le fait que pendant les périodes de crues, les apports de matériaux détritiques sont importants, avec une augmentation des particules sableuses, et prédominent sur les apports organiques (issus des organismes vivants ou et des effluents domestiques et industriels) (Cobelo-Garcia et al., 2004),

Le deuxième groupe comprend les éléments ayant des teneurs très élevées dans les sites F et S3 comparées au site S1 et ne sont pas corrélés avec Al. En effet, si Pb dans les particules et

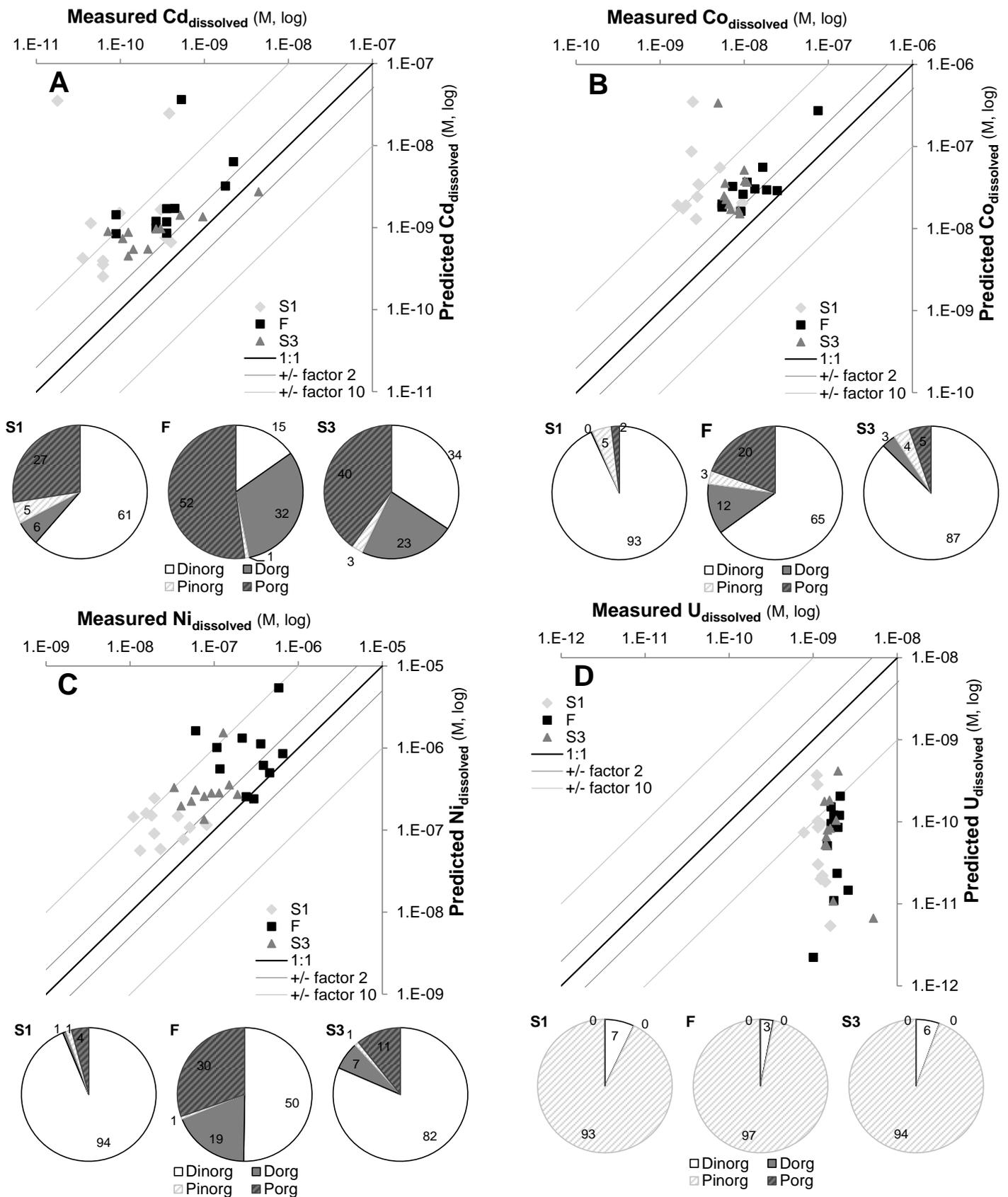
les sédiments du site S1 montre une corrélation positive avec Al suggérant des origines naturelles, dans les sites F et S3 cette corrélation disparaît et Pb se trouve plus fortement enrichi dans les sédiments (Figure IV-6).

Cu, Zn et notamment Cr ont une tendance similaire à celle du Pb, mais se trouvent plus enrichis dans les particules. Par exemple, dans les particules de l'oued Fès, les teneurs maximales de Cr et Ni sont 7 fois supérieures à celles des sédiments de surface (Figure IV-6) et celles du Cu et Zn sont 3 fois supérieures. Pierre Stecko et Bendell-Young (2000) et Song et al. (2010) ont également reporté un enrichissement des particules par rapport aux sédiments pour différents éléments (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn). Ces différences entre les particules et les sédiments peuvent être expliquées par leur nature et caractéristiques différentes, comme suggéré précédemment: les sédiments sont principalement formés par accumulation des particules transportées pendant les crues, majoritairement constituées de grosses particules issues de l'érosion des roches et caractérisées par des surfaces spécifiques faibles, alors que les particules transportées pendant l'étiage, prédominant dans ce type de système semi-arides, sont plus fines (surfaces spécifiques plus grandes pour adsorber les métaux) et fortement influencées par les apports urbains et industriels

Ainsi, les enrichissements des particules montrent qu'une partie seulement des particules fines, et des ETM qui y sont associés, transportées par l'oued Fès se déposent et s'accumulent dans les sédiments de Fès et du Sebou (Sites F et S3). L'autre partie des particules, est introduite continuellement dans le système Fès-Sebou à partir des apports de la ville de Fès et reste sous forme de suspension et /ou se dépose dans les zones les plus en aval du Sebou, ce qui contribue à diffuser, d'une manière non négligeable, les pollutions métalliques loin de leurs sources d'émissions.

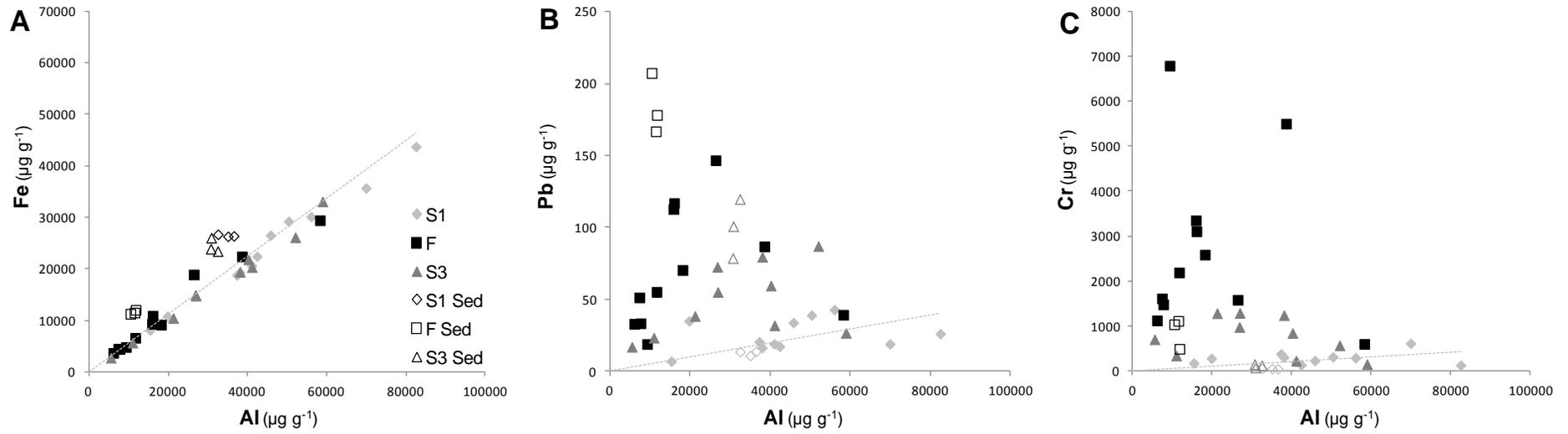


**Figure IV-5 :** Comparaison des concentrations dissoutes de Cu (A), Pb (B), Zn (C) prédites par WHAM-VII avec les valeurs mesurées. Le diagramme circulaire: fractionnement moyen du Cu, Pb et Zn (D/P: dissous/particulaire, inorg/org: formes inorganiques/organiques) exprimé en pourcent des concentrations totales



**Figure IV-5 (suite) :** Comparaison des concentrations dissoutes de Cd (A), Co (B), Ni (C), U (D)

prédites



**Figure IV-6 :** Relation entre les teneurs en Fe (A), Pb (B), Cr (C) et les teneurs en Al dans les particules et les sédiments de surface dans les sites S1, F et S3

### **IV-3) Variation temporelle et comportement des éléments dans la zone de mélange Fès/Sebou**

Dans l'ensemble, la variation des paramètres physico-chimiques, des concentrations en ions majeurs, en COD en ETM et les teneurs du COP et des ETM ne montrent pas de tendance claire, traduisant l'effet conjoint de l'hétérogénéité des activités anthropiques (i.e. différences journalière de la composition des effluents industriels, irrigation, lâchers ponctuels d'eau de barrage) et de l'irrégularité des conditions hydro-climatiques (i.e. Précipitations).

La qualité des eaux du Sebou en amont de la confluence Fès-Sebou est généralement stable sur l'année d'étude (Annexe 2 et 3) à l'exception de certains éléments (Cr, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), précédemment discutés (IV-1 et IV-2.1). La variation temporelle des concentrations des éléments traces et des autres paramètres analysés (CE, O<sub>2</sub> dissous, COD, nutriments, etc) dans les sites F et S3 est caractérisée par des fortes fluctuations se traduisant par des pics très importants résultant des différents apports anthropiques.

Par exemple, les pics du Cr dissous et particulaires observés lors des campagnes de Novembre et Décembre 2011 (Figure IV-7A, 7B), reflètent clairement la haute saison de production des tanneries et qui succède la période d'Aïd Al Adha (fête du sacrifice). Une période importante d'approvisionnement des tanneries en matière première. Ce constat confirme d'ailleurs les résultats antérieurs sur le chrome dans l'oued Fès (Perrin et al., 2014). Dans les processus de tannage, le chrome se trouve majoritairement associé aux fibres du collagène des peaux sous forme des complexes de Cr(III)-MO ou plus précisément sous forme de complexe Cr(III)-protéine, principal constituant des effluents des tanneries (Walsh et O'halloran, 1996) ; ce qui pourrait expliquer les fortes teneurs en Cr dans les particules de l'oued Fès. Les teneurs élevées en Cr peuvent aussi provenir de la complexation du Cr par les produits organiques dérivant de la décomposition des peaux, et qui ne peuvent sédimenter que partiellement en raison de leur faible densité, ce qui explique le comportement non conservatif du Cr observé dans la carotte S3 (partie III-1.2).

