



THESE

Présentée pour obtenir les titres de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID - TLEMEN

Faculté des sciences de la nature et de la vie et sciences de la terre et de l'univers

Département de l'Ecologie et de l'Environnement

Laboratoire d'écologie et gestion des écosystèmes naturel

Spécialité : Ecosystème Aquatique : Biodiversité, Fonctionnement et Anthropisation

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Spécialité : Hydrologie, Hydrochimie, sol, Environnement

Par

M. Benabdelkader Amine

Sources et transferts des éléments majeurs et traces dans le bassin versant de la Tafna (Algérie) : approches géochimiques et hydrochimiques

Thèse soutenue le 14/06/2019, devant le jury composé de :

Probst Jean Luc	Directeur de Recherche	CNRS, Toulouse	Président
Taleb Amina	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Probst Anne	Directeur de Recherche	CNRS, Toulouse	Co-directrice de thèse
Radakovitch Olivier	Directeur de Recherche	IRSN, Marseille	Rapporteur
Boulahdid Mostefa	Professeur	ENSSMAL, Alger	Rapporteur
Blanc Gerard	Professeur	Université de Bordeaux I	Examinateur
Belaidi Nouria	Professeur	Université de Tlemcen	Invitée

Année universitaire 2018-2019

Remerciements

Après un long parcours, c'est le temps des remerciements. Ma pensée s'élargit aux nombreuses personnes qui m'ont soutenu durant mon parcours.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes plus sincères remerciements à mes directrices de thèse Anne Probst et Amina Taleb. Je ne remercierai jamais assez Anne Probst qui était toujours là pour m'aider, m'orienter et de son appui scientifique, m'avoir immergé dans le monde de la biogéochimie et de m'avoir transmis les sens de la rigueur, de la précision et de la méthode. Je serai toujours reconnaissant à Amina Taleb qui m'a fait confiance pour débiter cette aventure. Elle a été toujours derrière moi pour m'aider, m'encourager, m'épauler et pour ses précieux conseils.

Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude aux membres de jurys. J'adresse tout d'abord mes sincères remerciements à Jean Luc Probst d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance et pour avoir participé à mon travail de rédaction d'articles et pour ses conseils enrichissants. Mes vifs remerciements vont également à Mrs. Mostefa Boulahdid, Olivier Radakovitch, Gérard Blanc et Mme Nouria Belaidi pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs et examinateurs de ce travail.

Je remercie tous les membres de mes deux laboratoires LEGEN (laboratoire d'écologie et gestion des écosystèmes naturelles) à Tlemcen et EcoLab (Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement) à Toulouse.

Je tiens à remercier deux dames irremplaçables dans l'équipe à l'EcoLab pour leur amabilité et qui m'ont aidé durant mes expérimentations et ma présence à EcoLab : mes chères Marie-José Tavella et Virginie Payre.

Il m'est impossible d'oublier Annick Corrège notre secrétaire pour son professionnalisme et sa sympathie.

Avec beaucoup d'émotion, je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont soutenu, à commencer par ceux qui m'ont aidé sur le terrain : Ibrahim Zenagui, Zineb Benkbile, Hanane Sebbagh et Inal Zaki et surtout à Amine Zettam pour son aide et son soutien durant la thèse ; mes collègues du bureau Déonie Allen, Oussama Chemssi et à surtout Vivien Ponnou-Delaffon pour sa bonne humeur et sa compagnie durant la rédaction. Je suis tout particulièrement gré à mes amis d'Ecolab,

Elsa, Diane, Juan, Adrien, Alpha, Clément, Roxelane, Columba, Xi, Xinda, Thomas, Marine, Eva, Steve et Chuxian, pour les bons moments passés au laboratoire.

Je remercie aussi Sandrine et Laurent Rynaude ainsi que Sarah Baba Ahmed et sa famille pour leur soutien dans la ville Rose.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, ma maman (Kamila) et mon papa (Benali) qui ont fait en sorte de m'offrir les conditions nécessaires pour accéder au haut niveau. Je remercie particulièrement mes chers sœurs et frères (Nadhir, Nawel, Hidya et Anes), mon beau-frère (Mohammed) et mes petits neveux et bijoux (Amira et Chahid), ainsi que toute ma famille à Tlemcen.

Liste des Figures

Figure 1 : Relation dose-effet d'éléments essentiels (par exemple Zn, Cu) et non essentiels (par exemple Cd, Pb) (Bliefert et Perraud, 2009).....	12
Figure 2 : Fraction de métaux adsorbés (anions, a et cations, b) sur une surface d'hydroxydes de fer (III) en fonction du pH (Sigg et al., 2001).....	29
Figure 3 : Relation entre la charge de surface de quelques colloïdes représentatifs et le pH de l'eau de rivière (Sigg et al., 2006)	30
Figure 4 : Principaux processus d'interaction des éléments traces métalliques dans les milieux aquatiques (Audry, 2003 ; Burdige, 2006 ; modifié par Ghanem, 2008)	33
Figure 5 : Les différentes fractions contenant des ETM adsorbés ou complexés sur les sédiments et le sol (selon Baize, 1997)	35
Figure 6 : Relation entre $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ montrant les compositions isotopiques de différentes sources de Pb (Komárek et al., 2008).	38
Figure 7 : Carte de localisation et de morphologie du bassin versant de la Tafna. (Carte réalisée à partir du Modèle numérique de terrain de base)	43
Figure 8 : Evolution des précipitations, de la température et des débits en moyenne mensuelle à l'aval de la Tafna de janvier 2001 à août 2015 (Données ANRH)	45
Figure 9 : Carte des types de sols du bassin versant de la Tafna (Carte réalisée à partir de la carte mondiale des sols, FAO)	47
Figure 10 : Carte d'occupation du sol du bassin versant de la Tafna.....	48
Figure 11 : Carte du taux de population des agglomérations dans le bassin versant de la Tafna....	51
Figure 12 : Carte de la localisation des stations de prélèvements dans le bassin versant de la Tafna (N. O. Algérie) (Benabdelkader et al., 2018).....	56
Figure 13 : Différentes étapes de traitement des sédiments.....	60
Figure 14 : Composition granulométrique des sédiments en % pour A/ la fraction grossière (<2000 μm) et B/ la fraction fine <63 μm pour toutes les stations étudiées le long de la Tafna et	

durant deux conditions hydrologiques différentes (LW : étiage ; HW : hautes eaux). Argile : <2µm; limon fin: 2-20µm; limon grossier: 20-63µm; sable: 63-2000µm.....74

Figure 15 : Diagrammes ternaires de la composition relatives des principaux oxydes dans les sédiments de la Tafna et de la moyenne des roches mères avec : (A) les pôles CaO+MgO+Na₂O+K₂O, Al₂O₃+Fe₂O₃ et SiO₂, (B) les pôles CaO+MgO, Al₂O₃ et Fe₂O₃+MnO et (C) les pôles Na₂O+K₂O, CaO et MgO (avec triangle zoomé à droite). Pour les sédiments, deux campagnes août 2015 (étiage = LW) et février 2016 (hautes eaux = HW) sont représentées.....79

Figure 16 : Valeur moyenne des paramètres physico-chimiques (pH, T°, O₂ et PR) dans les eaux de la Tafna pour les différentes stations de prélèvement (variation spatiale) et pendant deux conditions hydrologiques différentes (HW : hautes eaux ; LW : étiages).....85

Figure 17 : **A/**Diagramme ternaire de la composition en cations majeurs de la Tafna des campagnes de août 2015 (étiage = LW) et février 2016 (hautes eaux = HW).et **B/** Diagramme de Piper de la composition en cations (Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺+K⁺) et anions majeurs (CO₃⁻+HCO₃⁻, Cl⁻+NO₃⁻, SO₄²⁻) et de la combinaison des deux.....89

Figure 18 : Relation entre la concentration en sodium et en chlorures dans les eaux de la Tafna pour la campagne de février 2016.....89

Figure 19 : Relation entre l'indice de saturation SI de la calcite et le pH dans les eaux des différentes stations de la Tafna (n= 10, p<0.01).....93

Figure 20 : Relation entre le Kd (g.l⁻¹) des cations majeurs et du Bore dans les eaux de la Tafna et l'indice de saturation (SI) vis-à-vis de la halite.....94

Figure 21 : Variation de la concentration en COD dans les différentes stations de la Tafna (hautes eaux, février 2016).....95

Figure 22 : Distribution spatiale d'abondance relative des concentrations moyennes des ETM dans les sédiments de chaque station échantillonnée dans le bassin versant de la Tafna.....98

Figure 23 : Flux des ETM dans deux conditions hydrologiques différentes pour trois stations aval (T7, I5, T8). Figure A et B en hautes eaux (Février, 2016) pour Cu, Mn, Cr, Ni, Co (A) et Fe, Zn (B), Figure C et D en basses eaux (Aout, 2015 pour Cu, Mn, Cr, Ni, Co (C) et Fe, Zn (D)104

Figure 24 : Graphes de « Boîtes à moustache » des concentrations en ETM en phase dissoute : Pb (A/B), Co (C/D), Cu(E/F), Mn (G/H), Cd (I/J), Ni (K/L), Cr(M/N), Fe (O/P)) selon deux conditions hydrologiques différentes (4 campagnes en basses eaux (figures de gauche) et 4 campagnes en hautes eaux (figures de droite)) pour chaque station du bassin versant de le Tafna.....108

Figure 25 : Relations entre les concentrations en Na, Cl, Ni et Co dans la phase dissoute des eaux de la Tafna pour la campagne février 2016 de hautes eaux114

Figure 26 : Histogramme de la variation du Kd en fonction des conditions hydrologique dans chaque station, Co (A), Ni (B), Zn (C), Cr (D). LW : en rouge=basses eaux, Août 2015 ; HW : en bleu = hautes eaux, Février 2016.....117

Figure 27 : Relation entre le Kd des ETM et leurs concentrations en phase dissoute Co (A), Ni (B), Zn (C), Cr (D), Cd (E), Mn (F), Pb (G), Cu (H). LW : en rouge=basses eaux, Août 2015 ; HW : en bleu = hautes eaux, Février 2016.....118

Figure 28 : Relation entre Kd de Mn (A) et Zn (B) et pH des eaux. Les stations dans le cercle ne sont pas prises en considération dans la relation.....120

Figure 29 : Relation en le Kd et le COD (carbone organique dissous) pour Ni (A), Cu (B). N=10, Février 2016. Les stations dans le cercle ne sont pas prises en considération dans la relation....121

Figure 30 : Relation entre la concentration de Cu en phase dissoute et la fraction extractible (EDTA+CaCl₂) des sédiments de la Tafna. Les stations dans le cercle ne sont pas prises en considération dans la courbe de la relation. HW = Octobre 2014, LW = Juin 2014.....123

Liste des Tableaux

Tableau I : Concentration des éléments traces métalliques et terres rares dans les différents types de roches magmatiques et sédimentaires (Turekian and Wedepohl, 1961).....	22
Tableau II : Sources anthropiques potentielles de quelques ETM (Sources : Lagerwerff and Specht, 1970 ; Frank and others, 1976 ; Wigington and others, 1983 ; Moore and Ramamoorthy, 1984 ; Harned, 1988 ; KabataxPendias and Pendias, 1992 ; Lee and others, 1994 ; Alloway, 1995 ; Raine and others, 1995 ; Monaci and Bargagli, 1997 ; Sutherland, 1999). *référence (Pacyna et Pacyna, 2001 ; Rausch de Traubenberg et al., 2013).....	28
Tableau III : Différents agents extractants utilisé dans la littérature selon Sahuquillo et al. (2003).....	35
Tableau IV : Différents herbicides, fongicides et fertilisants utilisés dans le bassin versant de la Tafna (Ministère d’agriculture algérien, 2011).....	50
Tableau V : Inventaire de quelques unités industrielles (Belhadj, 2002, Ministry of Energy and Mining of Algeria, 2007). * : Source : Inspection de l’environnement de Tlemcen (1999).....	53
Tableau VI : Localisation des différentes stations d’étude et les raisons du choix des stations.....	57
Tableau VII : Différents campagnes réalisées et les différents analyses effectuées pour chaque campagnes ainsi que le débit dans la station T8. HW : hautes eaux, LW : basses eaux. EM : éléments majeurs, ETM : éléments traces métalliques.....	65
Tableau VIII : Concentrations en éléments majeurs des roches et des sédiments de la Tafna ; Min= minimum ; Max= maximum ; Mean= moyenne ; σ = ecart type (n=40, cette étude) ; $\tau_{z,r,j}$: indice de transfert de masse (Brimhall and Dietrich, 1987) ; a : Bowen (1979) ; b : Upper Continental Curst (Wedepohl1995). Sed = sediment.....	76
Tableau IX : Concentrations moyennes des cations et anions, du COD (carbone organique dissous), de la silice (H ₄ SiO ₄) et du bore (B) dans les eaux de la Tafna (Min= minimum ; Max=	

maximum ; σ =écart type ; Mean= moyenne, BI= Balance ionique) (n=10). WWRC : word water river concentration (Meybeck and Helmer, 1989).....88

Tableau X: Indice de saturation des minéraux carbonatés (Calcite, Dolomite, Aragonite), évaporitiques (Anhydrite, Gypse, Halite) et argileux (Illite, Kaolinite) calculé pour les eaux (Hautes eaux, février 2016) des différentes stations de la Tafna.....93

Tableau XI : Concentration (minimale : Min ; maximale : Max ; moyenne : Mean) des ETM dans les sédiments et les roches de la Tafna (Benabdelkader et al., 2018). TEC (seuil d'effet de la concentration sur des organismes vivants), PEC (effet probable de la concentration sur des organismes vivants). * d'après MacDonald et al. (2000).....98

Tableau XII : Concentrations (minimale : Min ; maximale : Max ; moyenne : Mean) des ETM dans les eaux de la Tafna (n=80) ; CNRM : concentrations naturelles des rivières du monde selon Meybeck et Helmer (1989) ; Sebou Rivers (Koukal et al., 2004).....100

Tableau XIII : Résultats du test de Mann Whitney U relatif à la comparaison des concentrations des ETM dans les eaux la Tafna entre conditions hydrologiques saisonnières : basses eaux (LW, 4 campagnes en basses eaux,) et hautes eaux (HW, 4 campagnes en basses eaux4 campagnes en basses eaux4 campagnes en basses eaux). Les valeurs soulignées sont les valeurs significatives ($p<0.05$) avec $N = 40$ pour les deux conditions (hautes eaux et basses eaux)..... 109

Tableau XIV : Matrice de corrélation entre les concentrations en éléments majeurs et traces (R ; n=20) dans la phase dissoute des eaux de la Tafna ; gras souligné : $P<0.01$; gras non souligné : $P<0.05$112

Tableau XV : Matrice de corrélation entre les concentrations en éléments traces et majeurs et les paramètres physico-chimiques (R ; n=10) dans la phase dissoute des eaux de la Tafna (campagne hautes eaux Février 2016); gras souligné : $P<0.01$; gras non souligné : $P<0.05$113

Liste des abréviations

ETM : Eléments traces métalliques

EM : Eléments majeurs

HW : Hautes eaux (high water)

LW : Basses eaux (low water)

COD : Carbone organique dissous

REE : Terres rares (Rare earth elements)

LREE : Terres rares légères

HREE : Terres rares lourdes

MREE : Terres rares moyennes

Dam : Barrages

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Contexte Général.....	9
I.1. Eléments traces : définition.....	10
I.2. Caractéristiques et impact de quelques éléments traces cibles dans cette thèse	11
I.3. Source des éléments traces dans les milieux aquatiques.....	19
I.3.1. Sources naturelles.....	20
I.3.1.1. Apports géogéniques.....	20
I.3.1.2. Eruptions volcaniques	22
I.3.1.3. Transports et retombées atmosphériques naturels.....	23
I.3.2. Sources anthropiques	23
I.3.2.1. Activités industrielles et retombés atmosphériques.....	23
I.3.2.1.1. Les exploitations minières.....	24
I.3.2.1.2. Les activités pétrochimiques	24
I.3.1.1.3. La combustion du charbon	25
I.3.2.2. Activités agricoles.....	26
I.3.2.2.1. Les fertilisants	26
I.3.2.2.2. Les pesticides	27
I.4. Paramètres de contrôle des éléments traces dans le milieu aquatique	28
I.4.1. Paramètres physico-chimiques.....	29
I.4.1.1. Le pH.....	29
I.4.1.2. Les conditions d'oxydoréduction.....	30
I.4.2. La texture des sédiments	31
I.4.3. Les principaux processus d'échange solide-liquide	31
I.5. Extraction des ETM de la matière solide	34
I.6. Les outils géochimiques traceurs de contamination en éléments traces dans l'environnement.....	36
I.6.1. Normalisation et indices.....	36
I.6.2. Traceurs isotopiques.....	37
I.7. Contamination des bassins méditerranéens.....	38
Chapitre II : Matériel et Méthodes	41
II.1. Présentation du bassin versant de la Tafna	42
II.2. Caractéristiques du site d'étude	43
II.2.1. Climatologie régionale.....	43
II.2.2. Hydrologie	45

II.2.3. Lithologie.....	46
II.2.4. Pédologie	46
II.2.5. Occupation des sols	47
II.2.6. Intensité de l'érosion.....	49
II.2.7. Les activités anthropiques dans le bassin versant	49
II.2.7.1. Activités agricoles.....	49
II.2.7.2. Croissance démographique	51
II.2.7.3. Activité Industrielles.....	52
II.2.7.4. Les barrages	54
II.3. Echantillonnage et préparation des échantillons.....	55
II.3.1. Stratégie d'échantillonnage.....	55
II.3.1.1. Choix des stations	55
II.3.1.2. Prélèvements aqueux	56
II.3.1.3. Prélèvements des solides	58
II.3.2. Traitements des échantillons.....	58
II.3.2.1. Filtration des échantillons aqueux	58
II.3.2.2. Préparation des échantillons solides	58
II.3.2.3. Minéralisation de la phase solide.....	59
II.3.2.4. Extractions simples (lessivage à l'EDTA).....	60
II.4. Techniques analytiques.....	60
II.4.1. Mesure des paramètres physico-chimiques	60
II.4.2. Analyse des ions majeurs par chromatographie ionique.....	61
II.4.2. Alcalinité.....	61
II.4.4. Carbone organique dissous	61
II.4.5. Analyse des ETM dans les eaux par SAAF.....	62
II.4.6. Dosage des éléments majeurs, traces métalliques et terres rares par ICP-OES et MS	62
II.4.7. Analyse élémentaire C et N	63
II.4.8. Analyse isotopique du plomb pour les sédiments.....	63
II.5. Analyses des données	66
II.5.1. Analyses statistiques	66
II.5.1.1. Analyses univariées	66
II.5.1.2. Analyses multivariées	66
II.5.2. Estimation des contaminations	66
Chapitre III : Caractéristiques géochimiques des eaux, des sédiments et des roches de la Tafna.....	69
III.1. Composition géochimique en éléments majeurs de la phase solide et dissoute de la Tafna	72

III.1.1. Composition des roches et des sédiments.....	72
III.1.1.1 Granulométrie des sédiments	72
III.1.1.2 Composition chimique des sédiments et des roches.....	75
III.1.2. Composition chimique des eaux.....	81
III.1.2.1. Paramètres physico-chimiques	81
III.1.2.1.1. Température (T).....	81
III.1.2.1.2. Potentiel hydrogène (pH)	82
III.1.2.1.4. Oxygène dissous.....	83
III.1.2.1.5. Conductivité	84
III.1.2.2. Les éléments majeurs dans les eaux de la Tafna	85
III.2. Composition géochimique en éléments traces métalliques de la phase solide et dissoute de la Tafna.....	96
III.2.1. Les éléments traces métalliques dans les roches et les sédiments	96
III.2.2. Les éléments traces métalliques dans les eaux	99
III.3. Variation spatiale et saisonnière des concentrations en éléments traces métalliques dans la phase dissoute de la Tafna.....	100
III.4. Relation entre les concentrations en éléments traces métalliques, les paramètres physico-chimiques et les éléments majeurs dans les eaux de la Tafna	109
III.5. Relation entre la phase dissoute et sédimentaire des ETM	115
III.5.1 Contribution des sédiments à la composition en phase dissoute des ETM et influence hydrologique sur le coefficient de partage (Kd).....	115
III.5.2. Influence du pH et du COD sur le Kd	119
III.5.2.1. Relation entre Kd et pH.....	119
III.5.2.2. Relation entre Kd et COD	120
III.5.3. Caractérisation de la contribution de la phase extractible des ETM des sédiments à la phase dissoute.....	122
Contribution anthropique et facteurs influençant la répartition des éléments traces métalliques dans les sédiments de la Tafna.....	129
V.1. Introduction	130
V.2. Principaux résultats et conclusion	131
V.3. Publication.....	133
Chapitre V : Distribution, origine et devenir des terres rares dans les sédiments de la Tafna	185
V.1. Introduction	186
V.2. Principaux résultats et conclusions.....	188
V. 3. Publication.....	189
Conclusion Générale	241

Introduction Générale

La surface de la terre est recouverte de 71% d'eau avec une quantité limitée d'eau douce (3%). L'eau est la principale composante de toute matière vivante contribuant à son développement et sa croissance. Cependant la pollution des eaux et leur contamination entraînent de graves conséquences sur la santé environnementale et notamment humaine. Selon l'organisation mondiale de la santé (2002), les maladies infectieuses dues à la contamination de l'eau constituent la principale cause de mortalité chez les enfants de moins de cinq ans et chaque année davantage de personnes meurent d'une eau souillée. L'eau contaminée est à l'origine de 4 milliards de cas de diarrhée chaque année et provoque 2,2 millions de décès, principalement chez les enfants. À l'échelle mondiale, 24% des mammifères et 12% des oiseaux connectés aux eaux douces sont considérés comme menacés (UN WWAP, 2003). Dans certaines régions, plus de 50% des espèces de poissons natifs d'eau douce et près d'un tiers des amphibiens dans le monde, sont menacés de disparition (Vié et al. 2009), soit cinq fois plus que les espèces terrestres.

La disponibilité en eau à l'échelle des continents devient de plus en plus critique, surtout dans la région nord-africaine où elle a été estimée à moins de $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{personne}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ en 2007 (FAO, 2007). Le changement climatique entraîne une augmentation de la température moyenne annuelle de l'air et des variations dans les précipitations régionales, moyennes au niveau mondial (Shmidt and Arndt, 2018). Ces changements devraient se poursuivre et s'intensifier à l'avenir (Solomon et al., 2007) et contribuer à accroître la pénurie d'eau dans la région méditerranéenne. Une diminution des précipitations et une augmentation de la fréquence et de la durée des sécheresses, y ont été observées ces dernières années (Lehner et al., 2006; Schröter et al., 2005). Face au climat semi-aride, le début de la saison humide est marqué par des événements orageux avec des crues intenses, ce qui engendre un taux de transport solide (érosion) élevé.

D'autre part, la croissance de la population ainsi que le développement économique dans les pays méditerranéens ont accentué la pression sur les ressources en eau qui sont déjà limitées (Brooks, 2007 ; Yazdanpanah et al, 2014). Les problèmes environnementaux, notamment la contamination des eaux par certains éléments traces métalliques, viennent s'ajouter à ces pressions. La contamination par les éléments traces dans le milieu aquatique a alerté l'attention du monde entier en raison de sa toxicité, de son abondance et de sa persistance (Sin et al., 2001 ; Armitage et al., 2007). Les teneurs de ces contaminants dans les milieux aquatiques peuvent atteindre des valeurs parfois élevées devenant critiques pour le bon fonctionnement de l'écosystème.

Dans la zone critique, les éléments traces métalliques (ETM) sont présents à divers degrés de concentration dans ses différents compartiments (interface entre l'atmosphère, la végétation, le sol et la roche) (NRC, 2001). Les éléments traces peuvent être naturels, provenant de matériaux géogéniques et d'éruptions volcaniques, ou anthropiques provenant des émissions industrielles, des gaz d'échappement des véhicules, des mines, des effluents domestiques et de l'agriculture « moderne » (engrais organiques ou minéraux, pesticides,..). Ces apports ponctuels ou diffus d'ETM, qui existent depuis des années, voire des siècles, dans les milieux aquatiques se stockent dans certains compartiments de sédiments (Salomons, 1984 ; Martincic, 1990) et croissent en raison de l'augmentation des volumes générés des déchets, et de la diversification des sources et de la nature des pollutions.

Dans les phases dissoutes des eaux de rivière, la concentration des éléments traces est contrôlée par trois mécanismes principaux : l'altération des roches et les processus de cristallisation/précipitation, ainsi que la dilution (Gibbs, 1970). La répartition entre les phases dissoute et particulaire joue un rôle critique dans la distribution, le transport, le comportement et le sort des éléments dans le milieu aquatique (Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoit, 1995). Elle est contrôlée par les différents processus d'adsorption/désorption, dissolution/précipitation ainsi que les paramètres physico-chimiques du milieu (Sigg et al., 2006).

Les éléments en trace tels que, entre autres, le cuivre, le zinc, le chrome et le nickel sont indispensables au développement des végétaux et des animaux. Cependant, à de trop fortes doses, ils peuvent se révéler toxiques. D'autres, tels que le cadmium et le plomb, dont le caractère indispensable n'a pas été démontré, sont potentiellement toxiques (Adriano, 1986 ; Alloway, 1995). Quel que soit l'élément, il est nécessaire de préciser dans quelle mesure sa présence constitue ou non un risque pour les différents maillons de la chaîne trophique. La disponibilité de ces éléments dans le milieu est un paramètre clef permettant d'évaluer un impact potentiel sur les organismes vivants. Cette disponibilité permettant d'apprécier le transfert des éléments du sol aux végétaux par ex., ou du sédiment à l'eau, peut être estimée par de nombreuses méthodes d'extraction chimique (Lebourg et al., 1996).

Dans la région méditerranéenne, la pollution en particulier par les éléments traces, s'est intensifiée au cours de ces dernières décennies (Copat et al., 2012), affectant la qualité de l'eau, des sédiments (Palanques et al., 2008) et les organismes marins (Copat et al., 2012). Certains

auteurs ont mis en évidence la contamination par les éléments traces dans certaines rivières méditerranéennes et leurs estuaires, par exemple en France (Radakovitch et al., 2008 ; Roussiez et al., 2011, 2012; Reoyo-Prats et al., 2017), en Espagne (Llobregat, Casas et al., 2003), Grèce (Dassenakis et al., 1997) et Tunisie (Ennouri et al., 2010), au littoral d'Algérie (Inal et al., 2018) ainsi qu'à l'estuaire de la Tafna (Koudri et al., 2016).

Le bassin versant de la Tafna ne fait pas l'exception aux impacts des activités anthropiques avec ses trois zones industrielles (Zone industrielle (ZI) de Maghnia, ZI de Tlemcen, ZI de Remchi), et les apports liés aux intrants agricoles (fertilisants) à l'aval du bassin, notamment. La pollution est accentuée par les rejets non traités déversés directement dans le bassin versant, les traitements par les pesticides des terrains agricoles... La présence de 5 barrages contribue à la rétention, au stockage et au relargage décalé des contaminants transportés notamment avec les sédiments de rivière, en relation avec les événements hydrologiques rapides et intenses dans ces conditions climatiques, mais aussi en lien avec leur fonctionnement (lâchers).

Le bassin versant de la Tafna représente un modèle pour l'étude du fonctionnement biogéochimique centré sur le transfert de ces éléments à différentes échelles de l'hydrosystème oued et de leurs interactions avec le vivant, dans des régions semi arides où les données font défaut. Il est donc fondamental d'évaluer la qualité des eaux et des sédiments des rivières impactées par les activités anthropiques, de comprendre et tracer les sources, la répartition et le devenir des contaminants, et de quantifier leur transfert vers l'aval, afin de mieux cerner leur impact dans ces conditions de ressources limitées.

Ainsi, la problématique de la thèse porte sur l'origine, le flux et le devenir des contaminants métalliques, leur partition au sein de la rivière (interface eau/sédiment) dans différentes conditions hydroclimatiques, mais également ceux des éléments majeurs pour cerner l'origine naturelle des éléments et les processus de contrôle lors des transferts.

Le sujet a pour objet de :

- Caractériser et quantifier les éléments traces métalliques (y compris les terres rares) dans un système d'oued, ainsi que d'étudier les mécanismes de leur transfert.
- Déterminer les facteurs de contrôle et l'origine du transport par l'oued Tafna de la matière et des contaminants métalliques vers la mer.

- Définir des zones sensibles à la contamination pour certains métaux cibles.

Pour atteindre ces objectifs, notre démarche a été :

1/ d'identifier et évaluer la contamination en métaux des eaux et sédiments de fond dans le bassin versant de la Tafna, par des outils géochimiques et isotopiques.

2/ tracer les différentes sources polluantes par les ETM dans les sédiments et l'eau en relation avec les activités anthropiques présentes sur le bassin

3/ déterminer les mécanismes de transfert et du transport des éléments traces métalliques au sein du bassin versant de la Tafna ainsi que les influences des facteurs naturels (altération chimique, érosion physique, géomorphologie, conditions hydrologiques par ex.) et anthropiques (sources de pollutions ponctuelle ou diffuse, présence de barrages etc...).

Le premier chapitre de cette thèse est dédié à présenter l'état de l'art sur les principales caractéristiques des éléments traces métalliques, leur sources, le comportement et les caractéristiques de ces éléments, ainsi que la compréhension des différents processus géochimiques qui influencent leur comportement.

Le second chapitre est consacré aux caractéristiques de la région et du bassin versant en caractérisant les différents paramètres environnementaux et anthropiques qui peuvent influencer la teneur des éléments traces dans les eaux et sédiments. Dans un second temps, les différentes techniques d'échantillonnages et analytiques sont présentées.

Le troisième chapitre a pour objectif de caractériser les concentrations des éléments majeurs et traces dans les roches, les sédiments et les eaux de la Tafna, ainsi que déterminer les sources des ETM, évaluer la distribution spatiale et saisonnière des ETM dans les eaux, et enfin, identifier les paramètres de contrôle des transferts des ETM.

Le quatrième chapitre est consacré à (i) l'évaluation de la distribution spatiale des éléments traces métalliques dans les sédiments de surface de la Tafna, (ii) la détermination de l'influence des apports anthropiques, (iii) la caractérisation de l'intensité de la contamination et des différentes sources des éléments traces métalliques en utilisant quelques indicateurs, et enfin (iv) la mise en évidence du rôle des conditions environnementales (barrages, hydrologie, érosion,

géomorphologie) sur le comportement des éléments traces métalliques, leur transfert vers l'aval et leur disponibilité.

Enfin, **le cinquième chapitre** vise à quantifier les terres rares et à analyser leur répartition dans les sédiments du bassin de la Tafna, à identifier les distributions et anomalies, les sources naturelles et anthropiques, ainsi que leurs principaux facteurs de contrôle. Une évaluation de l'influence des conditions hydrologiques et des barrages sur le transfert des terres rares vers l'aval, et enfin la détermination de la fraction potentiellement disponible de terres rares, est réalisée.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale, et des perspectives à ce travail, sont proposées.

Chapitre I : Contexte Général

Introduction

La mise en œuvre de notre démarche nécessite une évaluation des connaissances de la littérature sur le sujet. L'objectif de ce chapitre est de comprendre les sources et le comportement des éléments traces dans les bassins versants et les différents processus géochimiques qui influencent le comportement et les transferts des éléments traces.

I.1. Éléments traces : définition

Contrairement aux éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, P, Mn, S et Ba) dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre représente plus de 99%, les éléments traces sont des éléments dont la concentration est inférieure à 0,1% (Baize, 1997). Ces éléments ne représentent que 0,6% du total des éléments chimiques (Alloway, 1990 ; Baize, 1997). Ils sont au nombre de 68, si on inclut les éléments traces métalliques et les terres rares. Comme tous les composants chimiques de la croûte terrestre, les éléments traces participent aux grands cycles biogéochimiques (Nriagu et Pacyna, 1988). Une partie des éléments traces métalliques font partie de la famille chimique des métaux (Cu, Cr, Zn, Pb, Cd) et d'autres des métalloïdes (Se, B, As, Sb).

Une autre famille d'éléments traces est celles des terres rares (REE). Elles regroupent 15 éléments de la série des lanthanides (La à Lu). Leur numéro atomique est inclus entre 51 et 71. Elles ont un comportement géochimique proche mais néanmoins distinct dans les systèmes naturels, selon l'élément individuel des terres rares ou le groupe de REE considéré (terres rares légères : La-Nd : terres rares moyennes : Nd-Sm ou terres rares lourdes : Sm-Yb) (Henderson, 1984 ; Sholkovitz, 1995). Les REE sont électropositives et trivalentes à l'exception de Ce et de Eu, qui ont de multiples valences (Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} et Eu^{3+}) dans l'environnement naturel (Aide et Aide, 2012). Dans les atomes des terres rares, les orbitales 4f sont progressivement remplies avec de nombres atomiques croissants. En conséquence, la configuration des électrons de valence de la couche la plus externe est la même pour tous les éléments des terres rares. Une autre conséquence liée est la "contraction des lanthanides" par laquelle le rayon ionique décroît progressivement de La^{3+} (1,16 Å) à Lu^{3+} (0,97 Å) (Protano et Riccobono, 2002).

I.2. Caractéristiques et impact de quelques éléments traces cibles dans cette thèse

Les éléments traces ne sont pas biodégradables et ils ont tendance à s'accumuler dans la chaîne alimentaire. Quelques éléments traces métalliques (Mn, Zn, Co, Mo, Cu) sont des composants essentiels pour la catalyse métabolique avec une plage de concentration spécifique pour chaque fonction. Cependant, dans de nombreux cas, nous ne connaissons pas cette "plage optimale" de concentrations. L'apparition de plages de concentration inadéquates est plus fréquente (par exemple pour la croissance ou la production de biomasse) que la présence d'un niveau de concentration optimal (Alloway et Ayres, 1997). En revanche, le caractère bénéfique pour les processus biologiques d'autres éléments traces métalliques (Cd, Pb, Hg, Sn, REE), n'est pas démontré (Figure 1).

Les métaux et les métalloïdes sont présents dans une variété de composés tels que des ions libres, des complexes inorganiques, des complexes organiques, des espèces métalliques liées à des matières organiques de haut poids moléculaire (lipides, acides humiques, polysaccharides) ou adsorbées sur des argiles et des colloïdes dans l'environnement. Leur «spéciation» joue un rôle important dans l'estimation de la mobilité, de l'activité biologique et de la toxicité (Navrátil et Minařík, 2002).

Le méthylmercure, par exemple, est plus toxique pour les animaux que le mercure élémentaire, car il peut facilement franchir la barrière hémato-encéphalique, entraînant des lésions du cervelet et du cortex. De même, le chrome hexavalent Cr^{6+} est beaucoup plus toxique que le chrome trivalent Cr^{3+} . Cependant, l'immobilisation des éléments traces (par ex., la précipitation de PbSO_4) par les particules diminue leur disponibilité pour les organismes aquatiques (Brown et al., 1999 ; N'Guessan, 2008). Certains éléments sont des nutriments pour la vie végétale et/ou animale à de faibles concentrations et toxiques à des concentrations élevées.

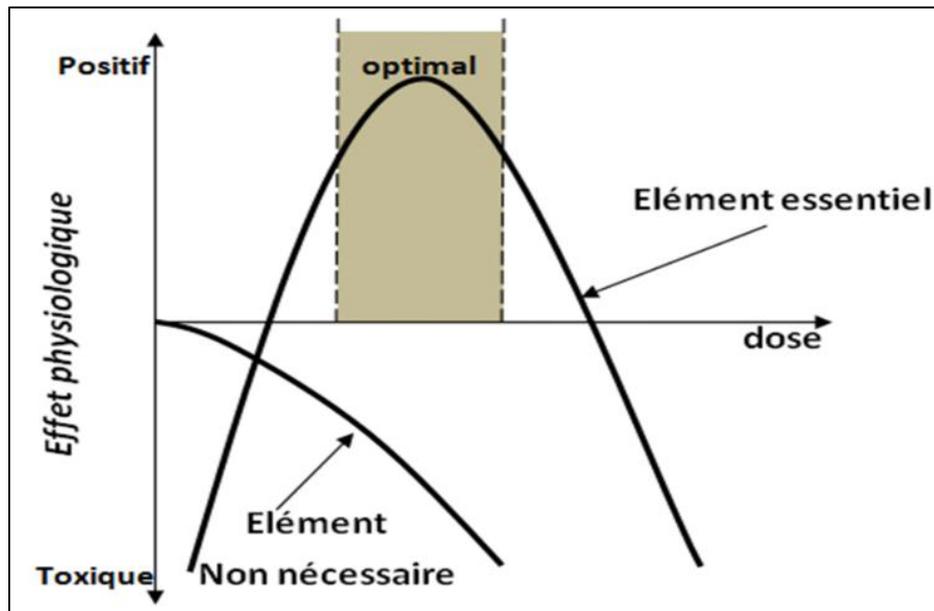


Figure 1 : Relation dose-effet d'éléments essentiels (par exemple Zn, Cu) et non essentiels (par exemple Cd, Pb) (Bliefert et Perraud, 2009).

Plomb est de numéro atomique 82, il appartient à la famille des cristallogènes, sa source minérale principale est la galène (PbS). Dans les eaux aquatique le plomb existe sous forme de cation divalent (Pb^{2+}), dans les eaux acides, il est souvent associé avec les sulfates, par contre dans les eaux alcalines ($6 < pH < 8$), il est associé aux carbonates naturels ($PbCO_3$), alors que dans le cas d'un $pH > 8$, il est complexé par des hydroxydes ($Pb(OH)_2$).

Dans le milieu aquatique, les macroinvertébrés sont très variablement sensibles au plomb, par exemple les daphnies (*Ceriodaphnia dubia*) présentent une concentration létale ($LC_{50,48h}$) de $248 \mu g.l^{-1}$ (Sepharr et Fiandt, 1986). Lorsque la concentration de plomb dans les algues dépasse 500 ppb, les enzymes nécessaires à la photosynthèse sont inhibées (Taub, 2004), en conséquence une diminution de la croissance des algues ce qui signifie moins de nourritures pour les prédateurs ce qui influence négativement sur la chaîne alimentaire.

Les poissons sont plus sensibles au plomb que les algues, lorsque les concentrations de plomb dépassent 100 ppb, la fonction branchiale est affectée. Les embryons et les alevins sont plus

sensibles aux effets toxiques du plomb que les adultes. Le plomb est plus toxique lorsque le pH est faible et dans l'eau douce (Taub, 2004; Wright et Welbourn, 2002).

Le plomb est bioconcentré dans la peau, les os, les reins et le foie de poisson plutôt que dans les muscles (Wright et Welbourn, 2002). Comme c'est le cas pour d'autres métaux, la toxicité du plomb pour les poissons dépend en partie de l'espèce, les poissons rouges sont relativement résistants car ils peuvent excréter du plomb par leurs branchies (Landis et Yu, 2003).

Pour les hommes, les animaux et les plantes, le plomb n'est pas un élément essentiel. Avec ses composés, il constitue un poison fort de l'environnement. Le plomb parvient dans les plantes selon deux voies, d'une part il est absorbé par les stomates des feuilles ou bien à travers les racines et empêche la synthèse de la chlorophylle.

Dans le corps humain, ce métal se trouve principalement sous forme de composé inorganique : (i) d'un côté, dans le système respiratoire sous forme d'aérosols contenant du plomb (absorption par les poumons), 30% à 40% du plomb inhalé atteint le sang, et (ii) d'un autre côté, par la nourriture et les boissons (absorption par l'intestin et l'estomac), 5% à 10 % digéré parvient dans le sang. Une partie du plomb est éliminée par l'urine mais la plus grande partie est stockée dans l'os et prend la place du calcium (Cotran et al., 1990). Le plomb bloque les groupes thiol libres des enzymes ce qui provoque des maladies de sang (Grandjean, 1984 ; Bliefert et Perraud, 2009) et peut aussi engendrer des effets physiologiques et neurologiques (Plumlee et Ziegler, 2003).

La concentration maximale de Pb recommandée dans l'eau potable est de $10 \mu\text{g l}^{-1}$.

Cadmium est de numéro atomique 48, sa source minérale principale est la sphalérite (ZnS) et la greenockite (CdS, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$). Dans les eaux naturelles, il peut être sous plusieurs formes : ion Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, CdCO_3 , et complexé avec la matière organique et inorganique. L'ion Cd^{2+} est prédominant dans les eaux de $\text{pH} < 8$; au-dessus de ce pH, il est souvent sous forme de CdCO_3 (Hem, 1972). Le cadmium a également une affinité avec plusieurs ligands : complexe CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , et HCO_3^- (Long and Angino, 1977). La solubilité des complexes d'hydroxyde de cadmium diminue à mesure que le pH augmente, en raison de la formation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ solide.

Tout comme le plomb, le cadmium n'est pas identifié comme élément essentiel pour les êtres vivants. A travers la chaîne alimentaire, il s'accumule dans les plantes et les animaux ainsi que

dans le corps humain, dont il ne peut pas être partiellement désorbé (temps de demi-vie biologique élevée).

Dans les eaux douces, le contrôle dominant est un processus de sorption aux solides en suspension tels que les argiles. La co-précipitation avec du fer et du manganèse dissous est également importante pour le devenir du cadmium dans l'environnement. Le cadmium interfère avec l'absorption du calcium aux sites de liaison du calcium des organismes aquatiques (Verbost et al. 1987; 1989; Reid et McDonald 1988), ce qui provoque des effets organismes aquatiques, Chez les invertébrés aquatiques, le cadmium inhibe l'afflux de calcium, causant des dommages cellulaires (Soegianto et al. 1999), et affecte l'osmorégulation (Felton et al. 2008). Chez les poissons, Cd inhibe l'absorption de calcium par les branchies (Verbost et al. 1987; 1989). L'ampleur de l'inhibition du calcium dépend de la concentration, de la biodisponibilité dans l'environnement aquatique et du temps d'exposition (Verbost et al. 1989) pour les plantes aquatiques et les algues, l'absorption de Cd a des effets néfastes en inhibant la photosynthèse, la croissance et la synthèse de la chlorophylle, réduisant ainsi l'absorption d'eau et de nutriments (Faller et al. 2005).

Pour l'humain, les reins et le foie constituent la cible la plus importante lors des intoxications chroniques ; l'accumulation de Cd peut conduire à un arrêt complet des fonctions rénales accompagnée d'une intoxication urinaire. Des composés de Cd (chlorures, oxydes, sulfates, chromates, sulfures de cadmium) sont cancérogènes. Cd est toxique pour les végétaux et les animaux (Benito et al., 1999).

Cuivre est de numéro atomique 29. Ses principaux minéraux porteurs sont la cuprite (Cu_2O), ténorite (CuO), chalcocite (Cu_2S) ou la chalcopyrite (CuFeS_2). Dans les eaux naturelles acides, il est sous forme d'ion Cu^{2+} ($\text{pH} < 6$), alors qu'il est sous forme $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ dans un milieu neutre, dans un milieu $7 > \text{pH} > 8$, il est souvent sous la forme de CuCO_3 , et enfin dans un milieu neutre dans un environnement à $\text{pH} > 8$, il est complexé avec le dihydroxide de cuivre (Millero, 1975 ; Callender, 2003).

Dans le milieu aquatique, généralement, la toxicité du cuivre sur les organismes aquatiques est basée sur ses interactions avec les protéines, enzymes, acides nucléiques et métabolites, de la paroi cellulaire, de la membrane et dans le cytoplasme (Flemming and Trevors, 1989). Pour les végétaux, algues et des plantes supérieures, le cuivre est nécessaire à leur croissance. Cependant, à des concentrations excessives, le cuivre agit sur la réaction primaire de la photosynthèse,

principalement associé au photosystème II, et affecte l'assimilation du carbone inorganique par la plante (Shioi et al., 1978).

Pour l'homme, le cuivre est essentiel au fonctionnement de nombreuses métalloprotéines et enzymes et joue également un rôle dans la régulation de l'expression des gènes. Il est nécessaire à la croissance, à la défense, à la résistance des os, à la production de cellules sanguines, au transport du fer et au métabolisme. Une carence en cuivre entraîne une anémie, des maladies neurologiques, l'ostéoporose et des troubles des tissus conjonctifs. Elle peut provenir d'une maladie héréditaire génétique, la maladie de Menkes, caractérisée par une absorption intestinale réduite.

La toxicité de l'excès de cuivre est très rare, principalement par l'eau contaminée qui provoque des problèmes gastro-intestinaux. Dans ce cas également, il peut entraîner des maladies spécifiques : la maladie de Wilson et la toxicose idiopathique du cuivre. Dans la maladie de Wilson, l'excrétion dans la bile est réduite et le cuivre s'accumule dans le foie, le cerveau et les reins (Sadhra et al., 2007).

Zinc est de numéro atomique de 30, ses principaux minéraux porteurs sont la smithsonite ($ZnCO_3$), la sphalérite (ZnS), la zincosite ($ZnSO_4$) et l'hémimorphite ($Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$). Dans les eaux naturelles à un $pH < 8$ le zinc est sous forme de Zn^{2+} (Stumm & Morgan 1996) alors qu'à un $pH > 8$ il est sous forme de $ZnCO_3$.

Le zinc est un oligo-élément essentiel pour les organismes, cependant il a été ciblé comme élément toxique prioritaire selon US Environmental Protection Agency (2002). En effet, comme dans le cas de la plupart des ETM, des concentrations élevées de zinc dans l'eau peuvent avoir des effets néfastes sur les organismes aquatiques et peuvent affecter leur survie, leur croissance, leur reproduction et l'éclosions (USEPA, 1987; De Schamphelaere et al., 2005).

Le zinc est un nutriment essentiel, présent dans tous les tissus du corps humain. C'est un composant structural de plus de 300 enzymes, important pour le métabolisme de toutes les macromolécules, le métabolisme des acides nucléiques et le métabolisme d'autres minéraux (EC SCF, 2003). Il joue également un rôle important dans l'expression des gènes en tant que constituant de facteurs de transcription (domaines à doigts de zinc). Dans le génome humain, environ 10% des protéines ont le potentiel de se lier au zinc (Andreini et al., 2006).

Les carences en zinc sont rares, mais les apports en zinc sous-optimaux sont fréquents. La carence affecte donc de nombreux aspects de la santé, de la croissance, de la reproduction, de la susceptibilité aux infections et du comportement. *Acrodermatitis enteropathica* est une maladie génétique qui conduit à une carence en zinc.

L'excès de zinc provient de la pollution (OMS, 2001). Les symptômes d'une intoxication aiguë sont la nausée, les vomissements, la diarrhée, la léthargie et la fièvre. L'exposition chronique devrait interférer avec le statut du cuivre et la réponse immunitaire interférant avec la reproduction.

Arsenic est de numéro atomique 33, les principaux minéraux contenant de l'arsenic sont les Arséniates avec la scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la pharmacosidérite ($\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et pharmacolite (CaHAsO_4) et les arsénopyrites (FeAsS). Dans des conditions environnementales légèrement réduites, les arsenites prédominent, tandis que les arséniates sont plus courants dans les environnements bien oxygénés et riches en Eh.

Les ions As^{3+} et As^{5+} sont soumis à une série de transformations biologiques dans les systèmes aquatiques. De tels procédés produisent un grand nombre de composés tels que des polyméthylarsines, des arsénobétaines, des arsénocholines, etc. L'arsenic est principalement lié aux sédiments dans la plupart des cours d'eau. Les principales espèces présentes dans les sédiments sont l'arséniate d'aluminium, l'arséniate de fer et lié à la matière organique. L' As^{5+} est relativement immobile lorsqu'il est associé à des composés du fer, en particulier à des oxyhydroxydes ferriques. La désorption de l'arsenic des sédiments est contrôlée par l'Eh, le pH, la concentration en arsenic dans l'eau interstitielle des sédiments et les modifications du fer total et extractible. Dans des conditions de réduction, les oxyhydroxydes de fer peuvent être dissous et libérer As^{3+} dans les eaux souterraines. Dans des conditions acides, l'ion As^{3+} est assez mobile et la plupart des arséniates, comme les phosphates, auraient tendance à se dissoudre. On peut noter que la quantité d'arsenic dans les matériaux sédimentaires est beaucoup plus grande que la quantité d'arsenic des roches ignées altérées. En fait, une grande partie de l'arsenic est précipitée par des colloïdes, tels que l'hydroxyde de fer, et s'accumule donc dans les sédiments hydrolysés.

L'arsenic est un poison et un cancérigène, mais son implication dans le métabolisme de la méthionine (Uthus et Seaborn, 1996) donne à penser qu'il pourrait être essentiel pour l'homme (OMS, 2001). Il peut également être utilisé à des fins thérapeutiques, même contre certains types

de cancer (Florea et Busselberg, 2006). L'arséniate, As (V), est similaire au phosphate et est transporté avec les mêmes mécanismes.

La carence en arsenic chez les animaux affecte le muscle cardiaque et les mitochondries ; il entraîne également une altération du métabolisme de la méthionine. Chez l'homme, il est lié aux troubles du système nerveux et aux maladies vasculaires.

L'arsenic est présent dans de nombreuses formes organiques et inorganiques dans les aliments. En milieu marin, il est souvent organique et peut atteindre 50 mg. kg^{-1} de poids humide chez certaines algues et certains animaux. Les formes les plus toxiques sont As (III) et As (V) (Ventura-Lima et al., 2011), alors que les formes organiques méthylées sont considérées comme non toxiques. La toxicité comprend la dermatose, des dommages au foie, des problèmes neurologiques et des cancers

Cobalt est de numéro atomique de 27, ses principaux minéraux sont la cobaltite (CoAsS), skuttérodite (CoAs_2S_3) et érythrite ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Dans l'environnement, le cobalt se trouve sous forme Co^{2+} ou Co^{3+} ; il est fortement complexé par les oxydes de fer et de manganèse, en plus des argiles et des matières organiques (Baize, 1997). les processus d'adsorption rendent Co moins présent sous la forme dissoute, par contre, les chélates organiques de cobalt seraient très mobiles dans les sols et ainsi est facilement disponible pour les plantes (Juste et al., 1995).

Le cobalt est un élément essentiel en tant que partie intégrante de la vitamine B12 et est donc essentiel pour le métabolisme des folates et des acides gras. La carence chez l'homme n'est pas rapportée, mais une carence chez l'animal provoque une anémie.