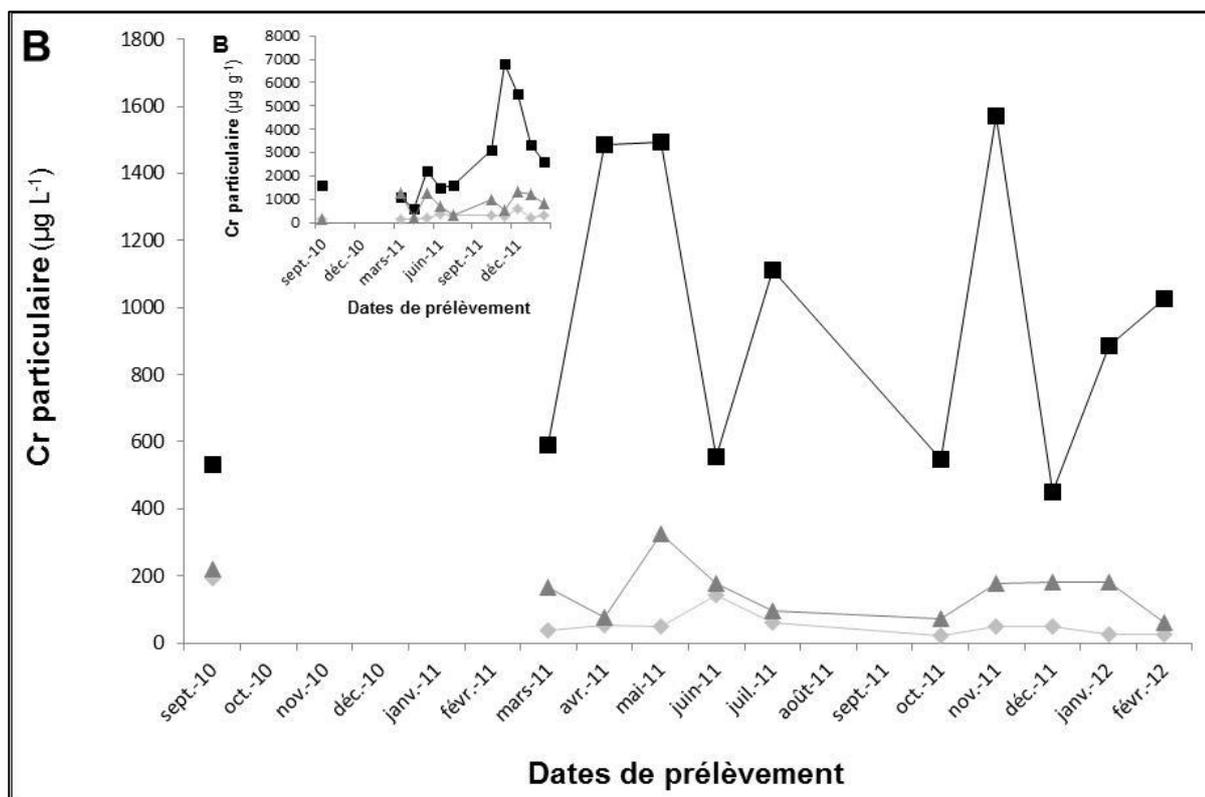
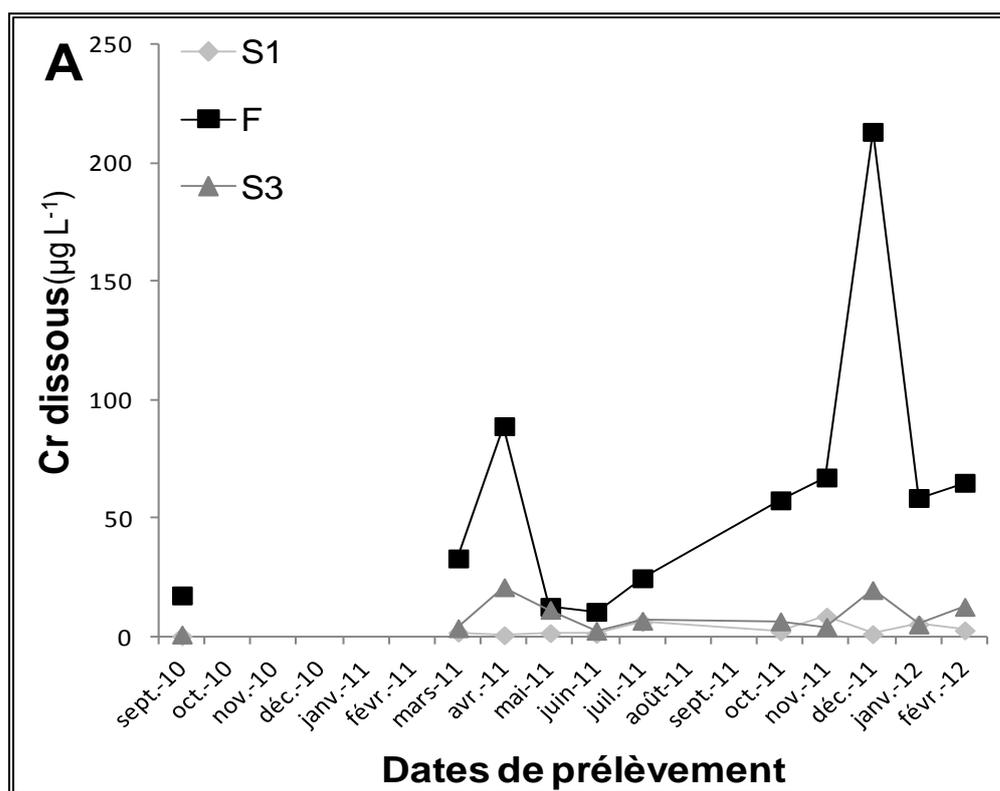


Figure IV-7 : Variation temporelle du Cr dissous (A) et particulaire (B) dans les sites S1, F et S3

Afin de mieux évaluer le comportement des éléments majeurs et traces lors du mélange des eaux des rivières Fès et Sebou, Potot et al. (2010) ont proposé une méthode graphique originale basée sur la représentation de  $[X]_{S1}/[X]_{S3}$  vs.  $[X]_F/[X]_{S3}$  ( $[X]_i$  est la concentration de l'élément X, en  $\mu\text{g L}^{-1}$ , dans la rivière i). De telles représentations ont été utilisées avec succès (i.e. Barats et al., 2014) pour identifier les éléments ayant un comportement conservatif, se superposant à la droite, de ceux ayant un comportement non conservatif, comme c'est le cas par exemple de As, qui peut être éliminé de la colonne d'eau par des processus de sorption sur des oxy-hydroxydes (Lenoble et al., 2013). En effet, l'étude de Lenoble et al. (2013), menée sur des eaux de source et de rivière naturellement contaminées par un drainage minier acide (DMA) en Bosnie-Herzégovine, a permis d'estimer le ratio de débit entre l'eau de source et la rivière principale grâce au comportement conservatif de la plupart des éléments majeurs étudiés, contrastant avec les processus non-conservatifs de certains éléments traces (As, Pb, Fe, ...). Dans le cas de notre travail, les éléments analysés ne montrent aucune tendance, et ce dans toutes les campagnes de prélèvement (Annexe 4). L'absence de données concernant les débits des rivières aux périodes de prélèvements ne permet également pas de tracer la droite théorique de conservativité. Ces observations résultent probablement des écarts importants entre les caractéristiques physicochimiques du Sebou (eaux oxygénées et peu contaminées) et celles de l'oued Fès (eaux hypoxiques, très enrichies en matière organique et fortement polluées), qui affectent la répartition dissous/particulaire des éléments (Figure IV-4) et leur spéciation chimique (Figure IV-5, cercle hachuré)

#### **IV-4) Conclusion**

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la géochimie des rivières Fès et Sebou, soumises aux rejets des effluents domestiques et industriels non traités, durant un régime hydrologique annuel. Dans le site situé en amont de la ville de Fès, les nutriments, le carbone organique dissous et particulaire ainsi que les éléments majeurs et traces montrent des valeurs inférieures ou proches de la moyenne des rivières mondiales considérées comme non polluées, contrairement à l'oued Fès qui est très impacté par le déversement des eaux usées non traitées. Cette signature anthropique est évidente dans les eaux du Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou. A titre d'exemple, le flux annuel de Cr particulaire transporté par l'oued Fès, et qui est par la suite introduit dans le Sebou, est seulement 5 fois inférieur à celui transporté par des grands fleuves comme le Saint Laurent, malgré son débit 4500 fois plus faible.

Les éléments lithogéniques (Al, Fe, Mn, Ti, U and V), montrent des concentrations plus élevées dans les eaux du Sebou comparées à celles de Fès, une répartition dissous/particulaire stable, une forte relation inter-élémentaire et un appauvrissement dans les sédiments comparés aux particules. Ces éléments peuvent donc être considérés comme des traceurs de la géologie du bassin versant du Sebou. Au contraire, les concentrations de la plupart des ETM étudiés dans l'oued Fès sont très élevées, que ce soit sous forme dissoute ou particulaire, résultant des apports extrêmement concentrés par les effluents industriels. Ces apports non traités sont à l'origine des variations temporelles irrégulières des éléments traces dans les sites situés sur l'oued Fès et sur le Sebou en aval de la ville de Fès.

Le modèle WHAM-VII permet de prédire correctement le fractionnement dissous/particulaire de Cu, Pb et Zn. Les conditions très anoxiques des eaux de l'oued Fès affectent fortement la spéciation chimique de ces éléments et leur répartition dissous/particulaire, ce qui est aussi à l'origine du comportement non conservatif après mélange avec les eaux du Sebou, constaté aussi bien dans la colonne d'eau que dans les sédiments.

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

Ce travail de thèse a eu pour objectif d'améliorer les connaissances sur la dynamique des contaminants dans les rivières anthropisées, en prenant comme site d'étude le fleuve du Sebou, et plus particulièrement le tronçon situé dans la région de l'agglomération de Fès. Le Sebou reçoit les rejets domestiques et industriels de l'agglomération de Fès (~1 million d'habitants) qui sont rejetées sans traitement préalable dans l'oued Fès, affluent du Sebou. Le choix du système Fès-Sebou comme site d'étude est basé sur son importance, puisqu'il constitue l'un des principaux fleuves du Maroc, et ses caractéristiques particulières. En effet, le Sebou en amont de la ville de Fès est principalement occupé par des petits villages et des activités agricoles, tandis qu'en aval, le Sebou se trouve fortement impacté par les différents apports anthropiques de Fès. De plus, le Sebou étant sous climat semi-aride caractérisé d'une part par des longues périodes d'étiage ce qui entraîne une forte diminution de son débit limitant ainsi la dilution des contaminants, d'autre part par des précipitations violentes, succédant généralement les périodes sèches, qui sont à l'origine d'un apport important de particules (et potentiellement de contaminants associés) dans la colonne d'eau par lessivage des zones urbaines. Ces caractéristiques particulières permettront d'identifier la signature naturelle/anthropique des éléments et de comprendre les facteurs agissant sur leur comportements. Dans ce cadre, ce travail de recherche, financé par le projet ARCUS-CERES et par l'Université de Toulon, s'est articulé autour de deux grands axes principaux : le premier a porté sur l'étude des contaminants métalliques présents dans le compartiment sédimentaire, archive des apports passés. Des carottes de sédiments ont ainsi été prélevées dans les cours de Fès et Sebou (en amont et aval de la confluence Fès-Sebou) permettant ainsi de déterminer le bruit de fond géochimique du Sebou et d'identifier l'origine et l'évolution de la contamination métallique des sédiments ; le second a concerné l'étude de la colonne d'eau (fractions dissoute et particulaire) dans le but d'évaluer l'impact des apports anthropiques sur les concentrations dissoutes et particulaires et d'identifier les facteurs qui peuvent contrôler la distribution des contaminants entre ces fractions et leur devenir. Ainsi, plusieurs campagnes mensuelles de prélèvement d'eau ont été réalisées sur le Sebou, en amont et en aval des rejets de la ville de Fès, et dans l'oued Fès. Trois campagnes de prélèvement des effluents représentatifs des principales activités industrielles de la ville de Fès (dinanderie, huilerie, tanneries, textile) ont été aussi effectuées, dans le but de les caractériser et d'en déduire les éléments pouvant être considérés comme traceurs potentiels de ces activités.

Les résultats de l'étude sur les sédiments ont montré que le site situé en amont de la ville de Fès est le moins contaminé, même s'il présente des teneurs non négligeables de butylétains totaux ( $\Sigma$ BT). Les sédiments prélevés dans l'oued Fès se caractérisent par des niveaux relativement élevés de butylétains totaux qui entraînent une augmentation des teneurs dans les sédiments du Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou. Les niveaux les plus élevés sont observés dans les sédiments de surface ce qui semble représentatif des apports anthropiques récents.

L'étude de la contamination par l'étain et ses composés n'avaient jusque là pas été réalisée dans ce système. Les concentrations mesurées dans ce travail pourront donc servir de référence pour toute évaluation de la contamination des sédiments par ces composés.

Comme pour les butylétains totaux, les sédiments du Sebou, en amont de la ville de Fès se caractérisent par les teneurs les plus faibles en métaux. Les fortes corrélations observées entre ces métaux et les éléments conservatifs (ex. Al) indiquent qu'ils ont une origine principalement lithologique. En revanche, les sédiments de l'oued Fès présentent une forte pollution polymétallique, en particulier par Cr, le contaminant le plus problématique, ce qui confirme l'impact anthropique très important lié aux rejets non traités (urbains et industriels) de la ville de Fès. L'augmentation conséquente des teneurs des métaux dans les sédiments du Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou révèle un apport important de particules polluées en provenance de l'oued Fès, même si l'effet de dilution par le Sebou est important compte tenu de leurs débits contrastés. Le calcul des facteurs d'enrichissement (FE normalisé à Al) et des indices de géoaccumulation (Igeo) indique des enrichissements forts en Hg, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.

L'évaluation de la toxicité potentielle associée à la contamination des sédiments par les métaux a été basée sur la comparaison avec les valeurs guides sédimentaires de type SQG et sur le calcul de l'unité toxique (TU). La contamination métallique des sédiments de l'oued Fès et du Sebou en aval de la ville de Fès pourrait représenter un risque important pour la faune benthique. Etant donnée que le maximum de l'indice TU est situé dans les sédiments de surface, l'enjeu majeur de la contamination métallique des sédiments est la possibilité de contaminer la colonne d'eau surnageante et donc les organismes y vivant. Il serait donc intéressant de confirmer l'éventuelle toxicité des sédiments par une étude de biodisponibilité de ces éléments et par des tests écotoxicologiques. De plus, l'analyse des eaux interstitielles ainsi que la remobilisation des contaminants métalliques en cas de perturbation naturelle ou anthropique des sédiments n'ont pas pu être étudiées au cours de ce travail. Il apparaît donc

primordial d'effectuer des expériences de remobilisation afin d'appréhender les conséquences sur la colonne d'eau après remise en suspension du sédiment et évaluer ainsi les solutions de remédiation adaptées aux sites d'étude, ce d'autant plus que le Maroc ne dispose pas à l'heure actuelle de législation sur le management de sédiments contaminés, comme, par exemple, celle appliquée en France actuellement.

L'étude de la composition chimique des eaux a montré que le Sebou en amont de la ville de Fès est caractérisé par des faibles concentrations en nutriments, COD/COP et en ETM, avec des valeurs proches de la moyenne des rivières mondiales naturelles. Les éléments analysés proviennent donc principalement des sources naturelles, à l'exception de certains éléments (i.e.  $\text{Cl}^-$ , Cr,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) qui traduisent probablement des apports anthropiques provenant des villages et petites villes situés en amont de la ville de Fès. Le Sebou en amont de la ville de Fès est aussi caractérisé par les teneurs les plus élevées en éléments lithogéniques (Al, Fe, Mn, Ti, U and V), une répartition dissous/particulaire stable, une forte relation inter-élémentaire et un appauvrissement dans les sédiments comparés aux particules. Ces résultats montrent que la composition du Sebou avant de recevoir les eaux usées de la ville de Fès, est principalement marquée par la signature naturelle liée à la géologie du bassin versant du Sebou.

En revanche, la signature anthropique des rejets de la ville de Fès apparaît évidente dans les eaux de l'oued Fès qui montrent des concentrations très élevées en ETM dissous et particulaire. Par exemple, le flux annuel de Cr particulaire (86 t) transporté par l'oued Fès et qui est par la suite introduit dans le Sebou, est seulement 5 fois inférieur à celui transporté par des grands fleuves comme le Saint Laurent, malgré un débit 4500 fois plus faible que ce dernier. Ces données semblent être liées aux concentrations extrêmement élevées observées dans les effluents industriels qui sont rejetés dans l'oued Fès. De plus, les résultats obtenus dans ce travail montrent que les apports anthropiques influencent non seulement les concentrations des ETM dans le Sebou mais aussi leur partition entre phases dissoute et particulaire. Ce constat est confirmé par le modèle WHAM VII qui permet de prédire relativement correctement le fractionnement dissous/particulaire, de Cu, Pb et Zn. Les conditions très anoxiques des eaux de l'oued Fès affectent fortement la spéciation chimique de ces éléments et leur répartition dissous/particulaire, ce qui est aussi à l'origine du comportement non conservatif des éléments après mélange avec les eaux du Sebou, constaté aussi bien dans la colonne d'eau que dans les sédiments.

Enfin, il faut attirer l'attention sur le fait que cette étude pourra être considérée comme une référence pour les futurs travaux s'intéressant à l'étude de la qualité du Sebou après la mise en route de la STEP de Fès, actuellement en construction, et aussi d'éventuels travaux de restauration de la qualité du milieu. Les résultats obtenus dans cette thèse montrent la complexité du système étudié et permettent d'envisager des investigations complémentaires:

- Instrumentation de l'oued Fès avant sa confluence avec le Sebou par installation de capteurs de polluants adaptés (i.e. mesure des métaux par voltamétrie ou de HAP et/ou de MO par fluorimétrie) associés à des capteurs de débit, turbidité et paramètres physico-chimiques, ce qui permettrait d'évaluer avec précision les flux introduits dans le Sebou, et pourrait aussi servir comme système d'alerte pour les autorités.
- Echantillonnage à haute résolution temporelle d'une crue à l'aide d'un préleveur automatique couplé à un débitmètre afin d'identifier les changements de composition et de flux des eaux transportés par les deux rivières et d'étudier le comportement des ETM lors des événements hydrologiques brutaux.
- Etude plus poussée des propriétés de la MO, principalement les interactions métaux traces – matière organique dissoute. En effet, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont montré que les échantillons présentent des concentrations élevées en COD, ayant dans Fès une origine urbaine (eaux usées non traitées) et industrielle (ex. margines), donc probablement des caractéristiques relativement différentes de celles de substances humiques habituellement prises en compte dans les modèles de spéciation géochimiques (ex. WHAM, NICA-Donnan, ...). Il apparaît donc fondamental de caractériser les propriétés de complexation de la matière organique anthropique vis-à-vis des ETM et plus particulièrement vis-à-vis de Cr.
- Etude des facteurs et processus régissant le fractionnement dissous/ particulaire des ETM dans la colonne d'eau. En effet, le changement des conditions physico-chimiques des rivières Sebou et Fès (i.e. oxygène et peu pollué vs. hypoxique/anoxique, très pollué et concentré en MO) après le fonctionnement de la STEP peut être à l'origine de processus de transferts des ETM vers la colonne d'eau à partir des phases solides (particules et sédiments), ce qui soulève la question des éventuels risques auxquels la population, utilisant ces eaux pour différentes activités (irrigation, source d'eau pour le bétail...), continue à être exposée même après construction de la STEP.

- Evaluation des niveaux de concentration pour d'autres polluants (ex. HAP, PCB, pesticides, ...) pour avoir une image plus complète du problème de pollution, ce qui pourrait d'une part conduire à proposer des technologies de traitement (eaux usées, effluents) voire de remédiation (sédiments pollués) adaptées aux caractéristiques du site, avec des coûts réalistes par rapport aux capacités, et d'autre part, faire évoluer la législation (quand elle n'existe pas, par ex. pour le dragage de sédiments) ou améliorer son application, en discutant avec les autorités. Ce type d'études pourrait aussi être étendu à d'autres sites présentant des caractéristiques (climat, anthropisation) similaires, pour avoir une meilleure évaluation de l'impact sur la qualité des écosystèmes des pays en voie de développement, présentant une augmentation démographique et économique très significative.

# **BIBLIOGRAPHIE**

- ABHS, 2006.** ABHS. Agence du Bassin Hydraulique du Sebou. Débat national sur l'eau. L'avenir de l'eau, l'affaire de tous. ([http://www.wise-rtd.info/sites/default/files/Analysis\\_of\\_the\\_Sebou\\_basin.pdf](http://www.wise-rtd.info/sites/default/files/Analysis_of_the_Sebou_basin.pdf)).
- ABHS, 2008.** ABHS. Agence du Bassin Hydraulique du Sebou. Traitement des effluents industriels à Fès. Urbansanitation Workshop, Paris.
- ABHS, 2011.** Etude d'actualisation du plan directeur d'aménagement intégré des ressources en eau du bassin du Sebou. Note de synthèse Agence du Bassin Hydraulique du Sebou.
- Ackerman, F., 1980.** A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters* 1, 518-527.
- Adriano, D.C., 2001.** Trace Elements in terrestrial environment : biochemistry, bioavailability and risks of metals. 2<sup>nd</sup> ed. Springer Verlag, New-York, USA.
- Aina, M.P., 2006.** Expertise des centres d'enfouissement techniques de déchets urbains dans les PED : contribution à l'élaboration d'un guide méthodologique et sa validité expérimentale sur sites. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges. 205p.
- Akkanen, J., Penttinen, S., Haitzer, M., Kukkonen, J.V.K., 2001.** Bioavailability of atrazine, pyrene and benzo[a]pyrene in European river waters. *Chemosphere* 45, 453-462.
- Alary, C., Demougeot-Renard, H., 2009.** Factorial kriging analysis as a tool for explaining the complex spatial distribution of metals in sediments. *Environmental Science and Technology* 44, 593-599.
- Alexander, C., Smith, R., Calder, F., Schropp, S., Windom, H., 1993.** The historical record of metal enrichment in two Florida estuaries. *Estuaries* 16, 627-637.
- Alloway, B. J., 1995.** Heavy metals in soils. 2<sup>nd</sup> edition. London: Blackie academic and professional.
- Aloupi, M., Angelidis, M.O., 2001.** Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. *Marine Environment Research* 52, 1-12.
- Alvarez, E.A., Callejon Mochon M., Jimenez Sanchez J.C., Ternero Rodriguez M., 2002.** Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 47: 765-775.
- Alzieu, C., Heral, M., Thibaud, Y., Dardignac, M.J., Feuillet, M., 1986.** Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies. *Marine Pollution Bulletin* 17, 494-498.
- Amri, N., Benslimane, M., Zaoui, H., Hamedoun, M., Outiti, B., 2007.** Evaluation of the heavy metals accumulate in samples of the sediments, soils and plants by ICP-OES with the average Sebou. *Moroccan Journal of Condensed Matter* 8, 43-52.
- Anderson, R.A., 1989.** Essentiality of chromium in humans. *Science of the Total Environment* 86, 75-81.
- Anderson, D.M., Glibert, P.M., Burkholder, J.M., 2002.** Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries* 25, 704-726.
- Aranguren, M.M.S., 2008.** Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse. 352p.
- Arnoux, A., Roux, M.R., 1987.** Etude sédimentologique, minéralogique et géochimique de la carotte n°3-Berre. Laboratoire d'hydrologie et de molysmologie aquatique, Université Aix-Marseille II, p. 18.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2006.** Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment* 363, 216-36.
- Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schafer, J., Kierczak, J., Blanc, G., 2010.** Postdepositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/ smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry* 25, 778-794.
- Audry, S., Schafer, J. S., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004.** Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 19, 769-786.

- Austin, B., 1988.** Marine microbiology. Cambridge: Cambridge University Press.
- Azzaoui, S., Hanbali, M. E., Leblanc, M., 2002.** Copper, lead, iron and manganese in the Sebou drainage basin; sources and impact on surface water quality. *Water Pollution Research Journal of Canada* 37, 773–784.
- Baes, C. F., Mesmer, R. E., 1976.** The hydrolysis of cations. John Wiley, New York.
- Baker, A., Ward, D., Lieten, S.H., Periera, R., 2004.** Simpson EC, Slater M. Measurement of protein-like fluorescence in river and wastewater using a handheld spectrophotometer. *Water Research*, 38: 2934-2938.
- Baize, D., 1997.** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA Editions. 409 p
- Baldisserotto, B., Chowdhury, M. J., Wood, C.M., 2005.** Effects of dietary calcium and cadmium on cadmium accumulation, calcium and cadmium uptake from the water, and their interactions in juvenile rainbow trout. *Aquatic Toxicology* 72, 99-117
- Ball, J.W., Izbicki, J.A., 2004.** Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Applied Geochemistry* 19, 1123-1135.
- Bancon-Montigny, C., Lespes, G., Potin-Gautier, M., 2004.** Organotin survey in the Adour Garonne basin. *Water Research* 38, 933-946.
- Banks, J.L., Ross, D.J., Keough, M.J., Eyre, B.D., Macleod, C.K., 2012.** Measuring hypoxia induced metal release from highly contaminated estuarine sediments during a 40 day laboratory incubation experiment. *Science of the Total Environment* 420, 229-237.
- Baque, D., 2006.** Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse III. 476 p.
- Barakat, A., El Baghdadi, M., Rais, J., Nadem, S., 2012.** Assessment of Heavy Metal in Surface Sediments of Day River at Beni-Mellal region, Morocco. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences* 4, 797-806.
- Barats A, Féraud G, Potot C, Philippini V, Travi Y, Durrieu G, Dubar M, Simler R., 2014.** Naturally dissolved arsenic concentrations in the Alpine/Mediterranean Var River watershed (France). *Science of the Total Environment* 473– 474, 422–436.
- Barjhoux, I., 2011.** Étude de la biodisponibilité et de la toxicité de polluants chimiques à risque dans les sédiments aquatiques vis-à-vis des premiers stades de développement d'un poisson modèle, *Oryzias latipes*. Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux 1.
- Barnhart, J., 1997.** Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26, 83-87.
- Barroso, C. M., Moreira, M. H., 2002.** Spatial and temporal changes of TBT pollution along the Portuguese coast: Inefficacy of the EEC directive 89/677. *Marine Pollution Bulletin* 44, 480-486.
- Beck M, Dellwig O, Fischer S, Schnetger B, Brumsack H., 2012.** Trace metal geochemistry of organic carbon-rich watercourses draining the NW German coast. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 105, 66–79.
- Békri, K., Pelletier, É., 2004.** Trophic transfer and vivo inununotoxicological effects of tributyltin (TBT) in polar seastar *Leptasterias polaris*. *Aquatic Toxicology* 66, 39-53.
- Benitez-Nelson, C.R., 2000.** The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Science Reviews* 51, 109-135.
- Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu II, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O., Santschi, P.H., 1994.** Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles and solution in six Texas estuaries. *Marine Chemistry* 45, 307-336.
- Benoit, G., Rozan, T.F., 1999.** The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 113-127.
- Berner, E.K., Berner, R.A., 1987.** The global water cycle. *Geochemistry and Environment*. New Jersey: Prentice-Hall
- Biber, M.V., Gulacar, F. O., Buffle, J., 1996.** Seasonal variations in principal groups of organic matter in a eutrophic lake using pyrolysis/GC/MS. *Environmental Science and Technology* 30, 3501-3507.
- Billen, G., Garnier, J., Némery, J, Sebilo, M., Sferratore, A, Barles, S., Benoit, P, Benoît, M.,**

2007. A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *Science of the Total Environment* 375, 80-97
- Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., Boughriet, A., 2002.** Depth Variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie bay (North France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 167-181.
- Bonnet, C., 2000.** Développement de bioessais sur sédiments et application à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de doctorat de l'Université de Metz. 326p.
- Boszke, L., Sobczynski, T., Glosinska, G., Kowalski, A., Siepak, J., 2004.** Distribution of mercury and other heavy metals in bottom sediments of the Middle Odra River (Germany/Poland). *Polish Journal of Environmental Studies* 13, 495-502.
- Bourrelier P. H., Berthelin J., 1998.** Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'Académie des Sciences. Paris, France: Lavoisier Tec & Doc, 440p.
- Bowden, W.B., 1986.** A nitrogen-15 isotope dilution study of ammonium production and consumption in marsh sediment. *Limnology and Oceanography* 29, 1004-1015.
- Bricker, O.P., Jones, B.F., 1995.** Main factors affecting the composition of natural waters. In: Salbu B, Steinnes E, editors. Trace elements in natural waters. Boca Raton: CRC Press:1-20.
- Brooks, S.J., Bolam, T., Tolhurst, L., Bassett, J., La Roche, J., Waldock, M., Barry, J., Thomas, K.V., 2008.** Dissolved organic carbon reduces the toxicity of copper to germlings of the macroalgae, *Fucus vesiculosus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70, 88-98.
- Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2004.** The control of trace metals in seawater. In *The Oceans and Marine Geochemistry, Treatise on Geochemistry, Vol. 6.* ed. H. Elderfield. Elsevier.
- Bryan, G.W., Langston, W.J., 1992.** Bio-availability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environment Pollution* 76, 89-131.
- Bubb, J. M., Lester, J. N., 1994.** Anthropogenic heavy metals inputs to low land river systems, a case study, The River Stour UK. *Water Air Soil Pollution* 78, 279-296
- Buffle, J., 1988.** Complexation reactions in aquatic systems. An analytical approach. Chichester, John Wiley and Sons.
- Buffle, J., van Leeuwen, H.P., 1992.** *Environmental Particles.* Lewis.
- Burford, M.A., Costanzo, S.D., Dennison, W.C., Jackson, C.J., Jones, A.B., McKinnon, A.D., Preston, N.P., Trott, L.A., 2003.** A synthesis of dominant ecological processes in intensive shrimp ponds and adjacent coastal environments in NE Australia. *Marine Pollution Bulletin* 46, 1456-1469
- Burgess, R., Scott K. J., 1992.** The Significance of In-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column: Processes and effects. *Sediment Toxicity Assessment.* Burton G.A.J. Eds Lewis, Chelsea, MI, USA 129-165.
- Butler, B.A., 2011.** Effect of imposed anaerobic conditions on metals release from acid-mine drainage contaminated streambed sediments. *Water Research* 45, 328-336.
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M-H., Keirsbulck, M., Mouchel, J.M., 2011.** Inputs of total and labile trace metals from wastewater treatment plants effluents to the Seine River. *Physics and Chemistry of the Earth* 36, 500-505.
- Calmano, W., Hong, J., Förstner, U., 1993.** Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology* 28, 223-235.
- Campbell, P.G.C., Tessier, A., 1996.** *Ecotoxicology of Metals in the Aquatic Environment: Geochemical Aspects,* in: Newman, M.C., Jagoe, C.H. (Eds.). *Ecotoxicology: a hierarchical treatment.* Boca Raton, FL: CRC Press/Lewis Publishers, Virginia (Chapter 2).
- Canavan, R.W., Van Cappellen, P., Zwolsman, J.J.G., van den Berg, G.A., Slomp, C.P., 2007.** Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Science of the Total Environment* 381, 263-279.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Vandamme, A., Nicleas M., 2006.** Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 6-9.