La toxicité due à un excès de cobalt entraîne une cardiomyopathie et des lésions du muscle cardiaque dues à l'anoxie (Groupe d'experts, 2003).

Nickel est de numéro atomique 28, les principaux minéraux porteurs de Ni sont des silicates et la pentlandite ($(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$), l'awaruite (Ni_3Fe), la cohénite ($(\text{Fe, Ni, Co})_3\text{C}$), l'haxonite ($(\text{Fe, Ni})_{23}\text{C}_6$).

Le nickel est un cofacteur pour certaines enzymes, l'uréase et d'autres (OMS, 1991). Il intervient dans le métabolisme de la méthionine, de la vitamine B12 et du folate, ce qui laisse penser qu'il pourrait être essentiel (Uthus et Seaborn, 1996).

Une carence en Ni entraîne une croissance réduite, des problèmes de reproduction et altère la distribution des autres éléments dans l'organisme. La toxicité entraîne également une anémie et une croissance ralentie. Les personnes sensibles peuvent réagir à de faibles doses.

Chrome de numéro atomique de 24. Son principal minéral est la chromite FeCr_2O_4 . Le chrome est largement répandu dans la croûte terrestre. Il peut exister dans des états d'oxydation de +2 à +6. Les sols et les roches peuvent contenir de petites quantités de chrome, presque toujours à l'état trivalent. Dans l'environnement, le chrome (VI) se présente principalement sous forme de CrO_4^{2-} ou HCrO_4^- et le chrome (III) sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans le sol, le chrome (III) prédomine. Le chrome (VI) peut facilement être réduit en chrome (III) grâce aux matières organiques, par exemple, et sa présence dans le sol est souvent le résultat d'activités humaines. Dans l'eau, le chrome (III) est un ion positif qui forme des hydroxydes et des complexes et qui est adsorbé à des valeurs de pH relativement élevées. Dans les eaux de surface, le rapport chrome (III) sur chrome (VI) varie considérablement, et des concentrations relativement élevées de ce dernier peuvent être trouvées localement. En général, les sels de chrome (VI) sont plus solubles que ceux de chrome (III), ce qui rend le chrome (VI) relativement mobile (WHO, 1996).

Dans le milieu aquatique, de faibles concentrations de chrome hexavalent entraînent des effets toxiques sublétaux chez les plantes et les animaux aquatiques. Par exemple, 62 ppb inhibent la croissance des algues et 16 ppb, du saumon quinnat. (Taub, 2004). Bien que réduire la croissance d'une plante ou d'un animal ne soit pas directement mortel, sa taille réduite augmente la vulnérabilité de l'organisme aux prédateurs. Ce qui commence par un effet subléthal sur un métal peut finir par devenir un effet mortel.

De plus, le chrome est plus toxique dans les eaux douces que dans les eaux dures et il existe des différences de sensibilité entre les espèces. Par exemple, les têtes-de-boule sont plus sensibles que les poissons rouges. La concentration de chrome ayant causé la mort chez 50% de la population exposée était de 3 ppm pour les tête-de-boule, 18 ppm dans de l'eau douce pour les poissons rouges (Puget Sound Water Quality Authority, 1988 ; Taub, 2004).

Le chrome est un élément essentiel, indispensable au métabolisme des glucides et des lipides, et sa carence peut être associée à une maladie cardiovasculaire.

L'excès de chrome est très improbable. Cependant, il interagit avec la liaison du fer à la transferrine, de sorte qu'il peut modifier le métabolisme et le stockage du fer. L'exposition chronique au Cr (VI) entraîne une insuffisance rénale et hépatique. Le Cr (VI) est plus toxique que le Cr (III), génotoxique et probablement cancérigène.

Terres rares

Les terres rares existent dans une vaste gamme de types de minéraux, y compris les halogénures, les carbonates, les oxydes, les phosphates et les silicates. Dans les milieux aquatiques la mobilité des terres rares est contrôlée par les oxydes de fer, les carbonates et la matière organique (Leleyter et al., 1999). Le pH est un facteur prépondérant dans le fractionnement et la mobilité des terres rares (Cao et al., 2001). Malgré leur similitude chimique et physique, les terres rares peuvent être fractionnées différemment par des processus naturels comme l'érosion chimique (Protano et Riccobona, 2002).

Les effets néfastes des terres rares ont été découverts pour la première fois par une exposition nucléaire. En effet un produit de fission, le ^{144}Ce , a été trouvé dans les poumons et les ganglions lymphatiques de personnes décédées ayant inhalé des aérosols d'explosion nucléaire (Nezu et al., 1962).

Les terres rares inhalées provoquent probablement des lésions granulomateuses dans les poumons ou une pneumoconiose (Haley, 1991). La concentration trouvée dans les poumons de la fonderie était de 2 à 16 fois supérieure à celle des poumons normaux (Das, et al., 1988). Le lanthane, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb et Lu ont été retrouvés dans les poumons d'un photogaveur décédé (Sabbioni et al., 1982). Les terres rares ioniques sont rapidement transformées en terres rares colloïdales (hydroxydes et phosphates) dans le sang, et les REE colloïdaux sont absorbés par le système réticulo-endothélial du foie (ksendal, 1993). Il a été prouvé que l'exposition inhalée ou intratrachéale d'animaux aux REE provoquait une pneumonite aiguë avec infiltration de neutrophiles dans les poumons (Hirano et Suzuki, 1996).

I.3. Source des éléments traces dans les milieux aquatiques

Dans les milieux aquatiques les éléments traces proviennent de sources naturelles (érosion et altération des roches, émissions volcaniques, diffusion des aérosols naturels à partir du sol et de l'eau de mer) ou anthropiques (industrielles, agricoles, rejets miniers, rejets domestiques, Tableau II). Identifier les sources et comprendre les principaux mécanismes de dispersion des éléments traces est nécessaire pour déterminer leur répartition actuelle dans l'environnement. Les éléments traces d'origine anthropique, peuvent être issus d'apports diffus ou ponctuels.

I.3.1. Sources naturelles

I.3.1.1. Apports géogéniques

Les éléments majeurs et traces dans les milieux aquatiques (sédiments et eaux naturelles) proviennent à 80 % de l'altération physique et chimique sédimentaires dont 66 % proviennent des carbonates, les 20 % restant provenant des roches primaires (Martin et Meybeck, 1979). En effet chaque type de roche (sédimentaire, magmatique, métamorphique ; Tableau I) contient naturellement des éléments traces. Les éléments traces (éléments traces métalliques et terres rares) sont d'une teneur plus élevée dans les roches magmatiques que dans les roches sédimentaires, toutefois les roches sédimentaires schisteuse et argileuse sont relativement enrichies en éléments traces. Les éléments traces métalliques sont concentrés dans les roches magmatiques ultrabasiques alors que les terres rares le sont davantage dans les roches magmatiques de type syénites (Turekian and Wedepohl, 1961) (Tab. I).

L'altération physique et chimique sont les deux processus qui transforment la roche en un sol tendre et poreux. Ces processus entraînent la formation de sédiments et le transfert d'éléments vers les milieux aquatiques. **L'altération physique** décompose la roche en particules plus petites, augmentant ainsi la surface de la matière exposée à l'air et à l'eau. Le CO₂ atmosphérique et l'eau sont les principaux agents de **l'altération chimique**. Au cours de l'altération chimique, les minéraux primaires, formés à des températures et pressions élevées principalement en l'absence d'air et d'eau, se transforment en phases stables en surface. Les conditions de surface sont caractérisées par des températures et des pressions basses ainsi que par la présence d'air et d'eau (Duchaufour, 1983 ; Nahon, 1991). L'ordre de stabilité relative des minéraux formant des roches est en général l'inverse de celui de la série de réactions de Bowen lors de la cristallisation des roches

ignées. La redistribution des éléments chimiques implique des interactions entre le substrat rocheux et l'eau provenant de précipitations atmosphériques contenant des gaz dissous. Les phases nouvellement formées sont des matériaux particulaires et colloïdaux, dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le substrat rocheux, l'eau et des fragments de minéraux résistant aux processus d'altération.

Le sort d'un élément trace en solution dépend alors du comportement de sa spéciation (Kimball et al., 1995 ; Santschi et al., 1997) . Ce comportement peut être lié à des paramètres tels que le potentiel ionique et le diamètre ionique hydraté effectif. L'élément trace peut être lessivé du matériel altéré dans les eaux de surface et souterraines ou précipité à partir de la solution sous forme d'hydroxyde, d'oxyde/hydroxyde, de carbonate, de sulfate, de phosphate, etc. (Stumm et Morgan, 1996 ; Tessier et al., 1996). Il peut également être incorporé dans une phase nouvellement formée ou adsorbé sur les surfaces chargées de particules d'argile ou de matière organique. La dispersion secondaire des éléments traces est fortement affectée par l'Eh, la pCO_2 et le pH, ainsi que par la stabilité des minéraux sujets à l'altération dans des environnements climatiques particuliers (Navratil et Minarik, 2005).

Ces réactions fonctionnent indépendamment des activités humaines. Cependant, il existe des exceptions. Par exemple, les précipitations atmosphériques acides accélèrent l'altération de la roche par l'ajout d'ion (H^+) , les ions hydrogène libèrent ensuite certains cations de la structure des phases primaires. De plus, les nutriments sont lessivés des sols formés sur le substrat rocheux, tandis que les métaux toxiques deviennent plus mobiles et plus facilement disponibles (Martinèk et al., 1999 ; Navratil et Minarik, 2005).

Les teneurs des terres rares dans les roches et des matières transportées par les rivières varient en fonction de leur numéro atomique : plus le numéro atomique augmente plus l'abondance diminue, c'est-à-dire plus on tend vers Yb plus la concentration dans les roches est faible (loi Oddo-Harkins).

Tableau I : Concentration des éléments traces métalliques et terres rares dans les différents types de roches magmatiques et sédimentaires (Turekian and Wedepohl, 1961).

	Roches magmatiques (mg.kg ⁻¹)					Roches sédimentaires (mg.kg ⁻¹)			
	Ultrabasique	basaltique	Granitique riche en calcium	Granitique faible en calcium	Syénite	Shistes	Grès	Carbonates	
ETM	Cr	1600.00	170.00	22.00	4.10	2.00	90.00	35.00	11.00
	Mn	1620.00	1500.00	540.00	390.00	850.00	850.00	-	1100
	Co	150.00	48.00	7.00	1.00	1.00	19.00	0.30	0.10
	Ni	2000.00	130.00	15.00	4.50	4.00	68.00	2.00	20.00
	Cu	10.00	87.00	30.00	10.00	5.00	45.00	-	4.00
	Zn	50.00	105.00	60.00	39.00	130.00	95.00	16.00	20.00
	Pb	1.00	6.00	15.00	19.00	12.00	20.00	7.00	9.00
	As	1.00	2.00	1.90	1.50	1.40	13.00	1.00	1.00
	Cd	-	0.22	0.13	0.13	0.13	0.30	-	0.035
REE	La	-	15.00	45.00	55.00	70.00	92.00	30.00	-
	Ce	-	48.00	81.00	92.00	161.00	59.00	92.00	11.50
	Pr	-	4.60	7.70	8.80	15.00	5.60	8.80	1.10
	Nd	-	20.00	33.00	37.00	65.00	24.00	37.00	4.70
	Sm	-	5.30	8.80	10.00	18.00	6.40	10.00	1.30
	Eu	-	0.80	1.40	1.60	2.80	1.00	1.60	0.20
	Gd	-	5.30	8.80	10.00	18.00	6.40	10.00	1.30
	Tb	-	0.80	1.40	1.60	2.80	1.00	1.60	0.20
	Dy	-	3.80	6.30	7.20	13.00	4.60	7.20	0.90
	Ho	-	1.10	1.80	2.00	3.50	1.20	2.00	0.30
	Er	-	2.10	3.50	4.00	7.00	2.50	4.00	0.50
	Tm	-	0.20	0.30	0.30	0.60	0.20	0.30	0.04
	Yb	-	2.10	3.50	4.00	7.00	2.60	4.00	0.50
	Lu	-	0.60	1.10	1.20	2.10	0.70	1.20	0.20

I.3.1.2. Eruptions volcaniques

Les éruptions volcaniques sont une source majeure d'éléments traces (e.g., As, Cd, Cu, Pb, and Se) (Nriagu, 1989 ; Oppenheimer et al., 2003). En effet les particules et les gaz injectés dans l'atmosphère peuvent être une source naturelle d'éléments traces dans la troposphère, la stratosphère et la surface terrestre (Nho et al., 1996 ; Dams et al., 1973). Les principales espèces éjectées des éruptions volcaniques sont l'eau, suivie en abondance par le dioxyde de carbone, puis le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène et l'hydrogène. Des éléments traces ont été identifiés dans des rejets de gaz volcanique à haute

température (Symonds and Reed, 1993; Zreda-Gostynska et al., 1997). Le soufre sous forme de SO_2 , H_2S et divers composants de sulfate est un constituant important des rejets de gaz magmatiques et hydrothermaux (Sakai and Nagasawa, 1958). Le transport d'une partie des éléments traces est mobilisé par la sublimation et la grande abondance d'incrustations de ces éléments avec des sulfures métalliques et de sulfosels. Par exemple à une température $>480^\circ\text{C}$ la sublimation des minéraux sphalérite (ZnS), pyrite (FeS), galène (PbS), kirkiite ($\text{Pb}_{10}(\text{Bi,As})_6(\text{S,Se})_{19}$), etc... a été observé dans le volcan de Vulcano Island (Italie, Cheynet et al., 2000). Quelques éléments y sont mobilisés à l'état gazeux, par exemple AsF_3 , CdCl_2 et PbCl_2 .

I.3.1.3. Transports et retombées atmosphériques naturels

Sous forme de précipitations ou d'aérosols, les éléments majeurs et traces présentent dans l'atmosphère rejoignent les milieux aquatiques (Buat-Ménard., 1984). Une bonne partie des éléments traces présents dans l'atmosphère sont de source biogénique, soit une moyenne de 50% pour Se, Hg et Mo et entre 30 et 50% pour As, Cd, Cu, Mn, Pb et Zn libérés chaque année dans l'atmosphère (Nriagu, 1989). En plus des sources volcaniques (§ I.2.2), les matières biologiques aéroportées contribuent à une partie de la concentration des ETM dans l'atmosphère surtout dans les régions à couverture végétale extensive. Par ailleurs, les particules en suspension arrachées au sol par érosion éolienne contribuent à l'enrichissement en éléments traces dans l'atmosphère. Enfin, les aérosols de sel marins comptent pour moins de 10% des éléments traces dans l'atmosphère (Wiesel et al., 1984) par le fait des embruns et des vagues.

I.3.2. Sources anthropiques

I.3.2.1 Activité industrielles et retombées atmosphériques

Les activités industrielles comptent parmi les principales sources d'éléments traces dans l'environnement et notamment les milieux aquatiques. Ces activités peuvent être des exploitations minières, des industries métallurgiques, des industries pétrochimiques, des industries du ciment, la combustion du charbon, des industries de traitement et d'élimination des déchets. Ces activités produisent des rejets et effluents industriels ponctuels et/ou diffus et contribuent à des retombées

atmosphériques locales et à de longue distance des sources d'émissions et émissions industrielles etc.

I.3.2.1.1. Les exploitations minières

Par l'augmentation de la demande mondiale en éléments traces (ETM et terres rares), l'activité minière est une ressource économique très importante. Pendant plus d'un siècle jusqu'aux années 60-70, l'activité minière a été prolifère à travers le monde avant de subir un ralentissement. La gestion chaotique des déchets produits, a contribué à affecter sérieusement l'environnement. En effet, ces déchets ont conduit à une augmentation considérable des éléments traces dans les eaux et les sédiments de la région affectée (Salvarredy Aranguren, 2008 ; Alloway et Ayres, 1997). En effet, au cours du processus d'extraction, de grandes quantités de stériles miniers sont produits. Ils contiennent encore des fortes concentrations en éléments traces qui n'ont pas été extraits des roches minéralisées (non rentables en terme d'exploitation). Les stériles et les résidus miniers sont généralement éliminés sous forme de déblais dispersés ou sous forme de terrils. Par exemple, des minéraux, comme la pyrite, présents dans les résidus miniers d'exploitation du plomb et du zinc subissent une altération météorique générant un drainage minier acide. Les conditions de drainage acides mobilisent ainsi les éléments traces issus des stériles miniers tels que le plomb ou le zinc (Bradl, 2005 ; Salvarredy-Aranguren et al., 2008). Ces déchets générés sous forme de terrils ou éparpillés sont soumis à de l'érosion et de la remise en suspension éolienne contribuant à de la dispersion sur de large surface de ces éléments.

I.3.2.1.2. Les activités pétrochimiques

Les produits pétrochimiques sont des mélanges hétérogènes contenant des composés solides liquides et gazeux (Speight and Özüm, 2002). La présence d'éléments traces métalliques dans le pétrole brut, a été établie tout d'abord par Treibs en 1930, et par conséquent dans ses dérivés (Bonnett, Porphyris, 1995 ; Lienemann, 2005). Dans ces produits, les éléments traces sont présents sous forme inorganique ou complexé avec la matière organique Des métalloïdes peuvent aussi apparaître dans le pétrole et ses dérivés (Duyck et al., 2007). Ces éléments traces métalliques peuvent être d'origine naturelle (des roches de gisement) ou peuvent être ajoutés lors du traitement

en raffinerie (Sánchez et al., 2013). Le zinc, Fe, Cu, Ni montrent une concentration élevée dans le pétrole brut (Sainbayar et al., 2012), le plomb est ajouté durant le raffinement du pétrole.

Les aérosols présents dans l'atmosphère issus de la combustion de l'essence des véhicules contribuent à la présence des éléments traces dans l'atmosphère (As, Ce et Cr, Pb, par ex.) (Kitto, 1993). En effet, le plomb (plomb tétraéthyle et tétraméthyle) est ajouté à l'essence pour ses propriétés antidétonantes. Dans certains pays industrialisés, des lois ont été mises en place pour éliminer l'essence plombée du marché (1975 aux USA, de 94 à 2000 en Europe selon les pays (loi d'abandon ratifiée en 1998 à part certains pays qui ont eu des dérogations comme le Portugal, l'Espagne, l'Italie ou la Grèce). En France, l'essence plombée est interdite depuis janvier 2000. Cependant dans quelques pays en voie de développement comme l'Algérie, Irak, Myanmar, Yémen, Corée du nord et le Maroc (n'est plus utilisée depuis 2014 pour le Maroc), l'essence plombée est toujours utilisée. Une fois libérée dans l'atmosphère, le plomb se redépose via les précipitations atmosphériques et s'accumule et persiste sur des temps longs dans certains compartiments environnementaux, tels que les sols et les sédiments aquatiques (Storch et al., 2003).

Le transport des produits pétrochimiques surtout par voie maritime peut parfois être dramatique pour l'environnement lors d'un accident de ces transporteurs par ex.

I.3.1.1.3. La combustion du charbon

Les procédés de combustion du charbon sont considérés comme des sources importantes d'éléments traces en particulier la production d'énergie, la fusion, l'incinération et le moteur à combustion interne. Le charbon, en tant que combustible fossile le plus abondant, représente environ 40% de l'électricité produite dans le monde. Les centrales électriques au charbon ont tendance à émettre dans l'environnement du SO₂ et des NO_x, ainsi que du CO₂ et du N₂O, des particules, du mercure (Hg) et d'autres éléments traces tels que le cadmium (Cd), l'arsenic (As), le molybdène (Mo) et le vanadium (V) et divers gaz acides (Nalbandian, 2012). Leur présence dans les minéraux et l'affinité des éléments traces pour la matière organique (présente dans le charbon) rendent difficile leur élimination du charbon par des procédés de nettoyage tels que le concassage et le lavage avant sa combustion. Les oligo-éléments liés aux composés organiques ne peuvent être libérés que par combustion ou par lixiviation chimique en profondeur. Leur séparation est à la fois très difficile et peu économique (Schweinfurth, 2009). En revanche, les éléments traces associés

aux argiles ou à des minéraux comme la pyrite peuvent être éliminés du charbon dans une certaine mesure par des procédés de nettoyage (Nalbandian, 2012).

I.3.2.2 Activités agricoles

Avec la démographie mondiale galopante, la demande en produits agricoles s'est intensifiée au cours du 20^{ième} siècle, ce qui a conduit au développement de l'agriculture intensive. Afin d'alimenter les cultures en nutriments pour augmenter les rendements et les protéger contre les maladies, des fertilisants et des pesticides sont massivement ajoutés au sol depuis des décennies.

I.3.2.2.1. Les fertilisants

Un produit fertilisant est une substance utilisée en agriculture, en horticulture et sylviculture, pour améliorer les sols, notamment leur structure, et fertiliser les plantes cultivées. Les fertilisants comprennent les engrais et les amendements.

a. Les engrais phosphatés

Sont utilisés pour favoriser la croissance des cultures végétales en leur apportant des éléments nutritifs ; ces substances peuvent contenir diverses quantités de zinc, de cadmium et d'autres éléments traces, selon la composition de la roche mère avec laquelle l'engrais a été produit. Ceux fabriqués à partir de roches sédimentaires phosphatées ont tendance à présenter des niveaux élevés de cadmium (Adriano, 2001). Toutefois, des différences de teneurs en éléments traces sont observées en lien avec les impuretés co-précipitées avec les phosphates. Par conséquent, l'apport de Cd dans les sols agricoles varie considérablement en fonction de la concentration en Cd de l'engrais utilisé (Rothbaum, 1986).

b. Les amendements de sol

Contrairement aux engrais, les amendements sont destinés à améliorer la qualité des sols. Les plus utilisés sont les carbonates de calcium pour lutter contre l'acidité des sols, ce qui peut remobiliser les éléments traces trouvés naturellement dans les carbonates (Senesi et al., 1999).

I.3.2.2.2. Les pesticides

Sont des substances utilisées pour lutter contre les maladies et les espèces nuisibles aux produits agricoles. Ils peuvent être utilisés par pulvérisation, saupoudrage ou par application au sol. Plusieurs types de pesticides sont disponibles : les algicides, les bactéricides, les fongicides, les herbicides, insecticides, les nématocides, les rodenticides (Tab. II).

L'utilisation de quelques pesticides entraîne une contamination par les éléments traces, par exemple par As et Pb (utilisation de l'arséniate de plomb), et par Hg (utilisation de méthylmercure) (Franck et al., 1976). L'utilisation de composés cuivrés comme fongicides surtout pour les vignes comme par ex. le sulfate de cuivre, et les hydroxyde et oxydes de cuivre (Berriau, 2012) entraîne une contamination des sols et des milieux aquatiques par le cuivre.

Tableau II : Sources anthropiques potentielles de quelques ETM (Sources : Lagerwerff and Specht, 1970 ; Frank and others, 1976 ; Wigington and others, 1983 ; Moore and Ramamoorthy, 1984 ; Harned, 1988 ; KabataxPendias and Pendias, 1992 ; Lee and others, 1994 ; Alloway, 1995 ; Raine and others, 1995 ; Monaci and Bargagli, 1997 ; Sutherland, 1999).

<i>ETM</i>	<i>Sources anthropiques potentiels</i>
<i>Cd</i>	Huiles lubrifiantes, huiles diesel, pneus, engrais phosphatés, boues d'épuration, insecticides, galvanoplastie, pigments, batteries, combustion du charbon et de l'huile, production de métaux non ferreux, incinération des déchets, fabrication du fer et de l'acier
<i>Cu</i>	Métallisation, usure des roulements et des brossages, pièces de moteur en mouvement, usure des garnitures de freins, fongicides et insecticides, antisalissures, corrosion de la plomberie en Cu, algicides, béton et asphalte, caoutchouc, engrais phosphatés, boues d'épuration
<i>Ni</i>	Carburant diesel et échappement de véhicule, huile de lubrification, placage de métal, usure de brossage, usure des garnitures de frein, revêtement en asphalte, engrais phosphatés, batteries de stockage
<i>Pb</i>	Essence au plomb, échappement automobile, usure des pneus, huiles et graisses lubrifiantes, usure des roulements, garnitures de freins, caoutchouc, béton, fabrication de peinture, fabrication de piles, insecticides, engrais phosphatés, boues d'épuration
<i>Zn</i>	Vulcanisation du caoutchouc et de l'usure des pneus, huile de moteur, graisse, batteries, galvanisation, placage, conduits de climatisation, pesticides, engrais phosphatés, boues d'épuration, fluide de transmission, revêtement, freins, asphalte, béton, combustion du charbon, fonte, incinération et combustion du bois
<i>As</i>	Energie, déchets, industrie (verre et métaux), transport, agriculture
<i>Cr</i>	Sidérurgie, industrie (verre, ciment et papier), transport, agriculture, énergie, déchets
<i>Co</i>	Energie (charbon), métallurgie, transport, déchets (batteries)

I.4. Paramètres de contrôle des éléments traces dans le milieu aquatique

La répartition d'un élément trace dans les différents compartiments des milieux aquatiques ne demeure évidemment pas figée au cours du temps. En effet, en permanence les éléments passent d'une forme à une autre ou d'un compartiment à un autre sous l'influence de facteurs externes (modification de pH, de degré d'oxydation, de température, d'hydratation, d'environnement chimique, etc.) (Baize, 1997).

I.4.1. Paramètres physico-chimiques

I.4.1.1. Le pH

Le pH est un paramètre important dans le comportement des éléments traces dans les milieux aquatiques. Avec l'augmentation du pH des composés insolubles se forment ce qui augmente la capacité d'échange cationique du milieu. En revanche une diminution de pH entraîne la mise en solution des sels métalliques, la dissolution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions (Fig. 2 ; Sigg et al., 2006). Ceci dit l'adsorption/désorption des éléments traces dépend de leur forme ionique sous laquelle ils sont présents dans une solution. En effet comme le montre la figure 3, en contact avec les surfaces des particules le pH contrôle la complexation des ETM. Aussi, plus le pH augmente plus la solubilisation des oxydes, des minéraux carbonatés et silicatés diminue.

Le pH des rivières, compris entre pH 6,5 et pH 8,5, est contrôlé par les activités biologiques (photosynthèse, respiration), mais aussi par le pouvoir tampon des eaux, en particulier CO_3^{2-} , HCO_3^- et CO_2 (Sigg et al., 2006).

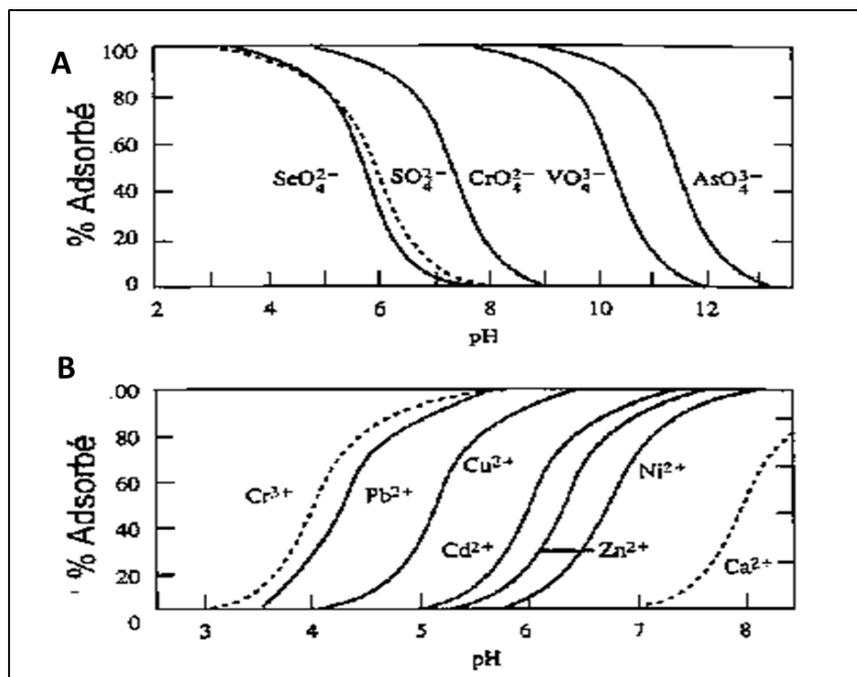


Figure 2 : Fraction de métaux adsorbés (anions, A et cations, B) sur une surface d'hydroxydes de fer (III) en fonction du pH (Sigg et al., 2001).

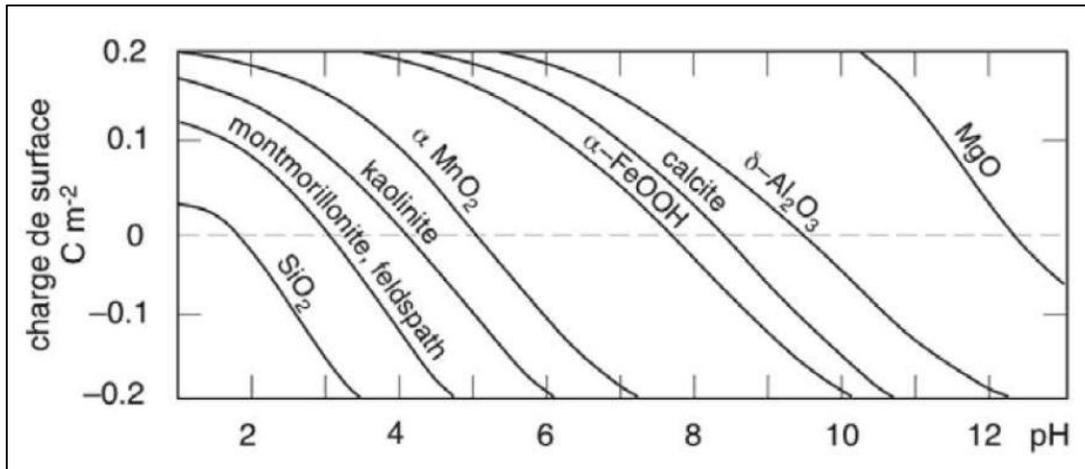


Figure 3 : Relation entre la charge de surface (Coulomb m²) de quelques colloïdes représentatifs et le pH de l'eau de rivière (Sigg et al., 2006).

I.4.1.2. Les conditions d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction influence la dynamique des éléments traces. Les espèces redox des éléments traces qui possèdent plus d'un état d'oxydation possible dans les eaux naturelles sont différemment mobiles, solubles, toxiques et réactifs (Ahmann, et al., 1997 ; Brown et al., 1999b ; Audry, 2003). Les conditions oxydantes favorisent l'adsorption des éléments traces, tandis que les conditions réductrices augmentent la solubilisation des complexants ainsi que la mobilité et la disponibilité biologique des éléments traces (Miao et al., 2006 ; N'Guessan, 2008).

Un milieu réducteur favorisera la solubilisation des espèces métalliques (oxydes) et donc la remobilisation des éléments traces qu'ils complexent (Blanchard, 2000 ; Devallois, 2009).

De nombreux processus d'oxydoréduction sont catalysés par les microorganismes (particulièrement les bactéries), les bactéries utilisent une partie de l'enthalpie libre des réactions d'oxydoréduction pour se reproduire et croître (Sigg et al., 2006). La matière organique se comporte comme un réducteur oxydé par les bactéries. De ce fait le carbone organique va réagir avec O₂ en premier lieu puis avec NO₃^x et MnO₂, par la suite NH₄⁺ est formé, les oxydes de Fe(III) sont réduits en Fe(II) dissous et SO₄^{2x} est réduit en HS_x et le CO₂ en méthane (Sigg et al., 2006).

Le potentiel redox dans les eaux naturelles varie entre x800mV et +1200 mV (Brown et al., 1999) alors qu'il varie entre x300 mV et +500 mV dans les sédiments (Patrick et Delaune, 1977).

I.4.2. La texture des sédiments

La taille des particules des sédiments ou des matières en suspension est l'un des paramètres qui contrôle la répartition et distribution des éléments traces (Förstner et al. 1982). Plus la dimension des particules est petite plus la surface spécifique des particules (rapport surface/volume) est importante et plus la concentration des éléments traces est élevée (Salomons, 1984 ; Martincic, 1990). La teneur la plus importante en éléments traces a été observée par plusieurs auteurs dans la fraction <math><63\mu\text{m}</math> (Thorne and Nickless 1981 ; Förstner et al. 1982). Les fractions fines dominées par les minéraux argileux facilitent l'adsorption des éléments traces et peuvent le faire en combinaison avec les oxydes d'Al, Fe, les oxydes amorphes de Mn et des matières organiques (dont certaines peuvent recouvrir la surface des argiles) (Li et al., 2009).

Cependant quelques anomalies ont été observées par certains auteurs avec des concentrations d'éléments traces plus élevées dans la fraction grossière que dans la fraction fine (Moore et al. 1989 ; Ramesh et al. 1990). Ces exceptions démontrent que les concentrations des éléments traces ne sont pas contrôlées exclusivement par la taille des particules mais qu'il existe d'autres paramètres sédimentaires, tels que la composition chimique et minéralogique, le degré d'oxydation de surface et la teneur en matière organique influençant la teneur en métaux traces dans une certaine fraction de sédiments (Martincic et al., 1990 ; Kreemgalz, 1989 ; Gregori et al., 1996).

I.4.3 Les principaux processus d'échange solide-liquide

Dans les milieux aquatiques, l'eau est en contact avec les particules solides (sédiments et matières en suspension) qui se composent d'une part de **matière biologique** : (1) matière biologique vivante (algues, bactéries), (2) débris biologiques animaux ou végétaux décomposés (acide humique, acide fluviqque, humines) ; et d'autre part, de **composés inorganiques** : (1) les argiles (phyllosilicates), (2) les oxydes/hydroxydes métalliques ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}/\text{MnO}_2$), (3) les aluminosilicates non argileux (feldspaths, ...), (4) les carbonates (calcite, dolomite), (5) la silice (opale, quartz,...), (6) les sulfures (pyrite), (7) les phosphates (vivianites, ...) (Baize, 1997).

Durant le contact (eaux-particules), les éléments traces subissent plusieurs processus qui sont parfois très complexe parmi eux la sorption/désorption (adsorption/désorption, échange ionique, précipitation/dissolution de surface, la co-précipitation, absorption, etc.). La figure 4 résume ces processus (Evans, 1977).

Dans la colonne d'eau, les éléments traces sont adsorbés avec des ligands organiques ou inorganiques grâce aux différents groupes fonctionnels se trouvant sur les surfaces des ligands, les ions métalliques se fixent sur tous ces groupes en fonction du pH (Sigg et al., 2006). Lors des interactions des ETM avec des ligands organiques par exemple les algues, certains éléments considérés essentiels à de faibles concentrations pour l'organisme (Cu, Zn, Fe, Mn) sont adsorbés et assimilés par les algues ; d'autres éléments qui ne sont pas essentiels sont aussi fixés en raison de leur analogie chimique avec les éléments traces essentiels (par exemple Cd à la place de Zn, AsO_4^{3x} à la place de PO_4^{3x}). La matière organique possède des groupements fonctionnels qui fixent les ions métalliques (groupe carboxyles et aminés) cependant les éléments traces sont mobilisés lors de l'oxydation de la matière organique (Tessier et al., 1996 ; Li et al., 2001).

Dans un milieu **suboxique** c'est à dire en absence des molécules d'oxygène mais en présence des oxydants (nitrate, oxydes métalliques, sulfates, etc.), les nitrates et les oxydes de Fe et Mn subissent des réactions diagénétiques lors de la dégradation de la matière organique. La réduction des oxydes entraîne leur dissolution et libère les éléments traces soit dans la colonne d'eau soit dans la partie anoxique des sédiments (Froelich et al., 1979; Burdige, 2006).

Dans un milieu **anoxique**, les espèces Fe et de Mn réduites en Fe(II) et Mn(II) sont libérées par les sédiments et diffusent dans la colonne d'eau. Des oxydes de fer et de Mn précipitent à l'interface oxique/anoxique (suboxique). Ces hydroxydes ont des surfaces spécifiques très élevées sur lesquelles d'autres éléments peuvent se sorber. En présence de sulfures les ETM forment des sulfures insolubles ou s'adsorbent sur des sulfures métalliques, tels FeS et FeS₂ dont la formation résulte de la présence d'ion ferreux et de sulfures provenant de la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices (Schippers et Jorgensen, 2001).

Certains éléments traces sensibles aux conditions redox sont aussi réduits sous conditions anoxiques ce qui peut affecter leur mobilité (par exemple Cr(VI) ou As (V)) (Sigg et al., 2006).

Dans le cas des cours d'eau à faible débit, des lacs, des retenues, les éléments traces liés à la phase solide sédimentent (sédimentation) en outre ceux qui sont en phase dissoute réagissent avec des ligands formant ainsi des complexes qui se fixent sur des particules en suspension et puis sédimentent à nouveau. Mais les éléments traces peuvent aussi être transportés, de ce fait (sédimentation, transport), la concentration des éléments traces dans la colonne d'eau reste en

général faible. Avec les perturbations hydrologiques ou anthropiques des cours d'eau, ces éléments traces peuvent être remobilisés (resuspension) et rejoignent à nouveau la colonne d'eau.

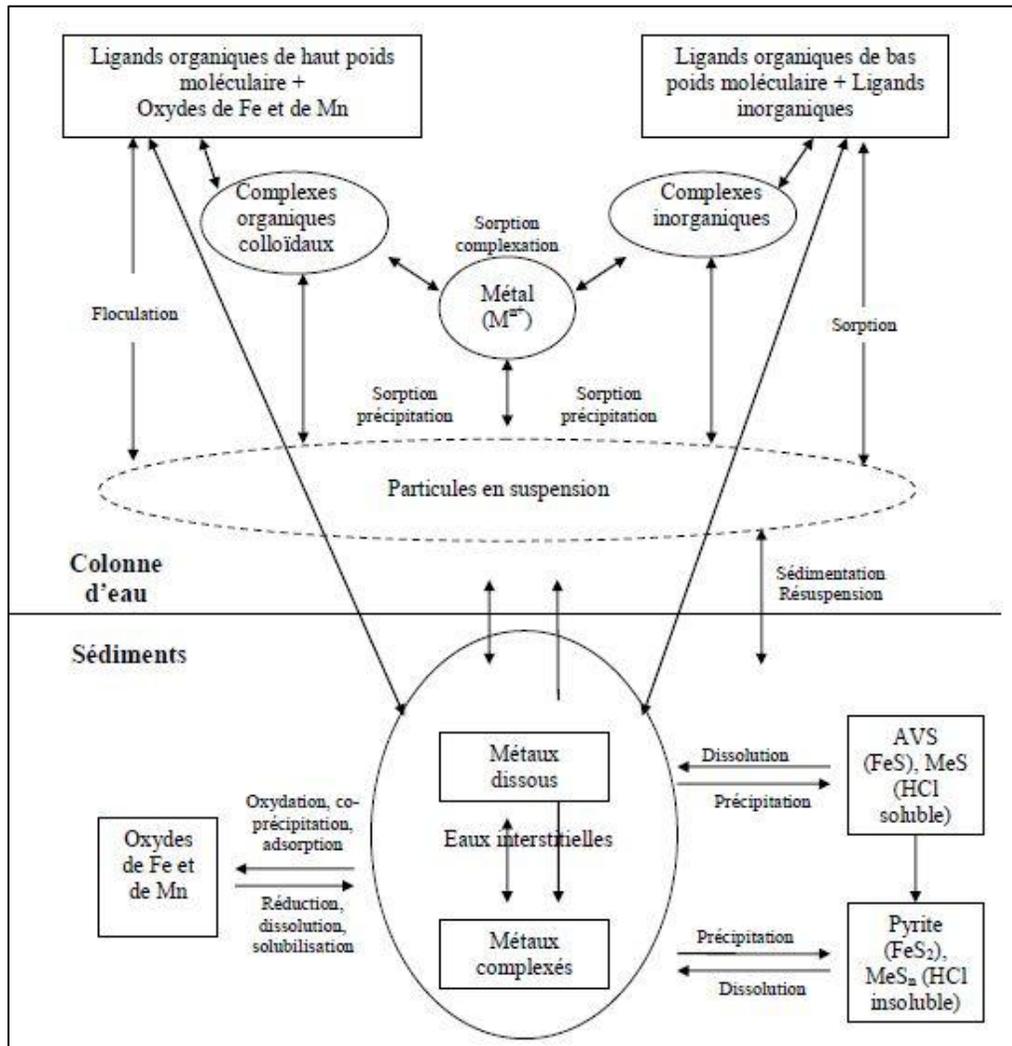


Figure 4 : Principaux processus d'interaction des éléments traces métalliques dans les milieux aquatiques (Audry, 2003 ; Burdige, 2006 ; modifié par Ghanem, 2008).

I.5. Extraction des ETM de la matière solide

Au cours des dernières décennies, plusieurs tests de lixiviation/extraction ont été développés et modifiés dans le but de quantifier les proportions d'éléments traces potentiellement disponibles aux êtres vivants dans les domaines de la biogéochimie, de la chimie marine et des sciences de l'agriculture. Ces techniques peuvent être sélective simples (utilisation d'un seul extractant) ou séquentielle (utilisation de plusieurs extractants). En effet, selon la fraction ciblée (Fig. 5), le choix de l'agent extractant est nécessaire pour approcher du mieux possible à la sélectivité des ETM à extraire vis-à-vis des composants du sédiment visé. Différents agents extractants sont utilisés dans la littérature pour extraire les ETM de la matière solide (sol, sédiments, matière en suspension) (Tableau III, Sahuquillo et al., 2003). Dans les sédiments, les ETM sont liés à différentes fractions géochimiques, ils peuvent être tout d'abord dans la solution du sol soluble, colloïdale et particulaire ou bien échangeables sur l'argile et la matière organique (les ETM de ces deux composants peuvent être extrait par CaCl_2 , MgCl_2 Tab. III), ils peuvent être complexés ou inclus dans les molécules organiques ou adsorbés sur les oxydes/hydroxyde de Fe, Mn, Al (l'agent d'extraction utilisé est EDTA, CH_3COOH Tab. III) et ils peuvent aussi être séquestrés dans les résidus des végétaux et animaux dans les réseaux cristallins des minéraux (pour arriver aux ETM de ces fractions l'extraction totale est utilisée).

Parmi ces composants la matière organique et les oxydes/hydroxydes de Fe, Mn, Al contrôlent le plus les ETM dans les milieux aquatiques (Förstner and Wittmann, 1981 ; Davis, 1984 ; Turner et al., 2004), pour extraire ces fraction plusieurs auteurs ont utilisés l'EDTA comme agent (Ghestem and Bermond, 1998). Pour plusieurs auteurs l'EDTA c'est le réactif le plus efficace et le plus populaire, car il s'agit d'un agent puissant et relativement chélateur de faible biodégradabilité pouvant potentiellement lixivier les métaux lourds (Wu et al. 2004).

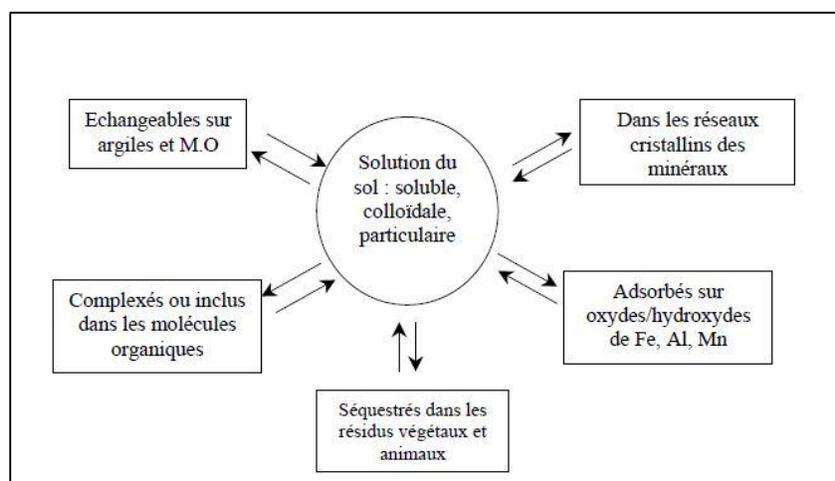


Figure 5 : Les différentes fractions contenant des ETM adsorbés ou complexés sur les sédiments et le sol (selon Baize, 1997).

Tableau III : Différents agents extractants utilisés dans la littérature selon Sahuquillo et al. (2003)

Released trace metal	Extractant agent	Comments
Water soluble	H ₂ O	Low buffer capacity
Exchangeable (electrostatically weakly bound)	0.01 – 0.1M CaCl ₂ 1 M CH ₃ COONH ₄ (pH 7) 0.1 M NH ₄ NO ₃ 0.1 M Ca(NO ₃) ₂ 0.1 M NaNO ₃ 0.3 M AlCl ₃ 0.1 M BaCl ₂ 1 M MgCl ₂ 1 M Mg(NO ₃) ₂ (pH 7)	Buffered (forced pH) or unbuffered solutions (pH of the extractant mainly dependent on the pH of the soil or sediment)
Sensitive to acidification processes (e.g. bound to carbonates)	0.43 M CH ₃ COOH 0.11 M CH ₃ COOH 0.1 – 1 M HCl 1 M CH ₃ COONa (pH 5, CH ₃ COOH)	Not suitable for calcareous soils
Sensitive to complexation processes (e.g. non-silicate bound phases)	0.01 – 0.05 M EDTA 0.005 M DTPA (for calcareous soils) CH ₃ COONH ₄ -CH ₃ COOH/EDTA	Ammonium or sodium salts of complexing agents
Easily or moderately reducible	0.1 – 0.5 M NH ₂ OH·HCl (pH 1.5, HNO ₃) (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄	Reagents able to decrease system reduction potentials
Bound to organic matter and sulphurs	8.8 M H ₂ O ₂ + 1 M CH ₃ COONH ₄ (pH 2, HNO ₃) 0.7 M NaClO (pH 9.5) K ₄ P ₂ O ₇ or Na ₄ P ₂ O ₇	

I.6. Les outils géochimiques traceurs de contamination en éléments traces dans l'environnement

Les activités anthropiques ont entraîné une augmentation des rejets d'éléments traces dans les systèmes aquatiques. Pour distinguer les sources anthropiques des sources naturelles des éléments traces dans les sédiments et quantifier leurs importances respectives, différentes méthodes ont été proposées, notamment des méthodes statistiques, des indices géochimiques et des techniques de traçage isotopique (Townsend et Seen, 2012 ; Han et al., 2015a ; Bing et al., 2016 ; Chen et al., 2016).

I.6.1. Normalisation et indices

L'évaluation de la contamination par les éléments traces a fait l'objet de nombreux travaux durant ces dernières années, afin de déterminer la part anthropique qui a été introduite et stockée dans l'environnement. Pour évaluer le comportement de la part naturelle d'un métal donné au cours des processus d'altération, le passage par la normalisation des concentrations est nécessaire pour quelques indices comme par exemple, le facteur d'enrichissement (EF).

Dans la littérature deux méthodes de normalisation sont généralement utilisées : (i) La correction de l'influence de la granulométrie par des procédures de tamisage (Ackermann et al., 1983), (telle que nous l'utiliserons dans notre travail en considérant la fraction sédimentaire inférieure à 63 μm ; (ii) La correction de l'influence de la minéralogie par des éléments normalisateurs comme Al (Hirst, 1962; Windom et al., 1989), Fe (Sinex and Wright, 1988), Li (Loring, 1990), Cs (Roussiez et al., 2005), and Sc (Grousset et al., 1995; Hernandez et al., 2003; Hissler and Probst, 2006).

Pour les terres rares, leur abondance varie en fonction de la parité de leur nombre atomique, ce qui complique l'utilisation des concentrations brutes. Les diagrammes de distribution sont lissés en normalisant l'abondance des terres rares par rapport à des références internationales tel que le PAAS (Post Archean Australian Average Shales) ou l'UCC (Upper Continental Crust), qui sont les plus couramment utilisés notamment pour les sédiments de rivières (Lelyter et al., 1999 ; Tessier, 2003 ; Bayon et al., 2015).

Les rapports $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{normalisé}}$, $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{normalisé}}$, $(\text{Sm}/\text{Yb})_{\text{normalisé}}$, sont également utilisés pour la quantification du fractionnement des terres rares. Ils indiquent un appauvrissement ou un enrichissement en terres rares légères (LREE) par rapport aux terres rares lourdes (HREE), en

LREE par rapport aux terres rares moyennes (MREE) et en MREE par rapport aux HREE, respectivement.

I.6.2. Traceurs isotopiques

Les isotopes sont des éléments qui possèdent le même nombre d'électron (même numéro atomique), mais avec des masses différents (nombre de neutrons différents). Les isotopes d'un même élément ont donc des propriétés chimiques identiques (même signature spécifique issue du fractionnement isotopique), mais des propriétés physiques différentes (stables ou radioactifs, notamment). Grâce à cette caractéristique, les sources des éléments sont souvent tracées à l'aide des isotopes stables dans différents champs scientifiques de l'océanographie (Hamelin et al., 1990), de l'hydrologie continentale (Fekete et al., 2006), des sciences du sol et de l'atmosphère (Ettler et al., 2004 ; Petit, 1977 ; Petit et al., 1984 ; Monna et al., 1997).

Trois techniques de mesure des isotopes sont actuellement disponibles : analyse par spectrométrie de masse par thermoionisation (TIMS), spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma induit (ICPMS, pour notre cas d'étude) et spectrométrie de masse par ionisation secondaire (SIMS).

Cas des isotopes stables du Pb

Le plomb est l'un des contaminants anthropiques le plus courant dans les écosystèmes. Pour identifier ses sources et ses voies de pollution, les isotopes du plomb ont été largement utilisés dans les études environnementales (Patterson and Settle, 1987 ; Ohlander and Ingri, 1993 ; Gulson et al., 1994 ; Carignan and Gariépy, 1995 ; Véron and Church, 1997 ; Bollhofer and Rosman, 2001 ; Shotyk et al., 2001). Le plomb possède quatre isotopes stables ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Les trois derniers sont produits par la désintégration radioactive naturelle de α des ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , respectivement alors que le ^{204}Pb est le seul isotope non radiogénique et son analyse n'est pas précise puisque son abondance est faible.