- Carlier-Pinasseau, C., Astruc, A., Lespes, G., Astruc, M., 1996.** Determination of butyl- and phenyltin compounds by gas chromatography-flame photometric detection after ethylation with sodium tetraethylborate. *Journal of Chromatography A*, 750, 317–325.
- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H., 1998.** Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications* 8, 559-568.
- Chambers, P.A., Kent, R., Charlton, M.N., Guy, M., Gagnon, C., Roberts, E., Grove, E., Foster, N., 2001.** Les éléments nutritifs et leurs effets sur l'environnement au Canada. Environment Canada, p. 271.
- Chaney, R., 1993.** Zin phytotoxicity. Zinc in soils and Plants. *Developments in Plant and Soil Sciences* 55, 135-150.
- Chapman, D., 1996.** Water Quality Assessment: A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring. 2nd Edn, F and FN Spon, London.
- Charlesworth, M., Service, M., 2000.** An assessment of metal contamination in Northern Irish coastal sediments. *Biology and Environment: Proceedings of the Royal Irish Academy* 100b, 1–12.
- Chau, Y.K., Gachter, R., Lum-Shue-Chan K., 1974.** Determination of the apparent complexing capacity of lake water. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 31, 1515-1519.
- Chaumeton, H., Asselborn E., Chiappero P.J., Galvier J., 1987.** Les minéraux, Guide Vert, Solar, ISBN 2 263 01164 1, p. 384.
- Chiffolleau, J.F., Claisse, D., Cossa, D., Ficht, A., Gonzalez, J.L., Guyot, Michel., Miramand, P., Oger, C., Petit, F., 2001.** La contamination métallique. Programme Seine-Aval, fascicule n°8, 39 p. Editions Ifremer, Plouzané (France). ISBN 2-84433-065-7.
- Christl, I., Metzger, A., Heidmann, I., and Kretzschmar, R., 2005.** Effect of humic and fulvic acid concentrations and ionic strength on copper and lead binding. *Environmental Science and Technology* 39, 5319-5326.
- Cima, F., Ballarin, L., Bressa, G., and Sabbadin, A. 1995.** Immunotoxicity of butyltins in tunicates. *Applied. Organometallic Chemistry* 9, 567-572.
- Ciutat, A., Gerino, M., Boudou, A., 2007.** Remobilization and bioavailability of cadmium from historically contaminated sediments: Influence of bioturbation by tubificids. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68, 108-117.
- Cobelo-garcia, A., Prego, R., Labandeira, A., 2004.** Land inputs of trace metals, major elements particulate organic carbon and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. *Water Research* 38, 1753–1764.
- Coble, P.G., Del Castillo, C.E., Avril, B., 1998.** Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part 2; Topical Studies in Oceanographic Research* 45, 2195-2223.
- Cofion, F. A., wilkinson, G., 1989.** Advanced inorganic chemistry. - In: Ltd, J. W. S. (ed.): - New York, pp.755-77.
- Connor, S. E., Thomas, I., 2003.** Sediments as archives of industrialization: Evidence of atmospheric pollution in coastal wetlands of southern Sydney, Australia. *Water Air Pollution* 149, 189–210.
- Cornell R.M., Schwertmann, U., 1996.** The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and use, Weinheim, Allemagne.
- Correll, D.L., 1996.** The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of environmental Quality* 27, 261-266.
- Cotran, R.S., Kumar, V., Robbins, S, L., 1990.** Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546.
- Cotton, F., Wilinson, G., 1989.** Advanced inorganic chemistry. - In: Ltd, J. V/. S. (ed.): - New York, pp. 755-775
- Croué, J.P., Benedetti M.F., Violleau D., Leenheer J.A., 2003.** Characterization and copper binding of humic and non humic organic matter isolated from the South Platte river: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science and Technology* 37, 328-336.
- Dang, D.H., Tessier, E., Lenoble, V., Durrieu, G., Omanović, D., Mullot, J.U., Pfeifer, H.R., Mounier, S., Garnier, C., 2014.** Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: An analytical and modeling approach. *Marine Chemistry* 161, 34–46.

- Davies, L.C., Novais, J.M, Martins-Dias, S., 2004.** Influence of salts and phenolic compounds on olive mill wastewater detoxification using superabsorbent polymers. *Bioresource Technology* 95, 259–268.
- Davranche, M., Bollinger, J.C., 2000.** Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: effect of reductive conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 227, 531-539.
- Derwich, E., Benziane, Z., Benaabidate, L., 2011.** Diagnostic of physicochemical and bacteriological quality of fez wastewaters rejected in Sebou River: Morocco. *Environmental Earth Sciences* 63, 839-846.
- De Schampelaere, K.A.C., Janssen, C.R., 2002.** A biotic ligand model predicting acute copper toxicity for *Daphnia magna*: the effects of calcium, magnesium, sodium, potassium, and pH. *Environnement Science and Technologie* 36, 48–54.
- De Stefano, C., Foti, C., Sammartano, S. and Gianguzza, A., 1999.** Hydrolysis processes of organotin (IV) compounds in seawater. *Chemical Processes in the Marine Environment*. pp 213-228.
- Deycard, V.N, Schäfer, J., Blanc, G., Coynel, A., Petit, J.C.J, Lancelleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Ventura, A., 2014.** Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater. *Marine Chemistry* 2014; DOI: 10.1016/j.marchem.2014.05.005.
- Diaz, R.J., 2001.** Overview of hypoxia around world. *Journal of Environmental Quality* 30, 275-281. *Science* 321, 926-929.
- Diez, S., Abalos, M., Bayona, J., 2002.** Organic contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research* 36, 905–918.
- Dignac, M.F., 1998.** Caractérisation chimique de la matière organique au cours du traitement des eaux usées par boues activées. Centre International de recherche sur l'eau et l'environnement. Université de Paris VI, p.303.
- Di Palma, L., Mecozzi, R., 2007.** Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. *Journal of Hazardous Materials* 147, 768-775.
- Doig, L, E., Liber, K., 2006.** Influence of dissolved organic matter on nickel bioavailability and toxicity to *Hyalella azteca* in water-only exposures. *Aquatic Toxicology* 76, 203-216.
- Dominik, J., Vignati, D.A.L., Koukal, B., Perira de Abreu, M.H., Kottelat, R., Szalinska, E., Bas, B., Bobrowski, A., 2007.** Speciation and environmental fate of chromium in rivers contaminated with tannery effluents. *Engineering in Life Sciences* 7, 155-169.
- Dowson, P.H., Bubb, J.M., Lester, J.N., 1993.** Depositional profiles and relationships between organotin compounds in freshwater and estuarine sediments cores. *Environment Monitoring and Assessment* 28, 145-160.
- Dowson, P.H., Bubb, J.M., Lester, J.N., 1996.** Persistence and degradation pathways of tributyltin in fresh-water and estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42, 551-562.
- Dridri, A., Fedan, B., 2001.** Origine et distribution des argiles des formations superficielles du moyen Sebou (Maroc). *Bulletin de l'Institut scientifique* 23, 55-65.
- Druffel, E.R.M., Williams, P.M., Bauer, J.E., Ertel, J.R., 1992.** Cycling of Dissolved and Particulate Organic Matter in the Open Ocean, *Journal of Geophysical Research* 97, 15639-15659.
- Duc, T.A., Loi, V.D., Thao, T.T., 2013.** Partition of heavy metals in a tropical river system impacted by municipal waste. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 1907-1925.
- Dunnivant, F.M. , Jardine, P.M. , Taylor, D. L. et McCarthy, J. F. , 1992.** Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer materials. *Environmental Science and Technology* 26, 360-368.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I., Lester, J.N., 1999.** Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Environmental Technology* 20, 749-758.
- Eça, G.F, Pedreira, R.M.A., Hatje, V., 2013.** Trace and major elements distribution and transfer within a benthic system: Polychaete *Chaetopterus variopedatus*, commensal crab *Polyonyx gibbesi*, worm tube, and sediments. *Marine Pollution Bulletin* 74, 32–41.
- Edwards, R.W., Owens, M., 1965.** The oxygen balance of streams and the industrial society. Oxford, UK: Blackwell.

- Edwards, A.C., Withers, P.J.A., 2008.** Transport and delivery of suspended solids, nitrogen and phosphorus from various sources to freshwaters in the UK. *Journal of Hydrology* 350, 144-153.
- Elbaz-Poulichet, F., Seyler, P., Maurice-Bourgoin, L., Guyot, J.-L. and Dupuy, C., 1999.** Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). *Chemical Geology* 157, 319-334.
- El Hatimi, I., Achab, M., El Moumni, B., 2002.** Impact des émissaires et canalisation sur l'environnement de la baie de Tanger (Maroc) : approche géochimique. *Bulletin de l'Institut scientifique, Rabat, section Sciences de la Terre* 24, 49-58.
- Everett, D.H., 1988.** *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Society of Chemistry London.
- Fekhaoui, M., 1996.** Les aspects comportementaux de la toxicité aiguë du chrome chez la truite arc-en-ciel (*Salmo gairdneri* R.). *Bulletin de l'Institut Scientifique* 20, 151-1540.
- Fekhaoui, M., Dakki, M., El Agbani, M.A., 1993.** Faune benthique d'une rivière polluée du Maroc: l'oued Sebou à l'aval de la ville de Fès. *Bulletin de l'Institut Scientifique Rabat* 17, 23-40.
- Fellman, J.B, Hood, E., D'Amore, D.V., Edwards, R.T., White, D., 2009.** Seasonal changes in the chemical quality and biodegradability of dissolved organic matter exported from soils to streams in coastal temperate rainforest watersheds. *Biogeochemistry* 95, 277-293.
- Fent, K., 1996.** Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 26, 1-117.
- Fent, K., Muller, M.D., 1991.** Occurrence of organotins in municipal waste-water and sewage-sludge and behavior in a treatment-plant. *Environmental Science and Technology* 25, 489-493.
- Ferreira, D., Ciffroy, P., Tusseau-Vuillemin, M.H., Garnier, C., Garnier, J. M., 2009.** Modelling exchange kinetics of copper at the water-aquatic moss (*Fontinalis antipyretica*) interface: Influence of water cationic composition (Ca, Mg, Na and pH). *Chemosphere*, 74, 1117-1124
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2004.** Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of Total Environment* 330, 115-129.
- Fleming C., Trevors T., 1989.** Copper toxicity and chemistry in the environment: A review. *Water Air and Soil Pollution* 44, 143-158.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983.** *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 481 pp.
- Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., 1989.** Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation. *Marine Chemistry* 28, 145-158.
- Forsyth, D.S., Jay, B., 1997.** Organotin leachates in drinking water from chlorinated poly (vinyl chloride CPVC) pipe. *Applied Organometallic Chemistry* 11, 551-558.
- Foutlane, A., Saadallah, M., Echihabi, L., Bouchich, L., 2002.** Pollution by wastewater from olive oil mills and drinkingwater production. Case study of the Sebou river in Morocco. *Pollution by wastewater from olive oil mills and drinkingwater production. Case study of the Sebou river in Morocco. Eastern Mediterranean health journal* 8, 129-140.
- François V., 2004.** Détermination d'indicateurs d'accélération et de stabilisation de déchets ménagers enfouis. Etude de l'impact de la recirculation de lixiviats sur des colonnes de déchets. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979.** Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica Cosmochimica Acta* 43, 1075-1090.
- Gad, C.S., 1989.** Acute and chronic systemic chromium toxicity. *Science of the Total Environment* 86, 149-157.
- Gagnon, C., Saulnier, I., 2003.** Distribution and fate of metals in the dispersion plume of a major municipal effluent. *Environmental Pollution* 124, 47-55.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003.** Trace Elements in River Waters, in: Editors-in-Chief: Heinrich, D.H., Karl, K.T. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 225-272.
- Galén, E., Gómez-Ariza, J.L, González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E., Giráldez, I., 2003.** Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18, 409-421

- Galloway, J.N., Aber, J.D., Erisman, J.W., Seitzinger, S.P., Howarth, R.W., Bowling, E.B., Cosby, B.J., 2003.** The nitrogen cascade. *Bioscience* 53, 341-356.
- Galvez-Cloutiers, R., Ize, S., Arsenault, S., 2000.** La détérioration des plans d'eau : Manifestations et moyens de lutte contre l'eutrophisation. *Vecteur environnement* 35, 18-37.
- Garnier, C., 2004.** Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Application aux eaux naturelles. Thèse de doctorat de l'Université du sud Toulon Var. 202p.
- Geffard, O., 2001.** Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants étudiés. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, France.
- Georgeaud, V., Rochette, P., Ambrosi, J.P., Vandamme, D., Williamson, D., 1997.** Relationship between heavy metals and magnetic properties in a large polluted catchment: the Etang de Berre South of France. *Physics and Chemistry of the Earth* 22, 211-214.
- Gharbi, L. T., 2008.** Rôle de la matière organique sur le devenir des polluants métalliques. Cas de la fertilisation d'un sol en climat méditerranéen. Thèse de doctorat de l'Université du Sud Toulon Var. 302 p.
- Giorgetti, C., 1981.** Etude de l'état de pollution des sédiments de l'étang de Berre. 2ème partie: la pollution inorganique. Université de Marseille, p. 132.
- Giorgetti, L., Talouizte, H., Merzouki, M., Caltavuturo, L., Geri, C., Frassinetti, S., 2011.** Ecotoxicology and Environmental Safety Genotoxicity evaluation of effluents from textile industries of the region Fez-Boulmane. Morocco: A case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74, 2275-2283.
- Gobeil, C., Rondeau, B., Beaudin, L., 2005.** Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence river. *Environmental Science and Technology* 39, 456-464.
- Gómez, V., Callao, M.P., 2006.** Chromium determination and speciation since 2000. *Trends in Analytical Chemistry* 25, 1006-1015.
- Gonzalez, A. E., Rodriguez, M. T., Sanchez, J. C. J., Espinosa, A. J. F., De La Rosa, F. J. B., 2000.** Assessment of metals in sediments in a tributary of Guadalquivir River (Spain). Heavy metal partitioning and relation between the water and sediment system. *Water Air Soil Pollution* 121, 11-29.
- Guard, H.E., Cobet, A.B., Coleman, W.M., 1981.** Methylation of trimethyltin compounds by estuarine sediments. *Science* 213, 770-771.
- Guéguen, C., Dominik, J., 2003.** Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river : the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry* 18, 457-470.
- Gurrieri, J.T. 1998.** Distribution of metals in water and sediment and effects on aquatic biota in the upper Stillwater River basin, Montana. *Journal of Geochemical Exploration* 64, 83-100.
- Hasler, A.D., 1947.** Eutrophication of lakes by domestic drainage. *Ecology* 28, 383-395
- He, M., Wang Z., Tang H., 2001.** Modeling the ecological impact of heavy metals on aquatic ecosystems: a framework for the development of an ecological model. *The Science of the Total Environment* 266, 291-298.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L., Ulrich, E., 2003.** Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science of the Total Environment* 312, 195-219.
- Hill, R.A., Chapman, P.M., Mann, G.S., Lawrence, G.S., 2000.** Level of detail in ecological risk assessments. *Marine Pollution Bulletin* 40, 471-477.
- Hissler, C., Probst, J.L., 2005.** Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: the important trapping role of the organic matter. *Science of the Total Environment* 361, 1-3.
- Hoch, M., 2001.** Organotin compounds in the environment: an overview. *Applied Geochemistry* 16, 719-743.
- Hofmann, A.W., 1988.** Chemical differentiation of the earth: the relationship between mantle, continental crust and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 90, 297-314.

- Howarth, R.W., Billen, G., Swaney, D.P., Townsend, A., Jaworski, N., Lajtha, K., Downing J.A., Elmgren, R., Caraco, N., Jordan, T., Berendse, F., Freney, J., Kudeyarov, V., Murdoch P., Zhao-liang, Z., 1996.** Riverine Inputs of Nitrogen to the North Atlantic Ocean: Fluxes and Human Influences. *Biogeochemistry* 35, 75-139.
- Hsu, M.J., Selvaraj, K., Agoramoorthy, G., 2006.** Taiwan's industrial heavy metal pollution threatens terrestrial biota. *Environmental Pollution* 14,327-334.
- Huang, S., Wang, Z., 2003.** Application of anodic stripping voltammetry to predict the bioavailable/toxic concentration of Cu in natural water. *Applied Geochemistry* 18, 1215-1223
- Huber, S.A., Balz, A., Frimmel, F.H., 1994.** Identification of diffuse and point sources of DOC in a small stream (Alb, Southwest Germany), using gel filtration chromatography with high sensitivity DOC-detection. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 350, 496-503.
- Hulla, V., Parrell, L., Falcucci, M., 2008.** Modelling dissolved oxygen dynamics in coastal lagoons. *Ecological Modelling* 211, 468-80.
- Hunziker, R.W., Escher, B. I., Schwarzenbach, R.P., 2001.** pH-dependence of partitioning of triphenyltin and tributyltin between phosphatidylcholine liposomes and water. *Environmental Science and Technology* 35, 3899-3904.
- Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno, T., Tatsukawa, R., 1995.**High accumulation of toxic butyltins in marine mammals from Japanese coastal waters. *Environment Science and Technology* 29, 2959-2962.
- James, B.R. , 1996.**The Challenge of Remediating Chromium-Contaminated Soil. *Environment Science and Technologie* 30, 248-251.
- Jaworski, J.F. 1980.** Executive Reports: Effects of chromium, alkali halides, arsenic asbestos, mercury, cadmium in the Canadian Environment. National Research Council of Canada. Publication No. NRCC 17585 of the Environmental Secretariat, National Research Council of Canada Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality. 79 pp
- Joly, F., 2009.** Les eaux sauvages des régions arides. Notions de base sur l'hydrologie des déserts. open access. <http://geomorphologie.revues.org/93?lang=en>
- Johnson, C.A., 1990.** Rapid ion-exchange technique for the separation and preconcentration of chromium(VI) and chromium(III) in fresh waters. *Analytica Chimica Acta* 238, 273-278.
- JORF N 184, August 10 2000 Arrêté du 14/06/00** relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire.
- Kaiser, K., Benner, R., 2008.** Major bacterial contribution to the ocean reservoir of detrital organic carbon and nitrogen, *Limnology and Oceanography* 53, 99-112.
- Kannan, K., Corsolini, S., Focardi, S., Tanabe, S. et Tatsukawa, R., 1996.**Accumulation pattern of butyltin compounds in dolphin, tuna and shark collected from Italian coastal waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 31, 19-23.
- Karlsson, T., Persson, P., Skyllberg, U., 2005.** Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy evidence for complexation of cadmium by reduced sulfur groups in natural organic matter. *Environmental Science and Technology* 39, 3048-3055.
- Khyati, A., Messafi, A., 2004.** Traitement des rejets liquides émanant des industries de traitements de surfaces et leur réutilisation dans les circuits des chaînes selon le principe "rejet zero". *Desalination* 167, 87-99.
- Koukal B, Dominik J, Vignati D, Arpagaus P, Santiago S, Ouddane B, Benaabidate L., 2004.**Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). *Environmental Pollution* 131, 163-72.
- Kozlova, T., Wood, C.M., McGeer, J.C., 2009.** The effect of water chemistry on the acute toxicity of nickel to the cladoceran *Daphnia pulex* and the development of a biotic ligand model. *Aquatic Toxicology* 91, 221-228.
- Kuzminov, F.I., Brown, C.M., Fadeev, V.V, Gorbunov, M.Y., 2013.** Effects of metal toxicity on photosynthetic processes in coral symbionts, *Symbiodinium* spp. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 446, 216-227.

- Labanowski, J., 2004.** Matière organique naturelle et anthropiques : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges. 199 p
- Lagier, T , 2000.** Etude des macro molécules de lixiviat : Caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux. Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers.
- Lara, R.J., Thomas, D.N., 1995.** Formation of recalcitrant organic matter: humification dynamics of algal derived dissolved organic carbon and its hydrophobic fractions. *Marine Chemistry* 51,193-199.
- Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010.** Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry* 25, 1912–1923
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., 2009.** Speciation of some heavy metals in River Nile sediments, Cairo, Egypt. *Environmentalist* 29, 8–16
- Le Cloarec, M.F., Bonte,P.H., Lestel, L., Lefèvre, I ., Ayrault, S., 2001.** Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth* 36,515–529
- Lee, K.P., Ulrich, C.E., Geil, R.G., Trochimowicz, H.J., 1989.** Inhalation toxicity of chromium dioxide dust to rats after two years exposure. *Science of the Total Environment* 86, 83-108.
- Le Gal, Y., 1989.** *Biochimie marine*. Ed. Masson, Paris, 222p.
- Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., Mounier, S., đonlagić ,N., Le Poupon, C., Pižeta, I., 2013.** Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia and Herzegovina). *Science of the Total Environment* 443, 420–428.
- Le Pape, P., Ayrault, S., and Quantin, C., 2012.** Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River , France ). *Journal of Hydrology* 473, 99-110.
- Lesven, L., Gao, Y., Billon, G., Leermakers, M., Ouddane, B., Fischer, J.C., Baeyens, W., 2008.** Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved tracemetals in three riverine sediment columns. *Science of the Total Environment* 407, 447-459.
- Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Recourt, P., Ouddane, B., Mikkelsen, O., et al.,2010.** On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deûle river (northern France). *Applied Geochemistry* 25, 1361–1373.
- Lewandowski,J., Hupfer, M., 2005.** Effect of macrozoobenthos on two-dimensional small-scale heterogeneity of pore water phosphorus concentrations in lake sediments: A laboratory study. *Lumology and Oceanography* 50, 1106-1118.
- Li, X., Shen, Z., Wai, O. W., Li, Y.S., 2001.** Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin* 42, 215-223
- Livingstone, D.A., 1963.** Chemical composition of rivers and lakes. *Data of geochemistry : U.S. geological survey professional Paper* 440,1-64.
- Lock, K., Janssen, C.R., 2002.** Ecotoxicity of nickel to *Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus* and *Folsomia candida*. *Chemosphere* 46, 197-200
- Lofts, S., Tipping, E., 2011.** Assessing WHAM/Model VII against field measurements of free metal ion concentrations: model performance and the role of uncertainty in parameters and inputs. *Environment Chemistry* 8, 501– 516.
- Long, E. R., MacDonald, D. D., Severn, C. G., Hong, C. B., 2000.** Classifying probabilities of acute toxicity in marinesediments with empirically derived sediment qualityguidelines. *Environmental and Toxicological Chemistry* 19, 2598–2601.
- Long, E. R., MacDonald, D. D., Smith, S. L., Calder, F. D.,1995.** Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19, 81–97.
- Loring, D. H., 1990.** Lithium-a new approach for the granulometrical normalization of trace metal data. *Marine Chemistry* 29, 156-168.
- Lorrain, A., Savoye, N., Chauvaud, L., Paulet, Y.-M., Naulet, N., 2003.** Decarbonation andpreservation method for the analysis of organic C and N contents and stable isotope ratios of low carbonated suspended particules material. *Analytica Chimica Acta* 491, 125-133. *Acta* 491, 125-133.

- Louis, Y., Garnier, C., Lenoble, V., Mounier, S., Cukrov, N., Omanović, D., Pižeta, D., 2009.** Kinetic and equilibrium studies of copper-dissolved organic matter complexation in water column of the stratified Krka River estuary (Croatia). *Marine Chemistry* 114, 110-119.
- Louis, Y., Garnier, C., Lenoble, V., Omanović, D., Mounier, S., Pižeta, D., 2009.** Characterisation and modelling of marine dissolved organic matter interactions with major and trace cations. *Marine Environmental Research* 67, 100–10.
- Lourino-Cabana, B., Lesven, L., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., Fisher, J.C., Boughriet, A., 2010.** Impact of metal contamination in Calcareous Waters of Deûle River (France): water quality and thermodynamic studies on metallic mobility. *Water Air Soil Pollution* 206, 187–201.
- Lu Y., Allen H., 2002.** Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)-link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. *Water Research* 36, 5083-5101.
- Luciani, X., 2007.** Analyse numérique des spectres de fluorescence 3D issus de mélange non linéaire. Thèse de doctorat de l'Université de Toulon. 174p.
- Luciani, X., Mounier, S., Redon, R., Bois, A., 2009.** A simple correction method of inner filter effects affecting FEEM and its application to the PARAFAC decomposition. simple correction method of inner filter effects affecting FEEM and its application to the PARAFAC decomposition. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 96, 227-238.
- Luoma, S.N., Bryan, S.W., 1981.** A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science of the Total Environment* 17, 165-196.
- Ma, X.B., Wang, Z.Y., Yin, Z.G., Koenig, A., 2008.** Nitrogen flow analysis in Huizhou, South China. *Environmental Management* 41, 378-388.
- Macdonald, D. D., Ingersoll, C. G., Berger, T. A., 2000.** Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 20–31.
- Maceda-Veiga, A., Monroy, M., Navarro, M., Viscor, G., Sostoa, A., 2013.** Metal concentrations and pathological responses of wild native fish exposed to sewage discharge in a Mediterranean river. *Science of the Total Environment* 449, 9–19
- Maguire, R.J., 1996.** The occurrence, fate and toxicity of tributyltin and its degradation products in fresh water environments. In: *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*; De Mora, S.J., ed; Cambridge University Press, Cambridge, 94-138.
- Maguire, R. J., Tkacz, R. J., 1985.** Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto harbor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 33, 947-953.
- Malki M, Marin I, Essahale A, Amils R, Moumni M., 2008.** Physico-chemical parameters and bacterial diversity in the Moroccan's Sebou River. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 6, 172-176.
- Mama, D., 2010.** Méthodologie et résultats du diagnostic de l'eutrophisation du lac Nokoue (Benin). Thèse de l'université de Limoges. 157 p.
- Mandal, R., Hassan, N.M., Murimboh, J., Chakrabarti, C.L., Back, M.H., 2002.** Chemical speciation and toxicity of nickel species in natural waters from the Sudbury area (Canada). *Environment Science and Technology* 36, 1477–1484.
- Mariotti, A., 1982.** Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thèse-Université Paris VI, p.476.
- Martin J.M., Meybeck M., 1979.** Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7, 173-206.
- McCarthy, J.F., Jimenez, B.D., 1985.** Interaction between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material- Binding and dissociation. *Environmental Science and Technology* 19, 1072-1076.
- McCarthy, M.D., Hedges, J.I., Benner, R., 1996.** Major biochemical composition of dissolved high molecular weight organic matter in seawater. *Marine Chemistry* 55, 281-297.
- McCauley D.J., DeGraeve G.M. and Linton T.K., 2000.** Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science and Policy* 3, 133-144.