Un des exemples de l'utilisation des isotopes du plomb dans la science de l'environnement en tant que traceurs de la pollution globale (transfrontière) et locale, est celui proposé par Komárek et al. (2008) (Fig. 6) portant sur les aérosols atmosphériques, les lichens, les sédiments de lacs, de rivières et marins, les sols, les eaux, les cernes d'arbres, etc... ainsi que les activités anthropiques

récentes (combustion de combustibles fossiles, industries lourdes, élimination des déchets et incinération). Les données de la littérature sont un outil puissant pour étudier l'histoire de la pollution et sont particulièrement intéressantes pour l'évaluation et la distinction des sources pré-anthropiques et anthropiques de contaminants métalliques (Martínez Cortizas et al., 2002 ; Monna et al., 2004 ; Komárek et al., 2008)

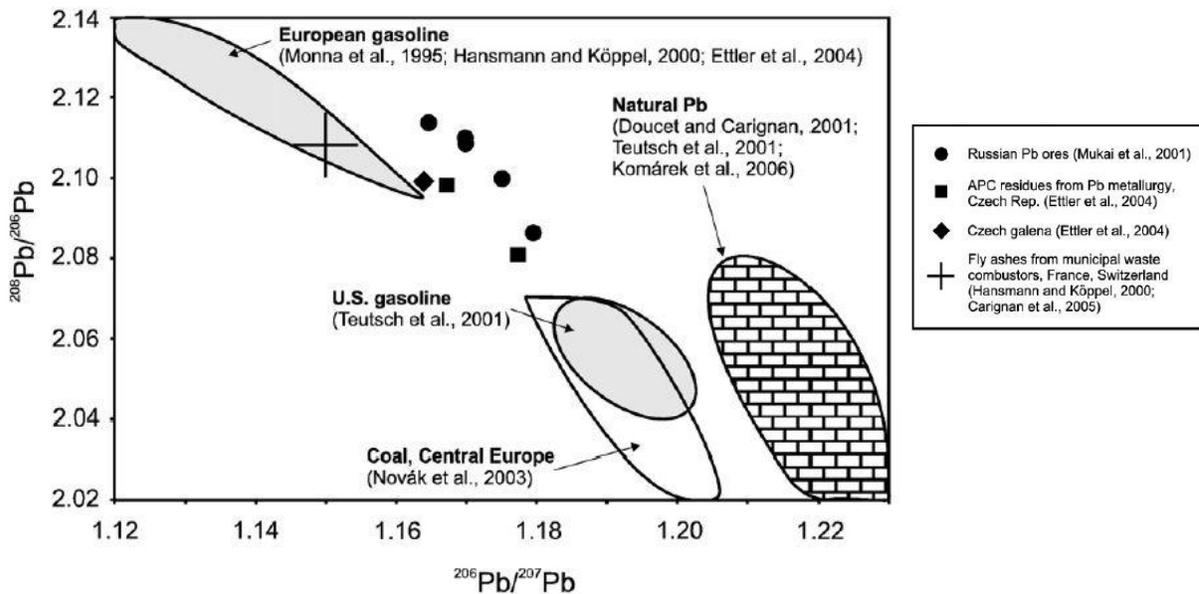


Figure 6 : Relation entre $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ montrant les compositions isotopiques de différentes sources de Pb (Komárek et al., 2008).

I.7. Contamination des bassins méditerranéens

La Méditerranée étant une mer semi-fermée, elle est un système particulièrement sensible à toute modification des conditions hydrographiques due à des influences climatiques ou anthropiques. (Bethoux et al., 1999). Le cycle biogéochimique des éléments traces à l'échelle de la mer Méditerranée est largement régi par les apports atmosphériques et les échanges air-eau (Migon et al., 2002; Heimbürger et al., 2010). Cependant la contribution des rivières méditerranéennes constitue les principales sources de la contamination de la méditerranée en éléments traces (Ourgoud et al., 2018). Plusieurs auteurs ont mis en évidence la contamination des rivières

méditerranéennes, en France (Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2011, 2012; Reoyo-Prats et al., 2017), en Espagne (Llobregat river, Casas et al., 2003), Greece (Dassenakis et al., 1997), en Tunisie (Ennouri et al., 2010), etc.

Les cours d'eau des rivières de la Méditerranée sont caractérisés par des variations hydrologiques interannuelles englobant des crues et des sécheresses en été, en conséquence, elles font partie des écosystèmes d'eau douce les plus complexes et les plus dynamiques, tout en étant très fragiles (Larned et al., 2010; Acuña et al., 2014). Avec une forte érosion contribuant aux transferts des contaminants qui sont associé aux particules.

Sous un climat méditerranéen, la longue durée de la saison sèche avec l'occurrence de vents forts même intermittents, contribue aux transferts des contaminants (Ben Abid, 2012). La faible humidité conduit à la dissolution partielle des sulfures et la précipitation sur place de sels secondaires. Les métaux ne seront mobilisés qu'au moment d'événements pluvieux intenses (Hester et Harrison, 1994 ; Ben Abid, 2012).

La sécheresse de ce climat avec la présence de vent fort, peut mobiliser les particules métallifères dans l'atmosphère (Chane Kon et al., 2007). La qualité de l'air est alors sujette à une dégradation par contamination métallifère.

En contexte carbonaté qui caractérise plusieurs bassins méditerranéens, le pouvoir tampon des carbonates limite le passage en solution des métaux, mais favorise le transfert hydrique particulaire lors des événements pluvieux torrentiels

Chapitre II : Matériel et Méthodes

II.1. Présentation du bassin versant de la Tafna

Le bassin versant de la Tafna (Figure 1) est situé au Nord-Ouest du territoire Algérien et s'étend jusqu'au Maroc. Il occupe une superficie de 7245 km² et est délimité au Nord par les monts des Traras, au Sud par les monts de Tlemcen, à l'Ouest par les monts de Béni-Snassen au Maroc (B. S. Mountains), et à l'Est par les monts de Sebaa-Chioukh (S. C. Mountains). Le bassin versant est limité par 34° 11'N, 35° 19'N en latitude et par 0° 50' W 2° 20'W en longitude (Figure 7).

L'Oued Tafna, principal cours d'eau, prend sa source sur le versant sud des monts de Tlemcen au niveau de Ghar Boumaaza (G. B. Source) à environ 1100m d'altitude et parcourt 170km du Sud vers le Nord jusqu'à la mer Méditerranée (Figure 7). Jusqu'au Bordj de Sidi Medjahed (B. S. mountains), il coule dans une vallée encaissée et des canyons pour franchir les monts de Tlemcen. L'oued traverse ensuite la plaine de Maghnia, puis celle de Remchi et se jette dans la Méditerranée, à proximité de la commune de Rachgoun.

L'oued Mouillah, situé sur sa rive gauche est son principal affluent. Il prend sa source à El Abed à 1250m d'altitude, traverse le Maroc pour revenir en Algérie et se jeter dans le barrage Hammam Boughrara (DamB) après avoir collecté les eaux des oueds Ourdeffou et El Abbes. Son cours s'étend sur une distance de 124 km et il conflue avec la Tafna à une altitude de 260 m.

Sur sa rive droite, à l'aval, l'oued Isser est le deuxième affluent majeur de la Tafna. Il prend naissance à une altitude de 900 m au niveau des monts Tlemcen, il s'étend sur 81km sur une pente de 6.9%, et conflue avec la Tafna au niveau de la plaine de Remchi à 80m d'altitude. Il reçoit l'oued Chouly et l'oued Sikkak (Fig. 1). Il coule dans une vallée alluviale peu encaissée. Cette dernière est principalement vouée aux cultures fruitières et maraîchères.

Le bassin versant de la Tafna peut être subdivisé en trois parties : (i) le bassin amont ou la haute Tafna (lieu de source et cours supérieur de l'oued) qui parcourt la partie des monts de Tlemcen, (ii) le bassin moyen ou la moyenne Tafna qui domine la région des plaines (entre les monts de Tlemcen et les monts de Traras), et (iii) le bassin aval ou la basse Tafna effleure la partie Est des Monts Traras jusqu'à l'embouchure.

Le bassin de la Tafna est considéré comme le château d'eau de toute la région Ouest de l'Algérie pour subvenir au besoin de la population en eau potable et en eau pour l'irrigation. Plusieurs barrages y ont été réalisés, mais la qualité de leurs eaux superficielles ne cesse de se dégrader ces dernières décennies (Taleb, 2004 ; Zettam, 2018).

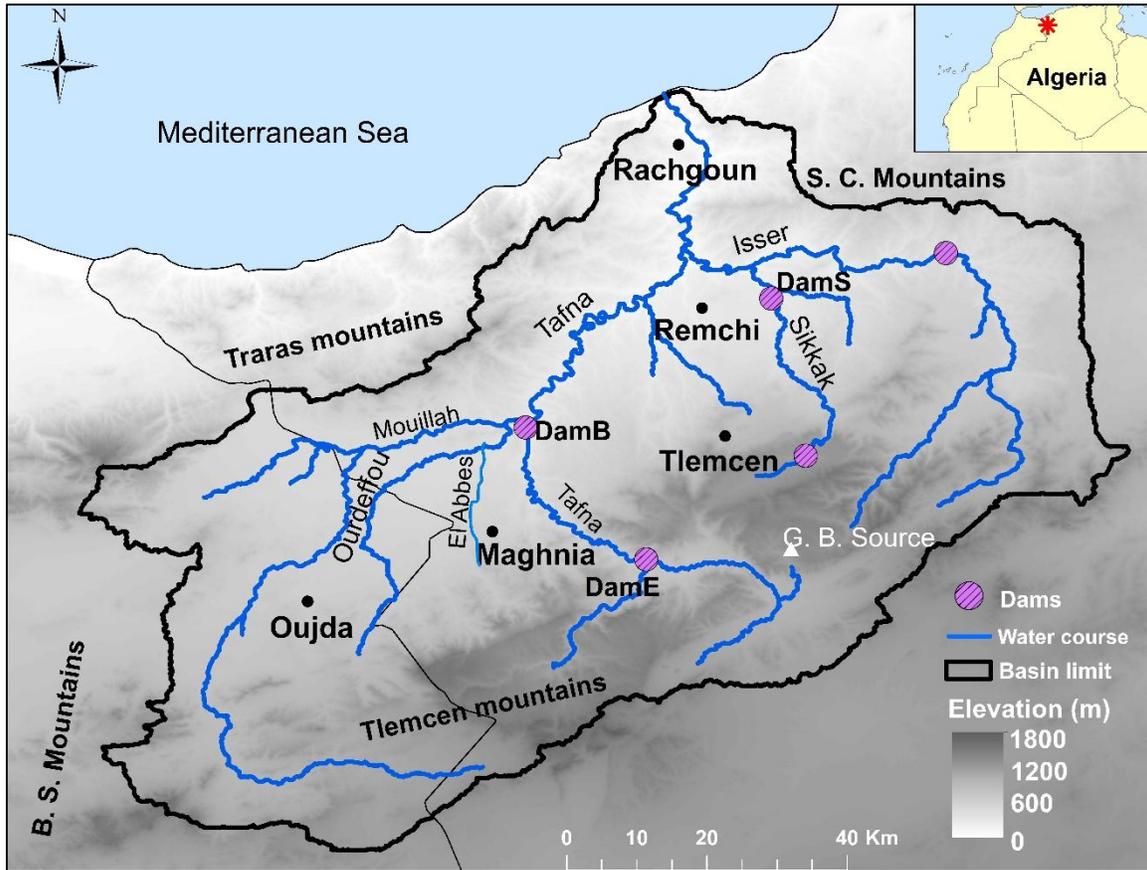


Figure 7 : Carte de localisation et de morphologie du bassin versant de la Tafna. (Carte réalisée à partir du Modèle numérique de terrain de base) (<http://www.viewfinderpanoramas.org/>).

II.2. Caractéristiques du site d'étude

II.2.1. Climatologie régionale

Le bassin de la Tafna est caractérisé par un climat méditerranéen avec une tendance semi-aride. Il fait partie des régions semi-arides les plus exposées au phénomène de changement climatique avec la rareté de l'eau et la perturbation de son cycle (Boudjadja et al. 2003).

Il présente deux saisons bien différenciées : une période froide et humide de courte durée qui s'étale de novembre à avril, caractérisée par l'irrégularité des précipitations ; une période chaude et sèche

de plus longue durée, de mai à octobre, induisant ainsi un assèchement des oueds pendant 4 à 6 mois sur des parties importantes de leurs cours, principalement en aval où l'eau s'infiltré dans les sédiments et alimente le sous-écoulement. La partie au sud du bassin versant comprenant les monts de Tlemcen, se situe dans l'étage sub-humide, alors que vers le nord la tendance varie du sub-aride à aride dans la plaine de Maghnia.

Les variations des précipitations, de températures et de débits à la station T8 (exutoire du bassin) entre la période 2001 et 2015 sont représentées sur la figure 8. Les données de débit ont été fournies par la station de jaugeage de village Tafna (Code de station : 160426, latitude : 35° 8'46.98"N, longitude : 1°26'34.75"W, altitude : 59m), les données de précipitations, de températures par la station météorologique de Zenata Tlemcen (code : 605310, latitude : 35° 1'0.012"N, longitude : 1°28'0.011"W, altitude : 247).

Les précipitations annuelles entre 2010 et 2015 varient entre 183mm (2005) et 474mm (2013), la répartition annuelle des précipitations oppose une saison pluvieuse d'octobre à avril, avec des maxima au mois de novembre ou décembre, à une période de sécheresse (Fig. 8).

La température moyenne annuelle est de 18°C (période 2001-2015), avec des maxima de température moyenne mensuelle enregistrés en période estivale (jusqu'à 28 °C pour le mois Aout 2012) et des minima en période hivernale (jusqu'à 7°C en janvier 2005) (Fig. 8). La température maximale journalière peut atteindre 47 ° C (le 22 juillet 2009), ce qui contribue à augmenter le taux d'évapotranspiration qui peut atteindre 1500 mm.an⁻¹ (Zettam, 2018). Elle peut s'abaisser par ailleurs jusqu'à -4.3° C (le 09 mars 2012) (Fig. 8).

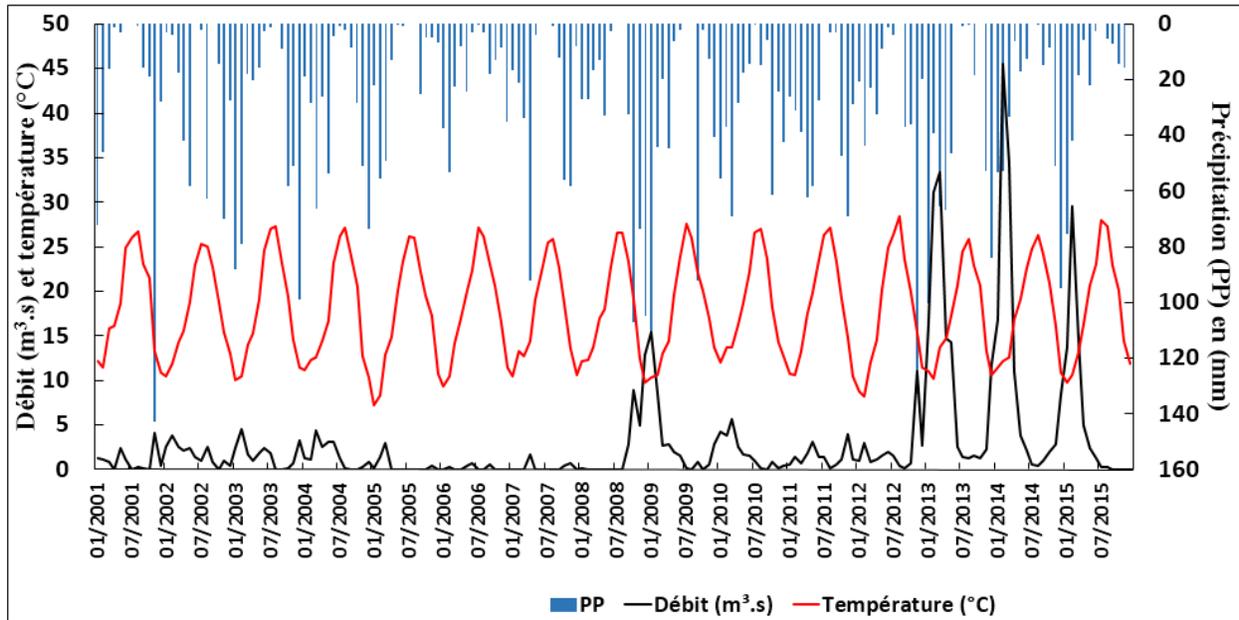


Figure 8 : Evolution des précipitations (PP), de la température et des débits en moyenne mensuelle à l'aval de la Tafna de janvier 2001 à août 2015 (Données ANRH).

II.2.2. Hydrologie

Les caractéristiques hydrologiques d'un cours d'eau sont liées aux composantes géographiques de son bassin versant : pluviométrie, altitude, nature du sol, végétation, orientation (Gisclard, 1984). Dans un bassin semi-aride, les conditions climatiques jouent un rôle capital dans le comportement hydrologique des cours d'eau (Cosandey et Robinson, 2000).

Pour le bassin versant de la Tafna, la disposition du relief, ainsi que l'abondance de roches imperméables, ont permis la naissance d'un réseau hydrographique important. La Tafna avec son régime d'oued et son écoulement basé essentiellement sur les précipitations, est constituée d'une alternance de crues dévastatrices et d'étiages sévères (Taleb, 2014). Le débit moyen annuel au cours des quinze dernières années varie entre $0,11 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (2008) et $10,95 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (2014) à la station aval du bassin (Agence nationale des ressources hydrologiques, ANRH, 2016, Figure 8) (www.anrh.dz/contact.htm). Les étiages sont très marqués avec parfois l'assèchement des oueds dans la partie aval, sur la période juillet à septembre ($0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), les crues apparaissent durant les

hautes eaux, elles sont violentes et très chargées en sédiments par érosion amont, le débit moyen mensuel de crue enregistré durant cette période dépasse $45 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (février 2014) (Fig. 8).

II.2.3. Lithologie

Les monts de Tlemcen font partie de l'atlas Tellien et sont constitués de roches jurassiques caractérisées par la prédominance de calcaires et de dolomies riches en carbonates magnésiens. Au nord, la plaine de la moyenne et de la basse Tafna appartient aux formations tertiaires du miocène, caractérisées par des marnes et des grès surmontant le jurassique dans la plaine de Maghnia. Ces dépôts sont recouverts par des alluvions récentes sablo-granuleuses, sableuses et limoneuses appartenant au quaternaire (Benest, 1985) : c'est le cas du lit et des terrasses de la moyenne et basse Tafna où l'on rencontre aussi des éboulis de pentes discontinus et des colluvions limoneuses et argileuses (Guardia 1975).

Sur la rive droite de l'oued de la Tafna, les argiles sont sableuses intercalées de lits gréseux. Les roches éruptives sont très fréquentes dans la basse Tafna sur les deux rives de l'oued. En effet, parallèlement à un plissement intense, la structure est composée par un système important de fractures profondes ayant généré un diapirisme triasique et un volcanisme basaltique (Collignon, 1986).

II.2.4. Pédologie

Influencé par la lithologie, les sols du bassin versant de la Tafna sont composés en grande partie de sols calcaires, couvrant une grande partie du bassin (Fig. 9). L'amont du bassin, est essentiellement constitué de sols calcaires avec présence des sols d'alluvions, ainsi que des sols constitués des croûtes calcaréo-gréseuses ou marno-gréseuses et des argiles. La pleine et l'aval du bassin est constitué des sols salins.

La rive gauche du bassin (Oued de Mouillah), est caractérisé par la présence : (i) de sols calcaires qui se prolongent au Nord-Est des monts des Traras et aux piémonts de Tlemcen, (ii) de sols calciques (caillouteux et peu profonds), qui se développent sur le long de la vallée de l'oued Mouillah, et aussi (iii) une partie de l'affluent contient des sols salins (Fig. 9). Généralement cet affluent est formé de marnes du Miocène, qui couvre une grande partie de la plaine de Maghnia où l'on rencontre une culture extensive irriguée (Bouanani, 2003).

Les sols de la rive droite du bassin (Oued Sikkak et Isser), sont de nature alluvionnaire, calcaires brunifiés. (Bouanani, 2000) extensives (Fig. 9).

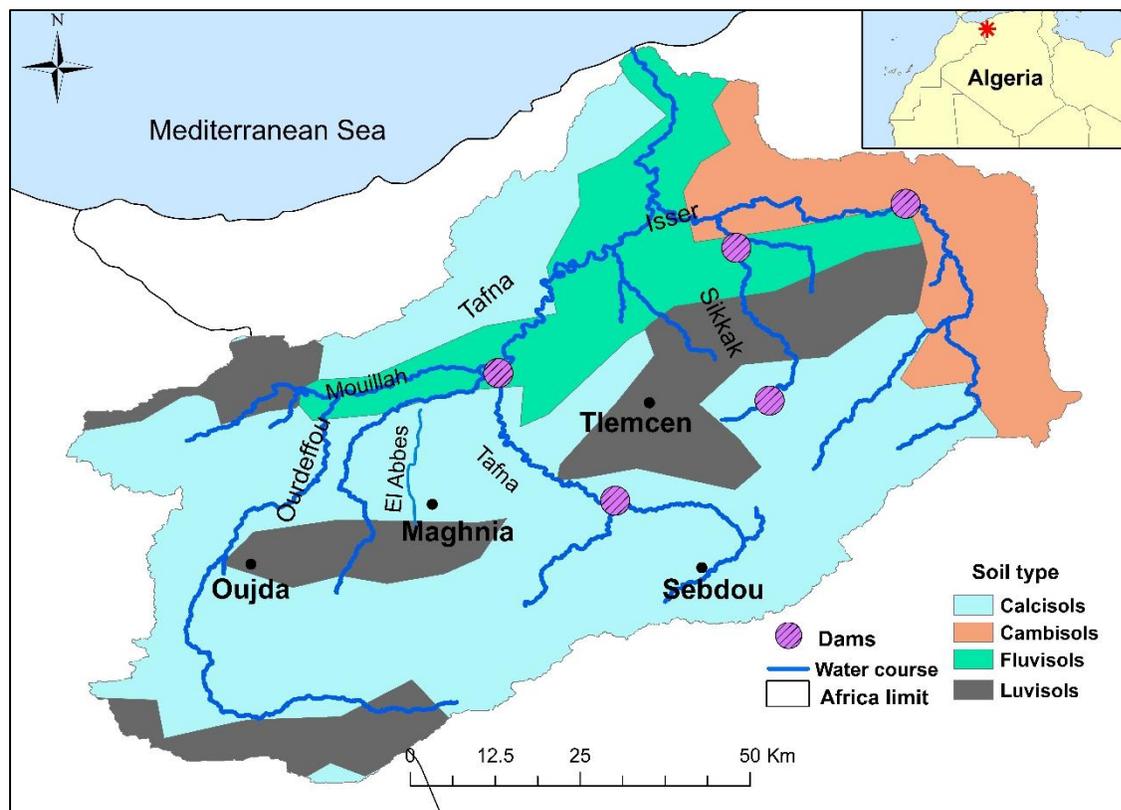


Figure 9 : Carte des types de sols du bassin versant de la Tafna (Carte réalisée à partir de la carte mondiale des sols, FAO).

II.2.5. Occupation des sols

La végétation naturelle représentée par des forêts et maquis recouvre environ 40% de la surface totale du bassin versant et est étroitement liée à la pluviométrie (Fig. 10) (Taleb et al, 2004).

En amont du bassin à 1200m d'altitude, les sols sont occupés par une forêt de Chêne vert et de Pin d'Alep (Fig. 7 et Fig.10) ; au-dessous de 1200m, la zone est caractérisée par la présence d'Oxycèdre, quelques vestiges de Chêne vert, de Palmier nain et de Tuya.

Les terrasses et le fond des vallées de l'oued Tafna sont occupés par des terrains cultivés et les pentes sont couvertes de garrigues.

Dans la partie moyenne et basse du bassin, la végétation ligneuse est remplacée par les cultures céréalières, fruitières et surtout maraîchères. La végétation naturelle subsistante, comprenant le Tamarix et le Laurier, n'est représentée que par des taches peu étendues (Figure 10).

L'agriculture occupe une place importante dans la Tafna avec les principales cultures : la céréaliculture (170000ha), l'arboriculture (26280 ha) et des cultures maraichères (7695 ha) (Ministère de l'agriculture algérien, 2011).

La faible couverture végétale engendre une forte érosion ainsi qu'une insolation élevée durant la majeure partie de l'année et donc une évaporation importante de l'eau dans les oueds (Taleb, 2004 ; Zettam, 2018).

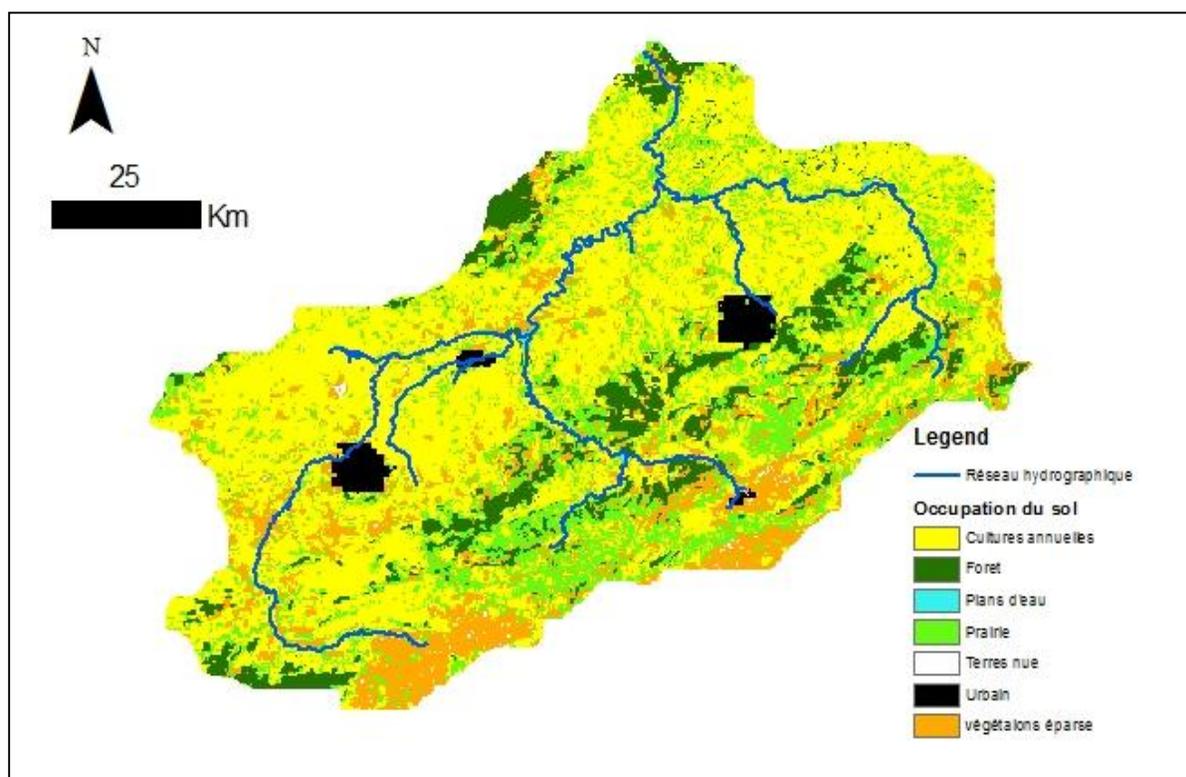


Figure 10 : Carte d'occupation du sol du bassin versant de la Tafna (modifiée de <http://ionial.esrin.esa.int/> 2009).

II.2.6. Intensité de l'érosion

En raison de son climat semi-aride, de la présence de relief abrupt et de la pauvreté de la végétation, le Maghreb est l'une des régions les plus vulnérables au monde à l'érosion des sols. L'érosion spécifique dans ces régions varie entre 1000 et 5000 tonnes par km² et par an de matière solide transportée (Walling, 1984).

En Algérie, les dégradations causées par l'érosion sont très variables et peuvent atteindre comme pour le cas de l'Oued Agrioun, 7200 tonnes par km² et par an d'exportation de matière en suspension (Probst & Amiotte-Suchet, 1992). Causée par l'érosion, la quantité de sédiments qui se déverse annuellement dans la mer Méditerranée par les rivières, est estimée à 100 millions de tonnes (Megnounif et al., 2004).

Dans le bassin versant de la Tafna, l'érosion est très intense. Le transport de matière en suspension provenant de la rive gauche du bassin (sous-bassin de Mouillah) est estimé à 400 t.km².an⁻¹, et à 1 000 t.km².an⁻¹ pour la rive droite du bassin (sous bassins d'Isser) (Ghenim, 2001 ; Tidjani et al., 2006, Zettam, 2018).

II.2.7. Les activités anthropiques dans le bassin versant

II.2.7.1. Activités agricoles

L'activité agricole dans le bassin de la Tafna est très diversifiée, car elle joue un rôle économique important pour la région. Les cultures extensives, basées surtout en moyenne et basse Tafna, rassemblent toutes les cultures annuelles telles que les céréales, les cultures maraîchères et l'association entre l'arboriculture et le maraîchage. L'arboriculture est représentée principalement par les vignobles et l'olivieraie, et les agrumes, vergers et muraies en quantité inférieure (Fig. 10). L'utilisation des fertilisants et pesticides (Tab. IV) est de plus en plus intense, ce qui augmente l'exposition du bassin à la contamination.

Tableau IV : Exemple de quelques herbicides, fongicides et fertilisants utilisés dans le bassin versant de la Tafna (Ministère d'agriculture algérien, 2011).

Types produits phytosanitaire	Herbicides	Composition chimique
Herbicides	Chevalier (kg) Mustang (L) Granstar (kg) Topik (L) Palas (L) Brumby (L) Cossack (L)	mesosulfuron-methyl, iodosulfuron-méthyl-sodium, thiencazone-methyl, méfenpyr-diéthyl Flurasulam, D Ester Thifensulfuron méthyle, Tribénuron méthyle. Clodinafop-propargyl, Cloquintocet-mexyl Pyroxsulam, Cloquintocet – mexyl Clodinafop-Propargyl, Cloquintocet-Mexyl mesosulfuron-methyl (mesomaxx), iodosulfuron-methyl-sodium, mefenpyr-diethyl
Fongicides	Tilt (L) Artéa (L) Falcon (L)	Triazoles. Cyproconazole, Propiconazole. Spiroxamine, tébuconazole, triadiméno
Fertilisants	T.S.P (46%) Urée (46%) Fosfacyl Phosfert	Phosphore, Calcium, Anhydride Sulfurique (So3) $CO(NH_2)_2$ 18% de SO_3 Azote ammoniacal, Anhydride phosphorique (P2O5)

II.2.7.2. Croissance démographique

Durant ces dernières années, la forte croissance démographique et l'urbanisation des pays nord africains a accentué la pression sur la qualité des ressources en eau qui sont déjà limitées. Le bassin versant de la Tafna fait partie d'une région dense dont les principales villes Oujda, Tlemcen et Maghnia comptent 494 252, 140 158, 114 634 habitants, respectivement (Fig.11). Ces grandes agglomérations sont situées sur les parties amont des tributaires. Malgré la présence de stations d'épuration et de réseaux d'assainissement dans ces grandes villes, le manque de ces réseaux pour quelques villages pose des problèmes de rejets directs des eaux domestiques dans les oueds, ce qui augmente le taux de pollution.

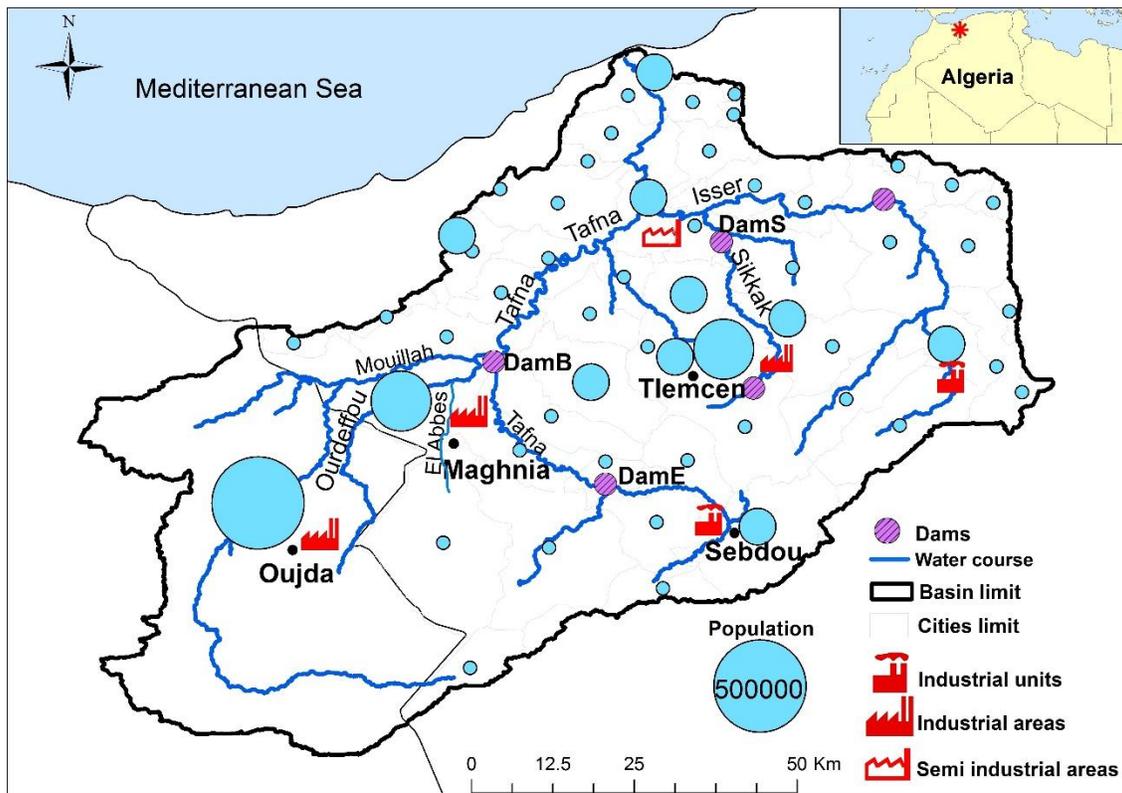


Figure 11 : Carte du taux de population des agglomérations dans le bassin versant de la Tafna.

II.2.7.3. Activité Industrielles

Pour s'adapter à une croissance démographique très importante ces dernières années, le bassin versant de la Tafna est exposé à une intensité industrielle très forte et diversifiée. La présence de 6 sites industriels et semi-industriels majeurs dans les régions de Sebou, Tlemcen, Maghnia et Oujda, peut avoir un impact sur la qualité de l'eau le long de la rivière. Le Tableau V résume quelques industries importantes présentes dans le bassin versant de la Tafna ainsi que leurs activités, la qualité des rejets, la concentration des métaux analysés dans les rejets et le milieu récepteur.

Tableau V : Inventaire de quelques unités industrielles (Belhadj, 2002, Ministry of Energy and Mining of Algeria, 2007). (-) : pas de données ; * : Source : Inspection de l'environnement de Tlemcen (1999).

Industries	Activités	Quantité des rejets	*Métaux dans les eaux des rejets(mg.l ⁻¹)	Milieu récepteur
ENOF	-Bentonite de fonderie -Terre décolorante -Charge industrielle calcite	600 m ³ .jour ⁻¹	Zn=1.06 Cd=0.01 Fe=74.7 Pb=0.51 Cu=0.13 Al=354 Mn=3.99	Oued Ouerdeffou
ENCG	-Raffinerie de l'huile alimentaire -Savonnerie et glyconnerie	528 m ³ .jour ⁻¹	Zn=0.15 Cd= - Fe=0.93 Pb=0.60 Cu=0.03 Al=2.30 Mn=0.16	Oued El Abbes
ERIAD	Production de : -Glucose -Amidon -Sirop -Dextrine -Fourrage Gluten	500 m ³ .jour ⁻¹	Zn=0.87 Cd=0.01 Fe=0.83 Pb=0.68 Cu=0.087 Al=4.80 Mn=0.17	Oued El Abbes
CERTAF	Fabrication de : -Céramique -Porcelaine -Vaisselle -Faïence	130 m ³ .jour ⁻¹	Zn=0.89 Cd=0.06 Fe=3.23 Pb=19.50 Cu=0.06 Al=36.6 Mn=18.50	Oued El Abbes
CERAMIR	-Céramique	-	-	Aval de l'Oued Isser

II.2.7.4. Les barrages

Pour lutter contre la sécheresse qui prend de plus en plus d'ampleur, le bassin versant de la Tafna comprend 5 barrages dont deux sont les plus exposés à l'érosion et à la pollution : le Barrage Hammam Boughrara (DamB), et le Barrage de Sikkak (DamS) (Fig.12).

- Le barrage Hammam Boughrara (DamB) se situe à une latitude et une longitude de $34^{\circ}52'25.51''\text{N}$ et $1^{\circ}39'5.96''\text{W}$ avec une capacité de 177 Mm^3 et une superficie de 894ha. Il reçoit les deux oueds Tafna et Mouillah. Le débit annuel moyen de la Tafna à l'entrée du DamB est de $0.44 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ et de $1.94 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ pour Mouillah (Taleb, 2004). Les eaux de ce barrage sont réparties ainsi sont destinées à l'alimentation en eau potable et à l'irrigation des terres à l'aval du barrage (Bounoua, 2014).
- Le barrage de Sikkak (DamS) se situe à $35^{\circ} 2'13.79''\text{N}$ et $1^{\circ}20'9.72''\text{W}$. Sa capacité est de 27 Mm^3 , ses apports viennent de l'Oued Sikkak. C'est le principal barrage pour l'alimentation en eau potable de la ville de Tlemcen, ainsi que pour l'irrigation des plaines à l'entour.
- Le barrage Beni Bahdel (DamE) situé $34^{\circ}42'6.04''\text{N}$; $1^{\circ}30'7.80''\text{W}$ avec une capacité de 66 Mm^3 , reçoit les oueds Tafna et Khemis. Son eau est utilisée pour l'alimentation en eau potable d'Oran, d'AinTemouchent et de Tlemcen.
- Le barrage de Sidi Abdelli (DamA) est l'un des plus grands barrages du bassin, il est situé à $35^{\circ} 6'13.98''\text{N}$ et $1^{\circ} 6'57.84''\text{W}$ avec 110 Mm^3 (ANBT) (Figure 12). Son eau est utilisée pour l'alimentation en eau potable de la ville d'Oran, Sidi-Belabes et exceptionnellement la ville d'Ain-Timouchent, ainsi que pour l'irrigation de la vallée située à l'aval du barrage.
- Le barrage Meffrouch (DamM) se situe à $34^{\circ}50'34.62''\text{N}$ et $1^{\circ}17'19.52''\text{W}$ en amont du bassin versant de la Tafna. Le barrage présente une capacité totale de 15 Mm^3 .

La construction des barrages dans des régions semi-arides a contribué à satisfaire la population en eau potable, à l'irrigation et l'industrie, mais ces barrages ont des effets sur la rétention des sédiments (Zettam et al., 2018) et leur contamination (Benabdelkader et al., 2018).

La forte érosion dans le bassin de la Tafna favorisée par le type de sol et l'absence de boisement ainsi qu'un relief important contribuent à un envasement des sédiments dans les barrages (Remini et Hallouche, 2003 ; Remini, 2010). Selon Zettam (2018), les cinq barrages de la Tafna stockent plus de 27 000 t.an⁻¹ de sédiments, soit 90% des sédiments transportés et lors des crues une quantité importante de sédiment est retenue, soit 87% à 95% des exportations annuelles de sédiments. Ceci entraîne une perte de 2% à 5% de la capacité annuelle de stockage d'eau (Kassoul et al, 1997).

Dans le bassin versant de la Tafna, ces barrages contribuent aussi à la rétention des polluants (Taleb et al., 2004 ; Benabdelkader et al., 2018).

II.3. Echantillonnage et préparation des échantillons

II.3.1. Stratégie d'échantillonnage

La stratégie d'échantillonnage, la méthode de prélèvement ainsi que le traitement des échantillons dépendent de l'objectif scientifique visé.

II.3.1.1. Choix des stations

Afin de définir les stations d'intérêt pour la problématique de la thèse et ses objectifs, et donc pour caractériser l'impact des différentes sources anthropiques de métaux et des structures hydrauliques sur la qualité de l'eau et le transfert de la matière de l'amont à l'aval vers la Méditerranée (Fig. 12), un repérage sur le terrain a été réalisé sur l'ensemble des oueds du bassin versant. Après avoir effectué une enquête et sur la base de résultats préliminaires précédents, nous avons localisé les secteurs industriels, les terrains agricoles, les secteurs urbains susceptibles de contaminer les cours d'eau par des éléments traces métalliques. A partir de cette enquête, dix stations d'intérêt ont été sélectionnées (T1, T3, T5, MG, M2, T6, T7, T8, S2, I5) sur les oueds les plus exposés à la pollution (Tafna, Ouerdeffou, Mouillah, Isser, Sikkak) (Fig. 9), ainsi que deux barrages (DamB et DamS) selon les critères résumés dans le tableau VI. Cette stratégie permet, grâce à des stations points triples sur certains secteurs de contraindre les différents apports (Fig. 12).

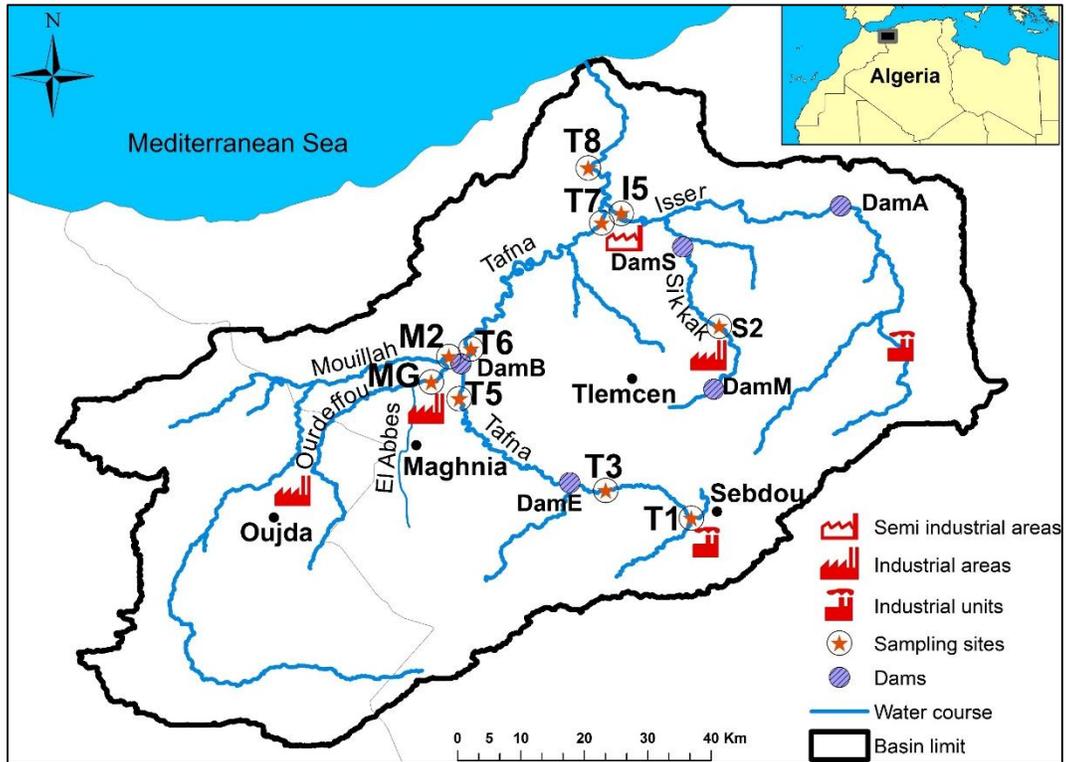


Figure 12 : Carte de la localisation des stations de prélèvements dans le bassin versant de la Tafna (N. O. Algérie) (Benabdelkader et al., 2018).

II.3.1.2. Prélèvements aqueux

Les échantillons d'eau de rivière ont été prélevés avec une fréquence d'un prélèvement bimensuel (sur une période s'étalant de Juin 2014 à Août 2015, ainsi qu'une campagne en Février 2016). L'eau a été prélevée à l'aide d'un sceau et une corde ou sur un pont (tout dépend de la station) afin de ne pas faire troubler l'eau et l'influencer par d'autres matières, l'eau prélevé a été mis dans des bouteilles en polyéthylène, qui ont été rincées précédemment avec l'eau de la rivière à plusieurs reprises. Les eaux prélevées ont été mises dans une glacière et transportées au laboratoire dans un temps court.

Tableau VI : Localisation des différentes stations d'étude et les raisons du choix des stations

Station	Latitude	Longitude	Altitude	Occupation des rives et du sol	Raisons de choix de la station
T1	34°39'23.36"N	1°19'31.21"W	877m	-Zone urbanisée (Sebdou)	-Apports industriels (Textile) -Apports domestiques (Ville Sebdou)
T3	34°41'42.20"N	1°26'47.70"W	678m	-Les rives de la station sont boisées par le peuplier noir (<i>Populus nigra</i>) et riche en vergers.	-Apports domestiques (Villages) -Exutoire du sous bassin versant de Sebdou
T5	34°49'32.68"N	1°39'18.00"W	300m	La végétation riveraine est constituée de <i>Nerium oléander</i> , <i>Ricinus communis</i> et <i>Olea europaea</i> . -Présence de cultures maraîchères	-Apports domestiques -Apports Industrie céramique -Entrée du barrage DamB -Présence de barrage entre T3 et T5 (DamE)
MG	34°50'59.55"N	1°41'40.02"W	330m	- Présence d'une végétation riveraine limitée à quelques espèces épineuses. -Présence de cultures maraîchères	-Apports des zones industrielles -Apports agricoles -Apports domestiques (Maghnia, Oujda)
M2	34°52'44.21"N	1°41'31.02"W	285m	Les rives de la station sont riches en Blé et en cultures maraîchères.	-reçoit les rejets de la ville de Maghnia -Reçoit MG -Entrée du barrage DamB
T6	34°53'48.41"N	1°38'17.82"W	220m	Les rives de la station sont riches en vergers et en cultures de Blé et maraîchères, le lit de la rivière est dominé par le Tamarix (<i>Tamarix gallica</i>).	-Apports domestiques -Reçoit DamB
T7	35° 4'33.49"N	1°27'10.78"W	86m	-La végétation se compose de <i>Nerium oleander</i> , <i>Juncus maritimus</i> , <i>Calendula arvensis</i> ainsi que la présence de cultures maraîchères	-Apports agricoles. -Influence géomorphologique de la rivière
S2	34°55'43.00"N	1°17'12.35"W	547m	-Zone urbanisée -Cultures maraîchères	-Apports de décharge publique -Apports des eaux usées de la ville de Tlemcen. -Zone industrielle de Chetouane.
I5	35° 6'24.78"N	1°26'28.05"W	80m	-les rives sont riches en vergers et en culture maraîchère	-Station aval de l'affluent Isser. -Apports Industrie céramique
T8	35° 9'13.50"N	1°28'18.83"W	37m	-Les rives de la station sont riches en vergers et en cultures de blé et maraîchères, le lit de la rivière est dominé par des galets.	-Station aval du bassin loin de toute influence des eaux marines -présence d'une station limnimétrique.

II.3.1.3. Prélèvements des solides

Les trois premiers centimètres de sédiments superficiels de rives immergés ont été prélevés à l'aide de contenants en polyéthylène pour les campagnes d'échantillonnage en juin 2014 (basses eaux), octobre 2014 (débit moyen), février 2015 (haute eaux) et août 2015 (étiage) ainsi que février 2016 (hautes eaux). Les sédiments du fond des barrages (DamB et DamS) ont été prélevés à l'aide d'une benne Ekman au centre des barrages accessibles avec une barque durant la campagne d'août 2015. Les échantillons recueillis ont été stockés dans une glacière et transportés au laboratoire.

Des échantillons de roche-mère ont été prélevés à chaque station sur des sites affleurant, représentatifs des roches de drainage dominantes à côté de chaque station.

II.3.2. Traitements des échantillons

II.3.2.1. Filtration des échantillons aqueux

Sur le terrain, les échantillons de l'eau ont été filtrés à l'aide de filtre à seringue de $0.22 \mu\text{m}$ et acidifiée avec de l'acide nitrique (HNO_3 à 2%). Ils ont été ensuite conservés au congélateur jusqu'au jour d'analyse.

II.3.2.2. Préparation des échantillons solides

Une fois au laboratoire les échantillons de sédiments ont été séchés à l'air, soigneusement homogénéisés avec un mortier d'agate (sans broyage), quartés en vue de dégager un échantillon représentatif, puis tamisés (avec un tamis en nylon) pour obtenir trois fractions : une fraction fine $<63 \mu\text{m}$, une fraction grossière (entre $63 \mu\text{m}$ et 2mm) et enfin une fraction $<2\text{mm}$. Chaque fraction a été pesée. La minéralisation a été réalisée sur la fraction $<63 \mu\text{m}$ en raison de son affinité pour les métaux (Probst et al. 1999) (Figure 13).

Une analyse microgranulométrique a été réalisée en complément (de $0,01 \mu\text{m}$ à $3000 \mu\text{m}$) avec un microgranulomètre Horiba LA950 laser au laboratoire EcoLab. Chaque échantillon a été traité avec une solution d'hexa-méta-phosphate de sodium pour augmenter la dispersion des particules de la solution. Cette technique est basée sur les propriétés optiques (diffraction, réflexion, diffusion) de

la lumière avec des longueurs d'ondes entre 405 (bleu) et 650 (rouge). Cette technique s'appuie sur les théories de Fraunhofer et de Mie.

II.3.2.3. Minéralisation de la phase solide

Afin de minéraliser et mettre en solution les échantillons de sédiments et analyser les éléments majeurs, traces métalliques et terres rares, les sédiments des campagnes (juin 2014 (étiage), octobre 2014 (hautes eaux), février 2015 (hautes eaux) et août 2015 (étiage), février 2016 (hautes eaux)), ainsi que les échantillons des barrages DamB et DamS, ont été attaqués par un mélange chimique HF / HNO₃ / H₂O₂ suivant une procédure en plusieurs étapes bien calibrée sur des sédiments de même nature (Marin, 1998, N'Guessan et al., 2009). En salle blanche à EcoLab, 100 mg de sédiments ont été tout d'abord digérés dans une coupelle en téflon avec 0,6 ml de HNO₃ (suprapure) et 0,5 ml d'HF à 90 °C pendant 17 h, puis un supplément de 0,6 ml de HNO₃ a été ajouté à 85 °C jusqu'à l'évaporation de la solution. Dans une seconde étape, pour éliminer la matière organique, H₂O₂ (0,5 ml) a été ajouté à trois reprises pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons (Branson 1510), jusqu'à disparition de l'effervescence de la solution. Enfin, après évaporation complète, le résidu a été récupéré par 2 ml de HNO₃ (2%). Des blancs (pour identifier d'éventuelle contamination par les composés chimiques utilisés notamment ou toute erreur lors de la manipulation) et des matériaux de référence certifiés (SUD-1, WQB-1, STSD-3) ont suivi la même procédure de digestion que les échantillons.

Pour les roches, la minéralisation et l'analyse ont été effectuées au service d'Analyses des Roches et des Minéraux (SARM-CNRS) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy avec un protocole de fusion alcaline (Garzanti et al., 2010 ; Carignan et al., 2001 ; Loustau Cazalet, 2012 ; Assaker, 2016). Cette technique consiste à mettre 300 mg de l'échantillon fin de roche en fusion avec en présence de 0,200 g de tétraborate de lithium (Li₂B₄O₇) et 0,80 g de métaborate de lithium (LiBO₃) à une température d'environ 1100°C durant 60 minutes, afin d'obtenir une masse claire et homogène. Cette méthode assure que la totalité de l'échantillon soit traitée avec le même gradient de température. Le résidu de fusion est dissous à température ambiante avec une solution de HNO₃ (1 mol l⁻¹), H₂O₂ (0.5%) et du glycérol (10% v/v).

II.3.2.4. Extractions simples (lessivage à l'EDTA)

Dans le but de déterminer la fraction liée à la matière organique et aux oxydes essentiellement, composants majeurs de contrôle des métaux dans les sédiments, l'extraction a été réalisée avec de l'EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) d'un poids moléculaire de $372.24 \text{ g.mol}^{-1}$ (Beckett, 1989; 2012). Un gramme de sédiment d'une fraction $<63\mu\text{m}$ considéré pour l'analyse totale a été lessivé avec 10ml d'EDTA ($0,05 \text{ mol.l}^{-1}$) à température ambiante. Le mélange ainsi obtenu a été agité pendant une heure puis filtré en utilisant des filtres seringues de $0.22\mu\text{m}$ de porosité (Ghestem et Bermond, 1998). Après dilution, la solution obtenue a été analysée de la même manière que pour la digestion totale des sédiments.

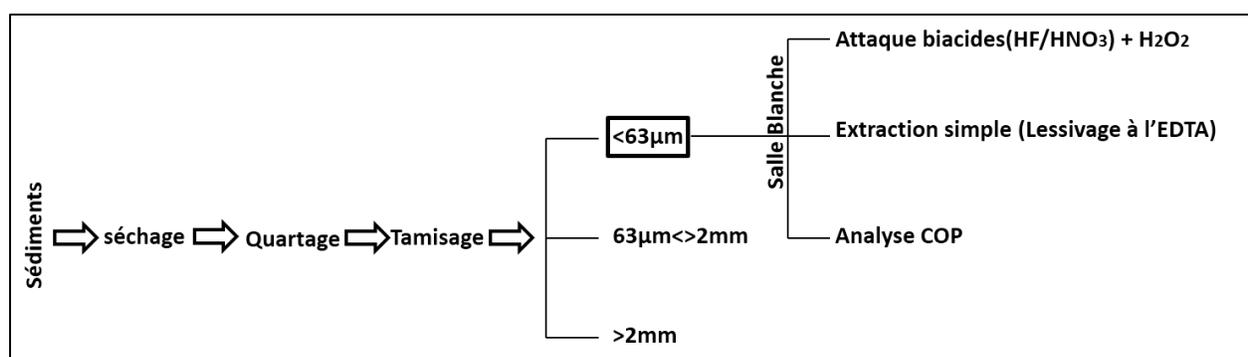


Figure 13 : Différentes étapes de traitement des sédiments

II.4. Techniques analytiques

II.4.1. Mesure des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques (Température (T°), potentiel en hydrogène (pH), oxygène dissous (O_2) et la conductivité ont été mesurés *in situ* afin d'éviter toute modification de ces paramètres qui pourrait s'effectuer en contact avec l'extérieur, ces mesures ont été réalisées à l'aide d'une mallette multi paramètres (HACH 340i SET). Pour toutes les campagnes d'échantillonnage, la conductivité a été mesurée au laboratoire à l'aide d'un appareil HI 8633 HANNA.

II.4.2. Analyse des ions majeurs par chromatographie ionique

Le dosage des cations et anions en solution a été effectué pour les échantillons représentant une campagne des hautes eaux (février 2016) (pour toutes les stations) , un évènement de crue (en T8) et une campagne d'étiage (août 2015), par chromatographie ionique haute performance à l'aide d'un appareil Dionex Ics-5000 pour les anions et Dionex DX-120 pour les cations. Cette technique est relativement performante dans l'identification et la quantification des divers ions organiques et inorganiques (Rouessac et Rouessac, 2004). Les matériaux de référence utilisés étaient l'ion 915 et l'ion 96.4. Les analyses ont été effectuées au Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement de l'Université de Toulouse.

Les anions analysés étaient les fluorures (F^-), chlorures (Cl^-), bromures (Br^-), nitrates (NO_3^-) phosphates (PO_4^-), et sulfates (SO_4^{2-}) selon la norme NF EN ISO 10304-1.

Les cations analysés étaient : le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le magnésium (Mg^{2+}), l'ammonium (NH_4^+) et le calcium (Ca^{2+}) selon la norme AFNOR NF EN ISO 14911.

II.4.2. Alcalinité

L'alcalinité des échantillons d'eau a été mesurée pour les échantillons de la campagne des hautes eaux (février 2016) (pour toutes les stations + suivi de crue en T8) par titration à l'HCl 0,02N en utilisant l'appareil Titrino DMS 716 (Metrohm). L'alcalinité a été déterminée avec la formule suivante :

$$\text{Alcalinité} = CaVe/Vo \quad (\text{eq .01})$$

Avec, Ve : Le volume d'acide ajouté à l'équivalence,

Ca : le titre de l'acide HCl

Vo : le volume de l'échantillon dosé.

II.4.4. Carbone organique dissous

Pour la campagne de février 2016, le carbone organique dissous a été analysé, à l'aide d'un analyseur de carbone organique total (TOC) (Shimadzu TOC-5000A) avec la technique

d'oxydation catalytique à 680°C et mesure infrarouge du CO₂ selon la norme NF EN 1484. Deux matériaux de référence ont été utilisés pour vérifier le bon déroulement des analyses (ion 915 et ion 96.4). La limite de quantification était de 1mg.l⁻¹ et la limite de détection était de 0.1mg.l⁻¹.

II.4.5. Analyse des ETM dans les eaux par SAAF

Pour les eaux superficielles (à l'exception des échantillons des campagnes spécifiques de Août 2015 et Février 2016 qui ont été analysés à Ecolab par ICP OES et ICP-MS, (voir § II.4.6), les éléments traces (Cd, Fe, Cu, Mn, Pb, Ni, Co, Cr) des campagnes de Juin 2014 à Août 2015 avec des prélèvements bimensuels, ont été analysés au laboratoire de contrôle de qualité de l'unité de Ghazaouet (Tlemcen) à l'usine ALZINC par spectroscopie d'absorption atomique à flamme AURORA AI.1200. Cette technique d'analyse d'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique qui correspond à une longueur d'onde spécifique. L'absorption de lumière par les atomes fournit ainsi un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative.

II.4.6. Dosage des éléments majeurs, traces métalliques et terres rares par ICP-OES et MS

Pour les sédiments et les eaux (Aout 2015 et février 2016), les principaux éléments Ca, Al, Fe, S, P et Mn ont été analysés par un spectromètre d'émission Plasma-Optique couplé par induction (ICP-OES Thermo IRIS Intrepid II XDL) à EcoLab (Toulouse, France) afin d'évaluer la charge ionique et effectuer les dilutions adéquates pour le passage en l'ICP-MS. Les éléments trace métalliques (Zn, Pb, Cr, Ni, Cu, Co, As, Cd, Sc, U, Th, Y) ainsi que les terres rares (REE) ont ensuite été analysés grâce à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS Perkin-Elmer ELAN 6000) à l'OMP (plateforme analytique de l'Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse). À chaque échantillon sont ajoutés 50µl d'une solution d'Indium et Rhénium (In/Re) représentant un dopage à environ 2 mg.l⁻¹ de la solution analytique, permettant de s'affranchir des effets de la matrice et des dérives temporelles liées à la machine (N'Guessan, 2008 ; Bellot-Gurlet, 1998).

Les réponses obtenues sur les standards et les étalons ont permis de définir pour chaque élément une droite d'étalonnage. L'analyse des trois matériaux de référence pour les sédiments (SUD-1, WQB-1 et STSD-3) et pour les eaux (SLRS5-AO-1, EPOND-AD-1) a permis de déterminer le taux de recouvrement (%) afin de s'assurer que la minéralisation et l'analyse ont été réalisées de manière acceptable. Ce taux est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Taux de recouvrement (\%)} = \frac{\text{Valeur observée}}{\text{Valeur attendue}} \times 100$$

Les taux de recouvrement obtenus pour les standards de référence varient entre 85% et 110% ce qui est dans la norme de ce qui est classiquement obtenu dans la littérature (Hernandez et al., 2003)

Les échantillons de blancs utilisés pour vérifier la contamination par les ajouts de solvants étaient inférieurs aux limites de détection. Les limites de détection (LD) pour les éléments sont d'environ 0,5 µg l⁻¹ pour l'ICP-OES. Pour l'ICP-MS les limites de détections varient entre 10⁻³ et 10⁻² µg l⁻¹ pour Cd<Co = Cs = Pb<Cu <As<Ni. Alors que pour Cr, Sc et Zn, les limites de détections étaient de 0,049, 0,167 et 0,187 µg l⁻¹, respectivement.

II.4.7. Analyse élémentaire C et N

Le dosage du carbone et de l'azote dans les sédiments a été réalisé pour les quatre campagnes (étiages, Juin 2014 et Août 2015, et hautes eaux Octobre 2014 et Février 2015) en utilisant l'analyseur élémentaire Flash 2000 ThermoFisher au laboratoire EcoLab. Les échantillons ont été tout d'abord décarbonatés en les exposant à l'HCl concentré (2N) en goutte à goutte jusqu'à disparition de l'effervescence et laissés sur les plaques chauffantes à 60 °C pendant la nuit pour éliminer tout le carbone inorganique des sédiments. Les analyses ont été ensuite effectuées selon la norme NF ISO 10694, NF ISO 13878, NF EN 13137 avec utilisation du matériel de référence NC 33840025. Les limites de quantification et de détection étaient respectivement de 1 et inférieure à 0,1 mg.l⁻¹ de C.

II.4.8. Analyse isotopique du plomb pour les sédiments

Suite aux résultats de concentrations de plomb total dans les sédiments de la Tafna, et notamment en raison de certaines concentrations élevées, il nous a paru nécessaire de tenter de déterminer les sources du plomb rencontré dans ces sédiments. Pour cela, les rapports isotopiques du plomb

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ont été mesurés sur des échantillons de sédiments provenant des campagnes (pendant l'étiage, tous les échantillons de toutes les stations de août 2015 et en plus station T5 en juin 2014; pour les hautes eaux, quelques échantillons (stations T1, T6, MG, S2) en février 2015) en utilisant l'ICP-MS (Elan 6000, Perkin-Elmer, GET Toulouse). Le standard (SRM981) a été utilisé comme matériel de référence, pour la correction de la stabilité et des effets de biais de masse par la technique de bracketing (Aries et al. 2001). Les concentrations ont été ajustées à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ afin de garantir le travail dans la même zone « puls » du détecteur pour tous les isotopes, et chaque échantillon a été analysé trois fois. La valeur moyenne de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du NIST-SRM-981 (Institut national des normes et de la technologie, 1991) était de 1.0947 par rapport à la valeur de référence de 1.0933.

Un récapitulatif de tous les prélèvements et analyses effectués durant cette thèse est présentée dans la Tableau VII en plus des paramètres physico-chimiques de la phase dissoute mesuré pour chaque prélèvement.

Tableau VII : Différents campagnes réalisées et les différentes analyses effectuées pour chaque campagne ainsi que le débit dans la station T8. HW : hautes eaux, LW : basses eaux. EM : éléments majeurs, ETM : éléments traces métalliques.

	Campagnes effectuées	Matière analysée	Analyse des eaux	Analyse des sédiments	Débit dans la station T8 ($m^3.s^{-1}$)
LW	Juin 2014	-Eaux -Sédiments	-ETM	-ETM -EM -REE -C/N -granulométrie -Extraction EDTA + $CaCl_2$	1.80
	Aout 2014	-Eaux	-ETM		1.61
	Juin 2015	-Eaux	-ETM		1.90
	Aout 2015	-Eaux -Sédiments -Sédiments du fond de DamB et DamS	-ETM -EM -Alcalinité	-ETM -EM -REE -C/N -granulométrie -Isotopes du plomb	1.18
HW	Octobre 2014	-Eaux -Sédiments	-ETM	-ETM -EM -REE -C/N -granulométrie -Extraction EDTA + $CaCl_2$	2.5
	Décembre 2014	-Eaux	-ETM		3.09
	Février 2015	-Eaux -Sédiments	-ETM -EM -Alcalinité	-ETM -EM -REE -C/N -granulométrie -Isotopes du plomb	3.30
	Avril 2015	-Eaux	-ETM		2.46
	Février 2016	-Eaux -Sédiments	-ETM -EM -Alcalinité -COD	-ETM -EM -C/N -granulométrie	3.31

II.5. Analyses des données

II.5.1. Analyses statistiques

Les études statistiques ont été réalisées grâce à plusieurs logiciels : R software version 3.3.1, STATISTICA software version 8.0.306.0 (2007), Excel (2010). Les cartes ont été traitées et réalisées à l'aide du logiciel ArcGis 10.2.

II.5.1.1. Analyses univariées

Les corrélations de Spearman et Pearson selon la normalité des données ont permis de déterminer les relations entre les différents éléments traces métalliques, et également les éléments majeurs.

II.5.1.2. Analyses multivariées

Les concentrations obtenues étaient tridimensionnelles avec des variabilités (saisonniers, spatiales et élémentaires). Afin de réduire le nombre de variables d'intérêt, et de détecter des relations entre les variables, des analyses en Composantes Principales (ACP) ont été réalisées. Préalablement les données brutes ont été centrées et réduites, mais également dans le but de mieux observer la distribution des éléments au sein de l'ACP et l'influence de certains paramètres environnementaux, une transformation des données en log-ratio en utilisant le package (rgr, R software) a été effectuée sur l'ensemble de données ayant la même unité.

II.5.2. Estimation des contaminations

Plusieurs indices ont été calculés pour évaluer le taux de contamination, la contribution anthropique et le degré de toxicité des sédiments dans la Tafna par les éléments traces métalliques et les terres rares, le facteur d'enrichissement (EF), l'indice de géoaccumulation (Igeo), le degré de contamination (CD), l'indice de pollution des sédiments (SPI), l'indice de degré de pollution (PLI) (pour les méthodes de calculs voir §2.4.1, Benabdelkader et al., 2018). L'objectif était de contraindre l'évaluation de la pollution par le biais de plusieurs indicateurs.

Chapitre III : Caractéristiques géochimiques des eaux, des sédiments et des roches de la Tafna

Introduction

Les rivières transportent des matériaux sous forme dissoute et solide provenant de l'érosion des continents. L'étude géochimique des eaux des rivières et du transport de matière permettent d'obtenir des informations importantes sur l'altération chimique des roches/sols (Han et Liu, 2004) et l'érosion à l'échelle mondiale (Gaillardet et al., 1999). La chimie des eaux est contrôlée par trois mécanismes principaux : l'altération des roches et les processus de cristallisation/précipitation par évaporation ainsi que la dilution Gibbs (1970).

En plus de sa contribution à la composition chimique de eaux de rivière, la composition chimique des sédiments est devenue un outil très important pour estimer la composition de la croûte terrestre supérieure dans une région donnée ou à l'échelle mondiale (Taylor et McLennan, 1985). La composition géochimique des sédiments et des roches sédimentaires dépend (i) de la taille des grains (granulométrie) et (ii) de divers processus de formation des sédiments, tels que l'érosion des roches mères contrastées, la fragmentation, l'altération chimique *in situ* et le transit et le tri hydraulique lors du transport et du dépôt final (Weltje et von Eynatten 2004).

La répartition entre les phases dissoute et particulaire joue un rôle critique dans la distribution, le transport, le comportement et le sort des éléments dans les environnements aquatiques (Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoit, 1995). Cette répartition peut être déterminée grâce à des coefficients et indicateurs (coefficients de partage et indice de saturation).

Dans de nombreuses grandes rivières et surtout dans les bassins versants méditerranéens semi-arides, une grande partie du flux annuel de ces éléments est exportée lors des périodes de hautes eaux, et donc sur de courtes périodes (par exemple, quelques jours) (Schäfer et al., 2002 ; Antonelli et al., 2008). Généralement, pendant les hautes eaux le comportement géochimique de nombreux éléments chimiques diffère des conditions de basses eaux, en raison de la forte dynamique hydrologique et de la turbulence (Dawson et al., 1998 ; Davide et al., 2003). Cela souligne l'importance d'étudier la géochimie de ces éléments et des matériaux transportés lors de différentes conditions hydrologiques, (Baborowski, 2004 ; Covnel et al., 2007), et notamment lors des évènements de crue.

La concentration des ETM dans les eaux de rivière dépend principalement de la nature des roches dont ils sont dérivés, mais les activités anthropiques (rejets domestiques et industrielles, activités

agricoles, etc.) peuvent également modifier les concentrations des ETM dans les interfaces terrestres et environnements fluviaux. Par conséquent, la concentration du fond géochimique en ETM dans les sols et les sédiments peut être utilisée comme une valeur de référence pour estimer le niveau de contamination des eaux et/ou sédiments (Sondag et Duchesne, 1987 ; Martinez-Cortizas, 2003 ; Neff et al., 2006).

Ce troisième chapitre a pour but de : (i) de quantifier les concentrations en éléments majeurs et traces dans les roches, les sédiments et les eaux de la Tafna ; (ii) de déterminer les sources des ETM et évaluer la distribution spatiale et saisonnière des ETM dans les eaux selon les conditions hydrologiques, et (iii) d'identifier les paramètres de contrôles des ETM.

Pour atteindre ces objectifs : (i) la première étape concerne la description des caractéristiques chimiques des sédiments, des roches, des eaux ainsi que les paramètres physico-chimiques ; (ii) la deuxième étape est relative à la relation entre la composition chimique des eaux et la lithologie ; et enfin (iii), la troisième étape consiste à étudier l'évolution de différents ETM et leurs principaux facteurs de contrôle (paramètres physicochimiques, COD, MES, etc.) dans la phase dissoute.

III.1. Composition géochimique en éléments majeurs de la phase solide et dissoute de la Tafna

Afin de comprendre la composition chimique des eaux de la Tafna, le passage par la géochimie des roches et les sédiments est nécessaire, la charge en éléments majeurs (EM) dissous d'un cours d'eau dépend des caractéristiques lithologiques du bassin versant qui le draine, des activités anthropiques qui s'y déroulent et de la proximité des eaux marines (Meybeck, 1986).

III.1.1. Composition des roches et des sédiments

III.1.1.1 Granulométrie des sédiments

Dans le but d'établir l'effet de la texture sur la concentration des éléments majeurs et traces dans les sédiments, la granulométrie a été réalisée sur les fractions <2000 μm , entre 2000 et 63 μm et <63 μm des sédiments de la Tafna, pour les deux conditions hydrologiques d'étude (étiages (LW) et hautes eaux (HW) ; Figure 14). La granulométrie de la fraction <2000 μm présente un pourcentage d'argiles et de limons entre 0 et 27% et entre 11 et 74%, respectivement. En étiage le pourcentage d'argiles et de limons est plus élevé qu'en hautes eaux à l'exception des stations I5 et de T5 (Fig. 14A) pour les limons. La teneur en sable varie entre 3% et 89% et en complémentarité aux argiles et limons, le pourcentage de sable est plus élevé en hautes eaux qu'en étiage à l'exception d'I5. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Taleb (2008) et Mokhfi (2015). La haute et la moyenne Tafna se caractérisent par une dominance de particules grossières en relation avec une forte érosion dans les secteurs amonts (Megnounif, 2003). Les particules fines sont remises en suspension lors des crues et transportées vers l'aval. Une fraction se redépose et enrichit les sédiments en phase de récession. Les fractions plus grossières sont érodées et transportées en crue, enrichissant relativement les sédiments de fond dans ces conditions (Négrel et Rigollet, 2012). L'intensité de l'érosion de ces différentes fractions dépend des conditions d'écoulement ainsi que de la pente du bassin versant et de la nature des roches (Lévêque, 1996).

Au sein des barrages, les limons sont les plus abondants avec 75% et 65% pour le DamB et DamS (Fig. 14A), respectivement. La teneur en argiles est la même pour les deux barrages (25%). En

effet, ce sont les fractions fines dominantes qui s'accumulent par sédimentation (Fan et Morris, 1992 ; Cui et al., 2017).

La granulométrie de la fraction fine ($<63\mu\text{m}$, Fig. 14B) des sédiments utilisée pour le dosage des éléments majeurs et traces, présente un pourcentage en argiles qui varie entre 3% et 27% sur l'ensemble des stations. Les argiles y sont plus abondantes en période d'étiage qu'en hautes eaux à l'exception des stations M2, S2 et I5. Les limons fins sont les plus abondants (entre 27 et 73%), et le sont plus en étiage qu'en hautes eaux pour toutes les stations à l'exception de T1, T6 et I5. Le pourcentage de limon grossier varie entre 2 et 54%, et contrairement aux argiles et limons fins il est plus important en hautes eaux qu'en étiage pour toutes les stations à l'exception de T1, T6 et I5 (Fig 14B).

Pour les barrages, la fraction limon fin est dominante 73% (pourcentage le plus important comparé aux autres stations) et 49% dans DamB et DamS, respectivement. Le pourcentage d'argiles est de 25% et 31%, respectivement (Fig 14.B).

En conclusion, les sédiments de la Tafna sont composés majoritairement de limon fin notamment en étiage et d'argile plus important à l'aval et dans les barrages. En hautes eaux la fraction est plus grossière qu'en basses eaux. Généralement, la fraction $<63\mu\text{m}$ est représentative de la granulométrie des fractions fines de la fraction $<2000\mu\text{m}$, généralement vis-à-vis de la distribution spatiale et des conditions hydrologiques

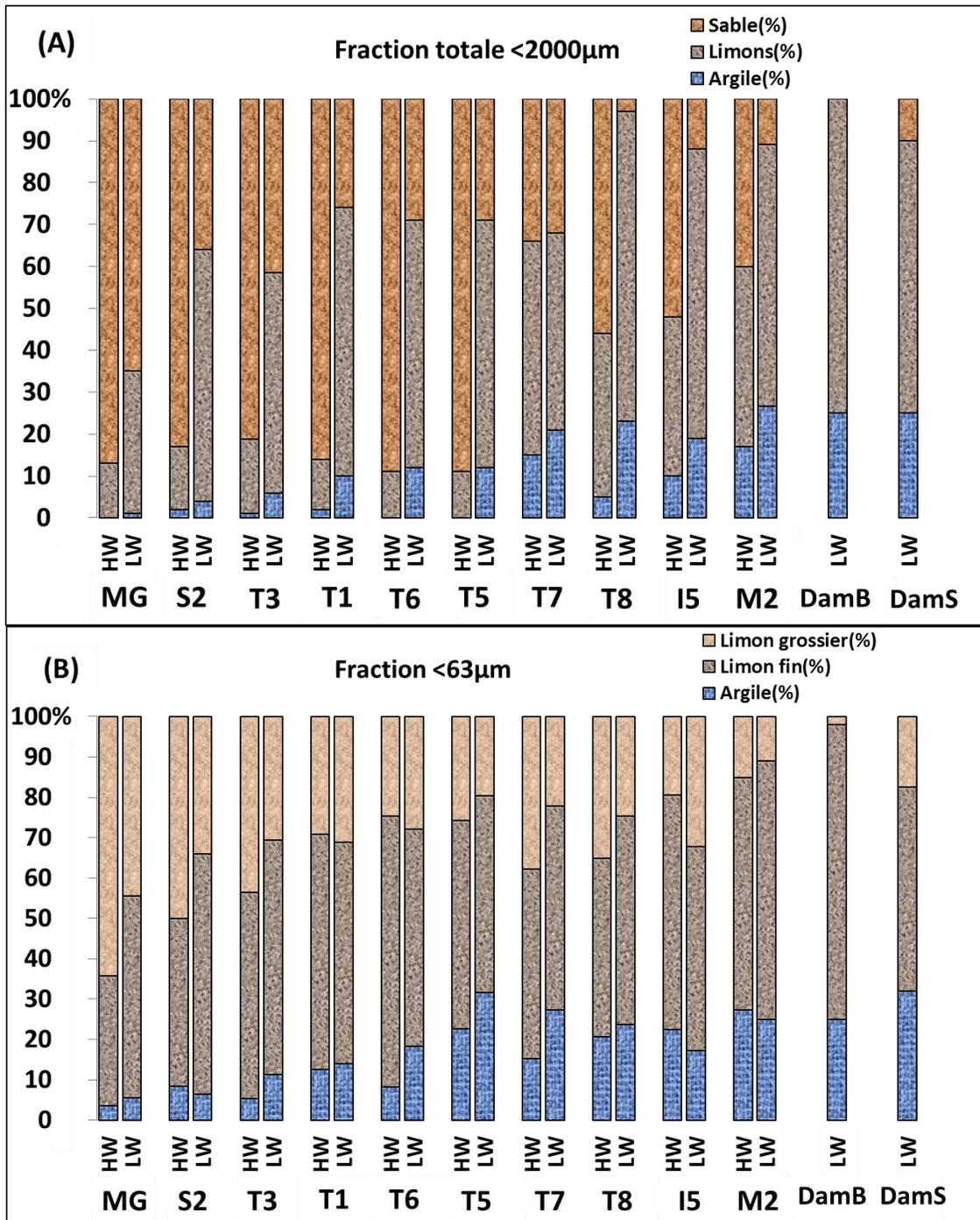


Figure 14 : Composition granulométrique des sédiments en % pour A/ la fraction grossière (<2000µm) et B/ la fraction fine <63µm pour toutes les stations étudiées le long de la Tafna et durant deux conditions hydrologiques différentes (LW : étiage ; HW : hautes eaux). Argile : <2µm ; limon fin : 2-20µm ; limon grossier : 20-63µm ; sable : 63-2000µm.

III.1.1.2 Composition chimique des sédiments et des roches

Les concentrations en éléments majeurs (EM) (Ca, Si, Mg, Al, Fe, K, Na, Mn, S et P) des roches (n= 10) et des sédiments (fraction <63 μm , n=40) sont présentées dans le tableau VIII.

Les roches de la Tafna ont une composition en éléments majeurs classés dans l'ordre suivant Ca>Si>Mg>Al>Fe>K>Na>Mn. Ce classement diffère de celui de l'UCC (Upper Continental Crust ; Wedepohl, 1995) qui est le suivant Si>Al>Fe>Ca>K>Na>S>P>Mn. Notamment, les concentrations en Ca (surtout) et Mg des roches de la Tafna ($\bar{x} = 194.17$ et $\bar{x} = 17.29 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivement) sont supérieures à celles de l'UCC ($\bar{x} = 29.45$; $\bar{x} = 13.5 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivement), alors que c'est l'inverse pour tous les autres éléments. L'écart-type des concentrations moyennes en éléments majeurs des roches de la Tafna est important et parfois supérieur à la moyenne, ce qui montre la diversité des roches échantillonnées de l'amont à l'aval de la Tafna (Tab. VIII).

Dans les sédiments de fond, les concentrations des éléments majeurs sont classées comme suit Ca>Si>Al>Fe>Mg>K>Na>S>P>Mn. Ce classement diffère de ceux des sédiments des rivières du monde (Si>Al>Ca>Fe>K>Na>Mg>S>Mn>P, Tableau VIII). Pour la Tafna, la concentration moyenne en silice est de $\bar{x} = 33.40 \text{ mg.g}^{-1}$ contre $\bar{x} = 245.00 \text{ mg.g}^{-1}$ dans les sédiments mondiaux. En revanche, la concentration en Ca est beaucoup plus élevée dans les sédiments de la Tafna par rapport à ceux des rivières du monde ($\bar{x} = 113.97 \text{ mg.g}^{-1}$, $\bar{x} = 66.00 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivement). Les concentrations en éléments majeurs des sédiments de la Tafna sont comparables avec celles d'un autre bassin carbonaté de la région méditerranéenne, le Sébou (nord-est du Maroc), à l'exception de Fe et Na, L'ordre des éléments dans les sédiments de la Tafna suit celui des roches, à l'exception de Al et Fe dont la concentration est plus élevée que Mg.

Ainsi, cela dénote le caractère carbonaté dominant des sédiments, produits d'érosion des sols et des roches au sein du bassin versant de la Tafna.

Tableau VIII : Concentrations en éléments majeurs des roches et des sédiments de la Tafna ; Min= minimum ; Max= maximum ; Mean= moyenne ; σ = **ecart type** (n=40, cette étude) ; τ_{ZrJ} : indice de transfert de masse (Brimhall and Dietrich, 1987) ; a : Bowen (1979) ; b : Upper Continental Crust (Wedepohl1995). Sed = sédiment. UCC (upper continental crust ; Wedepohl, 1995), Sebou river (Bounouira et al., 2018).

	Tafna Bedrock (mg.g ⁻¹)				Tafna Sediment (mg.g ⁻¹)				World Sedt (a)	Sebou river Sed	UCC (mg.g ⁻¹) (b)	τ_{ZrJ}
	Min	Max	σ	Mean	Min	Max	σ	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean
Ca	4.55	375.40	135.00	194.17	58.07	246.45	34.96	113.97	66.00	90.00	29.45	-0.07
Si	1.45	431.99	151.00	177.73	3.27	77.61	13.34	33.40	245.00	-	303.48	-0.80
Al	0.50	64.73	20.39	16.19	12.31	53.98	11.77	30.72	72.00	53.45	77.44	4.18
Fe	1.85	25.28	7.59	7.59	8.04	31.00	5.78	17.63	41.00	38.45	30.89	21.41
Mg	1.02	111.42	34.00	17.29	4.02	24.87	4.64	14.43	14.00	12.78	13.5	0.57
K	1.36	29.49	10.00	7.41	5.22	15.65	1.14	10.26	20.00	13.12	28.65	6.34
Na	0.24	27.42	11.00	5.76	0.68	3.84	0.60	2.21	5.7	5.79	25.67	1.53
Mn	0.09	1.00	0.29	0.34	0.16	0.87	0.14	0.33	0.77	0.47	0.53	1.02
S	-	-		-	0.16	5.75	1.04	0.74	2.20		0.95	-
P	-	-		-	0.18	2.27	0.40	0.58	0.67		0.66	-

Afin d'établir la typologie de la composition chimique des roches et sédiments de la Tafna, la composition relative (exprimée en pourcentage d'oxydes) des concentrations en éléments majeurs est représentée au sein de diagrammes ternaires (Figure 15). Pour les sédiments, chaque station est indiquée en deux conditions hydrologiques différentes (étiages, LW, août 2015 et hautes eaux, HW, février 2016), alors que la roche représente la concentration moyenne des éléments majeurs dans les roches de la Tafna (n=10). Le premier triangle représente les contributions relatives aux cations basiques (CaO+MgO+Na₂O+K₂O), aux oxydes d'aluminium et de fer (Al₂O₃+Fe₂O₃) et à la silice (SiO₂, Figure 15A). Le deuxième affiche les positions des stations relativement aux contributions des trois pôles qui représentent plus de 90% des éléments majeurs analysés : le pôle carbonaté (CaO+MgO), le pôle oxyde d'aluminium (Al₂O₃) et le pôle des oxydes du fer et de manganèse (Fe₂O₃+MnO) (Figure 15B). Le troisième triangle distingue le pôle (Na₂+K₂O), MgO et CaO (Figure 15C).

Sur le premier diagramme (Fig. 15A), la moyenne des roches est distribuée de façon à peu près équivalente entre le pôle des cations ($\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, 43%) et le pôle des silicates (SiO_2 , 51%), avec un très faible pourcentage d'oxydes d'aluminium et de fer ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$, 6%).

Les sédiments se distribuent entre le pôle des cations basiques ($\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) et le pôle des oxydes ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$) : le pourcentage des cations basiques varie entre 39% et 62% ($\bar{x}=53\%$) et le pourcentage relatif en oxydes de Fe et Al varie entre 21% et 50% ($\bar{x}=38\%$) (Fig. 15A), alors que la part de silice reste faible ($\bar{x}=10\%$). Cette distribution est caractérisée par une homogénéité des échantillons des hautes eaux (HW) avec un pourcentage de cations compris entre 48% et 53%, excepté T6 (39%) ; à l'inverse, en étiage, les échantillons présentent une plus grande dispersion avec une contribution de cations basiques et de silice plus élevée (entre 53% et 62% et 6% et 24%, respectivement). Nous avons montré précédemment (Fig. 14) que les sédiments en période d'étiage présentent une fraction fine plus élevée qu'en hautes eaux. Les cations sont plus abondants que les oxydes de Fe et Al, ce qui indique la forte affinité des cations aux particules fines (Malcolm and Kennedy, 1970). La part de silice est également plus élevée indiquant la présence de minéraux silicatés. Le pourcentage de silice est plus élevé dans la roche (51%) alors que dans les sédiments il varie entre 1% et 5% (excepté T6, 29%) en hautes eaux, et entre 7% et 24% en basses eaux. L'enrichissement des sédiments en oxydes ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$) est révélateur de la présence des oxydes et d'argiles dû aux processus d'altération des minéraux primaires en minéraux secondaires.

Sur le deuxième diagramme (Figure 15, B), les échantillons s'étirent du pôle oxyde d'aluminium (entre 21% et 38%) vers le pôle carbonate ($\text{CaO}+\text{MgO}$ entre 45 et 71%). La roche moyenne est enrichie en $\text{CaO}+\text{MgO}$ (87%) avec moins de 10% d'oxydes. Ceci montre la nature essentiellement carbonatée des roches de la Tafna. Les sédiments en période d'étiage sont les plus enrichis en $\text{CaO}+\text{MgO}$ avec des pourcentages variant entre les pôles $\text{CaO}+\text{MgO}$ et Al_2O_3 (54%-71% et 21%-32%, respectivement), alors qu'en hautes eaux ils s'étalent entre 45%-53% de $\text{CaO}+\text{MgO}$ et 32%-38% de Al_2O_3 . En comparant les deux campagnes, les sédiments d'étiage sont les plus carbonatés et sont ceux qui contiennent le plus de fractions fines en raison de leur affinité aux particules fines (Rao, 1981). Une faible tendance d'enrichissement vers le pôle des oxydes du fer et de manganèse a été observée pour les sédiments par rapport aux roches (en moyenne 13% et 9%, respectivement).

Les barrages DamB et DamS présentent des pourcentages de CaO+MgO de 43% et 54%, avec un pourcentage de $Al_2O_3+Fe_2O_3$ plus important que les sédiments des cours d'eau (notamment Dam B), en lien avec un pourcentage de matériel fin plus significatif (Fig. 14).

Le 3eme diagramme (Fig. 15C) montre que c'est le pourcentage de CaO dans les roches qui est très important (86%), par rapport aux autres cations. Dans les sédiments, ce pourcentage reste élevé (entre 71% et 85% avec une moyenne de 76%). Conformément à ce qui a été écrit vis-à-vis du pôle CaO+MgO (Fig. 15B), dans les sédiments le CaO est plus abondant en période d'été. D'un point de vue spatial, les stations les plus enrichies en CaO sont celles de l'amont du bassin versant (T1, T3 et S2 avec des pourcentages de 82%, 84% et 85%, respectivement, voir Fig. 15C zoom). L'abondance relative des teneurs en MgO et Na_2O+K_2O ne varie pas beaucoup avec de teneurs en MgO entre 7% et 17% et en Na_2O+K_2O entre 6% et 13% pour les sédiments, les roches étant moins enrichies (avec 9% et 5%, respectivement).

Enfin, d'après ces données, les teneurs en éléments majeurs des sédiments de la Tafna sont le reflet de la lithologie et des différents processus d'altération des roches à l'échelle d'un bassin versant comme observé dans d'autres bassins (Salomons et Förstner, 1980).

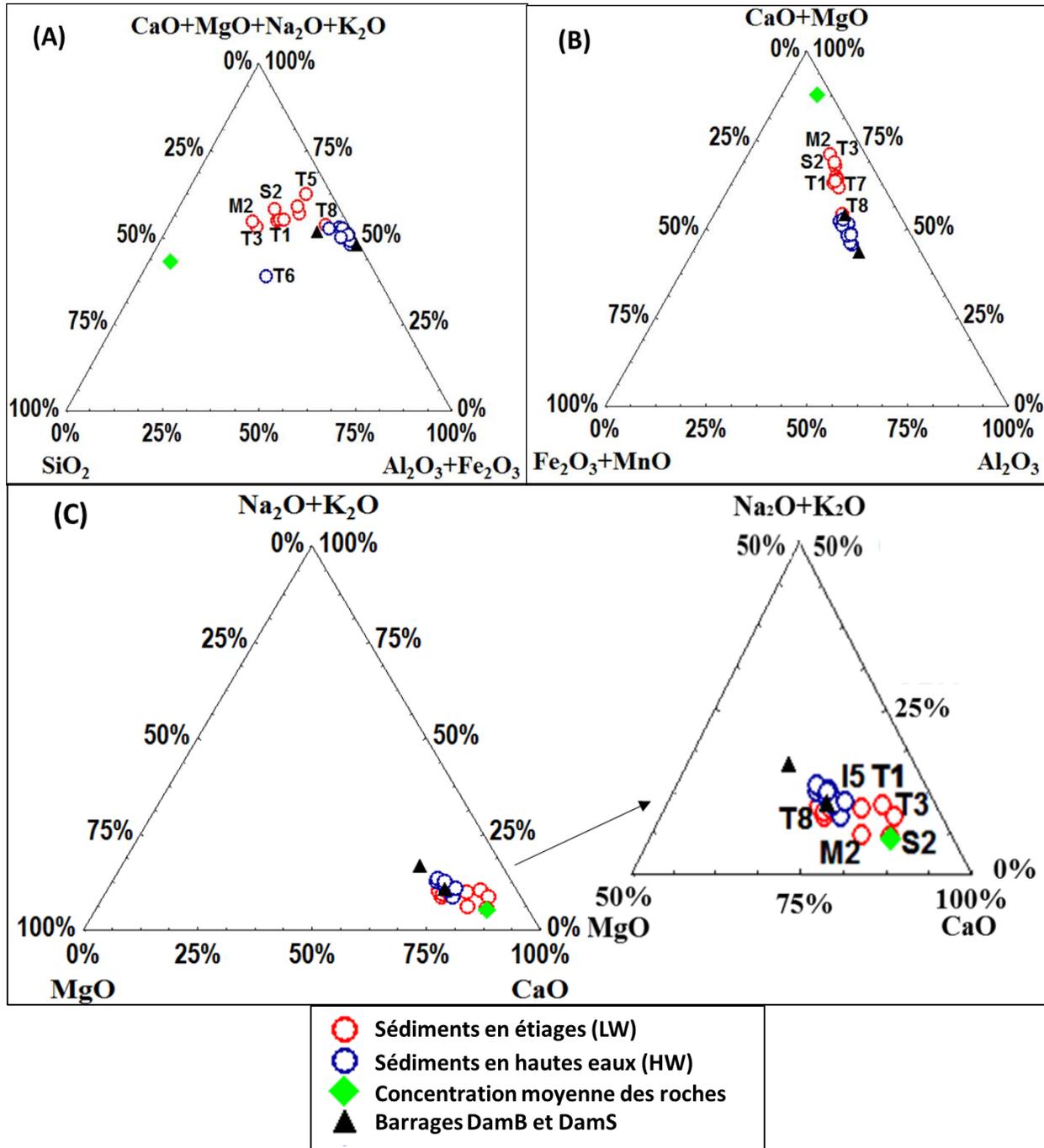


Figure 15 : Diagrammes ternaires de la composition relative des principaux oxydes dans les sédiments de la Tafna et de la moyenne des roches mères avec : (A) les pôles $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ et SiO_2 , (B) les pôles $\text{CaO}+\text{MgO}$, Al_2O_3 et $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}$ et (C) les pôles $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, CaO et MgO (avec triangle zoomé à droite). Pour les sédiments, deux campagnes août 2015 (étiage = LW) et février 2016 (hautes eaux = HW) sont représentées.

L'indice de transfert de masse (τ_{zrj}) a été calculé (Eq.2) dans le but d'évaluer l'enrichissement ou l'appauvrissement en éléments majeurs dans les sédiments par rapport aux roches de la Tafna, suite aux processus d'altération. La concentration (C) d'un élément immobile (i) est communément comparé à la perte ou au gain relatif d'un élément plus mobile (j) (Brimhall and Dietrich, 1987 ; Anderson et al., 2002). L'élément immobile (i) utilisé ici est le Zirconium qui est considéré comme un élément conservateur (Jin et al., 2010 ; Ma et al., 2011).

$$\tau_{ij} = \left(\frac{C_{j,sediments}}{C_{j,roches}} \times \frac{C_{i,roches}}{C_{i,sediments}} \right) - 1 \quad (\text{Eq.2})$$

Une valeur positive ($\tau_{zrj} > 0$) indique un enrichissement des sédiments en élément J par rapport aux roches, une valeur négative ($\tau_{zrj} < 0$) indique un appauvrissement des sédiments en élément J, une valeur égale à 0 signifie que l'élément J est immobile comme l'élément (i) (Tableau VIII).

L'indice de transfert de masse (τ_{ij}) est compris entre -0.80 et 21.41. La silice (Si) a la valeur la plus négative avec -0.80, ce qui traduit une perte en silice dans les sédiments par rapport aux roches de la Tafna. Ceci reflète la différence observée entre les roches et les sédiments vis-à-vis de la part de Si sur la figure 15A. Le calcium (Ca) a une valeur de τ_{ij} négative mais proche de 0 (-0.07), indiquant une faible perte de Ca dans les sédiments par rapport aux roches. A l'inverse de Si et Ca, l'indice τ_{ij} est positif pour les autres éléments et suit le classement suivant Fe > Al > K > Na > Mn > Mg. Ce groupe d'élément est couramment associé aux minéraux argileux tels que l'illite, la kaolinite et la chlorite qui sont issues de l'altération de la roche et se retrouve dans les sédiments par érosion (Jin et al., 2010 ; Ma et al., 2011). La présence de ces minéraux a en effet été démontrée dans la Tafna par Remaoun (1996).

III.1.2. Composition chimique des eaux

Après avoir étudié la composition en éléments majeurs des roches et sédiments de la Tafna, l'étude de celle des eaux a pour but d'essayer de comprendre l'influence de la lithologie sur la composition des eaux et notamment de comprendre l'origine des éléments.

La connaissance des paramètres physico-chimiques de l'eau est nécessaire pour la compréhension des différents comportements des espèces chimiques et détecter l'influence des contributions naturelle et anthropique.

III.1.2.1. Paramètres physico-chimiques

Les moyennes des paramètres physico-chimiques T° (température), pH (potentiel hydrogène), O_2 (oxygène) et la conductivité des eaux pour deux conditions hydrologiques différentes HW (hautes eaux : octobre 2014, décembre 2014, février 2015, avril 2015) et LW (étiages : juin 2014, août 2014, juin 2015, août 2015), sont considérées (Fig.16).

III.1.2.1.1. Température (T)

Pendant la période d'étude, la température moyenne des eaux de la Tafna était de 23°C , la T° maximale a atteint 30°C à la station T6 en LW (juillet 2015) alors que la T° minimale (16°C) a été observée à la station T1 en HW (février 2015). Cette variation très proche de la gamme observée dans les bassins versants Marocain du Sébou (min = 18°C , max = 28°C selon Perrin et al., 2014), bassins qui a les mêmes caractéristiques que la Tafna.

D'un point de vue spatial, généralement la température moyenne de l'eau augmente de l'amont de la Tafna (T1, T3, S2) jusqu'à sa partie moyenne (T5, MG, M2, T6, T7, I5), puis elle diminue vers l'aval (T8) (Figure 16A). La température de l'eau dépend de la température de l'air et cette dernière est contrôlée par plusieurs paramètres (altitude, occupation du sol, humidité de l'air), en effet la température la plus faible est observée dans les stations amonts caractérisée par une altitude élevée (entre 550m et 850m) et pourvues d'une végétation importante, présentent des températures plus

fraîches, alors qu'elle augmente dans les stations de la moyenne Tafna qui ont une altitude plus faible (entre 80m et 350m). La température plus faible observée à la station Aval T8 (dont l'altitude est très faible, 38m) par rapport à de la station T7, est due à l'apport de l'affluent Isser (I5) qui a une température plus faible que le cours de la Tafna. En effet, l'affluent Isser draine un sous bassin avec une altitude élevée et un parcours plus court que la Tafna (Fig.7).

D'un point de vue temporel, l'évolution de la température de l'eau est plus influencée par la température ambiante (Taleb et al 2004), en effet pour toutes les stations la température de l'eau est plus élevée durant l'étiage (23°C à 30°C, \bar{x} = 26°C) qu'en hautes eaux (16°C à 22°C, \bar{x} = 19°C) cette variation importante peut s'expliquer par les conditions climatiques. Compte tenu d'une forte élévation thermique estivale enregistrée, un débit d'étiage faible et une absence presque totale de végétation, entraînent un fort réchauffement des eaux à l'exception des stations amont où la température reste relativement constante. (Taleb, 2004). Ces températures correspondent aux conditions climatiques semi-arides.

III.1.2.1.2. Potentiel hydrogène (pH)

Durant la période d'étude, le pH des eaux de la Tafna pour l'ensemble des stations se situe dans une gamme assez homogène comprise entre 7.79 et 9.33 aux stations MG et M2, respectivement avec une moyenne générale de \bar{x} = 8.27 (Fig. 16B). Cette gamme est proche de celles des pH des eaux du bassin versant de Sebou qui varient entre 7.5 et 8.0 (Perrin et al., 2014). Cette caractéristique alcaline des eaux a déjà été notée par Tidjani et al. (2006) et Taleb (2004). Elle peut être expliquée par le fait que la Tafna draine majoritairement des sols et des roches de nature calcaire.

En général, avec de faible variation, le pH augmente de l'amont (stations T1, T3, S2) à la moyenne Tafna (T5, M2, T6 et T7, I5), puis diminue de la moyenne Tafna à l'aval (T8). Le pH élevé dans les stations de la moyenne Tafna peut être expliqué par le fait que ce secteur : (i) draine des matériaux évaporitiques (§III.1.2.2) et (ii) des terrains agricoles avec notamment une utilisation intense d'engrais azotés dans les cultures dominantes (Fig. 10). En effet, Semhi et al. (2000) ont montré que la forte fertilisation azotée pratiquée sur le bassin de la Garonne contribue à augmenter les taux d'érosion chimique en favorisant la dissolution des carbonates via la production d'acide

nitrique. Ceci a pour conséquence directe de rendre les eaux plus basiques. Le pH plus élevé noté en M2 (entrée du barrage DamB) et T7 est liée à une activité photosynthétique plus intense. La station T8 reçoit les eaux de l'isser (I5) qui est moins alcalines que la tafna.

Les plus faibles pH sont observés dans les stations MG et S2. Ces deux stations reçoivent des rejets industriels directs (Taleb, 2004), induisant une certaine acidité.

Quelles que soient les conditions hydrologiques, le profil de variation de pH amont-aval est similaire. Toutefois, le pH est plus élevé pendant l'étiage (entre 7.79 et 9.33, $\bar{x} = 8.27$) par rapport aux hautes eaux (entre 7.80 et 8.79, $\bar{x} = 8.21$). Pour toutes les stations à l'exception de la station T6 où l'inverse a été observé. Le pH est plus au moins stable à la station MG. L'étiage correspond souvent à des températures élevées, favorisant la précipitation de calcite et donc la diminution du pH (Fig. 15). Mais aussi le fait que le pH reste plus élevé en étiage (température élevée) est certainement lié à la photosynthèse. En effet, les organismes aquatiques (le phytoplancton, en particulier) utilisent les éléments chimiques de l'eau pour la photosynthèse et consomment du CO₂ (acide carbonique). Plus la photosynthèse augmente, plus l'acide carbonique est consommé et donc moins d'ions d'H⁺ sont libérés dans l'eau. En hautes eaux, l'augmentation du débit en lien avec l'influence de la contribution des eaux météoriques explique la concentration plus élevée en ions H⁺ (Bubenick, 1984).

III.1.2.1.4. Oxygène dissous

La valeur moyenne en oxygène dissous est de $\bar{x} = 9.50 \text{ mg.l}^{-1}$. Les stations M2 et T7 ont les valeurs d'oxygène dissous les plus élevées en effet c'est deux stations sont les plus entrophisées, les mesures ont été réalisées en journée pendant que la photosynthèse était intense (Ramade, 1981). A l'inverse la station MG influencée par la pollution représente la valeur la plus faible en O₂ (Fig. 16C) (Taleb, 2004).

L'oxygène dissous est plus élevé en étiage qu'en hautes eaux, En raison d'une activité photosynthétique plus intense, en effet, en étiage une floraison algale, avec production d'oxygène par photosynthèse augmentent le taux de O₂ dissous (Audry, 2003).

III.1.2.1.5. Conductivité

La conductivité moyenne des eaux de la Tafna varie entre $685 \mu\text{s.cm}^{-1}$ en T1 et $2298 \mu\text{s.cm}^{-1}$ en MG avec une moyenne $\bar{x} = 1275 \mu\text{s.cm}^{-1}$, cette variation rentre dans la gamme observée dans le bassin versant de Sebou (Perrin et al., 2014). Les stations MG, T7, I5 et T8 ont les valeurs de conductivité les plus élevées, comme déjà observé par Taleb (2004). En basses eaux des conductivités élevées sont observées en T1, T7, S2, I5, T8 et surtout en MG (Fig. 16D). Cette minéralisation élevée des eaux de la Tafna surtout pour T7, T8 et MG (§III.1.2.2) peut être attribuée à des sources naturelles par la présence d'une forte salinité dans ces stations (Kerrofd, 1998). La nature dolomitique des terrains traversés du bassin contribue à l'augmentation de la minéralisation des eaux. Le faible débit et l'évaporation contribuent à une conductivité élevée en étiage.