- McDonald, S., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., and Robards, K., 2004.** Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta* 527, 105-124.
- MEMEE, 2012.** Ministère de l'Énergie, des Mines, de l'Eau et de l'Environnement. Département de l'Environnement. Synthèse des données nationales relatives au mercure. <http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Mercury/Documents/INC1/Maroc%20submission.pdf>.
- Meybeck, M., 2003.** Global occurrence of major elements in rivers. In: Drever, J.I. (Ed.), *Treatise on Geochemistry, Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*. Elsevier, pp. 207-223.
- Meybeck, M., Helmer, R., 1989.** The quality of rivers : from pristine stage to global pollution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology* 75, 283-309.
- Middelburg, J.J., Levin, L.A., 2009.** Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences* 6, 1273-1293.
- Mil-Homens, M., Stevens, R. L., Abrantes, F., Cato, I., 2006.** Heavy metal assessment for surface sediments from three areas of the Portuguese continental shelf. *Continental Shelf Research* 26, 1184–1205.
- Minor, E.C., Simjouw, J.P., Mulholland, M.R., 2006.** Seasonal variations in dissolved organic carbon concentrations and characteristics in a shallow coastal bay. *Marine Chemistry* 101, 166-179.
- Mohiuddin, K. M., Zakir, H., Otomo, K., Sharmin, S., Shikazono, N., 2010.** Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river. *International Journal of Environmental Science and Technology* 7, 17–28.
- Morel, M.L.L., 1983.** Principles of aquatic chemistry, John Wiley & Sons, New York, ISBN 0 47108 683 5, pp 446.
- Moreno-Garrido, I., Hampel, Lubian,M.L., Blasco, J., 2003.** Sediment toxicity tests using benthic marine microalgae *Cylindrotheca closterium* (Ehremberg) Lewin and Reimann (Bacillariophyceae). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54, 290–295
- Morse, J.W., Luther III G.W., 1999.** Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 63, 3373-3378.
- Mounier, S., Patel, N., Quilici, L., Benaim, J.Y., Benamou, C., 1999.** Fluorescence 3D de la matière organique dissoute du fleuve amazone (three-dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon River). *Water Research* 33, 1523–1533.
- Müller, G., 1979.** Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins- Veränderungen Seit 1971 Umschau. 79, 778–783.
- Muller, F.L.L., 1996.** Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. *Marine Chemistry* 52, 245-268.
- Mutin, G., 2009.** Le Monde arabe face au défi de l'eau. *Enjeux et Conflits*. Institut d'Etudes Politiques de Lyon. hal-00352860, version 2, 164 p.
- Naghmush, M.A., Pyrzyńska, K., Trojanovicz, M., 1994.** Determination of chromium in different oxidation states by selective on-line preconcentration on cellulose sorbent and flow injection flame atomic absorption spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta* 288, 247-257.
- Nicolau, R., Lucas, Y., Merdy, P., Raynaud, M., 2012.** Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean sea by an urbanized small river. *Water Research* 46, 6625-6637.
- Nieminen, T.M., Ukonmaanaho, L., Shotyk, W., 2002.** Enrichment of Cu, Ni, Zn, Pb and As in an ombrotrophic peat bog near a Cu-Ni smelter in Southwest Finland. *Science of The Total Environment* 292, 81-89.
- O'Connor, D.J., Di Toro, D.M., 1970.** Photosynthesis and oxygen balance in streams. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 92, 547-71.
- O'Halloran, K., Ahokas, J.T., Wright, P.F.A., 1998.** Response of fish immune cells to in vitro organotin exposures. *Aquatic Toxicology* 40, 141-156.
- Olias, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Ceron, J.C., Canovas, C.R., 2004.** Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environment* 333, 267-281
- ONU, Organisation des Nations, 2002.** Profil du Maroc. Sommet de Johannesburg. <http://www.un.org/esa/agenda21/natlinfo/wssd/morocco.pdf>.

- Ollivier, P., Hamelin, B., Radakovitch, O., 2010.** Seasonal variations of physical and chemical erosion: a three-year survey of the Rhône River (France). *Geochimica Cosmochimica Acta* 74, 907–927.
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011.** Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology* 285, 15–31.
- Osaki, S., Osaki, T., Takashima, Y., 1980.** Distribution of total and hexavalent chromium in the Muromi River. *Nippon Kagaku Kaishi* 11, 1800–1801.
- Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y., 2013.** Dynamic and fate of trace metals chronic input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. *Marine Pollution Bulletin* 69, 137–149.
- Ouryachi, M., 1999.** Contribution au traitement et à la valorisation des déchets solides et liquides de tanneries et de dinanderies implantées à Fès. Thèse de doctorat de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah. 173p.
- Paerl, H.W., Dennis, R.L., Whittall, D.R., 2002.** Atmospheric deposition of nitrogen: implications for nutrient over-enrichment of coastal waters. *Estuaries* 25, 677–93.
- Pedersen, F., Bjørnstad, E., Andersen, H. V., Kjølholt, J., Poll, C., 1998.** Characterization of sediments from Copenhagen Harbour by use of biotests. *Water Science and Technology* 37, 233–240.
- Pekey, H., 2006.** Heavy metal pollution assessment in sediments of the Izmit Bay, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 123, 219–231.
- Perdue, E.M., Ritchie, J.D., 2003.** Dissolved organic matter in freshwaters. In *Surface and ground water, weathering and soils*, Vol. 5, pp. 273–318. Edited by J.I. Drever. Oxford: Elsevier-Pergamon.
- Pernet-Coudrier, B., Varrault, G., Saad, M., Croue, J.P., Dignac, M.F., Mouchel, J.M. 2011.** Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures. *Biogeochemistry* 106, 89–106.
- Perrin JL, Raïs N, Chahinian N, Moulin P, Ijjaali M., 2014.** Water quality assessment of highly polluted rivers in a semi-arid Mediterranean zone Oued Fez and Sebou River (Morocco). *Journal of Hydrology* 510, 26–34.
- Pettine, M., Bianchi, M., Martinotti, W., Muntau, H., Renoldi, M. and Tartari, G., 1996.** Contribution of the Lambro river to the total pollutant transport in the Po watershed (Italy). *Science of the Total Environment* 192, 275–297.
- Peuravuori, J., Pihlaja K., 1997.** Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Comparison of isolation with solid adsorption and tangential membrane filtration. *Environment International* 23, 441–451.
- Piccolo, A., 2002.** The supramolecular structure of humic substances. Novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy* 75, 57–134.
- Piccolo, A., Conte, P., Cozzolino, A., 2000.** Polymerisation by enzyme-catalysed oxidative couplings of supramolecular associations of humic molecules. *Naturwissenschaften* 87, 391–394.
- Pierre Stecko, J.R., Bendell-Young, L.I., 2000.** Contrasting the geochemistry of suspended particulate matter and deposited sediments within an estuary. *Applied Geochemistry* 15, 753–775.
- Pinheiro, J.P., Mota, A.M. and Benedetti, M.F., 2000.** Effect of aluminium competition on lead and cadmium binding to humic acids at variable ionic strength. *Environment Science and Technology* 34, 5137–5143.
- Pont, D., Simonnet, J.P., Walter, A.V., 2002.** Medium-term Changes in Suspended Sediment Delivery to the Ocean: Consequences of Catchment Heterogeneity and River Management (Rhône River, France). *Estuarine Coastal Shelf Science* 54, 1–18.
- Potot, C., Féraud, G., Barats, A., Durrieu, G., Le Poupon, C., Travi, Y., Simler, R., 2010.** River/groundwater mixing study using major and trace elements. *Geochimica Cosmochimica Acta* 74-12(Suppl. 1). [Goldschmidt Conference Abstracts A826].
- Pougnat, F., Jörg Schäfer, J., Dutruch, L., Garnier, C., Tessier, E., Dand, D.H, Lancelleur, L., Mullot, J.U., Lenoble, V., Blanc, G., 2014.** Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France). *Environmental Science and Pollution Research* 21, 6640–6651.
- PREM 2004.** Projet Pérennité des Ressources en Eau du Maroc. Secrétariat d'Etat chargé de

l'environnement. Projet financé par l'USAID/MAROC.

- Price, N.M., Morel, F.M.M., 1990.** Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom. *Nature* 344, 658 – 660
- PRIDE, 1996.** Project in Development and the Environment. Environmental audits of three metal finishing facilities and tannery in Fès, Morocco.
- Quinn, J., 1991.** Guidelines for the Control of Undesirable Biological Growths in Water (Consultancy Report No. 6213/2). Water Quality Centre, Hamilton, New Zealand.
- Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C., Probst, J.L., 2008.** Particulate heavy metals input from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 77, 285–295.
- RADEEF, 2012.** Régie Autonome de distribution d'Eau et d'Electricité de la wliaya de Fès. Fès Waste Water Treatment Plant (WWTP) with sludge treatment and biogas recovery and utilization for electricity generation at Fès city.
- Ran, L., Lu, X.X., Sun, H., Han, J., Li, R., Zhang, J., 2013.** Spatial and seasonal variability of organic carbon transport in the Yellow River, China. *Journal of Hydrology* 498, 76-88
- Randall, L., Weber, J.H., 1986.** Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. *Science of the Total Environment* 57, 191-203.
- Reimann C., De Caritat P., 2005.** Distinguish between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment* 337, 91-107.
- Ren, H., Liu, H., Qu, J., Berg, M., Qi, W., Xu, W., 2010.** The influence of colloids on the geochemical behavior of metals in polluted water using as an example Yongdingxin River, Tianjin, China. *Chemosphere* 78, 360–367.
- Reynard, E, Lasri, M., Werren, G., Obda, K., Amyay, M, Taous, A., 2011.** Carte des phénomènes d'inondation des bassins de Fès et Beni Mellal. Rapport rédigé dans le cadre du projet « Gestion du risque d'inondation dans deux bassins versants marocains : Fès et Beni Mellal », financé par la Direction du Développement et de la Coopération suisse.
- Rice, K.C., Herman, J.S., 2012.** Acidification of Earth: An assessment across mechanisms and scales. *Applied Geochemistry* 27, 1–14
- Riedel, G.F., Sanders, J.G., Osman, R.W., 1999.** Biogeochemical control on the flux of trace elements from estuarine sediments: effects of seasonal and short-term hypoxia. *Marine Environmental Research* 47, 349-372.
- Rigaud, S., 2011.** Dynamique et biodisponibilité des ETM dans les sédiments de l'étang de Berrre. Thèse de doctorat de l'Université Paul Cézanne, Aix-Marseill III. 286 p.
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C., Garnier, J.M 2013.** Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment-water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry* 31, 35–51.
- Rinaldi, S., Soncini-sessa, R., Stehfest, H., Tamura, H., 1979.** Modeling and control of river quality. UK: McGraw-Hill, New York. p. 380.
- Rinke, M., 1999.** Migration de la pollution minérale dans les sols sous les décharges d'ordures ménagères : Etude de cas. Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges.
- RNO, 1998.** Surveillance du milieu marin. Travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin. Edition 1998, in: environnement, I. (Ed.). Ifremer.
- Rollin, C., Quiot, F., 2006.** Elements traces métalliques : Guide méthodologique, recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. INERIS, Rapport INERIS-DRC-06- 66246/DESP-R01a, 119 p.
- Rooney, C.P., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2007.** Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environmental Pollution* 145, 596-605.
- Ross, W.D., Emmett, E.A., Steiner, J., Tureen, R., 1981.** Neurotoxic effects of occupational exposure to organotins. *American Journal of Psychiatry* 138, 1092-5.
- Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J.L., Monaco, A., 2005.** Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on <sup>133</sup>Cs normalization and lead isotope measurements. *Environmental Pollution* 138, 167–77.
- Rouyer, P., 1990.** Spéciation et élimination des métaux lourds dans les résidus de digestion anaérobie

des déchets urbains. Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II.

**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 doctorat de l'Université Denis Diderot-Paris 7.

**Rüdel, H., 2003.** Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, 180-189.

**Saadallah, M., 1991.** Contribution à l'étude de la pollution métallique des sédiments des cours d'eau marocains—cas de l'oued Boufekran. Thèse de Doctorat. Université Moulay Ismaïl, Faculté de Sciences Meknès, Maroc

**Schiff, K.C., Weisberg S.B., 1999.** Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environment Research* 48, 161–76.

**Schropp, S. J., Windom, H. L., 1988.** A guide to the interpretation of metal concentrations in estuarine sediments. Florida Department of Environmental Regulation.

**Schulz, H.D., Zabel, M., 2000.** Marine geochemistry. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 455 pp.

**SEE, 1999.** Secrétariat d'Etat chargé de l'Environnement. Direction de l'observation, des études et de la coordination. Audit environnement de la tannerie Mohammedia. Atelier national sur les déchets solides. Morocco.

**Sedlak, D.L., Chan, P.G., 1997.** Reduction of hexavalent by ferrous iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2185-2192.