En résumé, à l'exception de quelques stations les différents paramètres présentent une valeur plus élevée en étiage (LW) qu'en hautes eaux (HW). Le débit élevé en hautes eaux et la température élevée en basses eaux influencent sur les paramètres par différents processus (dissolution de minéraux, remobilisation des éléments, photosynthèse, minéralisation de la matière organique).

Les stations amont ont les plus faibles valeurs de T, pH et de conductivité. La station MG et les stations aval (T7, I5 et T8) ont les valeurs de conductivité les plus élevées. La salinité des eaux enregistrée dans ces stations est relative aux formations lithologiques drainées (évaporites, Fig. 9).

Généralement, les valeurs des paramètres physico-chimiques augmentent de l'amont à la moyenne Tafna, puis diminuent de la moyenne Tafna à la station aval. Ceci peut être dû à des facteurs naturels tel que l'érosion et l'altération (selon les types de roche notamment, avec la présence des roches évaporitiques en milieu de parcours et des carbonates en amont) et/ou anthropique (influence des grandes villes et des activités industrielles).

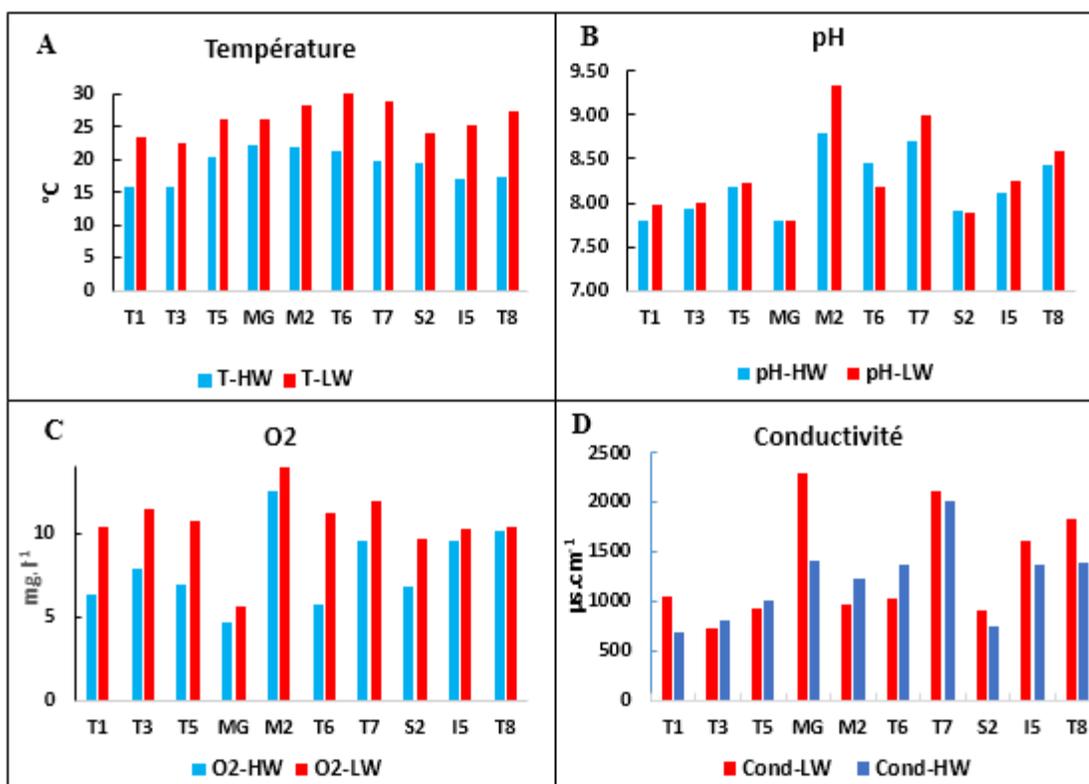


Figure 16 : Valeur moyenne des paramètres physico-chimiques (pH, T°, O₂ et la conductivité) dans les eaux de la Tafna pour les différentes stations de prélèvement (variation spatiale) et pendant deux conditions hydrologiques différentes (HW : hautes eaux ; LW : étiages).

III.1.2.2. Les éléments majeurs dans les eaux de la Tafna

Les concentrations des cations et anions des eaux de la Tafna sont présentées dans le tableau IX et la figure 17. Les concentrations des éléments majeurs des eaux de la Tafna sont plus élevées que celles des rivières du monde, mentionnées par Meybeck and Helmer (1989).

La concentration des cations suit le classement suivant $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$; ce classement diffère des concentrations des rivières du monde de Meybeck and Helmer (1989). En effet souvent c'est Ca^{2+} qui est le cation dominant, suivi de Mg^{2+} et Na^+ . Dans le cas de la Tafna, c'est Na^+ qui est le cation dominant conformément à ce qui est observé dans d'autres rivières drainant des bassins

nord africains, à l'exemple de la Medjerda (Etteieb et al., 2015). Dans la Tafna, le sodium (Na^+) représente 43% des cations, avec une concentration comprise entre 0.636 Meq.l^{-1} et $16.460 \text{ Meq.l}^{-1}$ ($\bar{x} = 7.323$), suivi du Mg^{2+} qui représente 31% de de la somme des cations et varie de 1.390 à 9.982 Meq.l^{-1} ($\bar{x} = 5.232$). Ces deux éléments (Na^+ et Mg^{2+}) ont les concentrations les plus élevées dans les stations MG, T7 et T8 ($\text{Na}^+ > 11.00 \text{ Meq.l}^{-1}$; $\text{Mg}^{2+} > 6.50 \text{ Meq.l}^{-1}$), alors qu'ils sont les plus faibles dans les stations T1, T3 et S2.

Le calcium représente 23% de la somme des cations. Sa concentration est comprise entre 2.367 et 6.565 Meq.l^{-1} avec une moyenne de 3.926 Meq.l^{-1} . La distribution spatiale des concentrations en cations entre les pôles $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Mg^{2+} et Ca^{2+} (Fig. 17A, B) indique une évolution des stations entre le pôle Ca^{2+} et le pôle $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Les stations T1, T3 et S2 (les stations amont) ont une dominance de Ca^{2+} avec un pourcentage qui varie entre 44% et 70% par rapport aux autres stations qui sont regroupées vers le pôle $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Cette dominance des ions Ca dans les eaux des stations amont de la Tafna est à mettre en relation avec la dominance des oxydes de Ca précédemment observée pour les sédiments et roches (Figure 15C), et révèle l'influence de la dissolution des carbonates en amont du bassin.

Les concentrations varient selon les conditions hydrologiques (LW, Août 2015 et HW, février 2016, Fig.17A) : en hautes eaux (HW), la concentration de Ca^{2+} est plus élevée qu'en basses eaux (LW) pour toutes les stations. En effet, en hautes eaux la température de l'eau est plus faible, favorisant la dissolution de la calcite (Sjöberg et Rickard.,1984). En étiage, les eaux sont plus enrichies en Na^+ et K^+ relativement au calcium pour l'ensemble des stations, alors que la proportion en Mg^{2+} ne varie pas. Ceci peut être expliqué la dilution des éléments majeurs issus des processus l'altération par des eaux météoriques en hautes eaux et en étiage avec un faible débit et un taux d'évaporation élevé (température élevée) la concentration des éléments augmente contrairement aux hautes eaux.

Les éléments les moins abondants parmi les cations sont K^+ et NH_4^+ (2 et 1% de la somme des cations, respectivement). Le potassium varie entre 0.039 et 0.654 Meq.l^{-1} , sa concentration maximale a été observée à la station MG (Fig.17, Tab. IX). La faible concentration en K^+ dans les eaux de rivières est notée par plusieurs auteurs. En effet, cet élément est fortement retenu au niveau du sol (Hem, 1970) car il est facilement adsorbé par les minéraux argileux comme les illites et les vermiculites (Kennedy et Malcolm, 1977).

La concentration des anions suit l'ordre suivant $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^-$. Les éléments les plus abondants (Cl^- , HCO_3^- et SO_4^{2-}) représentent 98% de ces anions. Les chlorures (Cl^-) représente 53% des anions, avec une concentration comprise entre 0.841 et 18.697 Meq.l⁻¹ (\bar{x} = 8.330 Meq.l⁻¹). La concentration en Cl^- est très élevée dans les stations MG, T7 et T8 (entre 13.068 et 18.697 Meq.l⁻¹), alors qu'elle est très faible dans les stations T1, T3, S2 (entre 0.841 et 1.992 Meq.l⁻¹) en effet les stations amont ont des chlorures que d'une source atmosphérique et sont moins exposées aux formations salées situées plus en aval du bassin. Les bicarbonates (HCO_3^-) représentent 31% des anions, et leur concentration varie entre 3.880 et 8.800 Meq.l⁻¹ (\bar{x} = 5.281 Meq.l⁻¹). Ils sont très concentrés dans la station MG (8.800 Meq.l⁻¹), la concentration la plus faible étant enregistrée à la station T1 (3.880 Meq.l⁻¹). Les sulfates (SO_4^{2-}), quant à eux, représentent 16% des anions, avec des concentrations comprises entre 0.636 et 6.279 Meq.l⁻¹ (\bar{x} = 2.590 Meq.l⁻¹). La plus forte concentration de cet élément a été observée aux stations T7, T8 et MG avec des concentrations 6.279, 4.074 et 3.607 Meq.l⁻¹, respectivement.

Les anions les moins abondants par rapport aux autres éléments sont NO_3^- et Br^- avec des concentrations <0.5 Meq.l⁻¹. Ces résultats confirment ceux obtenus par l'agence nationale des ressources hydrologique (ANRH).

Globalement les eaux de la Tafna ont une faible teneur en silice de 0.070 et 0.557 Meq.l⁻¹ (station T5 en étiage et MG en hautes eaux), avec une moyenne de 0.249 Meq.l⁻¹. En effet, la silice provient essentiellement de l'altération des minéraux silicatés (Tardy, 1969). Ces minéraux sont peu solubles et peu altérables, relativement aux carbonates (Meybeck, 1986).

Dans les eaux de la Tafna, la concentration en bore varie entre 0.002 et 0.084 Meq.l⁻¹ (\bar{X} = 0.025). Elle est la plus élevée aux stations MG, T7 et T8. Le bore est considéré comme un indicateur de la salinité et est présent dans les minéraux évaporitiques surtout la halite (Du et al., 2018), ce qui explique son enrichissement dans ces stations lors du drainage de ces formations (Fig.9).

Tableau IX : Concentrations moyennes des cations et anions, du COD (carbone organique dissous), de la silice (H_4SiO_4) et du bore (B) dans les eaux de la Tafna (Min= minimum ; Max= maximum ; σ =écart type ; Mean= moyenne, BI= Balance ionique) (n=10). WWRC : word water river concentration (Meybeck and Helmer, 1989)

		Water Tafna River (Meq.l ⁻¹)				WWRC
		Min	Max	σ	Mean	Min-Max
	Na⁺	0.636	16.460	4.976	7.323	0.05-1.10
	Mg²⁺	1.390	9.982	2.720	5.232	0.07-1.00
Cations	Ca²⁺	2.367	6.569	1.298	3.926	0.10-2.50
	K⁺	0.039	0.654	0.174	0.281	0.013-0.1
	NH₄⁺	0.000	1.071	0.335	0.137	N=0.005-0.04/1000
Anions	Cl⁻	0.841	18.697	5.999	8.330	0.017-0.70
	HCO₃⁻	3.880	8.800	1.448	5.281	0.165-2.80
	SO₄²⁻	0.636	6.279	1.686	2.590	0.045-1.20
	NO₃⁻	0.019	0.472	0.174	0.300	N0.05-0.2
	Br⁻	0.001	0.034	0.012	0.015	-
BI (%)		-0.3	4.5		2.3	-
H₄SiO₄		0.070	0.557	0.146	0.249	
Bore (B)		0.002	0.048	0.016	0.025	
COD (mg.l⁻¹)		1.216	7.122	1.9°	4.20	

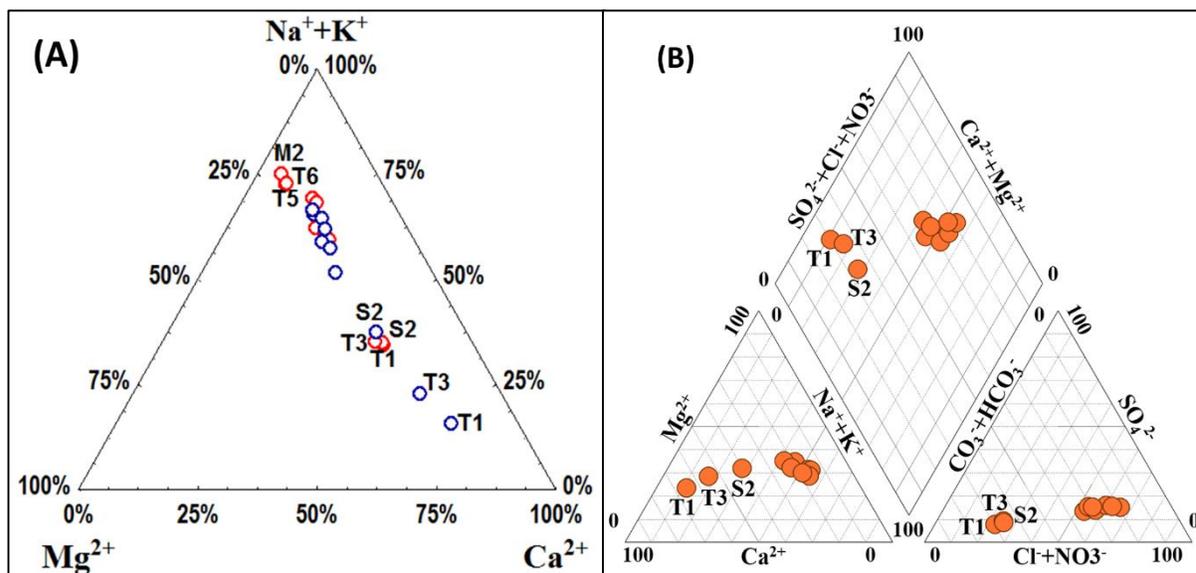


Figure 17 : A/Diagramme ternaire de la composition en cations majeurs de la Tafna des campagnes de Août 2015 (étiage = LW) et Février 2016 (hautes eaux = HW).et B/ Diagramme de Piper de la composition en cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+K^+) et anions majeurs ($\text{CO}_3^-+\text{HCO}_3^-$, $\text{Cl}^-+\text{NO}_3^-$, SO_4^{2-}) et de la combinaison des deux

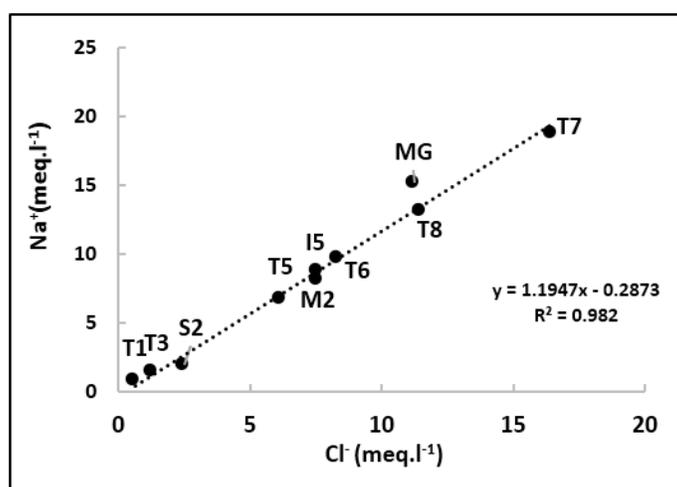


Figure 18 : Relation entre la concentration en sodium et en chlorures dans les eaux de la Tafna pour la campagne de février 2016.

Selon le diagramme de Piper (Piper, 1944) (Figure 17/B), pour la plupart des stations, les eaux de la Tafna se situent près des pôles sodique et potassique et du pôle chlorure et nitrates. Seules les 3 stations amont (T1, T3 et S2) se démarquent et se situent près du pôle carbonaté ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ et $\text{CO}_3^- + \text{HCO}_3^-$). La distribution spatiale des concentrations en éléments majeurs de la phase dissoute met en exergue l'importance des ions Cl^- et Na^+ . La relation linéaire très significative entre ces deux éléments (Fig. 18) met en évidence la forte concentration observée dans un premier groupe de stations (T7, T8 et MG), un deuxième groupe avec des concentrations un peu moins élevées (stations T6, T5, M2, I5) et un troisième groupe à faibles concentrations (stations amont, T1, T3, S2). La forte salinité observée dans les eaux de de stations l'aval, est due à la présence des roches salines. Les zones-semi arides sont connues pour présenter des formations évaporitiques qui contribuent par les processus d'altération à enrichir les eaux de surface en Na et Cl, notamment (Gueddari et al., 1983 ; Abidi et al., 2015). De plus d'amont en aval, les activités anthropiques comme par ex. l'industrie ENCG (industrie de savonnerie) près de la station MG contribue à des rejets salins dans les eaux de la Tafna, ceci peut expliquer le fait que la station MG est plus positionné vers l'axe (y) de Na (Fig. 18) (Bouزيد-Lagha et Djelita, 2012).

La composition de la phase liquide des eaux de surface constitue l'aboutissement des interactions entre l'eau et les phases minérales solides des roches (Sigg et al., 2006). L'influence de la dissolution de minéraux potentiellement présents dans les roches et les sédiments sur la concentration des éléments majeurs dans les eaux de la Tafna, a été évaluée grâce à l'indice de saturation (SI) (Eq. 2), et au coefficient de distribution (K_d) entre phase dissoute et particulaire (Eq. 3) qui sont définis comme suit :

L'indice de saturation (SI) a été calculé pour quelques minéraux présents dans le bassin versant de la Tafna tel que des minéraux carbonatés (Calcite, Dolomite, Aragonite), des minéraux évaporitiques (Anhydrite, Gypse, Halite) et des minéraux argileux (Illite et Kaolinite). L'indice de saturation de l'eau pour les différents minéraux a été calculé à l'aide du logiciel Phreeqc version 3, (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html) (Parkhurst and. Appelo, 2014). Le modèle de spéciation géochimique prend en considération le pH et la température de l'eau selon l'équation suivante :

$$SI_{\text{minéral (x)}} = \text{Log} \left(\frac{\{A\} X \{B\}}{K_{sp}} \right) \dots\dots\dots \text{(Eq.3)}$$

Avec SI : l'indice de saturation pour un minéral X ; A et B : représentent l'activité ionique des éléments majeurs A et B qui constituent le minéral (x)

K_{sp} caractérise l'équilibre établi dans un système réversible qui cesse d'évoluer (pour une température donnée) pour un minéral (x).

SI est nul (SI=0) pour une solution en équilibre avec la phase solide minérale, SI est positif pour un état de sursaturation (SI>0) et SI est négatif (SI<0) pour une sous-saturation.

Le coefficient de distribution (K_d) se définit comme le rapport des concentrations entre la phase particulaire ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et la phase dissoute ($\mu\text{g.l}^{-1}$) (Eq. 3) des cours d'eau (Benoit, 1999). Pour un élément chimique donné, le coefficient de distribution (K_d) permet de quantifier la distribution à l'équilibre entre la phase dissoute et la phase particulaire.

$$K_d (\text{L.kg}^{-1}) = \frac{[\text{Elément}]_{\text{particulaire}}}{[\text{Element}]_{\text{dissous}}} \dots \dots \dots (\text{Eq.4})$$

Le calcul de l'indice de saturation des eaux de la Tafna vis-à-vis des minéraux carbonatés, évaporitiques et argileux montre que les eaux sont uniquement sursaturées vis-à-vis des minéraux carbonatés (IS>0), et sont sous-saturées vis-à-vis des minéraux évaporitiques (Is<0). Elles sont par contre soit sous-saturées, soit sursaturées (IS<0>IS) vis-à-vis des minéraux argileux (Tableau X).

L'état de sursaturation des eaux vis-à-vis des minéraux carbonatés qui conduit à une précipitation de ces minéraux, est typique pour des eaux de surface drainant des lithologies carbonatées (Murray et al., 1980 ; Perrin, 2008). Les stations présentant les eaux les moins sursaturées vis-à-vis des minéraux carbonatés sont les stations situées en amont de la Tafna (T1, T3, S2 et T5), alors que les stations les plus sursaturées sont les stations situées dans la partie moyenne et aval de la Tafna. Or, c'est en amont du bassin que la lithologie est la plus carbonatée avec une concentration de Ca^{2+} très élevée (Figure 15C). Pour la calcite par exemple, l'indice de saturation dépend de la concentration en Ca^{2+} et HCO_3^- et des paramètres physico-chimiques (pH et température). La sursaturation des eaux plus importante dans les stations de la partie moyenne et aval de la Tafna peut être expliquée par le fait que le pH de l'eau est plus élevé dans les stations aval (Fig. 16B), comme le montre la relation entre l'indice de saturation des eaux vis-à-vis de la calcite et le pH (R^2

= 0.53 ; n= 10, p<0.01, Fig. 19). Deux stations MG et T5 s'écartent de la relation. Si on ne les prend pas en compte, la relation devient plus significative (R^2 0.93 ; n= 10, p<0, 01, Fig. 19). Pour les deux stations (MG et T5), SI est plutôt contrôlé par l'activité de HCO_3^- . Ce dernier présente la concentration la plus élevée à la station MG (8.80 Meq.l⁻¹) et la plus faible en T5 avec (4.4 Meq.l⁻¹).

L'indice de saturation vis-à-vis des minéraux évaporitiques varie entre -7.92 et -1.69 indiquant une sous-saturation systématique des eaux de la Tafna (Tab. X). Pour la halite, les eaux des stations amont (T1, T3, S2) sont les plus sous-saturées avec un SI (-7.92, -7.38, -6.97, respectivement), celle les moins sous saturées sont MG, T7 et T8 (avec un SI de -5.49, -5.23, - 5.52, respectivement). Ceci suggère l'influence plus importante de la halite dans les stations MG, T7 et T8 contrairement aux stations amont.

Des relations exponentielles très significatives ($R^2 > 0.83$; n= 10 ; p< 0.01, Fig. 20) entre le Kd de quelques cations qui sont présents dans les phases dissoutes et particulaires et entrant également dans la composition de la halite (Na, B, Mg, K) (Fig. 20 (A), (B), (C), (D)), et l'indice de saturation (SI) des eaux vis-à-vis la halite, ont été mise en évidence (Fig. 20). Les relations montrent clairement une évolution positive entre les stations amont et les stations aval, avec des valeurs moins négatives de SI au fur et à mesure que le Kd diminue. En effet, la relation indique que le Kd est plus faible quand le SI est élevé, c'est-à-dire que plus la relation tend vers l'équilibre (SI se rapproche de la saturation), moins les minéraux se dissolvent. Mais dans les stations du cours moyen et aval de la Tafna, la présence plus importante des minéraux évaporitiques favorise le transfert des éléments considérés (Na, B, Mg, K) avec un Kd faible.

En fait, la constante d'équilibre des minéraux évaporitiques présente des valeurs relativement plus élevées (Halite, NaCl, 1.56 ; Anhydrite, CaSO_4 , -4.20 ; Gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, -4.59) que celle des minéraux carbonatés (Calcite, CaCO_3 , -8.44 ; Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -16.92 ; Aragonite, CaCO_3 -8.29). Ceci explique la sous-saturation de l'eau vis-à-vis des minéraux évaporitiques contrairement aux minéraux carbonatés. Ainsi, les éléments issus des formations évaporitiques sont présents dans l'eau à des concentrations élevées (Plummer et al. 1976).

Une sursaturation vis-à-vis de la kaolinite a été observée pour toutes les stations à l'exception de M2 et T6, conformément à la présence de ces minéraux argileux déjà évoqué par Ramaoun (1996).

Tableau X : Indice de saturation des minéraux carbonatés (Calcite, Dolomite, Aragonite), évaporitiques (Anhydrite, Gypse, Halite) et argileux (Illite, Kaolinite) calculé pour les eaux (Hautes eaux, février 2016) des différentes stations de la Tafna.

	Minéraux carbonatés			Minéraux évaporitiques			Minéraux argileux	
	Calcite	Dolomite	Aragonite	Anhydrite	Gypsum	Halite	Illite	Kaolinite
T1	0.63	0.86	0.49	-2.62	-2.24	-7.92	-0.840	2.02
T3	0.61	0.96	0.46	-2.42	-2.04	-7.38	-1.07	1.87
T5	0.45	1.15	0.30	-2.33	-1.91	-6.06	-2.83	0.31
MG	0.98	2.25	0.83	-1.69	-1.36	-5.49	0.26	2.11
M2	1.06	2.54	0.92	-2.27	-1.95	-5.89	-4.43	-1.8
T6	0.89	2.18	0.74	-2.19	-1.84	-5.78	-3.65	-1.04
T7	0.82	1.87	0.67	-1.83	-1.41	-5.23	-0.25	1.75
S2	0.32	0.58	0.18	-2.44	-2.06	-6.97	0.88	3.43
I5	0.74	1.64	0.59	-2.08	-1.66	-5.86	-1.14	1.47
T8	0.65	1.49	0.50	-1.96	-1.54	-5.52	-0.1	2.12

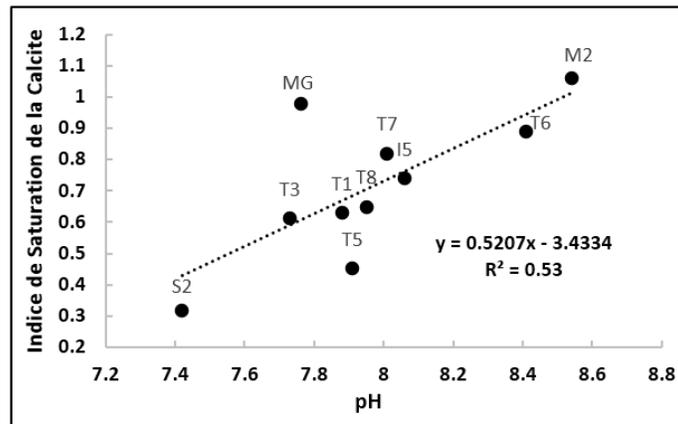


Figure 19 : Relation entre l'indice de saturation SI de la calcite et le pH dans les eaux des différentes stations de la Tafna (n= 10, p<0.01)

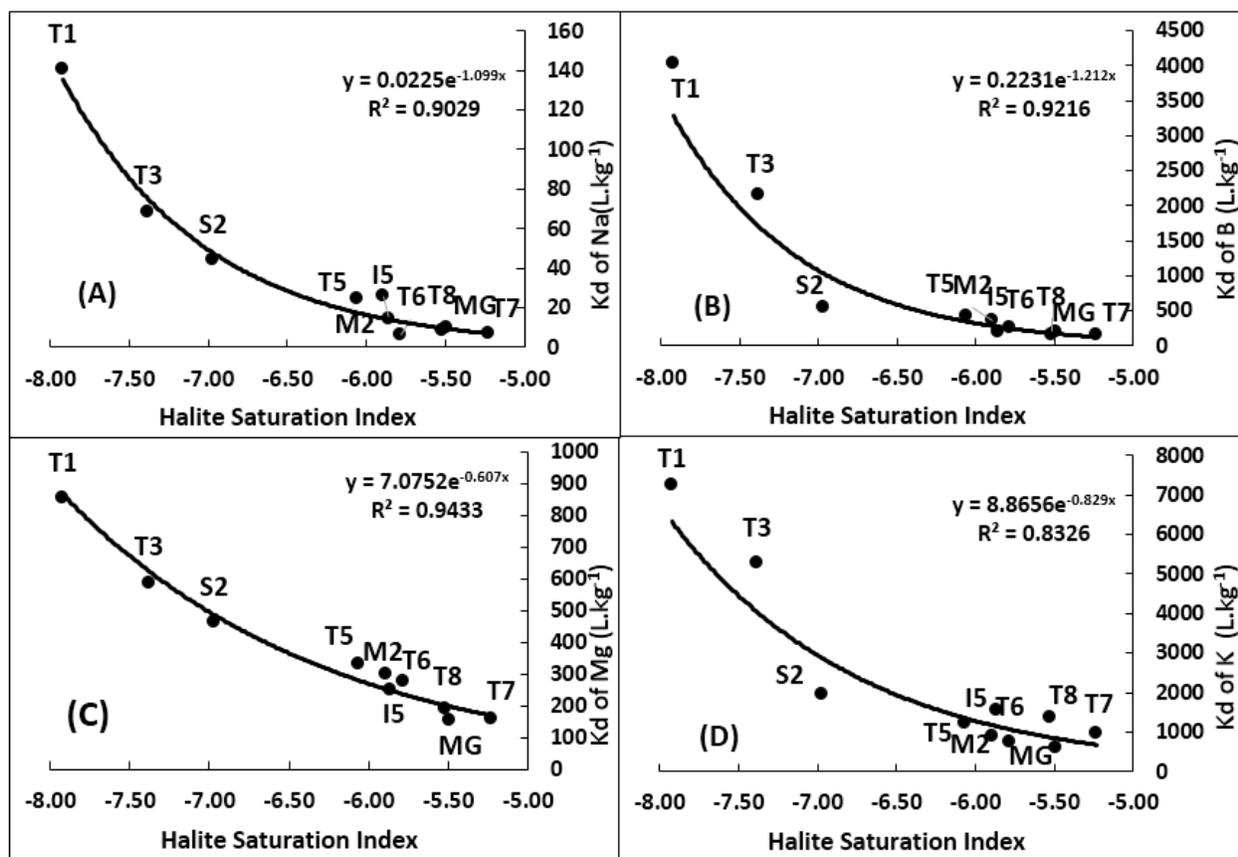


Figure 20 : Relation entre le K_d ($g \cdot l^{-1}$) des cations majeurs et du Bore dans les eaux de la Tafna et l'indice de saturation (SI) vis-à-vis de la halite.

Le carbone organique dissous dans les eaux de la Tafna varie entre $1.216 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ en T1 et $7.122 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ en T6 avec une moyenne de $4.20 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ (Fig. 21). Les raisons de la variabilité des teneurs en COD observées dans les eaux d'un bassin versant à l'autre, sont multiples. En effet, le type de sol, la nature de la végétation du bassin, la présence de marais et de tourbières dans le bassin, l'intensité du drainage, les conditions hydrologiques et climatique, mais aussi les rejets anthropiques, peuvent influencer la teneur en COD des eaux de surface (Meybeck, 1986 ; N'Guessan, 2008).

La concentration en COD dans les eaux de la Tafna augmente de l'amont (T1, T3) et T5 à la moyenne Tafna (MG, M2, T6, T7) ; il en est de même sur l'affluent rive droite de S2 à I5. Plusieurs auteurs ont noté cet enrichissement amont aval, notamment en raison du drainage des horizons de

sols de zones saturées et la minéralisation de la matière organique importante en aval (Meybeck, 1982 ; Ludwig, 1996 ; Raymond et al., 2007). En effet, l'évaluation du flux instantané de COD en aval du bassin est de 0.006 kg.s^{-1} en T7 et 0.007 kg.s^{-1} en I5 alors qu'il est de 0.014 kg.s^{-1} en T8 soit une différence de 0.001 kg.s^{-1} plus élevé en T8 (entre la somme des flux dans T7 et I5 en COD et l'aval T8). Cela signifie donc une faible production qui peut être liée à la présence des terrains agricoles dans la région.

Par ailleurs, la densité croissante de la population ainsi que les importantes activités industrielles, domestiques et agricoles dans la moyenne Tafna (Fig. 10, Fig. 11), induisent des rejets anthropiques de COD dans ce secteur.

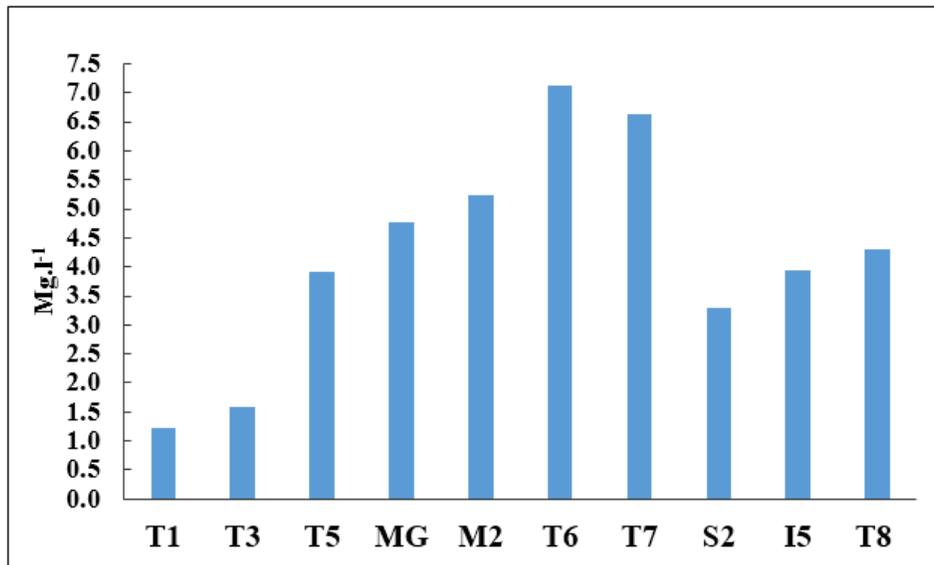


Figure 21 : Variation de la concentration en COD dans les différentes stations de la Tafna (hautes eaux, février 2016).

En résumé, les résultats obtenus ont montré que l'amont de la Tafna (T1, T3 et S2) est la plus riche en carbonates. La dissolution de ces carbonates contribue à la composition en Ca et Mg des eaux et des sédiments de la Tafna comme source naturelle en particulier de la calcite, la dissolution des éléments composant de ce minéral est contrôlée par le pH.

Par ailleurs, les fortes concentrations de Na^+ et Cl^- observés (Fig. 18) surtout dans les stations (MG, T7 et T8) sont en grande partie de source naturelle. En effet, le bassin versant de la Tafna contient des formations évaporitiques qui par altération enrichissent les eaux qui les drainent en Na, Cl et d'autres éléments comme K, Mg, SO_4^{2-} et le bore, pour ce groupe d'éléments le Kd est contrôlé par la dissolution de ces éléments d'une source de minéraux évaporitique (halite en particulier).

III.2. Composition géochimique en éléments traces métalliques de la phase solide et dissoute de la Tafna

III.2.1. Les éléments traces métalliques dans les roches et les sédiments

Le travail spécifique à l'étude des éléments traces métalliques (ETM) dans les sédiments et roches est présenté au sein de deux papiers dans le chapitre 4. Sont données ici quelques caractéristiques générales de leurs compositions chimiques permettant notamment une comparaison avec celle des eaux.

La composition en éléments traces métalliques dans la fraction fine des sédiments ($<63\mu\text{m}$) et dans les roches de la Tafna est classée comme suit : $\text{Zn}>\text{Pb}>\text{Cr}>\text{Ni}>\text{Cu}>\text{Co}>\text{As}>\text{Cd}$ et $\text{Zn}>\text{Cr}>\text{Ni}>\text{Cu}>\text{Pb}>\text{As}>\text{Co}>\text{Cd}$, respectivement. La concentration moyenne des ETM dans les roches est comprise entre $0.10 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $22.40 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Cd et Zn, respectivement (Tab. XI).

Globalement dans les sédiments, la concentration moyenne en plomb est 5 fois supérieure à celle des roches, 3 fois pour Cr, Co, Zn, 2 fois pour Cd et Cu et enfin, 1.4 fois pour Ni (Tab. XI). Cette différence peut être due à des processus naturels d'altération et/ou à des apports anthropiques.

Dans les sédiments, Zn et Pb présentent les concentrations les plus élevées des ETM, elles sont comprises entre 20.59 et $237.17 \mu\text{g.g}^{-1}$, avec une moyenne de $74.31 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Zn. Elle varie entre $9.66 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $537.50 \mu\text{g.g}^{-1}$, avec une moyenne de $43.37 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Pb. Le cadmium a la

concentration la plus faible, qui varie entre $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et $0.79 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, avec une moyenne de $\bar{x} = 0.19 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

La qualité des sédiments de la Tafna a été évaluée en comparant les concentrations des ETM des sédiments de la Tafna avec deux types de concentration seuil TEC (seuil d'effet de la concentration) et PEC (effet probable de la concentration) développé par Macdonald (2000) (Tab. XI). Ces seuils sont basés sur des effets biologiques sur des organismes aquatiques (les amphipodes (*Hyaella azteca*), les oligochètes (*Lumbriculus variegatus*), les daphnies (*Ceriodaphnia dubia*), les culicidés (*Chironomus tentans* ou *Chironomus riparius*), les éphémères (*Hexagenia limbata*) les bactéries aquatiques (*Photobacterium phosphoreum*)), considérant qu'au-dessus de ces deux seuils la qualité des sédiments est dégradée et la vie en milieu aquatique est en danger. La concentration moyenne des ETM dans les sédiments est inférieure aux TEC et PEC. Toutefois, les concentrations maximales des ETM des sédiments de la Tafna dépassent ces deux seuils, ce qui peut être à risque pour le milieu aquatique de la Tafna. En effet, l'écart-type des concentrations moyennes est très élevé pour la plupart des éléments surtout pour le plomb avec un $\sigma = 83.52 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, valeur qui dépasse même la concentration moyenne. Cet écart-type élevé pour les ETM indique la disparité importante des valeurs de concentrations, notamment en raison de l'influence des rejets anthropiques ponctuels, un phénomène connu dans ce type de bassin qui subit des rejets directs dans la rivière.

L'analyse de la concentration moyenne des ETM dans les sédiments de la Tafna montre que Zn et Pb (éléments les plus concentrés) (Fig. 22) se distribuent selon l'ordre des stations suivant T6>MG>S2>T7>I5>T8>M2>T5>T3>T1 pour Zn et T5>MG>T6>S2>T1>I5>T3>T7>M2>T8, respectivement. La station T6 enregistre les concentrations les plus élevées en Zn, As, Cd. A l'exception des autres éléments T5 présente de fortes concentrations en Pb. Les stations MG et S2 sont souvent les stations dont les concentrations sont très élevées pour la majorité des ETM, surtout pour Zn, Pb, Cu et Cd. La station M2 présente les concentrations moyennes en Co et Ni les plus élevées de toutes les stations. Globalement, l'aval du bassin (T7, I5, T8) présente des concentrations élevées en Zn et Cr alors que les stations amonts (T1 et T3) présentent les concentrations les plus faibles pour tous les éléments, excepté Pb et Ni.

Les différentes sources et l'étude complète des ETM dans les sédiments sont traitées dans le chapitre IV.

Tableau XI : Concentration (minimale : Min ; maximale : Max ; moyenne : Mean) des ETM dans les sédiments et les roches de la Tafna (Benabdelkader et al., 2018). TEC (seuil d'effet de la concentration sur des organismes vivants), PEC (effet probable de la concentration sur des organismes vivants). * d'après MacDonald et al. (2000).

	Tafna bedrock concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$)				Tafna sediment concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$)				TEC*	PEC*
	Min	Max	σ	Mean	Min	Max	σ	Mean		
Cu	7.66	13.92	5.67	10.20	6.16	51.77	10.03	17.51	31.6	149
Ni	6.35	19.56	6.97	11.80	6.80	27.41	5.44	16.63	22.7	48.6
Cr	3.18	52.23	15.42	15.90	17.05	80.17	14.42	40.83	43.4	111
Co	0.18	4.63	1.58	2.10	3.05	10.69	2.18	6.61	-	
Pb	1.12	43.65	12.65	8.60	9.66	537.50	83.52	43.37	35.8	128
Cd	0.06	0.17	0.04	0.10	0.04	0.79	0.16	0.19	0.99	4.98
As	0.99	40.82	12.13	6.90	2.32	9.42	1.67	5.13	9.79	33
Zn	9.56	63.71	17.18	22.40	20.59	237.17	47.31	74.31	121	459

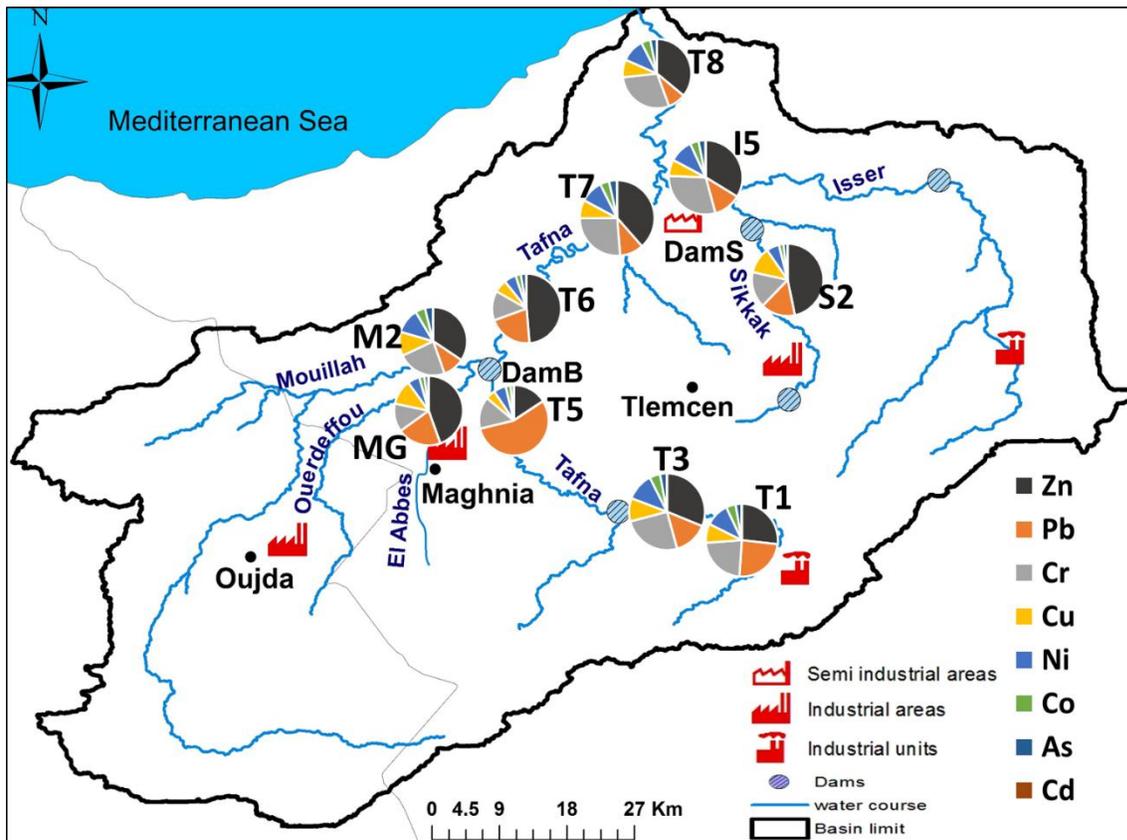


Figure 22 : Distribution spatiale d'abondance relative des concentrations moyennes des ETM dans les sédiments de chaque station échantillonnée dans le bassin versant de la Tafna

III.2.2. Les éléments traces métalliques dans les eaux

Les concentrations en ETM (Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb et le Cd) dans les eaux de la Tafna sont dans l'ordre d'importance suivant Fe>Mn>Cu>Ni>Cr>Co>Pb>Cd. Elles se situent dans la gamme des concentrations des rivières naturelles du monde (CNRM, Meybeck et Helmer, 1989) pour Cu, Ni, Cr et Pb, alors que les concentrations moyennes en Co et Cd sont supérieures. Les concentrations moyennes de la Tafna dépassent celles observées par Koukal et al. (2004) pour le Sebou (bassin versant situé au Maghreb à climat semi-aride proche de celui de la Tafna), pour Mn et Co, alors qu'elles sont inférieures pour Cu, Ni, Cr, Pb, Cd (Tableau XII) le bassin de Sebou étant plus grand (40000Km²) que la Tafna avec un débit plus élevé les ETM peuvent être plus dilués dans le Sebou. En revanche, les concentrations maximales des eaux de la Tafna dépassent les valeurs trouvées pour les concentrations naturelles des rivières du monde (CNRM ; Meybeck et Helmer, 1989) et le bassin Sebou pour tous les ETM excepté le plomb pour CNRM et Ni et Cr pour Fez et Sebou.

Comme évoqué précédemment pour les sédiments, la concentration moyenne est donc une indication mais ne rend pas compte de la dispersion des données et de l'hétérogénéité des concentrations, notamment lorsque on est en présence d'influence de contaminations ponctuelles. En effet, les écarts types des ETM dans les eaux comme pour les sédiments sont assez élevés et qui dépassent la moyenne pour le Fe, Mn, Cu, Ni, Pb et Cd avec 53.21, 22.24, 7.35, 0.72, 0.53, 0.24, 0.02 µg.l⁻¹, respectivement.

Les concentrations en Fe et Mn sont relativement importantes en lien avec la présence de minéraux argileux (kaolinite et illite) (Pirajno, 2012), qui sont enrichis en ces éléments dans les formations drainées par la Tafna (Remaoun, 1996).

Tableau XII : Concentrations (minimale : Min ; maximale : Max ; moyenne : Mean) des ETM dans les eaux de la Tafna (n=80) ; CNRM : concentrations naturelles des rivières du monde selon Meybeck et Helmer (1989) ; Sebou Rivers (Koukal et al., 2004)

Elements	Tafna water ($\mu\text{g.l}^{-1}$)				CNRM ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Sebou Rivers ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
	Min	Max	σ	Mean		
Fe	0.01	260.00	53.21	40.28	-	-
Mn	0.01	130.00	22.24	18.86	-	14.29
Cu	0.006	25.00	7.25	5.26	1.4-12.4	10.55
Ni	0.011	3.05	0.72	0.65	2.2	5.05
Cr	0.045	2.80	0.53	0.46	0.1-1	2.95
Co	0.002	1.20	0.29	0.31	0.2	0.26
Pb	0.002	0.85	0.24	0.19	0.04-4	0.28
Cd	0.001	0.09	0.02	0.01	0.001- 0.005	0.06

III.3. Variation spatiale et saisonnière des concentrations en éléments traces métalliques dans la phase dissoute de la Tafna

La figure 24 présente les « boîtes à moustache » des gammes de variations des concentrations en ETM (Cu, Ni, Cr, Co, Pb et le Cd) de la médiane, des valeurs minimale et maximale, des quartiles (25% et 75%) pour deux conditions hydrologiques différentes (4 campagnes en basses eaux et 4 campagnes en hautes eaux pour chaque station). L'analyse statistique des différences entre les concentrations des ETM des eaux de la Tafna selon les conditions hydrologiques et les stations (variations saisonnière et spatiale) a été évaluée par les tests non paramétriques de Mann Whitney et de Kruskal-Wallis, respectivement (Kojadinovic et al., 2008) (Tab. XIII).

Deux éléments Mn ($p=0.02$) et Ni ($p=0.04$) présentent des variations saisonnières significatives entre hautes eaux et basses eaux, selon le test de Mann Whitney (Tab. XIII). Pour Ni (Fig. 24 K/L), la concentration médiane en LW est plus élevée qu'en HW pour toutes les stations. En LW, elle

varie entre $0.41 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $0.93 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour I5 et MG, respectivement, et en HW elle varie entre $0.19 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $0.43 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour T1 et T3, respectivement. Inversement pour Mn, les concentrations médianes sont plus élevées en HW pour toutes les stations à l'exception de T1-(Fig. 24 G/H).

Le test de Krustal Wallis a révélé l'absence de différences significatives ($p > 0.05$) des concentrations en ETM dans les différentes stations, ce qui peut être dû à un nombre de répliquât faible ($N=4$) pour chaque condition hydrologique (Tab. XIII).

Les concentrations médianes sont plus élevées en hautes eaux (HW) qu'en basses eaux (LW) pour le groupe d'éléments Pb, Co, Cu et Mn, pour la plupart des stations (Fig. 24). L'inverse est observé pour Cd, Ni, Cr et Fe avec des exceptions dans quelques stations.

Pour le premier groupe (Pb, Co, Cu et Mn), la concentration médiane est augmentée en hautes eaux de 2 à 4 fois comparativement aux basses eaux, à l'exception de MG et I5 pour Pb, de M2 et T6 pour Co, de T5, M2 et I5 pour Cu. En effet en basse eaux, la concentration médiane en Pb et Co varie entre $0.002 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $0.036 \mu\text{g.l}^{-1}$, et entre $0.128 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $0.403 \mu\text{g.l}^{-1}$, respectivement. Cet écart à la concentration médiane augmente en hautes eaux et varie entre $0.002 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $0.19 \mu\text{g.l}^{-1}$ en Pb, et entre $0.135 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $0.54 \mu\text{g.l}^{-1}$ Co. Les concentrations médianes les plus fortes en plomb et cobalt sont observées aux stations T7 et T8 ($0.135 \mu\text{g.l}^{-1}$, $0.19 \mu\text{g.l}^{-1}$, $0.54 \mu\text{g.l}^{-1}$, $0.525 \mu\text{g.l}^{-1}$, respectivement). En revanche, la concentration maximale pour ces deux éléments est enregistrée à la station MG ($0.716 \mu\text{g.l}^{-1}$, $1.2 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour Pb et Co, respectivement). Le manganèse et le cuivre ont les concentrations médianes et maximales les plus élevées à la station MG.

Cette variation de concentrations en fonction des conditions hydrologiques pour ce groupe d'élément (Pb, Co, Cu et Mn) suit le comportement de Ca^{2+} dans les eaux déjà évoqué en (§III.1.2.2). Les ETM peuvent être incorporés dans la calcite. En effet un des nombreux processus importants contrôlant la distribution et le devenir des ETM en phase dissoute dans les eaux de surface est leur co-précipitation avec des minéraux authigéniques en particulier la calcite (CaCO_3) (Lamble et al., 1997). Les ETM peuvent être dissous (Chen et al., 2018) et remobilisés lors des hautes eaux (Jarosz-Krzemińska et al., 2015) suivant le comportement de Ca^{2+} .

Le second groupe (Cd, Ni, Cr et Fe) a des concentrations médianes 1.5 fois plus élevées en basses eaux qu'en haute eaux, à l'exception de quelques stations. En effet dans le cas du chrome, la concentration médiane en basses eaux varie entre $0.138 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $0.790 \mu\text{g.l}^{-1}$ (T6 et T1,

respectivement) avec des concentrations qui diminuent aussi en hautes eaux pour toutes les stations à l'exception de T1, I5 et T8. Les maximas de concentrations ont été observés aux stations T1, T7, S2 et I5. Pour le cadmium, les concentrations médianes varient entre $0.002 \mu\text{g.l}^{-1}$ et $0.014 \mu\text{g.l}^{-1}$ (S2 et T5, respectivement) en basses eaux et diminuent en hautes eaux pour toutes les stations à l'exception de T7, S2 et T8. Les concentrations maximales en Cd se trouvent aux stations T5, T6 et T7 (0.087 , 0.085 , 0.071 , $\mu\text{g.l}^{-1}$, respectivement).

Généralement, la variation spatiale des concentrations est plus au moins similaire entre les ETM avec une augmentation de la concentration de l'amont de la Tafna (T1, T3 et T5 vers la moyenne Tafna, puis une diminution de la moyenne Tafna à l'aval du bassin (T8). Quelques exceptions sont constatées notamment à la station S2 qui présente des maximas de concentrations. Cette station amont du sous bassin de l'Isser (affluent majeur rive droite de la Tafna) présente des valeurs de concentrations en éléments majeurs cohérentes avec celles des stations amont de la Tafna (T1, T3 et T5). Ces dernières ont en revanche de plus faibles teneurs en ETM que S2 à l'exception de Cu, Cr et Pb (Fig.24). La station S2 se situe à l'aval d'une décharge publique et d'une zone industrielle (production de verre, transformation de l'aluminium, fabrication de chaussures, produits détergents, fabrication métallurgique) et reçoit les rejets de la ville de Tlemcen (Tidjani et al., 2006). L'influence des rejets relatifs peut expliquer ces concentrations élevées en ETM.

La concentration médiane augmente en moyenne Tafna surtout à la station MG pour Cu, Ni, Co, Pb, Fe et Mn (Fig. 24) dans l'une des conditions hydrologiques et/ou les deux. En effet, cette station est située après la confluence de deux affluents (Oued Ourdeffou et Oued El Abbès, Fig. 1) qui reçoivent les rejets provenant des eaux usées, du traitement des minerais de l'unité industrielle de Maghnia, ainsi que des apports des terrains agricoles (Taleb et al., 2004 ; Ministère d'agriculture algérien, 2011 ; <http://www.minagri.dz>) en effet Cu peut avoir des pesticides agricoles comme source (Han et al., 2001) alors que Ni, Co, Pb et Mn peuvent être de sources industrielles, ce qui peut contribuer à une augmentation des concentrations en ces éléments.

La concentration en ETM à la station M2 diminue par rapport à la station MG (Fig. 24). La station M2 reçoit l'affluent Ourdeffou (station MG), mais aussi l'affluent Mouillah qui a un débit important par rapport à celui d'Ourdeffou (Fig.7). La diminution de la concentration en ETM en M2 par rapport à la station MG peut être expliquée par la dilution provenant de l'affluent Mouillah.

La station T6 située à l'aval du barrage DamB présente des concentrations élevées en Cu, Co, Cd, Fe et Mn. Une influence du barrage notamment par remobilisation de ces éléments peut être suggérée (Coynel et al., 2007).

La comparaison entre la concentration médiane des ETM en T6 et T7 nous indique une augmentation en Ni, Cr (LW), Co, Pb, Cd, Mn (HW) de T6 vers T7. La station T7 en plus d'être influencée par les apports de la station amont T6, est située dans une zone de forte intensité agricole. L'utilisation d'intrants (engrais, pesticides) dans ce secteur peut contribuer à l'enrichissement en ETM, en plus d'une contribution des ETM d'origine naturelle. En effet, l'augmentation de la salinité dans cette zone due au drainage des formations salées (cf. § III.1.2.2), peut entraîner une augmentation de la mobilisation des métaux (Paalman et al., 1994 et Hatje et al., 2003). Par exemple pour Cd, la chlorocomplexation diminuant l'activité du cadmium libre dans la solution du sol, elle augmente sa désorption. Le barrage DamB influence sur la station T6 pour les éléments Pb, Cu, Mn, Cd et Cr durant les hautes eaux, en effet ce barrage reçoit les apports des stations T5 et M2 en ETM qui se stockent dans le barrage et se remobilisent durant les hautes eaux durant les lâchers des eaux de barrage (Coynel et al., 2007).

La station aval T8 reçoit les eaux de la Tafna (T7) et celles de l'affluent rive droite Isser (I5) en hautes eaux le flux de T7 en Cu, Mn, Cr et Fe (Fig. 23A, B) est plus élevé que celui de I5 (Fig. 23A, B) indiquant une grande contribution de T7 (affluent principal Tafna) sur T8 pour ce groupe d'éléments. Cependant en basses eaux il y a eu une diminution du flux des ETM en T7 alors que le flux en ETM dans I5 généralement ne varie pas (Fig. 23 C, D) ceci peut être dû à la rétention des ETM par la géomorphologie méandre entre T6 et T7 comme pour démontrer pour les sédiments (§VI, Benabdelkader et al., 2018)

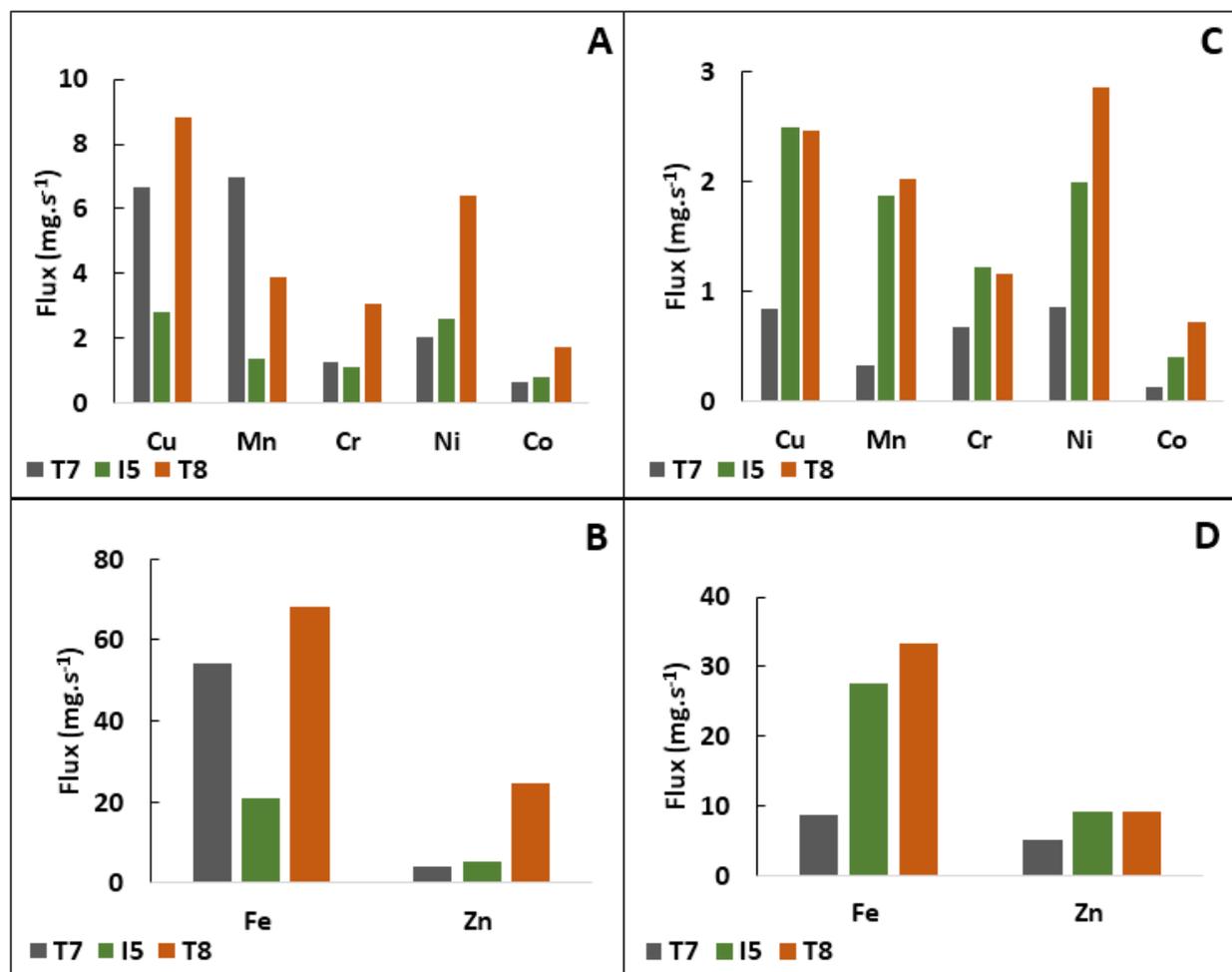
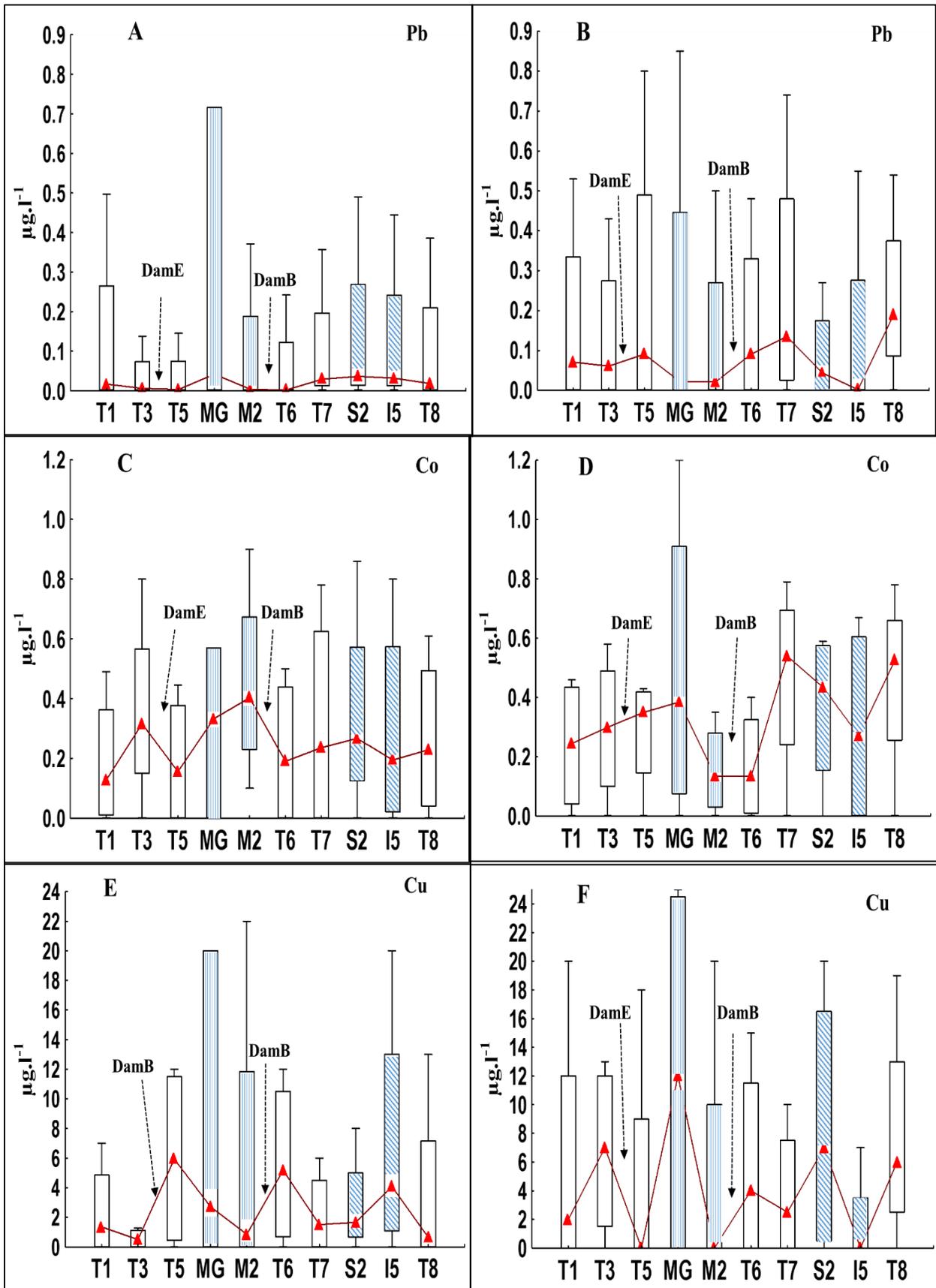


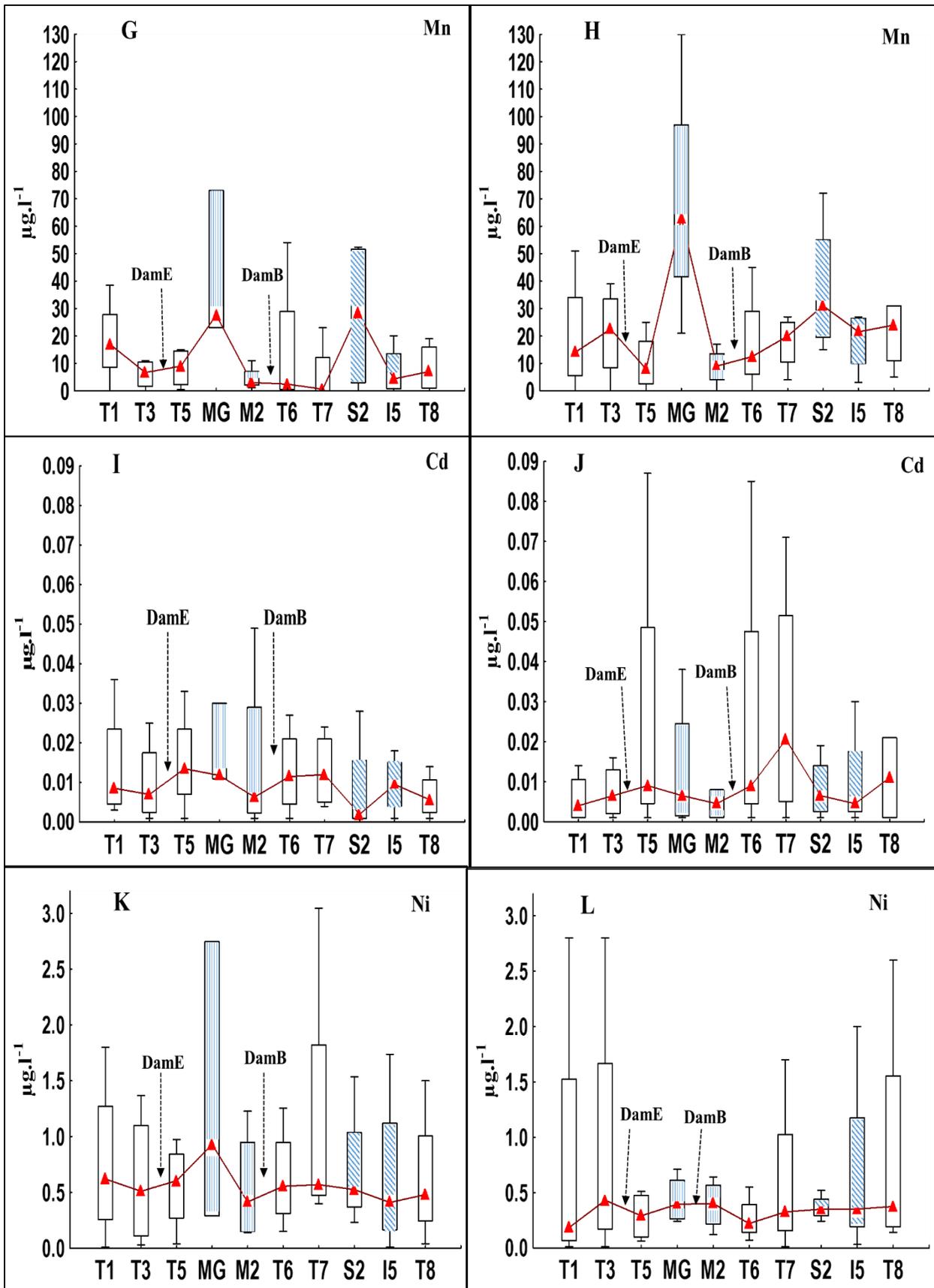
Figure 23 : Flux des ETM dans deux conditions hydrologiques différentes pour trois stations aval (T7, I5, T8). Figure A et B en hautes eaux (Février, 2016) pour Cu, Mn, Cr, Ni, Co (A) et Fe, Zn (B), Figure C et D en basses eaux (Aout, 2015 pour Cu, Mn, Cr, Ni, Co (C) et Fe, Zn (D).

En résumé, les conditions hydrologiques influent le transport des ETM de la Tafna en phase dissoute ; les concentrations sont plus élevées en hautes eaux par rapport aux conditions de basses eaux pour Pb, Co, Cu et Mn. Ces éléments sont connus pour être remobilisés pendant les hautes eaux (Gaiero et al., 1995). L'inverse est constaté pour Cd, Ni, Cr et Fe, selon les processus de dilution/concentration en lien avec l'importance de la contribution des eaux météoriques.

L'amont du bassin présente en général des concentrations faibles en ETM en phase dissoute avec quelques exceptions en T1 et T5. L'augmentation des concentrations aux stations MG, T7 et S2 est à mettre en relation avec les activités anthropiques car ces stations sont situées à l'aval de zones industrielles, de grandes villes et/ou de terrains agricoles. La forte salinité dans la partie moyenne et avale de la Tafna peut aussi mobiliser les ETM.

Les variations de concentrations en ETM d'une station à l'autre peut être le résultat de contribution d'origines naturelle lithologique ou anthropique, de processus d'altération différentiel selon les matériaux, de l'enrichissement de ces derniers, de la mise (ou remise) en solution selon les conditions physico-chimiques ou hydrologiques (Stallard, 1988 ; Drever, 1988).). Pour tenter de faire la part de ces influences, une analyse des corrélations entre éléments et paramètres, est nécessaire.





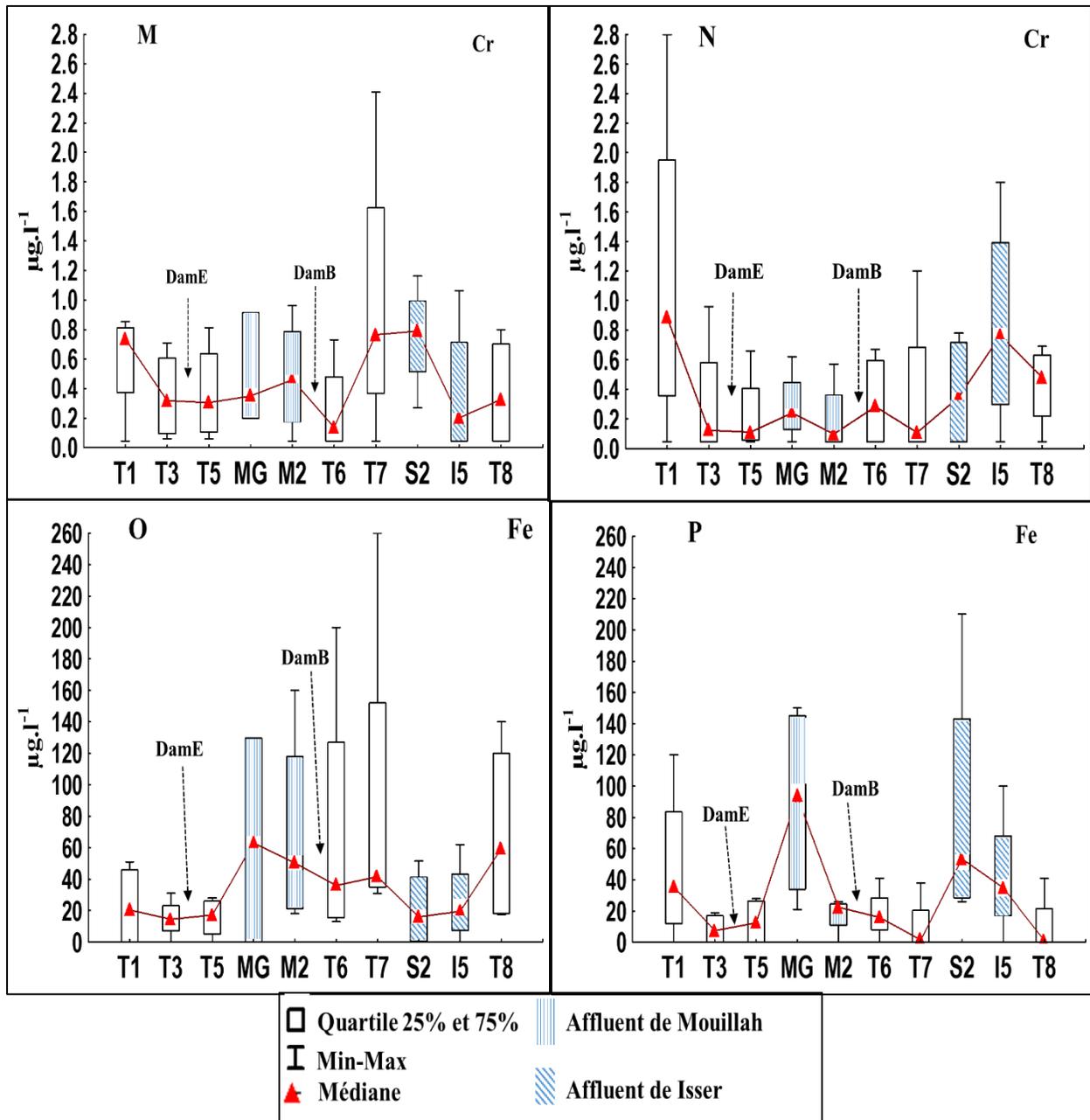


Figure 24 : Graphes de « Boîtes à moustache » des concentrations en ETM en phase dissoute : Pb (A/B), Co (C/D), Cu(E/F), Mn (G/H), Cd (I/J), Ni (K/L), Cr(M/N), Fe (O/P)) selon deux conditions hydrologiques différentes (4 campagnes en basses eaux (figures de gauche) et 4 campagnes en hautes eaux (figures de droite)) pour chaque station du bassin versant de le Tafna.

Tableau XIII : Résultats du test de Mann Whitney U relatif à la comparaison des concentrations des ETM dans les eaux la Tafna entre différentes conditions hydrologiques saisonnières : basses eaux (LW, 4 campagnes en basses eaux) et hautes eaux (HW, 4 campagnes en basses eaux4 campagnes en basses eaux). Les valeurs soulignées sont les valeurs significatives ($p < 0.05$) avec $N = 40$ pour les deux conditions (hautes eaux et basses eaux). U = la somme des moyennes. Z = classement moyen de chaque élément par rapport aux autres.

Variables	Rank Sum en basses eaux (LW)	Rank Sum en hautes eaux (HW)	U	Z	P-level	Z adjuster	2.1 sided exact P
Cd	1723.5	1516.5	696.5	1	1	0.32	0.32
Fe	1736.5	1503.5	683.5	1.12	1.13	0.26	0.26
Cu	1601.5	1638.5	781.5	-0.18	-0.19	0.85	0.86
Mn	1371.5	1868.5	551.5	<u>-2.39</u>	<u>-2.4</u>	<u>0.02</u>	<u>0.02</u>
Pb	1538.5	1700.5	719.5	-0.77	-0.81	0.42	0.44
Ni	1836.5	1403.5	583.5	<u>2.08</u>	<u>2.08</u>	<u>0.04</u>	0.04
Co	1565.5	1674.5	745.5	-0.52	-0.53	0.6	0.6
Cr	1750	1490	670	1.25	1.27	0.2	0.21

III.4. Relation entre les concentrations en éléments traces métalliques, les paramètres physico-chimiques et les éléments majeurs dans les eaux de la Tafna

Les corrélations entre les concentrations en éléments traces et majeurs ainsi qu'avec les paramètres physico-chimiques dans la phase dissoute sont présentés dans les tableaux XIV et XV, respectivement. Les relations les plus significatives entre Na, Cl et Co, Ni, sont également représentées sur la figure 25.

Les corrélations entre les éléments majeurs sont très significatives pour B, Na, Mg, K ($0.48 < r < 0.95$, $n=20$, $p < 0.05$) et avec SO_4^{2-} et Cl^- ($0.68 < r < 0.99$, $n=10$, $p < 0.05$). Ces éléments peuvent être issus de sources lithogénique et/ou anthropique surtout pour les éléments Cl^- , Na^+ et SO_4^{2-} . Ces éléments peuvent provenir de certains rejets domestiques, cependant le travail entamé précédemment

(§III.1.2.2) suggère qu'une grande partie de ces éléments dans les eaux de la Tafna a des origines communes principalement issue de l'altération des minéraux des formations évaporitiques.

Des corrélations significatives sont observées entre les éléments majeurs (B, Na, Mg, Cl, SO_4^{2-}) et les éléments traces qui entrent dans la composition des minéraux évaporitiques, notamment Ni et Co ($0.48 < r < 0.72$, $n=10$, $p < 0.05$). Ces relations linéaires sont représentées sur la figure 25. En effet, la salinité peut accroître la mobilité des éléments traces dans le sol et donc dans les eaux de surface (Acosta et al., 2011 ; Wen et al., 2019).

Le nickel est corrélé positivement avec Al et Cr ($0.45 < r < 0.52$, $n= 20$, $p < 0.05$), indiquant une origine commune provenant de l'altération des minéraux silicatés, et notamment des argiles (Filgueiras et al., 2004, Suresh et al., 2012). L'absence de corrélation significative entre Co et Fe et Mn, plaide pour un contrôle minime des oxydes de fer et de manganèse ou des argiles.

Le carbone organique dissous aussi est corrélé positivement avec SO_4^{2-} et Cl ($0.73 < r < 0.77$, $n=, 10$, $p < 0.01$) et avec Na, Mg, K ($0.68 < r < 0.80$, $n=10$, $p < 0.05$) (Tab. XV). Cette corrélation peut être expliquée par le fait que ces éléments majeurs sont présents dans les formations évaporitiques en grande partie dans la plaine de la Tafna avec des écoulements faibles ce qui enrichit les eaux en carbone organique dû à la prolifération des algues (carbone autochtone) surtout avec la température élevée du bassin (climat semi-aride), mais aussi les sols salins facilitent la décomposition de la matière organique (Wong et al., 2009 ; Qu et al., 2018). Le cuivre et le nickel sont corrélés positivement avec le COD ($0.76 < r < 0.89$, $n=10$, $p < 0.05$), indiquant la capacité de la matière organique dissoute à former des complexes solubles avec Cu et Ni. Le cuivre est ainsi supposé être probablement transporté par les phases colloïdales (Eyrolle et al., 1996 ; Viers et al., 1997).

Une relation positive significative existe entre Fe, Mn et Pb ($0.65 < r < 0.84$, $n = 20$, $p < 0.01$) ainsi qu'entre Zn et Fe ($r = 0.49$, $n=20$, $p < 0.05$). Ces corrélations peuvent être expliquées par la capacité des phases colloïdales inorganiques, comme les oxydes de fer et de manganèse, à contrôler la mobilité et le transport de Pb et Zn (Citeau, 2004 ; Schemel et al., 2000 ; Devallois, 2009). Le plomb et le zinc sont aussi corrélés positivement avec la silice et l'aluminium, ce qui peut indiquer aussi une source des minéraux aluminosilicatés dans les phases colloïdales.

Les relations positives entre Zn, Cr, Ni ($0.52 < r < 0.57$, $n=20$, $p < 0.05$) peuvent aussi indiquer des sources anthropiques communes potentielles. En effet, ces éléments rentrent dans la composition

de plusieurs intrants anthropiques auxquels sont exposées les eaux de la Tafna, tels que les pesticides et fertilisants (Mishra et al., 2009) et les rejets domestiques et/ou industriels (Ipeaiyeda et Odola, 2012).

Contrairement aux autres éléments, le cadmium n'est lié avec aucun élément majeur. Cela peut suggérer que ses sources peuvent être de nature majoritairement anthropique comme observé par d'autres auteurs Vázquez-Sauceda et al., (2011), Bagheri et al., (2013). Ceci sera déterminé en étudiant les compositions des sédiments dans le chapitre IV.

Enfin, la corrélation négative entre le pH et les ETM (surtout avec Mn et Pb, $r=-0.69$, -0.79 , $n= 10$, $p<0.05$, respectivement), indique la mise en solution favorisée de ces éléments avec l'acidité croissante. En effet, la diminution de pH entraîne la mise en solution des sels métalliques, la dissolution des phases de rétention, la désorption des cations, ce qui augmente la concentration des ETM dans les rivières (Sigg et al., 2006). Les eaux de la Tafna sont caractérisées par un milieu réducteur ($PR<0$) (Dali-youcef et al., 2006). Or les conditions redox influencent les quantités d'oxyhydroxydes et de sulfures ainsi que leurs capacités d'adsorption (Lions, 2004), ce qui favorise la solubilisation des espèces métalliques et donc la remobilisation des éléments traces (Blanchard, 2000). Le pH constitue l'un des paramètres de contrôle des ETM dans la Tafna comme montré par ailleurs dans la littérature sur d'autres rivières (De la Torre et al., 2010)

Tableau XIV : Matrice de corrélation entre les concentrations en éléments majeurs et traces (R ; n=20) dans la phase dissoute des eaux de la Tafna ; gras souligné : P<0.01; gras non souligné : P<0.05.

	Si	B	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Si	-															
B	0.08	-														
Na	0.08	<u>0.92</u>	-													
Mg	0.29	<u>0.89</u>	<u>0.95</u>	-												
Al	<u>0.58</u>	<u>0.52</u>	0.33	<u>0.48</u>	-											
K	0.32	<u>0.56</u>	<u>0.48</u>	<u>0.63</u>	<u>0.55</u>	-										
Ca	<u>0.80</u>	0.34	0.31	<u>0.51</u>	<u>0.60</u>	0.35	-									
Cr	0.35	0.30	0.44	0.39	0.38	-0.01	0.26	-								
Mn	<u>0.56</u>	-0.26	-0.34	-0.19	<u>0.46</u>	0.09	0.32	0.35	-							
Fe	<u>0.68</u>	0.23	0.15	0.34	<u>0.73</u>	<u>0.66</u>	<u>0.59</u>	0.37	<u>0.69</u>	-						
Co	-0.03	<u>0.48</u>	<u>0.59</u>	<u>0.55</u>	0.04	0.14	0.08	0.36	-0.22	0.08	-					
Ni	0.40	<u>0.65</u>	<u>0.74</u>	<u>0.76</u>	<u>0.45</u>	<u>0.53</u>	<u>0.49</u>	<u>0.52</u>	0.06	0.42	0.42	-				
Cu	-0.16	-0.06	0.08	0.06	-0.22	0.12	0.06	0.04	-0.01	0.13	-0.02	0.32	-			
Zn	<u>0.67</u>	0.37	0.38	<u>0.45</u>	<u>0.63</u>	0.40	0.41	<u>0.55</u>	0.30	<u>0.49</u>	0.09	<u>0.57</u>	-0.25	-		
Cd	-0.06	0.36	0.28	0.23	0.26	0.31	0.13	0.06	-0.09	0.21	0.13	0.33	0.17	0.10	-	
Pb	<u>0.58</u>	0.22	0.11	0.28	<u>0.73</u>	<u>0.45</u>	<u>0.55</u>	0.38	<u>0.65</u>	<u>0.84</u>	-0.01	0.28	0.00	0.48	0.15	-

Tableau XV : Matrice de corrélation entre les concentrations en éléments traces et majeurs et les paramètres physico-chimiques (R ; n=10) dans la phase dissoute des eaux de la Tafna (campagne hautes eaux Février 2016); gras souligné : P<0.01; gras non souligné : P<0.05.

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Na	K	Mg	Ca	COD
T(°)	-0.35	0.12	0.17	-0.51	-0.02	0.50	-0.32	-0.10	-0.08	-0.03	0.58	0.12	-0.01	0.27
O₂	-0.14	-0.46	-0.55	0.12	0.43	0.48	-0.31	0.16	-0.73	0.07	-0.34	-0.25	-0.58	0.35
pH	-0.60	-0.69	-0.57	-0.03	0.48	0.54	-0.63	0.24	-0.74	0.33	0.26	0.13	-0.55	0.58
Cond	-0.28	-0.45	-0.40	0.41	0.67	0.16	-0.07	0.33	-0.46	0.57	0.30	0.41	-0.23	0.56
COD	-0.05	-0.16	0.09	0.47	<u>0.89</u>	0.76	-0.28	-0.01	-0.15	<u>0.80</u>	0.68	0.68	-0.09	-
Cl⁻	-0.02	-0.26	0.18	0.75	0.75	0.35	-0.10	0.05	0.10	<u>0.99</u>	0.71	<u>0.95</u>	0.44	<u>0.77</u>
SO₄²⁻	-0.05	-0.22	0.22	0.71	0.70	0.31	-0.09	-0.02	0.13	<u>0.96</u>	<u>0.77</u>	<u>0.98</u>	0.51	<u>0.73</u>
HCO₃⁻	0.22	0.49	0.71	0.25	0.01	-0.11	0.21	-0.26	0.63	0.34	0.65	0.65	<u>0.84</u>	0.10

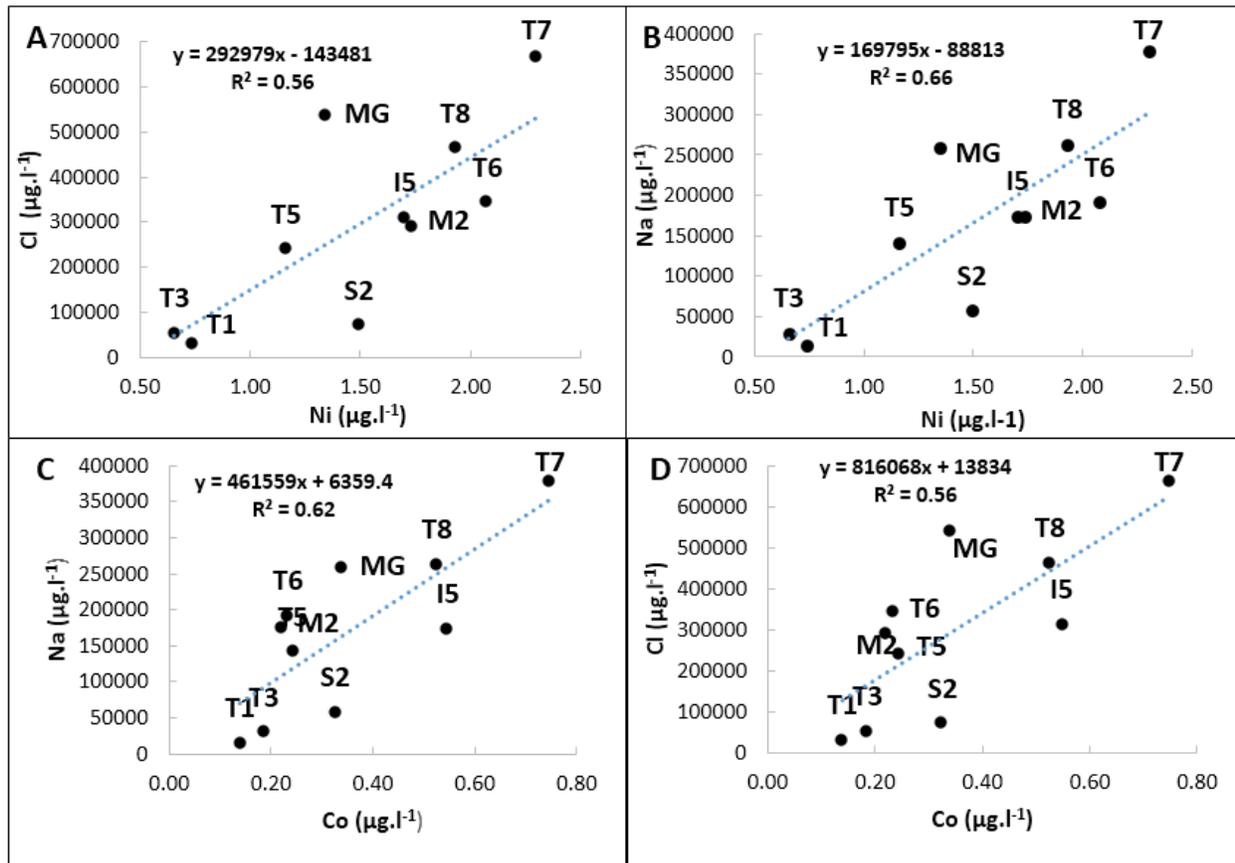


Figure 25 : Relations entre les concentrations en Na, Cl, Ni et Co dans la phase dissoute des eaux de la Tafna pour la campagne février 2016 de hautes eaux

III.5. Relation entre la phase dissoute et sédimentaire des ETM

Concernant les éléments traces métalliques, dans ce chapitre III, nous avons quantifié la concentration des ETM dans la phase dissoute et déterminé les éventuelles sources, ainsi que le comportement des ETM dans les eaux vis-à-vis des conditions hydrologiques. De plus dans la 1^{ère} partie du chapitre III, nous avons quantifié la concentration des ETM dans les sédiments dans les différentes stations et différentes conditions hydrologiques. Dans cette partie, il nous a paru important de mettre en relation les ETM dans la phase solide (sédiments) et dans la phase dissoute, afin d'évaluer les différents processus d'adsorption/désorption selon les ETM. Ainsi, cela permet d'évaluer la contribution relative en ETM de la phase solide (sédiments) à la phase dissoute (eaux) et les différents paramètres et conditions hydrologiques qui influencent ces processus. De plus, plus spécifiquement, l'objectif est d'évaluer la relation entre la phase potentiellement disponible (extraction EDTA, chapitre IV) et la phase dissoute, de façon à connaître la contribution de cette fraction à la concentration en phase dissoute des ETM selon les conditions hydrologiques.

III.5.1 Contribution des sédiments à la composition en phase dissoute des ETM et influence hydrologique sur le coefficient de partage (Kd)

La valeur moyenne du Kd (Eq. 1) pour Fe et Cu varie entre 1.09×10^{04} ($l.kg^{-1}$) et 1.53×10^{06} ($l.kg^{-1}$), respectivement se décline dans l'ordre suivant : Fe>Mn>Pb>Cr>Cd>Co>Zn>Ni>Cu. La valeur élevée du Kd est liée à la concentration élevée de Fe et Mn dans la phase solide, due à la forte présence d'oxydes et d'hydroxydes de Fe et Mn dans les sédiments (Salomons and Forstner, 1984). Suit ensuite celles de Pb et Cr qui sont parmi les éléments les plus lithophiles (Négre et Roy, 2002) : le Kd élevé de Pb peut être expliqué par le fait que Pb est fortement contrôlé par la complexation de surface des phases solides, contrairement à Cu dont le Kd est le plus faible, car Cu est davantage associé à la phase dissoute (Shafer et al., 1999).

Globalement, la distribution spatiale du Kd pour Co et Ni (Fig. 26) à l'exception de quelques stations notamment en hautes eaux (plus élevé en amont qu'en aval), est assez homogène (Fig. 26 A/B). Cela confirme les sources similaires de ces éléments, comme indiqué précédemment (§III.4). L'influence de la salinité peut accroître la mobilité de ces deux éléments dans les sols et dans les sédiments (stations T7, T8), par exemple. La distribution du Kd pour Zn et Cr présente en revanche

une plus grande variabilité et des valeurs beaucoup plus élevées pour Cr, ce qui indique des sources différentes.

La relation entre le Kd des éléments traces métalliques (Co, Cu, Cu, Pb, Ni, Mn, Cr, Zn) et leur concentration dans la phase dissoute durant des conditions de hautes eaux (HW, février 2016) et de basses eaux (LW, Aout 2015), est présenté dans la Figure 29. Pour tous les éléments la meilleure relation obtenue, est une relation puissance. Le Kd décroît avec l'augmentation de la concentration des ETM dissoute, montrant que la forte concentration en phase dissoute est associée aux Kd les plus faibles. Cela illustre la présence de processus d'échange entre la phase sédimentaire et dissoute par processus de désorption. En hautes eaux, le passage des ETM entre phases sédimentaire et dissoute est plus évident qu'en basses eaux (Martínez-Santos et al., 2015). En effet, la relation entre le Kd et la concentration dissoute des ETM est plus significative en hautes eaux ($0.80 < R^2 < 0.98$, $n=10$, $p < 0.01$ pour Co, Ni, Cr, Cd ; Fig. 27 A/B/D/E et $R^2 = 0.58$ pour Pb, Fig.27G) qu'en basse eaux ($0.64 < R^2 < 0.91$, $n=10$, $p < 0.05$ pour Co, Ni, Cr, Cd ; Fig.27 A/B/D/E), avec absence d'une relation significative pour Pb en basse eaux (Fig. 27G). Une relation générale significative dans les deux conditions hydrologiques pour Mn, Zn et Cu ($0.75 < R^2 < 0.98$, $n=10$, $p < 0.01$), a été observée. Mn représente la relation la plus significative avec les deux campagnes ensemble qui peut être dû à sa forte présence naturellement dans les sédiments comparativement à la phase dissoute (Tessier et al., 1996)

Toutefois, à même Kd la concentration en phase dissoute est plus élevée en hautes eaux qu'en basses eaux pour Co, Ni, Cr, Cd (Fig.29 A/B/C/D/E), illustrant le transfert de la phase particulaire vers la phase dissoute et/ou une remobilisation des ETM issus des sols (Jarosz-Krzemińska et al., 2015). Cela n'est pas le cas pour les autres éléments. Toutefois, à l'exception du cuivre, on remarque aussi que les relations sont plus significatives en hautes eaux. Les plus forts Kd sont observés au moment des hautes eaux avec des concentrations en phases dissoutes faibles, mais l'augmentation du Kd s'accompagne d'une diminution proportionnellement plus faible des concentrations en phase dissoute qu'en basses eaux.

Les Stations T6, MG et S2 se situent souvent en dehors de la relation générale pour les éléments Zn, Pb, Cd (Fig. 27. C/G/E). Ces trois stations ont déjà été ciblées précédemment comme les stations les plus contaminées. En effet, leur forte contamination par les rejets directs dans la rivière

peut contribuer à l'enrichissement dans la phase dissoute et/ou la phase particulaire en ces éléments et les isoler de la relation des autres stations.

La station T7 à généralement un Kd très faible et les concentrations en Co, Ni, Cr, Zn, (Fig. 29 A/B/D/C) dissoutes les plus élevées. Cette station est située à l'aval d'une section de la rivière qui présente une morphologie de rivière spécifique (méandres) (entre les stations T6 et T7, figure 11). Le temps de contact eau/sédiments plus élevé permet un processus de désorption de la phase solide vers la phase dissoute plus efficace.

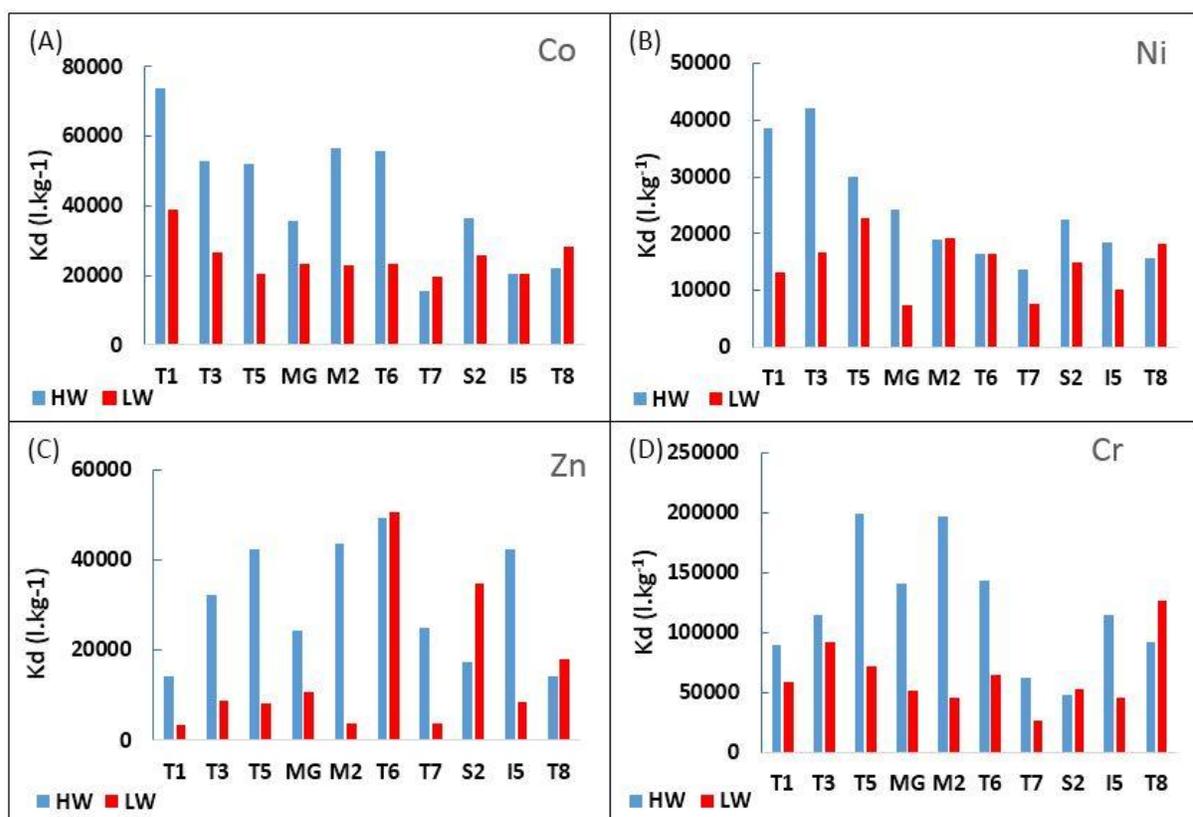


Figure 26 : Histogramme de la variation du Kd en fonction des conditions hydrologique dans chaque station, Co (A), Ni (B), Zn (C), Cr (D). LW : en rouge=basses eaux, Août 2015 ; HW : en bleu = hautes eaux, Février 2016.

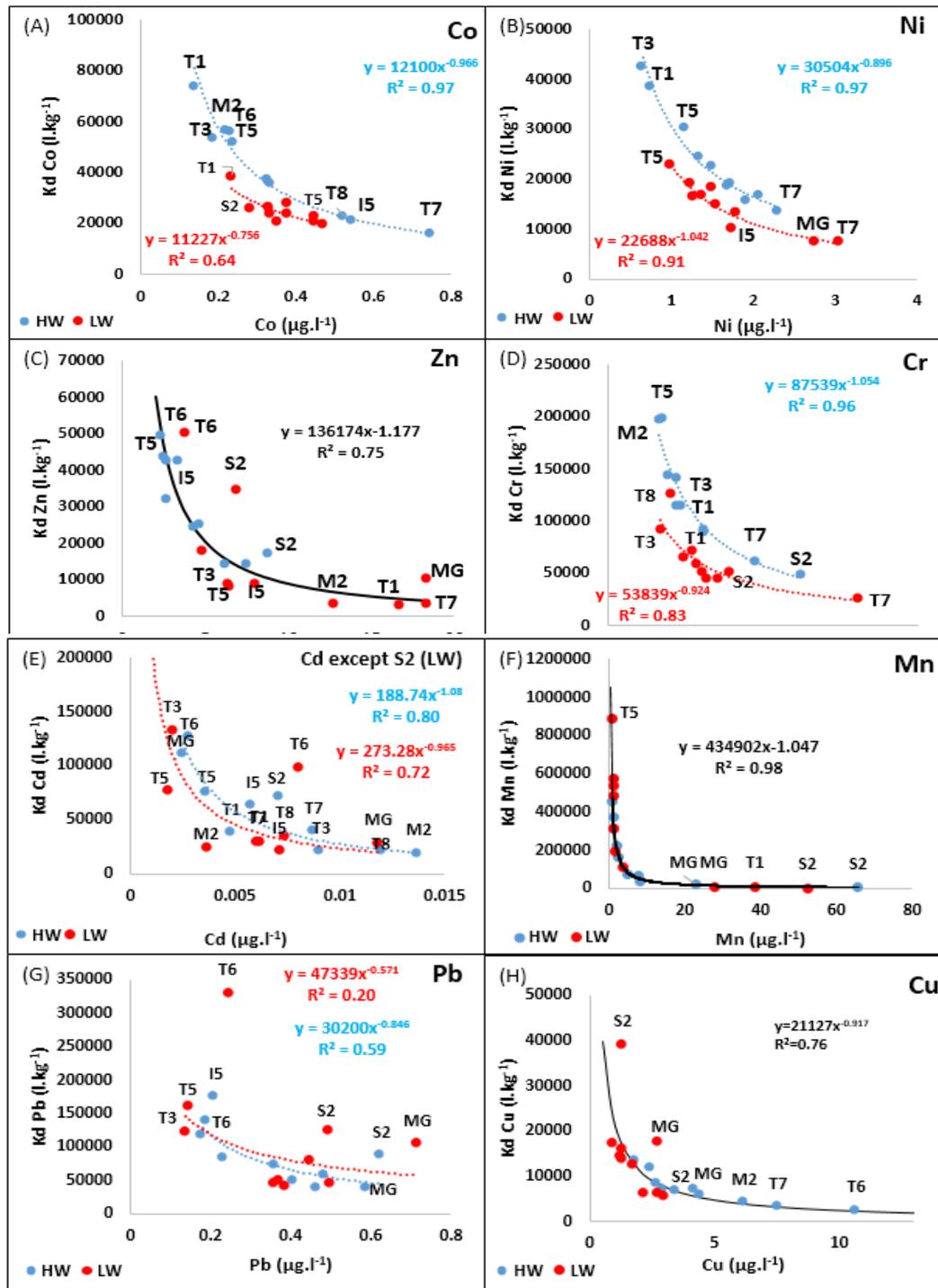


Figure 27 : Relation entre le K_d des ETM et leurs concentrations en phase dissoute Co (A), Ni (B), Zn (C), Cr (D), Cd (E), Mn (F), Pb (G), Cu (H). LW : en rouge=basses eaux, Août 2015 ; HW : en bleu = hautes eaux, Février 2016.