**Seligman, P.F., Valkirs, A.O., Stang, P.M., Lee, R.F., 1988.** Evidence for rapid degradation of tributyltin in a marina. *Marine Pollution Bulletin* 19, 531-534.

**Seritti, A., Morelli, E., Nannicini, L., Del Vecchio R., 1994.** Production of hydrophobic fluorescent organic matter by marine diatom *Pheodactylum tricornutum*. *Chemosphere* 28, 117-129.

**Serrat, P., Ludwig, W., Navarro, B., Blazi, J.L., 2001.** Variabilité spatio-temporelle des flux de matières en suspension d'un fleuve côtier méditerranéen : la Têt (France) *C. R. Académie des Sciences Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences* 333, 389-397

**Servais, P., Garnier, J., Demarteau, N., Brion, N., Billen G., 1999.** Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents. *Water Research* 33, 3521-3531.

**Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D., Webb, D., 1997.** The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (USA). *Chemical Geology* 136, 71-97.

**Sharma, B., Ahlert, R. C., 1977.** Nitrification and Nitrogen Removal. *Water Research* 11, 897-925.

**Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., 1990.** Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in porewater. *Geochimica Cosmochimica Acta* 54, 1233-1246.

**Shumilin, E-N., Carriquiry, J-D., Camacho-Ibar, V-F., Sapozhnikov, D., Kalmykov, S., Sanchez et al., 2002.** Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado River delta and Upper Gulf of California. *Marine Chemistry* 79, 113-131.

**Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2001.** Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3<sup>e</sup> éd. Dunod, Paris, 567 p

**Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2006.** Chimie des Milieux Aquatiques. Chimie des Eaux Naturelles et des Interfaces dans l'Environnement. 4<sup>e</sup> éd Dunod : Paris, 564p

**Singh, K. P., Mohan, D., Singh, V. K., Malik, A., 2005.** Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology* 312, 14–27.

**Sloviter, R.S., von Knebel Doeberitz, C., Walsh, T.J., Dempster, D.W., 1986.** On the role of seizure activity in the hippocampal damage produced by trimethyltin. *Brain Research* 367, 169-82.

**Smil, V., 2000.** Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual Review of Environment and Resources* 25, 53-88.

**Smith, V.H., 2003.** Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environmental Science and Pollution Research* 10, 126-139.

- Smith, V.H., Tilman, G.D., Nekola, J.C., 1999.** Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution* 100, 179-196.
- Snoussi, M., Haida, S., Imassi, S., 2002.** Effects of the construction of dams on the water and sediment fluxes of the Moulouya and the Sebou Rivers, Morocco. *Regional Environmental Change* 3, 5-12.
- Song, Y., Ji, J., Mao, C., Yang, Z., Yuan, X., Ayoko, G.A., Frost, R.L., 2010.** Heavy metal contamination in suspended solids of Changjiang River environmental implications. *Geoderma* 159: 286–295.
- Soto-Jiménez M. F., Páez-Osuna F., 2001.** Distribution and normalization of Heavy metal Sotoconcentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 53, 259-274.
- SPI, 2007.** Science-Policy interfacing in support of the water framework directive implementation. Deliverable 20 B description of the selected non-EU river basin Sebou (Morocco). State of the art of the Sebou basin in the frame of pilot establishment of WFD tools.
- SRAT, 2003.** Schéma Régional d'Aménagement du Territoire de la Région Fès Boulemane. Rapport sectoriel. L'armature urbaine: Attractivité et compétitivité des villes.
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003.** Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82: 239-254.
- Stephens, S. R., Alloway, B. J., Parker, A., Carter, J. E., Hodson, M. E. 2001.** Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution* 114, 407-413.
- Stewart, C., De Mora, S.J., 1990.** A review of the degradation of tri(n-butyl)tin in the marine environment. *Environmental Technology* 11, 565-570.
- Strahler, A.N., 1952.** Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topography. *Geological Society of America Bulletin* 63, 1117-1142.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981.** *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters.* Wiley-Interscience Publication, New York.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996.** *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.* 3rd Edition. John Wiley and Sons, New York.
- Sunda, W.G., Tester, P.A., Huntsman, S.A., 1987.** Effects of cupric and zinc ion activities on the survival and reproduction of marine copepods. *Marine Biology* 94, 203–210.
- Sundby, B., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, A., Rutgers van der Loeff, M.M., Westerlund, S.F.G., 1986.** The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment–water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1281-1288.
- Suresh, G., Ramasamy, V., Meenakshisundaram, V., Venkatachalapathy, R., Ponnusamy, V., 2011.** Influence of mineralogical and heavy metal composition on natural radionuclide concentrations in the river sediments. *Applied Radiation and Isotopes* 69, 1466– 1474.
- Sutherland, R. A., 2000.** Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39 611–627.
- Swedlund, P.J. et Webster, J.G., 2001.** Cu and Zn ternary surface complex formation with SO<sub>4</sub> on ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochemistry* 16, 503-511.
- Szalinska, E., Dominik, J., Vignati, D.A.L., Bobrowski, A., Bas, B., 2010.** Seasonal transport pattern of chromium (III and VI) in a stream receiving wastewater from tanneries. *Applied Geochemistry* 25, 116–122.
- Takacs, M., Alberts, J. J., Egeberg P. K., 1999.** Characterization of natural organic matter from eight Norwegian surface waters: Proton and copper binding. *Environment International* 25, 315-323.
- Takahashi, S., Mukai, S., Tanabe, S., Sakayama, K., Miyazaki, T., Masuno, H., 1999.** Butyltin residues in livers of human and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environmental Pollution* 106, 213-218.
- Tanabe, S., Prudente, M., Mizuno, T., Hasegawa, J., Iwata, H. et Miyazaki, N., 1998.** Butyltin contamination in marine mammals from north Pacific and asian coastal waters. *Environmental Science and Technology* 32, 193-198.
- Templeton, D., 1990.** *Biological Monitoring of Chemical Exposure in the Workplace,* World Health Organization, Geneva.

- Tessier, A., Turner, D., 1995.** Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. IUPAC series (3), John Wiley & Sons, Chichester, 696 p.
- Tessier, E., 2004.** Etude de la réactivité du transfert du tributylétain et du mercure dans les environnements aquatiques. Thèse de doctorat de l'Université de Pau et de pays de l'Adour. 289p.
- Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J. U., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S., 2011.** Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Marine Pollution Bulletin* 62, 2075–2086.
- Tessier, L., 2003.** Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques. Thèse soutenue le 23 juin 2003, Ecole nationale des Ponts et chaussées.
- Thomann, R.V., Mueller J. A., 1987.** Principles of Surface Water Quality Modeling and Control. Harper and Row, New York
- Thomson-Bulldis, A., Karl, D., 1998.** Application of a novel method for phosphorus determinations in the oligotrophic North Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography* 43, 1565-1577.
- Thurman, E.M., 1985.** Organic Geochemistry of Natural Waters. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk, Dordrecht, Netherlands, 497P.
- Trefrey, J.H., Presley, B.J., 1976.** Heavy metals in sediments from San Antonio Bay and the northwest Gulf of Mexico. *Environmental Geology* 1, 282–294.
- Turekian, K.K., 1978.** Cobalt. - Dans: Wedepohl, K.H. (éd.). Handbook of geochemistry, vol. II-3, Springer-Verlag, Berlin, 27-B-1 à 27-O-1.
- U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2003.** Draft toxicological profile for zinc, Atlanta, Georgia.
- UNECE, 2014.** Examen des performances environnementales du Maroc : synopsis.  
[http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/epr/epr\\_studies/Synopsis/ECE.CEP.170\\_SynopsisFrench.pdf](http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/epr/epr_studies/Synopsis/ECE.CEP.170_SynopsisFrench.pdf).
- USEPA, 2006.** Environmental Protection Agency, National recommended water quality criteria, Office of Water, EPA-822-R-02-047.
- Vacher, L., 2004.** Etude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens. Cas des estuaires de la Gironde et de la Seine. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I. 254 p.
- Valette-Silver, H.J. 1993.** The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries* 16, 577–88.
- Vansimaey, C., 2011.** Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage approche mécanistique du transfert de métaux en milieux poreux non saturé. Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1. 195P.
- Varnavas, S. P., Panagiotaras, D., Wolff, G., 2001.** Biogeochemical processes at the sediment-water interface in a Northeastern Atlantic abyssal locality (Porcupine Abyssal Plain). *Progress in Oceanography* 50, 223–243.
- Varol, M., 2012.** Temporal and spatial dynamics of nitrogen and phosphorus in surface water and sediments of a transboundary river located in the semi-arid region of Turkey. *Catena* 100, 1-9.
- Viers, J., Dupré, B., and Gaillardet, J., 2009.** Chemical composition of suspended sediments in World Rivers : New insights from a new database. *Science of total environment* 407, 853–868.
- Vignati, D.A.L., Loizeau, J.L., Rossé, P., Dominik, J., 2006.** Comparative performance of membrane filters vs. high-surface area filtration cartridges for the determination of element concentrations in freshwater systems. *Water Research* 40, 917-924.
- Vitousek, P.M., Aber, J.D, Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., Shlesinger, W.H., Tilman, D.G., 1997.** Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications* 7, 737-750.
- Voravit, C., San Diego-Mcglone, M.L., 1997.** Aluminium normalization of heavymetal data from estuarine and coastal sediments of the Gulf of Thailand. *Thammasat Int. Journal of Science Education and Technology* 2, 37–46.
- Walsh, A.R., O'Halloran, J., 1996.** Chromium speciation in tannery effluent- I. An assessment of techniques and the role of organic Cr(III) complexes. *Water Research* 30, 2393-240.

- Warren, L.A., Haack, E.A., 2001.** Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth Science Reviews* 54, 261-320.
- Wedepohl, K. H., 1995.** The composition of the continental crust. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, 1217–1232.
- Weidenhaupt, A., Arnold, C., Müller, S.R., Haderlein, S.B., Schwarzenbach, R.P., 1997.** Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. *Environmental Science and Technology* 31, 2603-2609.
- Weiler, R. R., Chawla, V. K., 1969.** Dissolved mineral quality of the Great Lakes waters. *Proceedings of the 12th conference on Great Lakes Research* 1, 801-818.
- WHO, 2006.** Guidelines for Drinking-water Quality, 4th edition. World Health Organization, Geneva, ISBN: 92 4 154696 4 (Annex 4).
- Wilby, R.L., Johnson, M.F., Toone, J.A., 2014.** Nocturnal river water temperatures: Spatial and temporal variations. *Science of the Total Environment* 482–483, 157–173.
- Wood, W.A., Kellogg, S.T., 1988.** Biomass, cellulose and hemicellulose. *Methods Enzymology* 160, 632-634.
- Wu, J., West, L.J., Stewart, D.I. 2002.** Effect of humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-set soil. *Journal of Hazardous Materials*, 94, pp. 223-238.
- Yang, F., Huang, Q., Li, J., Zhu, X., 2007.** Characterization of chromophoric dissolved organic matter in the Yangtze estuary by absorption and fluorescence spectroscopy. *Journal of Environmental Science for Sustainable Society* 1, 55-60.
- Zhang J. W., Huang W., Lin M. G., Zhon A., 1990.** Drainage basin weathering and major element transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang). *Journal of Geophysical Research* 95, 13277-13288.
- Zhao, H., 2011.** Caractérisation de la matière organique naturelle fluorescente par traitement PARAFAC de la fluorescence 3D. Thèse de doctorat de l'Université de Toulon. 185p.
- Zhou, Q.F., Jiang, G.B., Liu, J.Y., 2001.** Small-scale survey on the contamination status of butyltin compounds in seafoods collected from seven Chinese cities. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 49, 4287-4291.
- Zsolnay, A., 2003.** Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113, 187-209.
- Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M, Burger, G., 1996.** Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments of the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf science* 43, 55-79.

# **PRODUCTION SCIENTIFIQUE**

## **Publications parues**

- Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble V, Bancon-Montigny, C., Ouammou, A., Mounier, S.,** 2015. Impact of rapid urbanisation and industrialisation on river sediment metal contamination. *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 2851-2865.
- Hayzoun, H., Ouammou, A., Mounier, S., Lenoble, V., Garnier, C.,** 2014. Physicochemical characterization of industrial effluents from Fez city. *Moroccan Journal of Chemistry* 5, 502-506.
- Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., LePoupon, C., Angeletti, B., Ouammou, A., Mounier, S.,** 2015. Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). *Science of the Total Environment* 502, 296–308.

## **Communications orales**

- Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, C., Ouammou, A.** Etude du fonctionnement du Sebou : Sources, variation et partition des polluants. 4<sup>ème</sup> édition du congrès international Eaux, Déchets & Environnement, Agadir-Maroc, 18-20 Décembre 2013.
- Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Ouammou., Mounier, S.** Transport des éléments traces métalliques sous forme dissoute et particulaire dans les rivières Sebou et Fès, Maroc. 23<sup>ème</sup> Journée de la Chimie SCF-PACA, Nice- Parc Valrose, 11 Avril 2013.
- Hayzoun, H., Mounier, S., Garnier, C., Ouammou. ,A.** Dynamique des éléments trace métalliques dans l'Oued Sebou, Maroc. 4<sup>es</sup> Doctoriades euro-méditerranéennes, Toulon-France, 29, 30 Novembre 2012.
- Hayzoun, H., Ouammou., A., Mounier, S., Garnier, C.** Perturbation anthropiques d'un milieu naturel suite aux rejets industriels : cas de l'Oued Sebou. Journée de l'environnement. Chambre de l'artisanat. Fès-Maroc, 02-05 2011.

## **Communications par affiche**

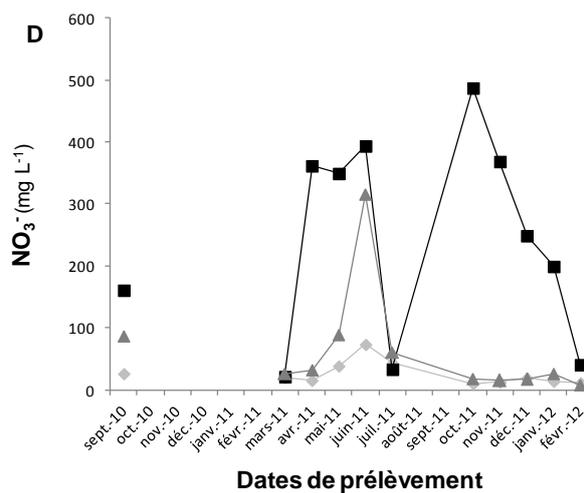
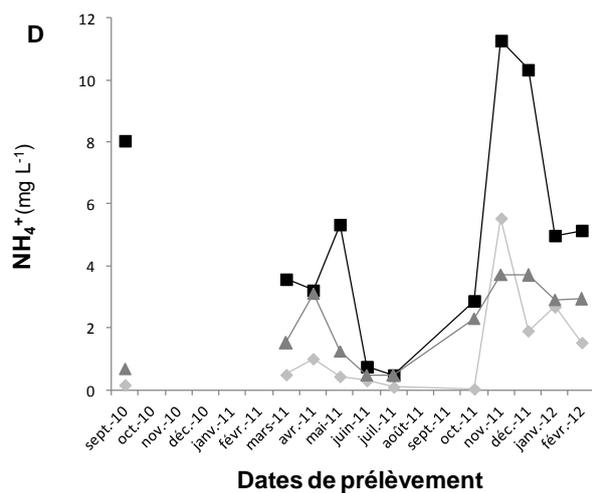
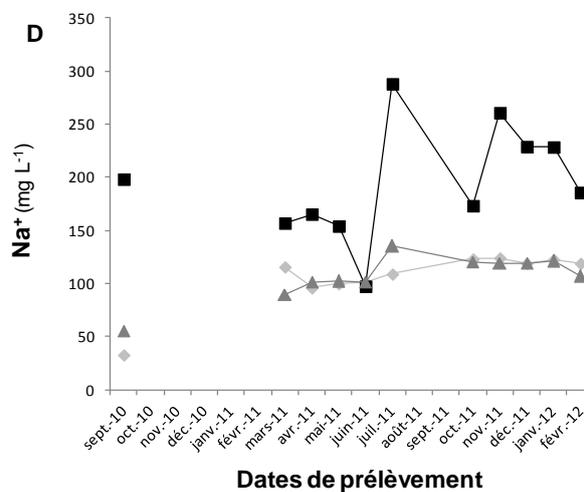
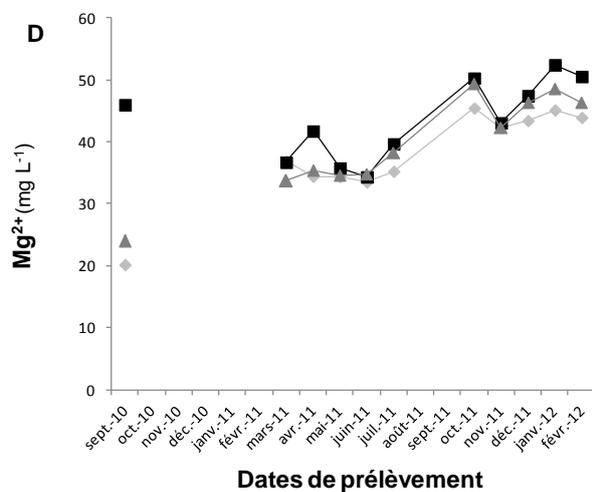
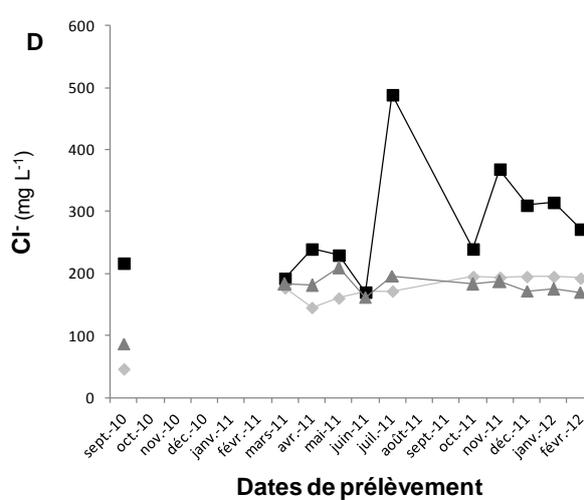
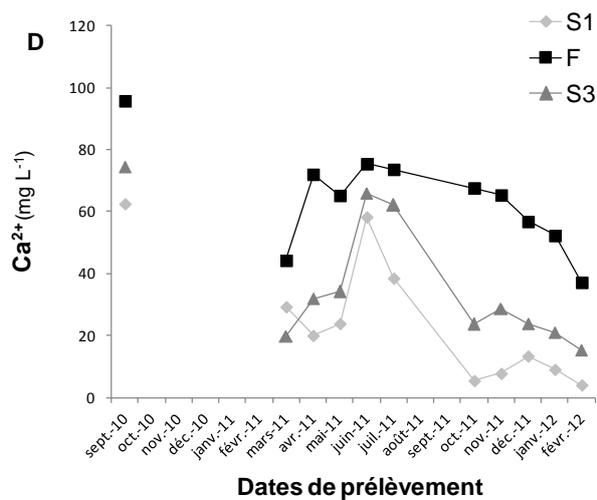
- Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Ouammou., A., Mounier, S.** Trace metals dynamic in water column, particles and sediments from a river impacted by untreated wastewaters (The Sebou river, Morocco). 7<sup>ème</sup> édition des Journées Franco-Italiennes de Chimie (JFIC), Turin, Italie, 5-6 mai 2014.
- Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Ouammou., A.** Characterization of dissolved organic matter fluorescence in Sebou and Fez rivers, Morocco. 4<sup>è</sup> édition du congrès international Eaux, Déchets & Environnement, Agadir Maroc, 18-20 Décembre 2013.
- Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Ouammou., A.** Fluorescence variability of dissolved organic matter in Sebou and Fez rivers (Morocco). International Workshop on Organic Matter Spectroscopy. La Garde City-France, 16-19 th July 2013.
- Hayzoun, H., Durrieu, G., Mounier, S., Garnier, C., Le Poupon, C., Ouammou., A.** Assessment of sediment contamination by heavy metals in Fez and Sebou rivers in the region of Fez (Morocco). 12 th European meeting on environmental chemistry, Clermont Ferrand-France, 7-10 décembre 2011.
- Hayzoun, H., Ouammou., A, Lachkar, M., Mounier, S., Garnier, C.** Physico-chemical characteristics and pollution levels of heavy metals in water and sediments of the Sebou river (Morocco). 3<sup>rd</sup> edition of the international congress on waters, wastes and environment. Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès-Maroc, 21-22-23 novembre 2011.
- Hayzoun, H., Mounier, S., Garnier, C., Ouammou., A.** Evaluation de la contamination chimique de l'Oued Sebou soumis aux rejets de la ville de Fès (MAROC). Congrès des doctorants en Science de l'environnement, Aix-enProvence- France, 12-13 avril 2011.
- Hayzoun, H., Mounier, S., Garnier, C., Durrieu, G, Oursel, B., Ouammou., A.** Impact des activités anthropiques de la ville de Fès sur la qualité physico-chimique de l'Oued Sebou (Maroc). 22<sup>ème</sup> journée de la Chimie SCF\_PACA à Toulon-France (11 Mars 2011).

# **ANNEXES**

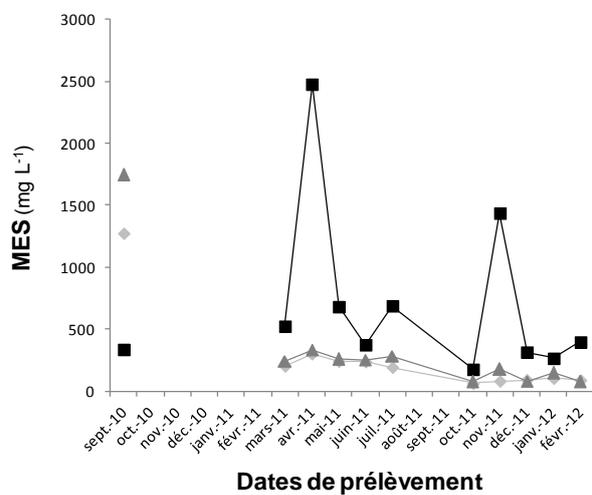
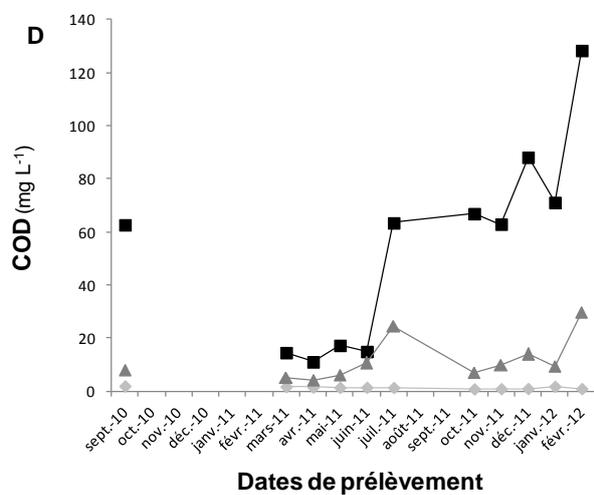
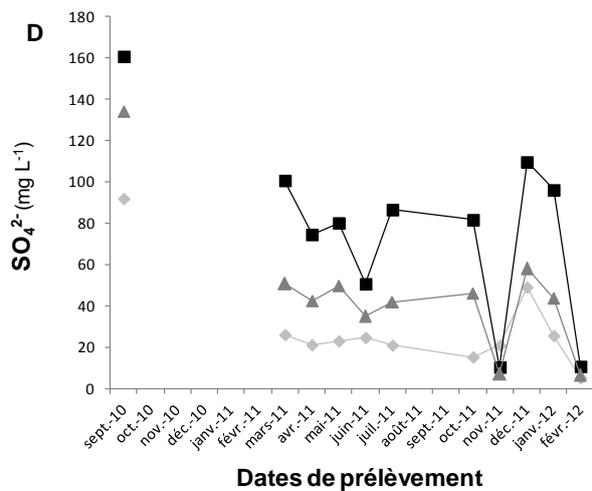
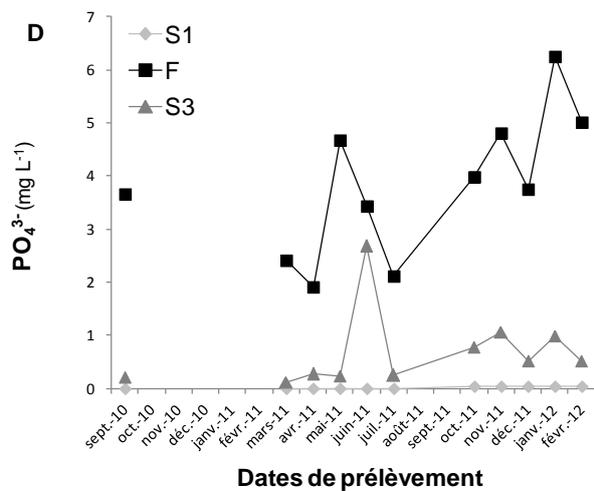
**Annexel** : Variation de la pluviométrie enregistrée dans la station Fès- Saïs, fournie par la direction régionale de Métrologie Nord- Est de Fès, pendant la période d'étude

Année	2011									2012	
Jour	Sept	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Octobre	Novembre	Décembre	Janvier	Février
1	0	0	0	70.3	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0.1	2.6	0	0	0	0	13.5	0	19.4
3	0	0	7.3	0	0	0	0	18.2	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	37.8	0	0	0
5	0	0	0	0	6	0	0	28.6	0	0	0
6	0	0	0	0	27.1	0	0	1.4	0	0	0
7	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0.1
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	18.7	0	0	0	0	0	0	0
11	0	5.7	0	26.1	0	0	0	0	0	0	0
12	0	11.4	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0
13	0	2.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	0	3.7	0	0	0	0	0	7.2	0	0	0
15	0	8.2	0	6.3	0	0	0	0	0	0.7	0
16	0.6	16.9	0	1.2	0	0	0	0	0	14.4	0
17	0	0	0	1.2	0	0	0	1.1	0	0	0
18	0	0	4	55.3	0	0	0	3.5	11.5	0	0
19	0.1	0	0	2.8	0	0	0	25.3	0	0	0
20	0	0	0.6	0	0	0	0	12.3	0	0	0
21	0	0	3	0	0	0	3.5	28.5	0	0	0
22	0	0	9.2	0	0	0	0.1	16.5	0	0	0
23	0	0	3.2	0	0	0	9.6	0	0	0	0
24	0	0	17.9	0	0	0	22	0	0	0	0
25	0.1	0	0	0	0	0	0.9	0	0	0	0
26	0.3	0	0	2.7	0	0	0	0.4	0	2.5	0
27	0	0	0	20.3	0	0	34	0	0	14.8	0
28	0	0	22.9	0	0	0	0.1	0	0	0	0
29	0	0	42	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0	0	4.9	0	0	0	0	0	0	0	0
31		0		0		0	0		0	0	

## Annexe 2 : Variation temporelle des ions majeurs, COD et MES dans les sites S1, F et S3



## Annexe2 : (suite)



**Annexe 3 : Variation temporelle des ETM dissous (D) et particulaire (P) dans les sites S1, F et S3**