III.5.2. Influence du pH et du COD sur le Kd

Dans le milieu aquatique, le Kd d'un élément dépend de la nature des MES présentes et des paramètres physico-chimiques de l'eau, notamment du pH des eaux (Allison et Allison, 2005).

III.5.2.1. Relation entre Kd et pH

La relation linéaire entre le Kd et le pH des eaux est positive et significative pour Mn ($R^2= 0.56$, $n= 20$, $p<0.05$; Fig.28A) et Zn ($R^2= 0.54$, $n= 20$, $p<0.05$; Fig.28B). De ces relations ont été exclues les stations T5, M2, T7 et I5 (basses eaux) pour Zn. En effet, l'augmentation du pH, par accroissement net des charges négatives de surface (Naidu et al., 1998), accroît la sorption des cations métalliques, en raison des changements d'équilibre acido-basique tout au long de la rivière (Audry, 2003). La forte présence de Mn naturellement en phase solide contrairement au Zn contribue à une meilleure relation de Mn avec le pH que le Zn avec le pH

Le Kd est généralement influencé par le pH du milieu et par l'intensité de la liaison entre le métal et les fractions non résiduelles (Salomons et Forstner 1984).

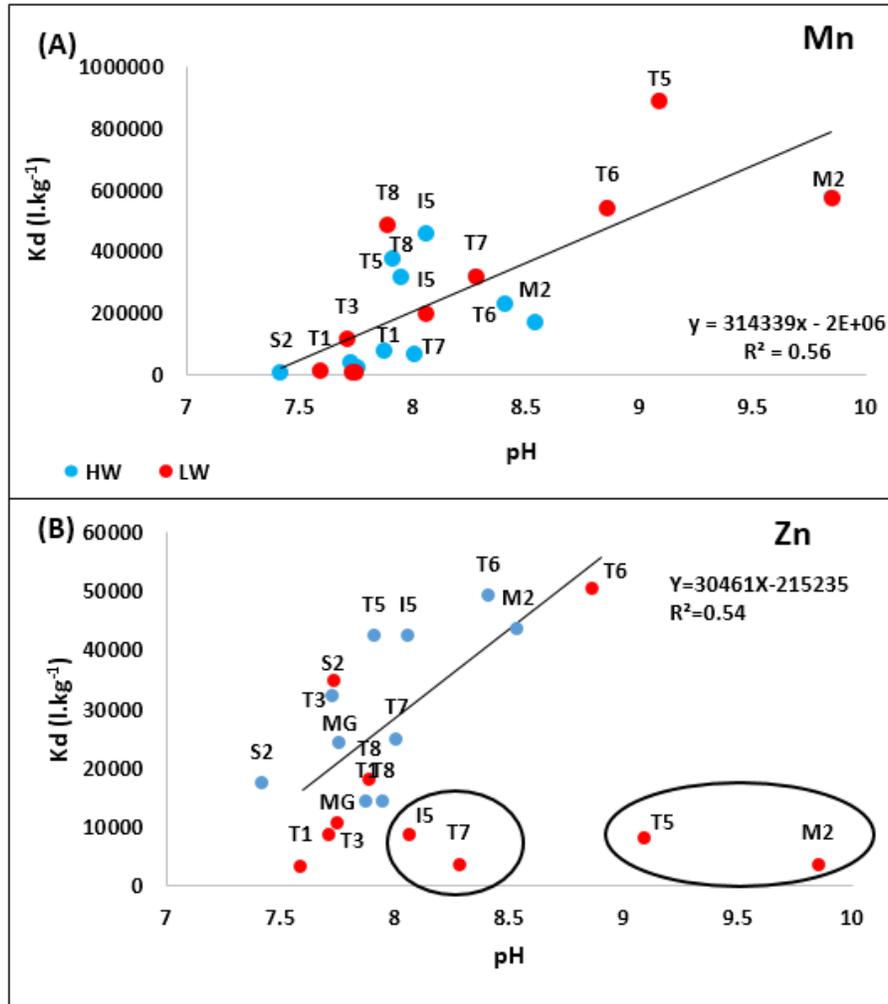


Figure 28 : Relation entre le K_d de Mn (A) et Zn (B) et le pH des eaux. HW (hautes eaux) : les points bleus ; LW (basses eaux) : les points rouges . Les stations encadrées ne sont pas prises en considération dans la relation.

III.5.2.2. Relation entre K_d et COD

Outre le pH qui est considéré comme l'un des facteurs important qui influence l'adsorption des ETM dans le milieu aquatique, la matière organique joue aussi un rôle important dans la complexation des ETM et donc dans leur concentration dans la phase particulaire et phase dissoute (Salomons et Forstner 1984, Shafer et al., 1999 ; Benoit et Rozan, 1999). Pour la Tafna une relation

significative négative est observée entre le K_d de Cu et Ni et la concentration de carbone organique dissous pour Cu ($R^2 = 0.94$, $n=10$, $p < 0.01$; Fig.29B ; à l'exception de T1, T3 et S2) et pour Ni ($R^2=0.72$, $n=10$, $p < 0.01$; Fig.29A). En effet une augmentation de COD entraîne une augmentation de la concentration de Cu et Ni en phase dissoute. Plusieurs auteurs ont montré l'affinité des ETM notamment Cu pour le COD (Cabaniss et Shuman, 1988). En effet, les ligands organiques entrent en compétition pour complexer les ETM avec les surfaces des particules, mais la forte tendance de COD à complexer les ETM exerce une désorption des ETM des surface des particules.

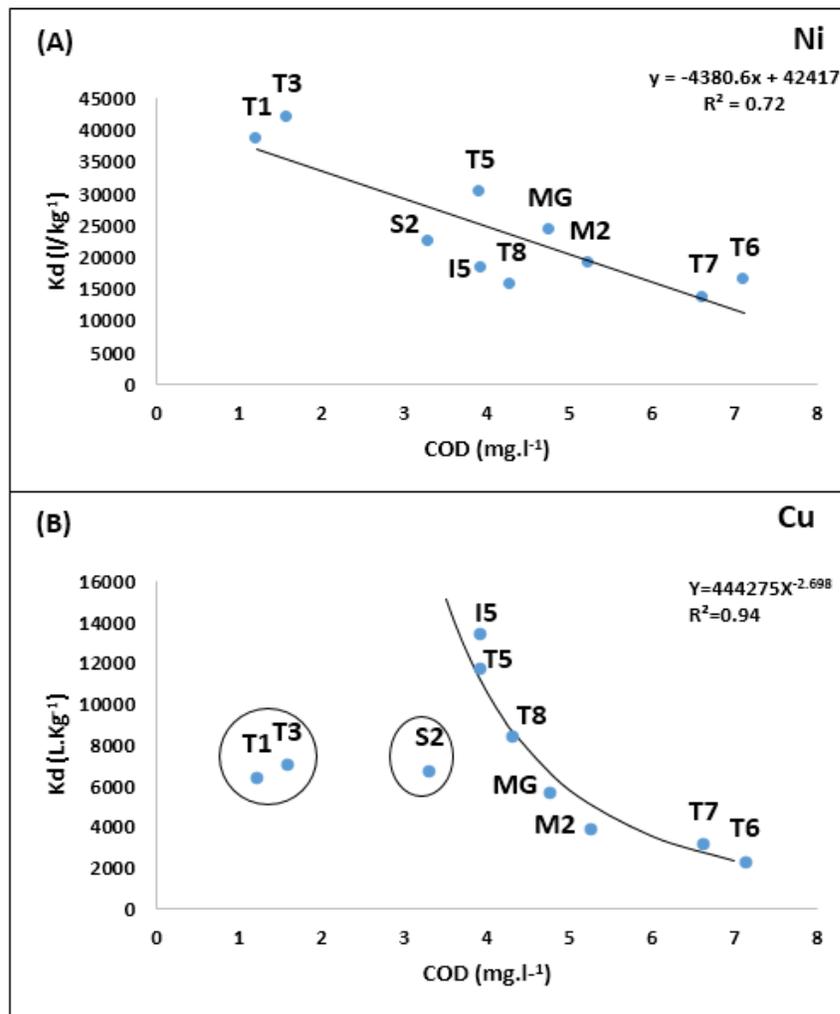


Figure 29 : Relation en le K_d et le COD (carbone organique dissous) pour Ni (A), Cu (B). N=10, Février 2016. Les stations dans le cercle ne sont pas prises en considération dans la relation.

III.5.3. Caractérisation de la contribution de la phase extractible des ETM des sédiments à la phase dissoute

Afin de déterminer la contribution de la phase extractible des ETM des sédiments (en utilisant l'EDTA comme extractant) à la phase dissoute, la relation entre la concentration des ETM dissous avec la fraction extractible des ETM des sédiments a été établie. Pour le cuivre, la relation est positive et significative ($R^2=0.92$, $n= 13$, $p<0 .01$; Fig.30) si l'on exclut les stations T1, T5, M2, T8 en hautes eaux et T7, S2, M2 en basses eaux. Les stations MG, T6 et S2 (indiquées précédemment) dont les sédiments sont les plus contaminées par Cu, montrent la forte contribution de la fraction extractible de Cu des sédiments à enrichir la phase dissoute des eaux de la Tafna. A l'inverse des stations qui ne figurent pas sur la droite de régression (de T1, T5, M2, T8 en hautes eaux et T7, S2, M2 en basses eaux). En effet, Cu est lié à la fraction disponible et il est complexé dans les eaux douces polluées et non polluées (Stiff, 1971). Il peut exister en phase dissoute, principalement sous forme d'ions cuivriques ou complexé avec des anions et des ligands organiques et inorganiques. Il peut aussi précipiter avec les hydroxydes de Fe et Mn, des phosphates et des sulfures (Mance et al., 1984). Il est également facilement bioaccumulable par les organismes et donc biodisponible et fortement mobile (Bryan, 1971). Il a une affinité pour la matière organique supérieure à celle de la plupart des ETM (Shuman et Woodward, 1977 ; Mantoura et al., 1978).

Ainsi, le cuivre est lié en grande partie au carbone organique particulaire. En effet Cu^{2+} est très associé aux polymères humiques (Mantoura et al., 1978) et tend par conséquent à se former relativement avec les complexes organiques solubles et particuliers stables dans les systèmes aquatiques (Bubb et al., 1990).

À l'exception de quelques stations, plus Cu est extractible donc potentiellement disponible pour les organismes, plus il est susceptible de se retrouver dans la phase dissoute contrairement aux autres ETM qui ne présentent pas de relations établies de ce type. Ceci est également à mettre en relation avec la spécificité de l'EDTA (Beckett, 1989; Leleyter et al., 2012).

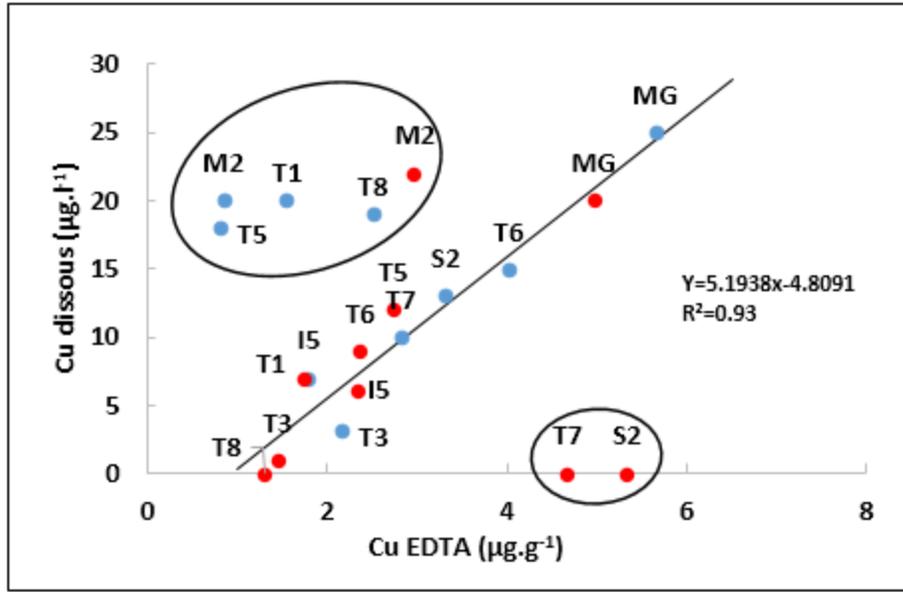


Figure 30 : Relation entre la concentration de Cu en phase dissoute et la fraction extractible (EDTA+CaCl₂) des sédiments de la Tafna. Les stations dans le cercle ne sont pas prises en considération dans la courbe de la relation. HW = Octobre 2014, LW = Juin 2014.

Conclusion

La présente étude a permis de quantifier les éléments majeurs et traces dans les roches, les sédiments et les eaux de la Tafna.

Les eaux de la Tafna sont caractérisées par un pH alcalin ($7.8 < \text{pH} < 9.3$), les différents paramètres physico-chimiques sont plus élevés en basses eaux qu'en hautes eaux car ils sont influencés par les différents processus environnementaux (concentration/dilution des éléments, dissolution de minéraux, remobilisation des éléments, photosynthèse). Les paramètres physicochimiques augmentent de l'amont à la moyenne Tafna, puis diminuent de la moyenne à l'aval de la Tafna. Ceci est dû à des facteurs naturels (altération des minéraux selon le type de roches, notamment avec la présence des formations salines surtout en moyenne Tafna et de la calcite dans l'amont de la Tafna) et/ou anthropique (influence de rejets domestiques et/ou industriels issus de grandes villes).

La concentration des cations dans les eaux varie en moyenne entre 7.323 Meq.l^{-1} (Na^+) et 0.137 Meq.l^{-1} (NH_4^+), les cations dominants sont Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , la concentration des anions varie entre 8.330 (Cl^-) et 0.015 (Br^-) avec dominance de Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} .

La distribution spatiale des ions en solution évolue entre un pôle carbonates et un pôle sodium/chlorures. Les stations amont T1, T3, S2 présentent une dominance de ions carbonates en cohérence avec les résultats obtenus pour les sédiments et les roches de la Tafna amont, qui présentent un pourcentage plus élevé en CaO. Les stations MG, T7 et T8 présentent des eaux concentrées en éléments caractéristiques des minéraux évaporitiques des formations drainées (Na, B, Mg, K). La contribution de ces minéraux à la composition des eaux a été démontrée grâce à l'analyse de l'indice de saturation (SI) et du coefficient de partage sédiment/eau (Kd). L'indice de saturation des eaux vis-à-vis des minéraux évaporitiques varie entre -7.92 et -1.69 montrant une sous-saturation systématique des eaux de la Tafna.

Les fortes concentrations en Na^+ et Cl^- observés dans la Tafna et la corrélation positive significative entre ces deux éléments (et celles d'autres éléments comme K, Mg, SO_4^{2-} et le bore), surtout dans les stations (MG, T7 et T8), confortent en grande partie leur source naturelle provenant de l'altération des formations évaporitiques.

Une sursaturation des eaux vis-à-vis des minéraux carbonatés ($0.32 < \text{SI} < 1.06$) a été montrée, ce qui conduit à une précipitation de ces minéraux. Cette situation est typique pour des eaux de surface drainant des lithologies carbonatées. La dissolution de ces carbonates en particulier de

la calcite, contribue à la composition en Ca et Mg des eaux et des sédiments de la Tafna comme source naturelle. La dissolution de ce minéral est contrôlée par le pH.

Le carbone organique dissous augmente de l'amont (T1, T3, T5) à la moyenne Tafna (MG, M2, T6, T7) ; il en est de même sur l'affluent rive droite de S2 à I5. Cette distribution du COD est notamment liée au drainage des horizons de sols de zones saturées. Par ailleurs, la densité croissante de la population ainsi que les importantes activités industrielles, domestiques et agricoles dans la moyenne Tafna, peuvent induire des rejets anthropiques de COD dans ce secteur.

La composition chimique des sédiments (fraction $<63\mu\text{m}$) en éléments majeurs suit le classement suivant $\text{Ca}>\text{Si}>\text{Al}>\text{Fe}>\text{Mg}>\text{K}>\text{Na}>\text{S}>\text{P}>\text{Mn}$. Le calcium est l'élément le plus abondant dans les sédiments et les roches de la Tafna ($\bar{x} = 113.97, 194.17 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivement), indiquant la caractéristique carbonatée du bassin versant. Les sédiments se situent entre le pôle des carbonates (dominance de CaO) vers le pôle oxydes de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (moins abondants). Cette distribution est contrôlée par la texture des sédiments avec l'affinité des cations et des carbonates pour les particules fines provenant des processus d'altération des minéraux primaires en minéraux secondaires. Les concentrations plus élevées en cations et carbonates des sédiments sont relatives aux conditions de basses eaux et correspondent à une texture fine. Au contraire, les particules fines sont remises en suspension lors des crues et transportées vers l'aval à la Méditerranéen ou bien stockées dans les barrages. Les teneurs en éléments majeurs des sédiments de la Tafna sont le reflet de la lithologie et des différents processus d'altération des roches à l'échelle d'un bassin versant comme observé dans d'autres bassins.

Les éléments traces métalliques dans les sédiments (fraction $<63\mu\text{m}$) suivent l'ordre d'abondance suivant $\text{Zn}>\text{Cr}>\text{Ni}>\text{Cu}>\text{Pb}>\text{As}>\text{Co}>\text{Cd}$. Dans les sédiments, la concentration varie entre $0.19 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Cd et $74.31 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Zn, alors que dans les roches, elle varie entre $0.10 \mu\text{g.g}^{-1}$ Cd et $22.40 \mu\text{g.g}^{-1}$ en Zn. Les processus naturels d'altération et/ou les apports anthropiques influencent l'écart observé entre la teneur en ETM dans les sédiments et les roches.

La variabilité importante des valeurs de concentrations des ETM, notamment en raison de l'influence des rejets anthropiques ponctuels, a montré que contrairement à la concentration moyenne, la concentration maximale des ETM des sédiments dépasse des concentrations seuils. Ces concentrations sont basées sur des effets biologiques dans le milieu aquatique, et indiquent

que les sédiments de la Tafna sont susceptibles d'être dégradés et la vie en milieu aquatique peut être potentiellement en danger.

La concentration moyenne des éléments traces métalliques dans les eaux de la Tafna suit le classement suivant $Fe > Mn > Cu > Ni > Cr > Co > Pb > Cd$ avec une moyenne qui varie entre 40.28 ($\mu g.l^{-1}$) pour Fe et 0.01 ($\mu g.l^{-1}$) pour Cd. La concentration moyenne des ETM entre dans la gamme de la concentration des rivières naturelles (CNRM) du monde, cependant la concentration maximale dépasse celle de CNRM et du bassin versant de Sebou, pour les eaux et les sédiments. La concentration moyenne est une indication, mais elle ne rend pas compte de la dispersion des données et de l'hétérogénéité des concentrations, notamment lorsque on est en présence d'influence de contaminations ponctuelles.

Les stations MG, T7 et S2 présentent des concentrations en ETM plus élevées, alors que l'amont du bassin présente en général des concentrations faibles en ETM avec quelques exceptions en T1 et T5. La variation des concentrations en ETM est influencée par les origines naturelles lithologique ou anthropique. De nombreux processus et facteurs importants (adsorption/désorption, altération différentielle selon les matériaux, enrichissement de ces derniers, mise (ou remise) en solution selon les conditions physico-chimiques ou hydrologiques) contrôlent la distribution et le devenir des ETM en phase dissoute dans les eaux de surface. La co-précipitation avec des minéraux authigéniques en particulier la calcite ($CaCO_3$) ainsi que la salinité, peuvent contrôler la mobilité des éléments traces dans le sol et donc dans les eaux de surface. Cela a été montré par des corrélations significatives entre la composition en éléments majeurs (B, Na, Mg, Cl, SO_4^{2-}) et les éléments traces métalliques qui entrent dans la composition des minéraux évaporitiques, notamment Ni et Co. Le nickel est corrélé avec Al et Cr indiquant une origine commune provenant de l'altération des minéraux silicatés, et notamment des argiles.

La concentration des ETM dans les eaux est contrôlée par le pH. L'acidité entraîne la mise en solution des sels métalliques, la dissolution des phases de rétention, la désorption des cations, ce qui contribue à augmenter la concentration des ETM dans les rivières.

La relation entre la phase solide et dissoute des ETM a été réalisée à l'aide du K_d , le K_d varie entre valeur 1.09×10^4 ($l.kg^{-1}$) et 1.53×10^6 ($l.kg^{-1}$) pour Fe et Cu, respectivement. K_d suit l'ordre suivant : $Fe > Mn > Pb > Cr > Cd > Co > Zn > Ni > Cu$. La valeur élevée du K_d en Fe et Mn est liée à une concentration élevée de ces deux éléments dans la phase solide, due à la forte présence d'oxydes et d'hydroxydes de Fe et Mn dans les sédiments, ainsi pour Pb qui est contrôlé par la

complexation de surface des phases solides. Dans les différentes conditions hydrologiques, les différents processus d'adsorption/désorption, remobilisation des ETM de sol peuvent contrôler le passage des ETM de la phase solide (sédiments) à la phase dissoute et l'inverse. Ces processus sont influencés par les facteurs du milieu tel que le pH et la matière organique.

Puisque les concentrations retrouvées dans la phase dissoute sont généralement négligeables par rapport à celles des sédiments (Förstner et Müller, 2001), on peut supposer que les teneurs mesurées dans la colonne d'eau ne reflètent pas nécessairement le degré de pollution et la qualité environnementale d'un système aquatique (N'Guessan, 2008), les ETM ont une affinité pour les sédiments pour cela l'évaluation de la contamination sera étudiée dans les sédiments dans le chapitre suivant.

Chapitre IV :
**Contribution anthropique et facteurs influençant la
répartition des éléments traces métalliques dans les
sédiments de la Tafna**

V.1. Introduction

Dans les écosystèmes aquatiques 99% des éléments traces métalliques de la phase dissoute sont retenus par les sédiments en raison de l'affinité des ETM pour la phase particulaire (Ramamoorthy and Rust, 1978 ; Singh et al., 2005), et surtout pour les particules fines telles que les argiles (Tessier et al., 1979).

Les ETM sont liés aux principaux composants des sédiments (les argiles, les carbonates, les oxydes, la matière organique et les fractions résiduelles des minéraux) (Tessier et al., 1979 ; Leleyter et Probst, 1999). Les argiles ont une grande surface spécifique qui favorise l'adsorption des métaux (Suresh et al., 2012). Les oxydes d'Al et Fe, Mn ainsi que la matière organique par ses groupes fonctionnels jouent un rôle important dans la liaison des ETM et leur absorption par les sédiments (Davis, 1984 ; Turner et al., 2004). La fraction « non résiduelle » des ETM dans les sédiments peut être estimée à l'aide de divers réactifs chimiques comme par exemple l'EDTA utilisé dans ce chapitre (Bur et al., 2009 ; Ghestem and Bermond, 1998 ; Probst et al., 1999).

Dans un milieu semi-aride tout particulièrement, les crues intenses favorisent la mise en suspension, la remobilisation et le transport des ETM adsorbés dans les sédiments (Ciszewski, 2001 ; Martínez-Santos et al., 2015). Avec un couvert végétal dégradé et la présence d'une chaîne de montagnes élevée en amont, une activité humaine intense et de longues périodes de sécheresse favorisent l'érosion et le transfert des matériaux vers les mers et les océans (Probst and Amiotte-Suchet, 1992 ; Milliman, 2001). La géomorphologie des rivières peut contribuer à la sédimentation et donc aux stockages des ETM (comme le cas des méandres) (Ciszewski et al., 2004). Les ETM peuvent aussi être mobilisés vers la phase dissoute, où ils deviennent disponibles notamment pour les organismes vivants, avec des formes chimiques potentiellement toxiques (Eggleton et Thomas, 2004 ; Roussiez et al., 2013). Ainsi il est d'intérêt d'étudier le comportement des ETM vis-à-vis de différentes conditions hydrologiques. Par ailleurs, sous ce type de climat, la construction de barrages est à ce jour nécessaire pour compenser l'impact des saisons sèches sur la ressource en eau. Cependant ces barrages constituent des ruptures hydrologiques favorisant l'accumulation des sédiments et altérant ainsi les zones concernées par le transfert des sédiments (Vrhovnik et al., 2013 ; Zhao et al., 2013). L'augmentation de temps de séjour des sédiments dans les barrages favorise la rétention des ETM qui sont adsorbés et/ou complexés et influence ainsi leur transfert et leur mobilité (Ludwig et al., 2003).

Afin d'évaluer la contamination des sédiments de la Tafna par les ETM, plusieurs indices peuvent être utilisés avec des particularités spécifiques. Parmi eux, le facteur d'enrichissement (EF) (Sinex et Helz, 1981), l'indice de géoaccumulation (Igeo) (Müller, 1969, 1981), le facteur de contamination (CF), l'indice de charge de pollution (PLI) (Tomlinson et al., 1980) sont parmi les plus utilisés dans la littérature pour évaluer une contamination polymétallique, ainsi que l'indice de pollution des sédiments (SPI) (Singh et al., 2002) pour évaluer la toxicité des sédiments. Par ailleurs, pour déterminer les sources naturelles et anthropiques de certains métaux comme le plomb dans l'environnement et dans les sédiments supérieurs en particulier, les rapports isotopiques sont particulièrement utiles (Chow, 1970 ; Li et Thornton, 2001).

Les objectifs de ce chapitre sont (i) l'évaluation de la distribution spatiale des éléments traces métalliques dans les sédiments de surface de la Tafna ; (ii) la détermination de l'influence des apports anthropiques, (iii) la caractérisation de l'intensité de la contamination et des différentes sources des éléments traces métalliques en utilisant quelques indicateurs, et enfin (iv) la mise en évidence du rôle des conditions environnementales (barrages, hydrologie, érosion, géomorphologie) sur le comportement des éléments traces métalliques, leur transfert vers l'aval et leur disponibilité.

V.2. Principaux résultats et conclusion

L'étude de la contamination des sédiments par les ETM (Pb, Cd, Zn, Cu, As, Cr, Ni, Co) a montré que les concentrations moyennes des ETM dans la Tafna sont dans la gamme d'autres bassins versants méditerranéens similaires (Llobregat, Spain, Casas et al., 2003 ; Rhône, France, Ferrand et al., 2012). Les éléments les plus enrichis dans la Tafna sont dans l'ordre d'enrichissement suivant : Pb > Cd > Zn > Cu (EF > 2) ; alors que Cr, Co, Ni, As ont un enrichissement faible. L'utilisation des roches locales comme matériel de référence a indiqué un faible enrichissement en Arsenic, confirmant ses origines naturelles. L'enrichissement des ETM est accentué dans les stations de la moyenne Tafna, et surtout dans les stations MG, S2, T6 et le barrage DamB.

Les différents indices utilisés (EF, Igeo, CD et SPI) convergent vers les mêmes résultats, indiquant une contamination due à des activités anthropiques. Plusieurs sources de contamination ont été identifiées qui dépendent de la station et de l'élément trace métallique.

Généralement, la présence d'une pollution locale permanente ou occasionnelle (unités industrielles, rejets domestiques et activités agricoles) ou d'une pollution diffuse (dépôts atmosphériques, essence récente et ancienne, exploitation des déchets miniers, incinérateurs et usines), a été démontrée. Afin d'avoir une vision précise de la présence de la contamination anthropique ponctuelle ou diffuse, multiple (par plusieurs ETM) ou unique par un seul élément, et enfin de proposer un état de situation à risque pour les organismes, nous avons recommandé l'utilisation de plusieurs indices en combinaison.

Les isotopes du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) ont permis de tracer ses sources naturelles et anthropiques. Les sédiments de la Tafna présentent les stigmates d'une contamination atmosphérique globale en Pb issu des essences récentes, mais également d'essences plus anciennes, ainsi que de sources locales (incinérateurs, usines et minerais). En effet, les sédiments proviennent de l'érosion des sols et témoignent ainsi des dépôts atmosphériques de plomb accumulés dans les sols, puis dans les sédiments pendant des décennies dans le bassin versant. Le pourcentage de plomb anthropique varie entre 4% et 78% ; cette gamme a révélé la présence de quatre groupes de stations sur la rivière et de barrages, avec le classement suivant en terme pression anthropique décroissante : (MG et S2) > (DamB, T6, I5, T1, T5) > (T1, T3, T7, T8, M2, T5) > (DamS).

Les corrélations de Spearman et l'ACP (analyse des composantes principales) entre les ETM et les différents composés chimiques (Fe, Al, Mn, P, S, POC), ont montré que Cd, Zn, Cu étaient influencés par des apports d'engrais et/ou pesticides qui sont fortement utilisées dans le bassin et surtout dans la partie moyenne de la Tafna. Les autres ETM (Co, Ni, Cr et As), qui présentent un faible niveau de contamination, sont contrôlés par les oxydes d'Al, Fe et Mn et/ou les minéraux argileux.

La présence d'une ancienne exploitation minière (d'El Abed) située à la frontière entre l'Algérie et le Maroc peut constituer une source de Pb et Zn dans cette zone (Mimouni and Mahboubi, 2014). Globalement, les caractéristiques géologiques avec notamment la présence des gîtes métallifères (Bouterfas, 2015) localisés peuvent constituer des sources d'éléments traces métalliques dans le bassin.

L'hydrologie a une influence sur l'enrichissement des ETM dans les sédiments. Cd, Zn, Cu sont plus enrichis en hautes eaux qu'en basses eaux, alors que le contraire a été observé pour le plomb. Les processus de dilution/remobilisation contrôlent la concentration des ETM dans les différentes conditions hydrologiques.

La géomorphologie du bassin a également une influence sur le transfert des éléments traces métalliques : la présence des méandres entre les stations T6 et T7 a contribué aux stockages des sédiments, et donc des ETM adsorbés. Toutefois ce stockage est temporaire. Durant les hautes eaux, les ETM sont potentiellement remobilisés et transportés vers la méditerranée. De plus, les barrages DamB et DamS jouent un rôle important dans le transfert des ETM. Le barrage DamB présente une contamination métallique importante et peut être considéré comme une source secondaire d'ETM pour la partie aval de la Tafna (station T6). En effet en hautes eaux, la libération de l'eau des barrages pour des raisons de gestion provoque une remobilisation des sédiments et entraîne un transfert en aval de particules fines enrichies en ETM. Cependant pour l'arsenic un faible enrichissement après le barrage a été observé. Ceci peut être expliqué par le fait que le transfert de As s'effectue préférentiellement en phase dissoute. Dans le cas du barrage DamS, la forte érosion en amont de l'affluent Isser provoque un apport accru de particules qui contribue à la dilution de la forte contamination présente à la station S2, et diminue ainsi la contamination à la station aval I5. Le transfert fluvial de la contamination métallique est retardé vers aval en raison de la présence de barrages. Le transfert naturel d'eau est ainsi limité et diminue ainsi la vitesse d'écoulement et par conséquent augmente le temps de séjour des sédiments et favorise leurs dépôts.

L'extraction des ETM des sédiments par lessivage à l'EDTA a montré que Cd et Pb sont les éléments les plus extractibles (14–74%, 2–70%, respectivement). Cette fraction « non résiduelle » de Pb et Cd est adsorbée/complexée principalement sur la matière organique et les oxydes. D'autres ETM comme As, Co, Ni, Cr sont très peu extractibles, ce qui suggère qu'ils soient associés en grande partie aux réseaux cristallins des minéraux ou à des fractions non extractibles à l'EDTA. Leur disponibilité pour les organismes reste donc faible. La fraction la plus disponible de Pb et Cd se trouve dans les sédiments des stations T8 (aval du bassin) et T1 et T3 (amont du bassin). Ces stations ne sont pas les stations les plus enrichies en éléments traces métalliques, suggérant qu'un faible enrichissement en ETM ne veut pas dire absence de disponibilité des ETM et risque pour les organismes.

V.3. Publication

Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans la revue the Science of the Total Environnement présenté ci-dessous.

Benabdelkader; A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2018. Anthropogenic

contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. *Science of the Total Environment*, 626C, 899-914.

Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach

A. BENABDELKADER^{1,2}, A. TALEB², J.L. PROBST¹, N. BELAIDI², A. PROBST^{1*}

¹*EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France*

²*LEcGEN, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Tlemcen, Algeria*

Abstract

Metals in river sediments from a semi-arid Mediterranean basin were investigated from upstream to downstream during contrasting hydrological conditions in 2014 and 2015. The level and origin of the contamination were evaluated using several geochemical and isotopic indicators. Elements were grouped by their level of contamination: high (Pb> Cd>Zn>Cu) and low (Al, Fe, Cr, Co, Ni). Multiple local sources of contamination were identified (industrial, agricultural and domestic waste), as well as very specific ones (gasoline station) and diffuse pollution from atmospheric deposition (gasoline, ores, aerosols). During storm events, the upstream dams can either be secondary sources of contamination or dilutors through particles derived from natural erosion. The contamination was slowed downstream due to the river geomorphology, but eventually washed into the Mediterranean Sea by intense storm events. Naturally derived elements (Co, Ni, Cr, As) were associated with Al, Fe and Mn oxides or clays, and anthropogenic originated metals with phosphorus (Cd and Zn), sulfur (Cu) and POC (Pb enrichment). Cadmium and Pb were the most available metals upstream and at the outlet, but their availability was not strictly related to their degree of contamination. These conclusions could be drawn thanks to an approach by multiple indicators.

*Corresponding author

anne.probst@ensat.fr

Key words: trace metals, river sediments, hydrology, dam, geochemical and isotopic indices, available fraction

1. Introduction

Trace elements are encountered in varying degrees of concentration in different compartments of the so-called *critical zone*, which is the interface between atmosphere, vegetation, soil and rock (NRC, 2001). The sources of metals can be natural from geogenic material and volcanic eruption, or anthropic from industrial emissions, vehicle exhausts, mining, domestic effluents and modern agriculture (fertilisers, pesticides, manures) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

In aquatic environments draining the critical zone, bed sediments from soil and bedrock erosion are major sinks and carriers for contaminants. Trace elements are transported by rivers from land to the sea mainly by particulate material, especially in high pH conditions (Martin and Whitfield, 1983). Indeed, less than 1 % of contaminants remain dissolved in water, whereas over 99 % are stored in sediments because of the affinity of trace elements for the particulate phase (Filgueiras et al., 2004; Ramamoorthy and Rust, 1978; Singh et al., 2005). When environmental conditions change, such as pH, redox potential or the presence of organic chelators, metals can be alternately released in the water column and re-absorbed into the sediment (Casas et al., 2003; Förstner and Wittmann, 1981).

In the past century, trace elements (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Co, Ni, As) have been discharged into the world's rivers and estuaries as a consequence of rapid industrialisation (Cobelo-Garcia and Prego, 2003; Tam and Wong, 2000), economic development and population growth. Semi-arid basins with limited water resources, are particularly sensitive to such anthropic pressure (Araújo Neto et al., 2017).

Owing to their storage capacity, sediments play a major role in determining the pollution pattern of aquatic systems (Casas et al., 2003) and reflecting part of the history of pollutant deposition in aquatic ecosystems (Singh et al., 2005).

Geochemical tracers have long been used to evaluate metal contamination in river sediments (Valette-Silver, 1993) and contamination indices have been regularly applied (Caeiro et al.,

2005; Pena-Icart et al., 2017) to predict associated undesirable biological effects, which still present a major challenge. The sediment pollution index (SPI) (Singh, 2002) helps assess sediment toxicity, whereas geochemical indices, such as the enrichment factor (EF) (Sinex and Helz, 1981), the index of geoaccumulation (Igeo) (Muller, 1969, 1981), the contamination factor (CF), the degree of contamination (DC) (Hakanson, 1980) and the pollution load index (PLI) (Tomlinson et al., 1980), have commonly been used to assess the extent of contamination. They all compare the total concentrations of metal in the studied sediments with their background concentrations (Pena-Icart et al., 2017). However, the diversity of background conditions from one region to another makes this evaluation difficult (Reimann and De Caritat, 2005). Moreover, depending on the indicator used, various interpretations can be made between the studies on the levels of contamination.

The origins of elements have frequently been investigated and traced using stable isotopes (*e.g.* Moore, 1977; Court et al., 1981). In the last century, lead contamination was particularly of concern. Industrialisation, mining exploration and the use of leaded hydrocarbons have led to widespread lead contamination in atmospheric particles (Bollhofer and Rosman, 2000; Monna et al., 1997), soil and river sediments (Chow, 1970; Hansmann and Koppel, 2000) and the marine environment (Boyle et al., 2014; Weiss et al., 2003). Lead isotopes have been particularly useful for deciphering natural and anthropic sources in the environment and in top sediments in particular (Chow, 1970; Li and Thornton, 2001; Bur et al., 2009). Although leaded gasoline has been abandoned in most countries in the northern hemisphere, it is still in use in some countries, particularly in northern Africa, which is likely to increase lead pollution in the environment. It therefore remains necessary to be able to determine the source of lead, which is a toxic element, in order to identify solutions to reduce its contamination.

Furthermore, the challenge remains of evaluating the available fraction of metal that can endanger living organisms. The available fraction of metal in sediments has therefore often been estimated using various chemical reagents (Bur et al., 2009; Probst et al., 1999). Trace metals are known to be linked to five main components in the sediments: clays, carbonates, oxides, organic matter and residual fractions (Leleyter and Probst, 1999; Tessier et al., 1979). Clay minerals with their large surface area affect adsorption of metals (Suresh et al., 2011). Al, Fe and Mn oxides and organic matter play a very important role in the binding of trace metals to and their absorption by sediments (Davis, 1984; Turner et al., 2004).

Hydrological conditions play a key role in metal transfer in rivers. Metals accumulated in sediments during low water can be re-suspended and transported downstream during flooding

(Ciszewski 2001, Martínez-Santos et al., 2015). They also can be mobilised in the dissolved phase, where they become more (bio)available and reveal toxic chemical forms (Eggleton and Thomas, 2004; Roussiez et al., 2013). The Mediterranean climate experiences strong seasonality, with high water conditions that cause severe flooding. Moreover, the presence of an elevated mountain range upstream, the extensive dominance of young rocks, intense human activity and long periods of dryness are agents of very high mechanical erosion rates (Probst and Amiotte Suchet, 1992; Milliman, 2001). Mediterranean rivers thus transport large quantities of sediment compared to most other regions of the world (Ludwig and Probst, 1998). The hot and dry climate induces extensive low water periods, leading to water shortages in many parts of the Mediterranean drainage basin. Moreover, the intensive exploitation of existing water resources is a widespread phenomenon, which has resulted in more dam construction for water supplies in the last ten years (Ludwig et al., 2003; Sadaoui et al., 2017).

In recent decades, pollution has intensified in the Mediterranean area (Copat et al., 2012), especially by trace metals found in bottom sediments (Palanques et al., 2008) and marine organisms (Copat et al., 2012). Some authors have highlighted the contamination by trace metals in some Mediterranean rivers and their estuaries, for example in France (Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2011, 2012, Reoyo-Prats et al., 2017), Spain (Llobregat river, Casas et al. 2003), Greece (Dassenakis, 1997) and Tunisia (Ennouri et al., 2010). The Tafna basin is one such river draining semi-arid basins under Mediterranean hydroclimatic conditions with limited resources. Contamination by Pb, Zn and Cd has been discovered in the Tafna estuary sediments (Kouidri, 2016). However no other investigations have as yet been carried out on the effect of considerable anthropisation on the contamination of sediments and of the whole basin. As in the other case studies, few have examined the influence of hydrological conditions, erosion processes and dams on the control of the contamination transfer along the river course. Indeed, the extreme hydrological conditions, intense erosion processes and presence of the dams are thought to greatly influence river water quality (Taleb et al., 2004).

This study investigated the sources of some trace metals (for the sake of convenience the metalloid As was also designated as one) in riverbed sediment and their behaviour along the river channels in relation to hydrological conditions. The main objectives of the present study were:

- (i) to quantify and determine the spatial distribution of trace metal contamination in surface sediments and the anthropogenic influence

(ii) to identify the intensity of the contamination and the various sources of metals using a collection of indicators

(iii) to highlight the role of environmental conditions (dams, hydrology and erosion) on trace metal behaviour and their availability.

2. Materials and methods

2.1. Description of the study area

The Tafna basin is located in the north-western part of Algeria in the region of Tlemcen. The Tafna is the main river draining this area of 7,245 km², whose elevation ranges from sea level to 1900 m a.s.l. After a 170 km course, it reaches the Mediterranean Sea. Of its many tributaries, the Isser wadi is the most important, but the amount of water it delivers to the Tafna has been markedly reduced since the construction of three dams (including the Sikkak Dam (DamS)). During the rainy season they hold most of the water for irrigation and drinking water supplies in the hot season. Upstream, the most important tributary is the polluted Mouillah wadi (Taleb et al., 2004), which drains the Maghnia region and its one main industrial centre. It receives untreated domestic sewage and industrial effluents in the upper part, mainly from the Moroccan town of Oujda, but is also polluted by effluents from the Ouerdeffou and El Abbes wadis (secondary tributaries) (Fig. 1). Several anthropic activities, including the region's four main industrial sites (Sebdou, Tlemcen, Maghnia, Oujda), may have an impact on water quality along the river. The middle stream of the Tafna basin is impacted by anthropic inputs caused by emissions from four industrial units: ENOF (bentonite : 600 m³.day⁻¹), ENCG (fats: 528 m³.day⁻¹) ERIAD (corn mill 1,600 m³.day⁻¹) and CERTAF (ceramics: 130 m³.day) (A.E.B., Tidjani, 2005). In this basin, several main dams were constructed, including the Boughrara Dam (DamB), the largest in the basin with a capacity of the 177 million m³, Beni Bahdel (DamE) with 66 million m³ and DamS with 27 million m³ (Dahmani et al., 2002). In the upstream part of the Tafna basin there is a textile plant and the five main dams (including DamB and DamS), ensuring water supplies along the river course. After becoming full, from time to time these

dams are emptied during high water flow periods, leading to the downstream transfer of stored sediments.

The climate is of a Mediterranean type with a sub-arid tendency: average precipitation ranges between 350 and 450 mm and the mean annual temperature is 16 °C (period 1997-2006) Daily temperatures can reach up to 47 °C (2009), which increases the rate of evapotranspiration. The hydrological regime is Mediterranean with alternating heavy storm events and severe drought periods: the mean annual flow in the last fifteen years has varied between 0.11 m³.s⁻¹ (2008) and 10.95 m³.s⁻¹ (2014) at the downstream station (National Agency of Hydrologic Resources, ANRH, 2016) (www.anrh.dz/contact.htm).

With regard to bedrock types, the Tafna basin is divided into two zones: the upstream part where the river runs in a canyon through Jurassic rocks rich in limestone and dolomite, and the downstream part where it drains a tertiary basin characterised by Miocene marls covered by recent alluvium belonging to the quaternary (Taleb, 2004).

Salt soils are encountered in the middle course of the Tafna Wadi. Some forests, sparse vegetation and pasture mainly occupy the upper basin, with irrigated crops occupying the rest (Bouanani, 2000). The land use is composed of cereal covering 1,699 km² (23.6 % of the total area), horticulture 342 km² (4.75 % of the total area) and arboriculture 263 km² (3.65 % of the total area) (Algerian Ministry of Agriculture, 2011) (<http://www.minagri.dz/>). In the whole Tafna basin, the slope ranges from less than 5 % to more than 30 %. In the Mouillah sub-catchment, the slope is estimated to be <5 % with an erosion rate of 400 t.km⁻².yr⁻¹. In the upstream Tafna basin, the slope is > 25 % and exceeds 30 % in the Isser sub-catchment, with an erosion rate of 1000 t.km⁻².yr⁻¹ (Tidjani et al., 2006).

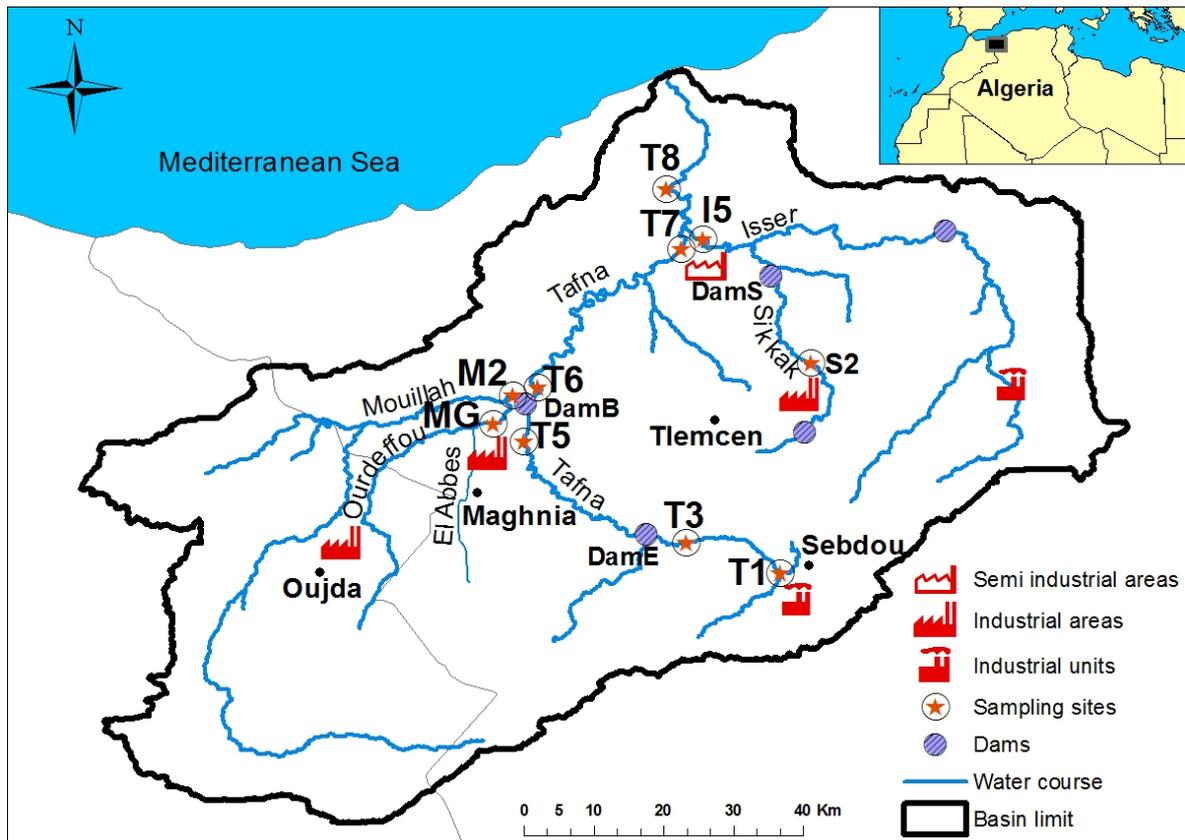


Figure 1: Study area and sediment sampling sites in the Tafna River (north-western Algeria).

2.2. Sampling strategy

2.2.1. Location of the stations

In the Tafna basin, samples were taken from ten stations along the water course (T1, T3, T5, MG, M2, T6, T7, S2, I5, T8) and from two dams (DamB and DamS). Based on previous preliminary survey results, these stations were chosen in order to characterise the impacts of the various anthropic sources of metal contamination and hydraulic structures on water quality and the transfer of matter downstream to the Mediterranean Sea (Fig. 1). The stations are located as follows: downstream an urban area with industrial units (T1, MG and S2) in addition to a public dump (S2), upstream (M2 and T5) and downstream (T6) of DamB, upstream (T6) and downstream (T7) of a large flat agricultural area with a number of river meanders, at the outlet of the main downstream tributary the Isser wadi (I5), and finally at the outlet of the whole Tafna basin (T8) before any seawater influence.

2.2.2. Sampling protocol and preparation

Samples of surface sediments (the top 3 cm) were collected using polyethylene containers during four sampling campaigns: June 2014 (low water flow), October 2014 (medium water flow), February 2015 (high water flow) and August 2015 (low water flow) at each sampling site. Samples of bedrock at each station were taken from outcropping sites supposed to be representative of the dominant drainage bedrocks. Bottom sediment in dams was taken from the surface in the central part using an Ekman grab.

Once in the laboratory, the samples were air dried, carefully homogenised with an agate mortar (without crushing) and quartered, then sieved (with a nylon sieve) to obtain three fractions (a fine fraction $<63 \mu\text{m}$, a coarse fraction ($63 \mu\text{m} - 2 \text{ mm}$), and finally a fraction $>2 \text{ mm}$). Each fraction was weighed. Mineralisation was performed on the $<63 \mu\text{m}$ fraction owing to its dominance and its affinity for metals (Probst et al., 1999).

2.3. Chemical treatments and analysis

For the analysis of total trace metals and major elements, each sediment sample was digested by a chemical mixture HF/HNO₃/H₂O₂ following a well calibrated multi-step procedure (Marin, 1998; N'Guessan et al., 2009). In the EcoLab clean room, 100 mg of sediment was first digested in a Teflon cup with 0.6 ml HNO₃ (suprapure) and 0.5 ml HF at 90 °C for 17 h, then a further 0.6 ml HNO₃ was added, the solution left overnight at 85 °C and finally the solution was evaporated. In a second step, to remove the organic matter, H₂O₂ (0.5 ml) was added three times, interspersed by 15 min in an ultrasonic bath (Branson 1510), until the effervescence had disappeared when the solution was stirred. Finally, after complete evaporation, the residue was recovered by 2 ml HNO₃ 2 %. Blanks and standard sediments SUD-1, WQB-1, STSD-3 followed the same digestion procedure.

After the dilution process, the major elements Ca, Al, Fe, S, P, Mn were initially analysed on an Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES Thermo IRIS Intrepid II XDL) at EcoLab (Toulouse, France), and then trace elements Zn, Pb, Cr, Ni, Cu, Co, As, Cd were analysed on an Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS Perkin-Elmer ELAN 6000) at OMP (Observatory Midi-Pyrénées analytical platform Toulouse,

France). The yielded recovery rates for the standard SUD-1, WQB-1 and STSD-3 were between 85 % and 110 %, while the blank samples used to check solvent contamination were below detection limits. The detection limits (DL) for the elements are around $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ for ICP-OES, and between 10^{-3} and $10^{-2} \mu\text{g l}^{-1}$ for ICP-MS as follows: $\text{Cd} < \text{Co} = \text{Cs} = \text{Pb} < \text{Cu} < \text{As} < \text{Ni}$. For Cr, Sc and Zn, DL are 0.049, 0.167 and $0.187 \mu\text{g l}^{-1}$ respectively.

The isotopic ratios for lead $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ were performed on sediment samples from two main campaigns (during low water flow, all samples in August 2015, and in addition T5 in June 2014; during high water flow, some samples (T1, T6, MG, S2) in February 2015) using the ICP-MS (Elan 6000, Perkin-Elmer) in Toulouse. The standard reference material (SRM981) was used for correction of stability and mass bias effects by bracketing technique (Aries et al., 2001). The concentrations were adjusted to $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ in order to guarantee the work on the same pulls of the detector, and each sample analysed three times. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mean value of the NIST-SRM-981 was 1.0947 as compared to the reference value of 1.0933 (National Institute of Standards and Technology, 1991).

Major and trace elements and lead isotopes in bedrocks were analysed with ICP-MS at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) of the Centre for Petrographic and Geochemical Research (CRPG, Nancy, France) (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/indexanglais.html>) after the alkaline fusion method with lithium metaborate (Garzanti, 2010; Govindaraju and Mevelle, 1987). The same quality guarantee as for sediment analysis was ensured.

A simple chemical extraction was used to determine the available fraction of trace elements in the sediment: one gram of sediment was leached with 10 ml of 0.05 mol l^{-1} EDTA at ambient temperature and filtered using a $0.22 \mu\text{m}$ porosity filter (Ghestem and Bermond, 1999). After dilution, the solution obtained was analysed in the same way as the total digestion of sediment.

Particulate organic carbon (POC) was analysed using a Flash 2000 ThermoFisher. Samples were first exposed to concentrated HCl (2N) until disappearance of effervescence and left on the hot plate at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ overnight to remove all inorganic carbon.

2.4. Data treatment

2.4.1. Contamination indices

2.4.1.1. Enrichment factor

The enrichment factor (EF) has commonly been used to assess the degree of anthropogenic metal pollution at various sites (Chester and Stoner, 1973). The enrichment of a given element in sediments relative to a background reference is an indication of the contribution from anthropogenic sources.

The major concerns with this index are the choice of the reference element, called a normaliser (N'Guessan et al., 2009; Roussiez et al., 2005), and of the background reference material (Duce et al., 1975; N'Guessan et al., 2009), which has often been a subject of discussion (Reimann and De Carita, 2005). Several normaliser elements were tested in accordance with other studies: Fe (Ackerman, 1980; Sinex, 1988), Li (Loring, 1990), Cs (Roussiez et al., 2005), and Sc (Grousset et al., 1995; Hernandez et al., 2003; Hissler and Probst, 2006). Aluminium was chosen as the normaliser element in the present case study because it is a fairly conservative element and a major constituent of clay minerals, and has also been used successfully in various studies (Hirst et al., 1962; Windom et al., 1989).

The reference materials most frequently used are the UCC (Upper Continental Crust, Wedepohl, 1995) and the PAAS (Post-Archean Australian Shale; Taylor and McLennan, 1985) since they are universal and allow a relative comparison between sites. However, it has also clearly been shown that they may lead to an overestimation of the degree of contamination (Hernandez et al., 2003; N'Guessan et al., 2009). In this study, UCC and the local bedrock were used as references for comparison purposes.

The enrichment factor (Chester and Stoner, 1973) is expressed as follows:

$$EF = \frac{(C_x/Al)_{Sample}}{(C_x/Al)_{Reference\ material}} \quad (\text{Eq.1})$$

where C_x is the concentration of a given element and Al is the normaliser element.

The reference material is either UCC or the local bedrock.

2.4.1.2. Geoaccumulation index (Igeo)

The intensity of metal contamination can be evaluated using the geoaccumulation index (Müller, 1969):

$$I_{geo} = \log_2(C_n / 1.5 B_n) \quad (\text{Eq.2})$$

where C_n is the measured concentration of the considered metal (n) in the sediment and B_n is the geochemical background concentration of the metal (n). Factor 1.5 is the background matrix correction factor due to lithogenic effects.

There are seven classes: $I_{geo} \leq 0$: unpolluted, $0 < I_{geo} < 1$: unpolluted to moderately polluted, $1 < I_{geo} < 2$: moderately polluted, $2 < I_{geo} < 3$: moderately polluted to strongly polluted, $3 < I_{geo} < 4$: strongly polluted, $4 < I_{geo} < 5$: strongly polluted to extremely polluted and $I_{geo} \geq 5$: extremely polluted (Muller, 1981).

2.4.1.3. Contamination degree (CD)

Unlike the other indices, the contamination degree (Hakanson, 1980) allows the estimation of a polymetallic contamination for each sampling site:

$$CD = \sum CF \quad (\text{Eq.3})$$

where the contamination factor (CF) is the metal concentration in the sediment/background value of the metal. The background value for this study was taken as the mean bedrock concentration for the Tafna basin.

According to Hakanson (1980), this index is associated with four quality classes: $CD < 6$ (low contamination), $6 \leq CD < 12$ (moderate contamination), $12 \leq CD < 24$ (considerable contamination) and $CD \geq 24$ (very high contamination).

2.4.1.4. Sediment pollution index (SPI)

The sediment pollution index (Singh, 2002) allows the degree of toxicity in the sediments to be evaluated, in contrast to the geoaccumulation index and the enrichment factor, which only quantify the degree of contamination and do not take into consideration toxicity for living organisms.

SPI is defined as a linear sum of the metal enrichment factors weighed by the toxicity of a given metal. It is believed that metal concentrations in unpolluted sediments should not exceed the values of average shale. A weight of 1 was assigned to Cr and Zn, the less toxic metals. The calculated weight was 2 for Ni and Cu, 5 for Pb and 300 for Cd (Singh, 2002):

$$SPI = \frac{\sum(CF_x * W_x)}{\sum W_x} \quad (\text{Eq.4})$$

where W is the toxicity weight of metal x and CF is the contamination factor defined as the ratio between the metal concentration in the sediment and in the mean bedrock for the Tafna basin (see Eq.3).

SPI is associated with five quality classes: $0 \leq SPI < 2$ (healthy sediment), $2 \leq SPI < 5$ (poorly polluted sediment), $5 \leq SPI < 10$ (medially polluted sediment), $10 \leq SPI < 20$ (highly polluted) and ≥ 20 (hazardous sediment).

2.4.1.5. Pollution level index (PLI)

The pollution load index assesses the level of metal contamination. PLI has been defined as the n^{th} root of the product of the metal concentration; a PLI value > 1 implies the existence of contamination and $PLI < 1$ indicates no pollution (Tomlinson et al., 1980):

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 * CF_2 * CF_3 * CF_n} \quad (\text{Eq.5})$$

where CF is the metal concentration in the sediment/background value of the metal. The background value for this study was taken as the mean bedrock concentration for the Tafna basin. n is the number of metallic elements.

1.1.1. Lead isotope ratio

Of the four lead isotopes, ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb are produced by the radioactive decay of the long-lived radioactive parents ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th respectively, while ^{204}Pb is not radiogenic. As commonly described in the literature, several authors have used lead isotopic composition

to identify different Pb sources to determine their respective contributions, particularly those of anthropogenic sources (Agnan et al., 2015; Bur et al., 2009; Hansmann and Koppel, 2000; Hernandez et al., 2003; Komàrek et al., 2008; Roussiez et al., 2005).

1.1.2. Statistical analysis

The statistical investigation was carried out using STATISTICA software version 8.0.306.0 (2007) and Excel (2010). Spearman correlation analysis was used to determine the relationships between different elements since the normality test of data distribution failed. A log-ratio data transformation (using R software version 3.3.1, rgr package) was used for principal component analysis (PCA) to identify parameters that could influence the distribution of trace elements and the link with other environmental variables.

2. Results

2.1. Trace and major element concentrations in sediments

The average concentration of studied trace metals in sediments were in the following order of abundance: Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Co>As>Cd (Table 1).

Trace metal concentrations in the Tafna sediments can be compared with other rivers flowing into the Mediterranean Sea (Table 1). The concentrations were lower (except for lead) in the Tafna watershed than in a contaminated watershed in south-east Spain (Llobregat basin, Casas et al. 2003), but they were higher for Zn, Pb, Cu, Cd than those of the Rhône river (Ferrand et al. 2012). Concentrations for Zn, Pb and Cr were much higher than in sediments from the lower Moulouya watershed in Morocco, near the Tafna basin (Tovar-Sanchez et al., 2016), but lower for Ni, Cu, Co and As (Table 1). In contrast, in the upper Moulouya basin Pb and As concentrations were one to three orders of magnitude higher than in the Tafna River at between 97-11200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 110-160 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively (El Azhari et al. 2016).

In the Tafna sediments, the highest concentrations for Zn were found at stations T6, MG, S2 and for Pb at T5, MG, T6 (Table 1). Cadmium concentrations were highest at stations MG, T7 and T6, whereas Cu was higher at MG and S2 and M2, and As at M2, T6 and T7. Concentrations of the metals Ni, Co and Cr were fairly homogenous between the stations, except for a higher Cr concentration at I5. All the elements except Ca exhibited much higher concentrations in sediments from DamB compared with the river (two to three times higher except for Zn and Pb), whereas those of DamS were comparable (Table 1). Lead concentration was highly variable, as reflected by the standard deviation of the mean, the mean value being exceeded in particular at stations T1 and T5. Except for As and Ca, the metal concentrations of the Tafna bedrocks were lower than those of UCC (Upper Continental Crust) (Wedepohl, 1995).

Among the major elements, Ca exhibited the highest concentration at all stations, but particularly at stations in the upper part of the basin, which is in agreement with the carbonate content of the bedrocks of the Tafna basin.

As also shown in Table 1, the organic carbon content (POC %) steadily decreased in sediments in the main Tafna channel from the upstream station (3.6 %, T1) to downstream station (1.15 %, T8), and similarly for the Isser tributary from the upstream station M2 (2.9 %) to downstream station I5 (1.4 %).

Table 1: Mean (\bar{x}), standard deviation (σ), min. and max. concentrations of trace metals and major elements in sediments collected during the four sampling periods (n=40, except dams only once) at each sampling station of the Tafna River (TR). Are also indicated UCC composition (Wedepohl, 1995), Mean (\bar{x}) and standard deviation (σ) for TR bedrocks and TR sediments of the whole basin (Dams not included). Sediment composition from two contributing rivers to the Mediterranean Sea, the Llobregat basin (Sed Llobregat, Spain, Casas et al. 2003) and the Rhône basin (Sed Rhône, France, Ferrand et al., 2012), are given. (-): not determined.

	Station	Trace elements ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)									Major elements ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) except POC (%)						
		Zn	Pb	Cr	Cu	Ni	Co	As	Cd	Ca	Al	Fe	S	P	Mn	POC	
Sediment	T1	\bar{x}	39.04	35.45	33.21	12.31	15.48	6.29	3.91	0.11	160.90	27.35	14.84	0.35	0.30	0.30	3.62
		σ	14.41	36.84	11.79	4.03	5.83	2.09	1.31	0.06	57.26	10.18	5.26	0.13	0.08	0.10	2.86
	T3	\bar{x}	42.70	20.00	34.61	13.45	16.16	6.20	3.95	0.11	138.20	28.48	15.49	0.44	0.37	0.30	2.81
		σ	14.04	9.87	11.11	5.02	5.85	2.40	1.39	0.05	25.77	13.36	5.91	0.07	0.11	0.09	1.94
	T5	\bar{x}	43.74	153.62	40.89	12.42	15.90	6.38	4.05	0.11	117.02	31.27	16.31	0.35	0.38	0.30	2.20
		σ	15.63	255.99	18.41	4.48	6.85	2.59	1.06	0.04	12.32	14.31	6.83	0.07	0.16	0.10	0.80
	MG	\bar{x}	126.86	59.00	37.49	33.18	16.32	6.87	5.42	0.21	105.86	30.68	17.61	2.93	1.14	0.25	2.10
		σ	50.32	26.37	8.30	14.54	4.72	2.99	2.19	0.10	22.22	11.75	6.04	2.08	0.35	0.07	1.01
	M2	\bar{x}	54.21	16.23	37.11	17.96	18.83	7.48	6.10	0.06	118.60	33.59	18.72	0.26	0.26	0.41	2.02
		σ	23.70	3.38	11.21	8.47	7.22	2.78	2.25	0.02	42.34	14.71	6.96	0.07	0.04	0.19	0.90
	T6	\bar{x}	135.98	58.08	38.24	16.78	15.73	6.96	6.96	0.55	90.90	28.97	19.87	0.44	0.66	0.53	1.61
		σ	42.94	34.20	12.47	5.51	5.57	2.52	1.88	0.17	19.70	10.47	6.50	0.15	0.26	0.23	1.24
	T7	\bar{x}	68.38	18.26	46.44	14.09	17.39	7.02	5.98	0.24	98.24	33.93	19.27	0.38	0.63	0.38	1.57
		σ	22.55	8.08	15.02	1.56	4.72	1.74	0.71	0.17	20.00	10.87	3.88	0.04	0.07	0.10	0.41
	S2	\bar{x}	112.53	37.47	38.87	28.50	13.92	4.99	4.28	0.18	138.43	25.50	14.89	1.44	1.10	0.24	2.91
		σ	83.76	18.83	15.49	15.59	6.11	1.69	1.26	0.11	18.80	13.21	5.68	1.05	0.79	0.07	1.12
	I5	\bar{x}	60.77	21.80	53.92	12.89	18.62	6.83	5.52	0.13	85.47	34.92	19.53	0.40	0.52	0.29	1.38
		σ	11.78	9.70	18.03	2.78	4.60	1.44	1.11	0.03	10.92	13.11	5.34	0.07	0.15	0.05	0.95
	T8	\bar{x}	58.95	13.75	47.58	13.50	17.91	7.11	5.09	0.16	86.11	32.45	19.78	0.39	0.49	0.35	1.15
		σ	21.79	2.71	21.28	5.60	7.41	2.87	1.23	0.08	21.08	16.48	8.35	0.05	0.24	0.13	0.48
Mean TR	\bar{x}	74.31	43.37	40.83	17.51	16.63	6.61	5.13	0.19	113.97	30.72	17.63	0.74	0.58	0.33	2.14	
	σ	47.31	83.52	14.42	10.03	5.44	2.18	1.67	0.16	34.96	11.77	5.78	1.04	0.40	0.14	1.41	
Max. TR		237.17	537.50	80.17	51.77	27.41	10.69	9.42	0.79	246.45	53.98	31.00	5.76	2.27	0.87	7.90	
Min. TR		20.59	9.66	17.05	6.16	6.80	3.05	2.32	0.04	58.07	12.31	8.04	0.16	0.18	0.16	0.55	
DamB		470.00	270.19	82.10	46.49	39.18	16.77	13.57	2.60	92.40	82.97	40.11	1.04	0.82	0.83	1.25	
DamS		69.91	12.58	80.49	16.17	25.62	9.12	7.90	0.12	96.41	52.82	28.54	0.31	0.67	0.35	0.97	
Llobregat	\bar{x}	143.10	37.40	51.30	33.90	62.30	-	26.40	0.43	-	-	-	-	-	-	-	
Rhône	\bar{x}	61.30	14.60	44.60	9.96	25.10	6.30	-	0.08	135.00	44.40	22.40	-	-	0.48	-	
Bedrock	Mean TR	\bar{x}	22.40	8.60	15.90	10.20	11.80	2.10	6.90	0.10	194.17	16.19	8.29	-	-	0.34	-
		σ	17.18	12.65	15.42	5.67	6.97	1.58	12.13	0.04	135.00	20.39	7.59	-	-	0.29	-
	UCC	\bar{x}	52.00	17.00	35.00	14.30	18.60	11.60	2.00	0.10	29.45	77.44	30.89	-	0.66	0.53	-

2.2. Relationships between the different elements and with the POC

Basic relationships between each of the considered elements and POC were evaluated using Spearman ρ coefficients (Table 2) to explore converging behaviour and/or sources of metals in the Tafna basin. All the significant correlations were positive. A large number of elements were significantly correlated, such as Al, Fe, Ni, Cr and Co ($0.85 \leq \rho \leq 0.97$, $p < 0.01$). The strongest relationship for As was found with Fe, Co, Ni and Al, but As was also linked to Mn, as were Cd, Ni, Cr and Co. Cadmium and Cu were well related with P and Zn, and with Pb. Finally, Cd, Cu, Zn were significantly linked with P and S, whereas Ca was the only element significantly linked with POC.

1

2 Table 2: Spearman correlation matrix of the elements and POC concentrations in surface sediments from the Tafna River. Bold values: significant
3 correlation, underlined values: p<0.01, others: p<0.05 (N=40).

4

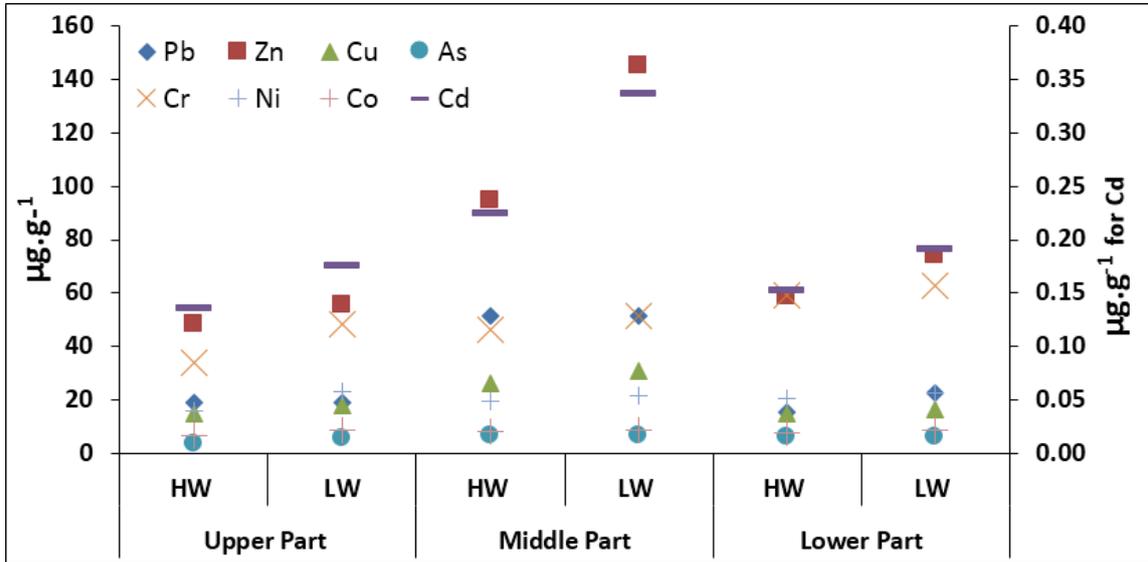
	Pb	As	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	Co	Ca	Fe	Al	Mn	P	S	POC
Pb	-														
As	0.13	-													
Cd	0.31	<u>0.62</u>	-												
Zn	<u>0.47</u>	<u>0.64</u>	<u>0.76</u>	-											
Cu	0.34	<u>0.56</u>	<u>0.44</u>	<u>0.71</u>	-										
Ni	-0.08	<u>0.79</u>	0.40	0.36	<u>0.59</u>	-									
Cr	-0.05	<u>0.69</u>	<u>0.45</u>	0.37	<u>0.50</u>	<u>0.91</u>	-								
Co	0.00	<u>0.81</u>	<u>0.46</u>	0.35	<u>0.55</u>	<u>0.95</u>	<u>0.85</u>	-							
Ca	0.12	-0.11	-0.14	-0.15	0.35	0.23	0.14	0.21	-						
Fe	0.00	<u>0.89</u>	<u>0.55</u>	<u>0.48</u>	<u>0.60</u>	<u>0.95</u>	<u>0.90</u>	<u>0.95</u>	0.09	-					
Al	-0.03	<u>0.77</u>	<u>0.40</u>	0.35	<u>0.59</u>	<u>0.97</u>	<u>0.91</u>	<u>0.94</u>	0.23	<u>0.94</u>	-				
Mn	-0.02	<u>0.74</u>	<u>0.52</u>	0.36	0.31	<u>0.68</u>	<u>0.57</u>	<u>0.74</u>	0.17	<u>0.74</u>	<u>0.65</u>	-			
P	0.37	<u>0.44</u>	<u>0.72</u>	<u>0.80</u>	<u>0.67</u>	0.31	<u>0.44</u>	0.31	-0.01	<u>0.43</u>	0.35	0.19	-		
S	0.30	0.00	0.40	<u>0.46</u>	<u>0.52</u>	0.01	0.12	0.03	0.15	0.04	0.05	-0.21	<u>0.70</u>	-	
POC	0.23	-0.21	-0.19	-0.05	0.24	0.01	0.03	-0.02	<u>0.70</u>	-0.11	-0.01	0.00	0.04	0.21	-

5

6

7 **2.3. Spatial and seasonal variation of trace metals**

8



9

10 Figure 2: Distribution of mean total metal concentrations in sediments from the stations located
 11 in the upper, middle and lower parts of the Tafna basin during two contrasting hydrological
 12 conditions in 2015 (HW: high water flow and LW: low water flow).

13 The mean value of metal concentrations for high and low water flow conditions shown in Figure
 14 2 was calculated by grouping the different sampling stations according to their positions in the
 15 upper (T1, T3, T5), middle (MG, M2, T6, S2), and lower (T7, I5, T8) parts of the Tafna basin.
 16 For all trace elements, taking each water flow condition into account, the highest concentrations
 17 were observed in the middle part, except for Ni, Co in low water (LW). In the downstream part,
 18 the concentrations tended to return to upstream (or slightly higher) values. Whatever the
 19 position in the basin, the highest concentrations were found during low water flow conditions
 20 for all elements except for Pb, As and Co, which were equivalent during the two hydrological
 21 conditions in the middle part, and for the latter two even stable in the downstream part. It can
 22 be seen that the relative increases during low water conditions were significant for Zn and Cd
 23 in the middle part.

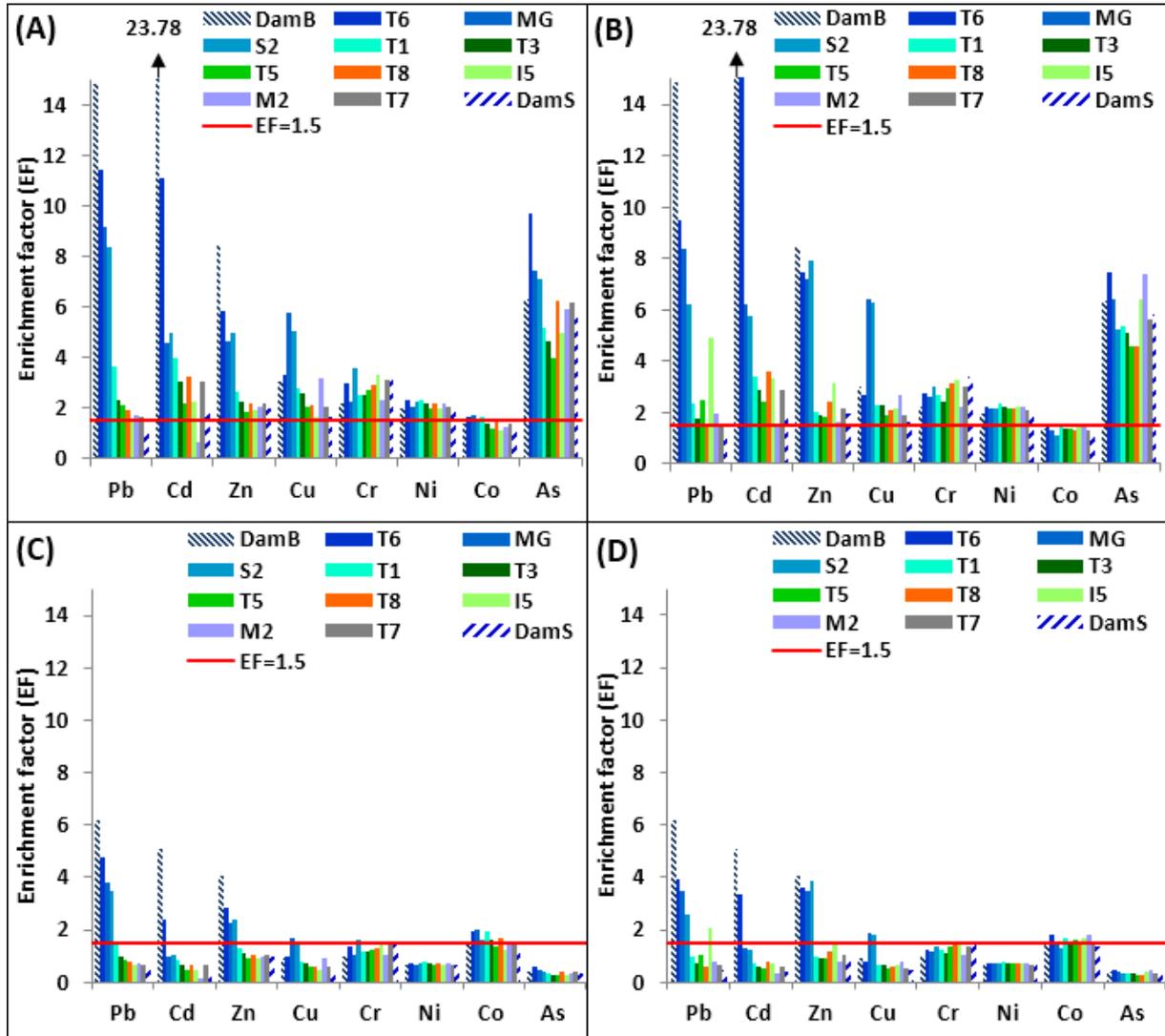
24

25 **2.4. Estimation of metal contamination intensity**

26 Different indicators of contamination were used to evaluate the metal enrichment in sediment
 27 in the Tafna River resulting from anthropogenic activities: the very commonly used enrichment

28 factor (Sinex and Helz, 1981) and various contamination indices: the index of geoaccumulation
 29 (Muller, 1969), the sediment pollution index (Singh, 2002), the contamination degree
 30 (Hakanson, 1980) and the pollution load index (Tomlinson et al., 1980). The objective was to
 31 use their different capacities to detect contamination in the Tafna River and furthermore to
 32 discuss their strengths and weaknesses.

33 **2.4.1. Enrichment factor (EF)**



34
 35
 36 Figure 3: Enrichment factor (EF) for trace metals in sediments from the different sampling sites
 37 (see references in Fig. 1) during two contrasting hydrological conditions (A and C: high water
 38 in February 2015, B and D: low water in August 2015) calculated by normalisation using two
 39 bedrocks (UCC: A and B and mean local bedrock: C and D). For DamB, only the low water

40 condition (August 2015) was involved. The line indicates an EF value >1.5 . Note the outlying
41 value of 23.78 for Cd in DamB (indicated by an arrow).

42 Metal enrichment in sediments was calculated using EF (Eq.1) for two contrasting hydrological
43 conditions (sampling campaigns HW February 2015 and LW August 2015), using UCC and
44 mean local Tafna bedrock as reference materials (Fig. 3 A/B and 3 C/D respectively).

45 The most enriched elements were Pb, Cd, Zn and Cu, depending on the stations. Arsenic was
46 only highly enriched ($EF > 4$) when UCC was the reference material (Fig. 3). In DamB and the
47 stations located after the dam in the middle part of the basin (T6, MG), as well as station S2,
48 the EF exceeded 1.5 for those metals. For the other stations, EF remained low (below 1.5),
49 except for Cr and Co, which slightly exceeded this background value, and also all metals when
50 considering UCC as the reference. The highest EF values were observed for Pb (14.83 and
51 11.42) and Cd (8.43 and 5.85) at DamB (only collected during low water conditions in August
52 2015) and station T6 located immediately after the dam, respectively.

53 For Pb, EF was higher during high water flows (Fig. 3 A and C) than during low water flow
54 conditions (Fig. 3 B and D), except for the second tributary (I5, as with Cd and Zn). The
55 opposite was observed for Cd, Zn and Cu, particularly at stations T6, MG, S2, and except in
56 the upper part of the basin (T1, T3, T5, Fig. 1 and Fig. 3). Moreover, EF was much higher when
57 using UCC as the reference material (0.64 to 11.42 and 1.1 to 15.63 in high and low water
58 conditions respectively) than with local bedrock (0.14 to 4.74 and 0.28 to 3.95 in high and low
59 water conditions respectively). With regard to UCC and local bedrocks, there was no great
60 difference between the two hydrological conditions for the other elements. DamS presented a
61 low enrichment of around 1.5 for all elements, except for Cr and As (3.37 and 5.79, respectively
62 using UCC as the reference material, and <1.5 using local bedrock as the reference). Metal
63 enrichment at DamS was low compared to DamB.

64

65 **2.4.2. Indices of contamination**

66

67 Table 3: Various indexes of contamination: Igeo, CD (contamination degree), SPI (sediment pollution index), PLI (pollution level index) calculated
 68 for sediments from all stations during all sampling campaigns (low water: LW June 2014, August 2015 and high water: HW October 2014, February
 69 2015).

Stations	Igeo 2014							Igeo 2015							CD	CD	SPI	SPI	PLI	PLI
	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	Co	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	Co	(2014)	(2015)	(2014)	(2015)	(2014)	(2015)
T1 HW	-0.41	-0.73	-0.08	-0.50	-0.27	0.36	0.82	0.66	-0.19	0.41	-0.25	-0.33	0.25	0.99	10.3	12.9	0.92	1.33	1.3	1.7
T3 HW	-0.18	-0.56	0.20	-0.40	-0.26	0.35	0.77	0.47	-0.10	0.64	0.12	0.05	0.74	1.24	10.9	15.03	1.03	1.42	1.4	2.1
T5 HW	1.39	-1.65	-0.71	-1.32	-1.38	-0.49	-0.04	0.61	-0.28	0.65	0.08	0.18	1.13	1.28	9.0	16.07	0.54	1.27	1.0	2.2
MG HW	0.85	-0.32	1.14	0.28	-0.61	0.40	0.35	2.69	0.71	1.92	1.51	0.19	0.79	1.77	13.9	31.5	1.23	2.60	1.7	3.9
M2 HW	-0.20	-1.61	-0.46	-1.06	-1.04	-0.07	0.24	0.43	-1.96	0.92	0.82	0.45	1.00	1.46	7.5	17.09	0.51	0.45	1.0	2.0
T6 HW	1.21	1.59	1.57	-0.01	-0.65	0.24	0.52	2.88	1.88	2.14	0.58	0.22	1.08	1.58	18.8	34.76	4.43	5.55	2.1	4.2
T7 HW	0.15	0.07	0.68	-0.10	-0.01	0.96	1.10	-0.01	-0.08	0.63	-0.17	-0.01	1.05	1.20	14.7	14.61	1.58	1.43	1.8	1.9
S2 HW	0.71	-0.82	0.74	0.30	-0.97	0.11	0.16	1.79	0.07	1.25	0.56	-0.44	0.70	0.70	11.7	18.53	0.89	1.65	1.5	2.4
I5 HW	0.64	-0.39	0.80	-0.42	-0.08	1.00	0.91	0.55	0.08	1.06	0.11	0.51	1.75	1.48	14.4	19.88	1.18	1.61	1.8	2.6
T8 HW	-0.01	0.30	0.89	-0.34	-0.25	0.71	0.92	0.24	0.05	0.69	-0.12	0.13	1.01	1.35	13.9	15.6	1.84	1.56	1.7	2.1
T1 LW	2.81	-1.78	-0.53	-0.95	-0.89	-0.03	0.43	0.76	0.31	0.74	0.19	0.41	1.07	1.54	17.1	18.13	0.61	1.88	1.3	2.5
T3 LW	1.41	-1.76	-0.45	-1.09	-1.01	-0.17	0.06	0.37	0.13	0.71	0.25	0.35	0.96	1.48	9.9	16.85	0.51	1.65	1.1	2.3
T5 LW	5.39	-0.43	0.51	-0.32	-0.28	0.60	0.88	0.88	-0.11	0.67	-0.03	0.32	1.28	1.52	73.4	17.85	2.11	1.43	2.5	2.4
MG LW	2.12	-0.02	1.72	0.58	-0.46	0.32	0.69	2.53	1.13	2.53	1.63	0.21	0.98	1.30	20.6	33.62	1.58	3.39	2.2	4.2
M2 LW	0.47	-1.12	1.25	0.03	0.09	0.50	1.22	0.53	-0.76	0.52	0.5	0.41	0.87	1.71	15.1	16.95	0.74	0.93	1.8	2.2
T6 LW	1.13	1.45	1.63	-0.62	-0.75	0.16	0.69	2.64	2.39	2.51	0.29	0.21	0.99	1.50	18.0	36.54	4.04	7.81	2.0	4.3
T7 LW	1.23	1.71	1.58	-0.32	-0.64	0.16	0.65	0.29	0.21	0.99	0.06	0.37	1.40	1.55	19.1	18.39	4.81	1.75	2.1	2.4
S2 LW	0.86	-0.22	1.18	0.43	-0.72	0.33	0.36	2.24	1.16	2.82	1.75	0.36	1.34	1.22	14.2	35.31	1.32	3.44	1.7	4.4
I5 LW	-0.01	-0.58	0.42	-0.59	-0.26	0.71	0.83	1.47	-0.06	1.04	-0.21	-0.01	1.03	1.18	11.9	17.91	1.02	1.49	1.5	2.3
T8 LW	-0.30	-1.22	-0.02	-1.11	-0.84	0.15	0.31	0.37	0.76	1.35	0.43	0.63	1.68	1.76	8.4	22.51	0.66	2.54	1.1	3.0
DamB	-	-	-	-	-	-	-	4.39	4.11	3.80	1.60	1.14	1.78	2.42		99.42		25.69	-	10.1
DamS	-	-	-	-	-	-	-	-0.03	-0.3	1.05	0.07	0.53	1.75	1.54		18.95		1.25	-	2.4

70

Igeo (Eq.2), CD (Eq.3), SPI (Eq.4) and PLI (Eq.5) were calculated for different sampling periods (Table 3) to assess the contamination and ecological risk presented by trace elements in the sediments.

During high flow conditions (HW 2014 and 2015), Igeo (Eq.2) was low (<1 or <2), indicating a low to moderate metallic pollution. The highest values were for Pb and Zn (Igeo >2 , MG and T6 station in 2015). The contamination degree (Eq.3), considering all metals taken together, generally exhibited values of between 12 and 24, which revealed a considerable contamination degree for all stations except for T1, T3, T5 and M2 in 2014. Some values exceeded 24 (MG and T6 in 2015), indicating considerable contamination. In contrast, SPI (Eq.4) indicated healthy sediments (SPI <2), except for MG and T6 in 2014 (poorly polluted sediment, $2 \leq \text{SPI} < 5$), and T6 in 2015 (medially polluted sediment, $5 \leq \text{SPI} < 10$).

During low water flow, Igeo was also low for the majority of sites and metals, except Pb in T1 and MG in 2014 (Igeo >2 , moderate to strong pollution) and T5 (Igeo >5 , extreme pollution). In 2015, Igeo was between 2 and 3, indicating moderate to strong pollution for Pb and Zn at MG, T6 and S2 stations, and Cd at T6. The contamination degree (CD) was higher than during low water flow (particularly for T5 in 2014), except for I5 and T8 in 2014. In 2015, it was generally higher than in 2014 for most of the stations except T5, with the highest values for MG, T6 and S2. SPI was higher in 2015 indicating poorly (MG, S2, T8) to moderately polluted sediment (T6).

DamB in 2015 (not sampled in 2014) exhibited high Igeo values corresponding to strongly to extremely polluted conditions for Pb, Cd and Zn. Accordingly for DamB, the CD and SPI showed extremely high values, confirming the presence of hazardous sediments. In contrast, all indices indicated a low contamination in DamS sediments, but a relatively high CD value.

PLI (Eq.5) exceeded 1 at all stations. In 2014, higher values were at T6 during low water and at T5, MG, T6 and T7 during high water flow. In 2015, PLI exceeded 2 for all stations except T1, M2 and T7 in HW, with some stations exhibiting $\text{PLI} \geq 3$ (MG, T6, S2, T8) in LW.

2.5. EDTA extractable fraction of metal

Table 4: Metal concentration of the available fraction (in $\mu\text{g/g}$) and its proportion of the total concentration (in %) in sediments from the different stations, using EDTA extraction, for low water (LW) and high water (HW) conditions in 2014.

2014		Pb		Cd		Cu		Zn		Co		Ni		As		Cr	
		$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%												
LW	T1	2.19	2	0.03	74	1.68	21	2.29	10	0.47	11	0.53	5	0.11	4	0.16	1
	T3	23.97	70	0.03	63	1.38	19	3.77	15	0.34	10	0.31	3	0.09	4	0.15	1
	T5	204.00	38	0.05	47	2.66	22	3.58	7	0.49	8	0.45	3	0.12	3	0.14	0
	MG	-	-	0.07	45	4.80	21	34.26	31	0.42	8	0.94	7	0.22	6	0.14	0
	M2	6.99	39	0.03	36	2.89	18	2.46	3	0.49	7	0.73	4	0.10	2	0.12	0
	T6	10.39	37	0.14	33	2.29	23	11.98	12	0.42	8	0.36	3	0.18	3	0.15	1
	T7	6.69	22	0.07	14	4.58	37	6.144	6	0.49	10	0.52	5	0.15	2	0.16	1
	S2	11.58	39	0.05	36	5.19	18	17.69	3	0.34	7	0.56	4	0.14	2	0.14	0
	I5	3.59	28	0.05	51	2.30	22	3.69	8	0.45	8	0.43	3	0.11	3	0.15	0
T8	5.68	54	0.04	60	1.25	17	2.67	8	0.51	13	0.31	3	0.12	3	0.16	1	
HW	T1	2.24	23	0.03	35	1.53	14	1.95	6	0.56	10	0.74	5	0.10	3	0.16	1
	T3	3.45	30	0.04	42	2.11	18	3.94	10	0.46	9	0.51	3	0.12	3	0.16	1
	T5	17.08	51	0.02	37	0.78	13	1.20	6	0.27	9	0.13	2	0.08	3	0.16	1
	MG	10.37	45	0.05	44	5.55	30	21.60	29	0.18	5	0.47	4	0.15	5	0.16	1
	M2	-	-	0.02	40	0.81	11	1.67	7	0.31	8	0.15	2	0.12	4	0.17	1
	T6	10.54	35	0.14	30	3.96	2	13.78	14	0.33	7	0.39	3	0.09	2	0.16	1
	T7	4.90	34	0.07	44	2.77	19	5.16	10	0.45	7	0.49	3	0.12	2	0.17	0
	S2	9.02	43	0.03	40	3.24	17	11.84	21	0.25	7	0.40	4	0.13	4	0.14	1
	I5	6.54	33	0.04	38	1.75	15	3.97	7	0.45	8	0.44	3	0.11	2	0.18	0
T8	4.07	32	0.07	39	2.46	20	5.70	9	0.42	7	0.32	2	0.12	3	0.15	0	

In order to evaluate the potential of a metal to be accessible to living organisms, the available fraction was analysed and expressed as a relative proportion of the total concentration in the sediments during the two hydrological conditions in 2014 (Table 4). Indeed, metal leaching provides information about the metal fraction linked to sediment compounds (Tessier et al., 1979; Leleyter et Probst, 1999). Many extraction protocols have been applied in the literature, but since in sediments a majority of anthropogenic metals are linked to organic matter and oxide compounds, EDTA extraction was used for its greater ability to extract such metal fractions (Beckett, 1989; Leleyter et al., 2012).

Generally speaking, whatever the hydrological conditions, the order of relative metal availability was $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cr}$, except for stations T1 ($\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Co} = \text{Zn}$), MG ($\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$), T7 ($\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$) during LW and T5, MG, T6 and S2 ($\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu}$) during HW. Of all the metals, the available fraction of Ni, As and Cr was very low (between 0 % and 5 %). In contrast, the available fraction averaged 36.4 ± 9.8 % and 42.4 ± 8.9 % for Pb and Cd respectively. The concentrations of the available phase varied between $2.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and $24.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

¹ (with a spike of 204 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in T5 during LW) for Pb, and between 0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cd. The available fraction at some stations exceeded 50 % for Pb (T3, T8 in LW and T5 in HW) and Cd (T1, T3, I5, T8 in LW). Compared with high flow conditions, higher concentrations were mostly observed during low water conditions, with exceptions depending on the metals and the stations. This was also true for the relative percentage, except for Cd (T7) and Cu (MG). In contrast Pb and Zn were relatively more available during HW (except T3, T8 and T1, T3, MG respectively). The standard deviation of the mean percentage for all the stations was also higher during LW compared with HW conditions (average values: Pb $36.6\pm 12.8\%$ vs. $36.2\pm 6.7\%$; Cd $45.9\pm 13.1\%$ vs. $38.9\pm 3.1\%$, Cu $21.8\pm 3.4\%$ vs. $18.3\pm 4.4\%$ respectively).

As shown in Table 4, a high concentration in the available fraction did not necessarily mean a high proportion of the available phase, as for example Pb (204 $\mu\text{g}/\text{g}$ in T5 during LW corresponded to only 38 % of Pb available). However, except for this value, the high concentration observed for Pb in T3 during low water was consistent with a high relative availability (70 %). Generally speaking, while the relationship between the concentration and percentage of the available fraction was significant for Cu ($y(\%) = 2.77x(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) + 12.58$ $r^2 = 0.45$; $n = 20$; $p < 0.01$) and for Zn ($y(\%) = 0.71x(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) + 5.45$ $r^2 = 0.60$; $n = 20$; $p < 0.001$), this was not the case for Pb and Cd.

2.6. Lead isotopes

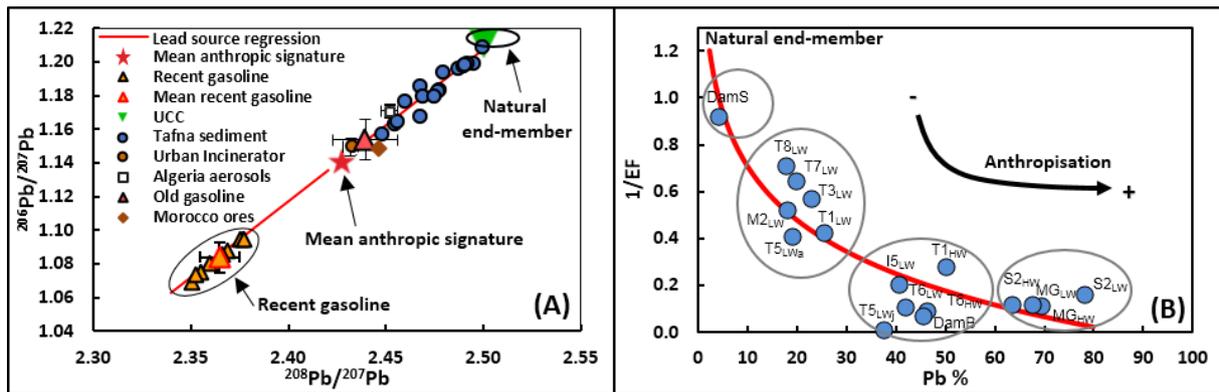


Figure 4-A: Relationship between lead isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in some samples of the Tafna sediments ($n=17$, this study), literature data: UCC (Millot et al., 2004), recent (Monna, 1997) and old (Chow et al., 1974) gasoline in Europe, urban incinerator (Monna, 1997), Algerian aerosols (Bridgestock, 2016) and Moroccan ores (Maring et al., 1987).

The mean anthropic isotopic signature was calculated as the mean of all the above anthropic sources. The continuous line is the regression between anthropic sources and the natural end-member including the Tafna sediments ($Y=0.9063X-1.0582$; $R^2=0.999$; $n=39$; $p<0.0001$). **B:** Relationship between $1/EF$ and the anthropic contribution for lead (Pb %, see Eq. 6) calculated by a mixing model on the basis of the regression line (Fig. 4A) for samples of the Tafna sediments collected during low water (LW) and high water (HW) conditions (see paragraph 2.3). Note that $T5_{LWj}$ and $T5_{LWa}$ means june 2014 and august 2015, respectively. The anthropisation intensity is indicated and follows the general logarithmic equation ($Y=-0.327\ln(x)+1.4569$, $R^2=0.7897$; $n=17$; $p<0.0001$).

The relationships $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Fig. 4A) and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (not shown) were investigated to assess the contribution of the dominant sources of lead to the lead composition of the Tafna sediments. In the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagram (Fig. 4A), sediments samples ($n=17$) were plotted with literature data. These data referred to natural (UCC) and various potential anthropogenic lead sources (see Fig. 4A). For the Tafna sediments, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in river sediments ranged between 1.1568-1.2086 and 2.448-2.500 respectively. These values were consistent with those of Roussiez et al. (2005) for the sediments from the Gulf of Lion in the western Mediterranean Sea and of N'Guessan et al. (2009) for the Gascogne streams (SW France).

A linear regression was drawn between anthropic sources, the natural end-member and the Tafna sediments ($Y=0.9063X-1.0582$; $R^2=0.999$; $n=39$; $p<0.0001$). A mean anthropogenic isotopic signature was calculated as the mean of the isotopic values of all the above anthropic sources (Mean= $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}= 1.141$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=2.427$), which was assumed to be representative of the influencing anthropic end-member with regard to the different anthropogenic sources in the area (Fig. 4A). On the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ diagram, the sediment samples fall on a linear line ($Y=0.706X-0.632$; $n=17$; $R^2=0.936$; $p<0.0001$), parallel and close to the ESLP (European Standard Lead Pollution (Haak et al., 2003), but samples are less and more enriched in ^{207}Pb and ^{208}Pb respectively.

To determine the contribution of anthropogenic Pb to the Tafna sediments, the percentage of anthropogenic Pb (Pb %) was calculated on the basis on the equation below (Eq.6) for each sediment sample using a mixing model on the basis of the first regression above:

$$\text{Anthropic contribution \%} = \frac{(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Sediment}} - (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Natural}}}{(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Anthropic}} - (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Natural}}} * 100 \quad (\text{Eq.6})$$

where $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Sediment}}$ is the averaged value of the concerned Tafna sediment, $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Natural}}$ is the signature of UCC and $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Anthropic}}$ is the mean value for the anthropic end-member (see text and Fig 4A).

The average anthropic contribution for the whole basin was assessed to be equal to 39 %. In order to evaluate the range of anthropogenic Pb contributions at the basin scale and by combining different indicators, 1/EF was plotted against the percentage of anthropogenic Pb calculated using Eq.6 (Fig 4B). A significant relationship between 1/EF and % $\text{Pb}_{\text{anthropic}}$ ($Y = -0.327\ln(x) + 1.4569$, $R^2 = 0.7897$; $n = 17$; $p < 0.0001$) was observed, but with a slight dispersion for low 1/EF values. When 1/EF tended towards zero, *i.e.* high anthropogenic contribution, the anthropogenic contribution assessed by lead isotopes ranged between 40 and 80 %. Four sets of samples can be identified (circled in Fig. 4B): DamS close to the natural end-member ($\text{Pb}_{\text{anthropic}}$ 4 %), a second set (M2_{LOW}, T8_{LOW}, T7_{LOW}, T1_{LOW}, T5_{LOWa}, T3_{LOW}) moderately contaminated ($\text{Pb}_{\text{anthropic}}$ 18%-25%), a third set (I5_{LOW}, T1_{HW}, T5_{LOWj}, T6_{LOW}, T6_{HW}, DamB) severely contaminated ($\text{Pb}_{\text{anthropic}}$ 38 %-50 %) and a final one (MG and S2) extremely contaminated ($\text{Pb}_{\text{anthropic}}$ 63 %-78 %) by lead.

3. Discussion

3.1. Anthropogenic influences and geochemical controlling factors

The metal concentrations in sediments from the Tafna basin exhibited values in the range of those observed in other similar basins from the Mediterranean area (Llobregat, Spain, Casas et al. 2003; Rhône, France, Ferrand et al., 2012), even though higher values were observed for Zn, Pb and Cd.

The different indicators of anthropogenic contamination (EF, Igeo and SPI, Table 3) indicated convergent results concerning Pb, Zn, Cd and Cu, which in some places were very enriched in sediments whatever the reference material used to calculate EF (Fig. 3 and Table 3, Reimann and De Carita, 2005; Hernandez et al., 2003). However, the intensity of the enrichment depended on the reference material used (UCC *vs.* Tafna bedrock, Fig. 3). This has already been observed elsewhere, indicating the discrepancy between general and local references (Reimann

and De Carita, 2005; N'Guessan et al., 2009). Indeed, the enrichment was probably between the two values, since the Tafna bedrock sometimes indicated EF of less than 1, indicating that it had been subjected to weathering processes that have modified the initial composition. Moreover, these rocky outcrops were sampled locally at the sediment sampling site and thus may not be as representative of the drainage sub-catchment as expected, in contrast to the sediments. Generally speaking, Pb and Cd exhibited the greatest anthropogenic influence as regards the different indicators (EF, Igeo and SPI, Table 3), but the intensity varied within the basin depending on the local sources and the environmental factors (see paragraph IV.2). Moreover, the availability for Cd and Pb was highest among the considered metals (14-74 %, 2-70 % respectively, Table 4, Fig. 5), which confirms the adsorption/complexation of the anthropogenic fraction mainly onto organic matter and oxides (Bur et al., 2009, Ni et al., 2016).

Lead isotopes reinforced the idea that in some places the basin suffers from a strong influence of anthropogenic lead contamination since sediments are integrated into the anthropogenic regression line (Fig. 4 A, B). This contamination comes from global atmospheric contamination source of recent gasoline, as mentioned in several parts of the world (Agnan et al., 2015) but also from others sources such as old leaded gasoline and from local sources (incinerators, factories and ores). Indeed, sediments originate from soil erosion and thus testify to lead deposition accumulated in soils over decades in the upper basin (Bacon et al., 1992). This mix of anthropogenic sources justified the choice of a mean anthropogenic signature to evaluate Pb contamination (Komárek et al., 2008), which was in the range of 4 % to 78 %, depending on the location in the basin.

As attested by the low enrichment ($\#EF < 2$) irrespective of the reference material used and also the low Igeo in 2014 and 2015 (Table 3), the anthropogenic contribution for Co, Ni, Cr, Al and Fe was weak (except for Co in some places, Fig. 3). For arsenic (and to a lesser extent Ni), the enrichment greatly depended on the selected reference material. This metalloid is of concern since it has been classified as a priority pollutant by the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1988) because of environmental toxicity regarding its speciation (Akter et al., 2005). In the Tafna basin, it can be associated with agriculture and forestry practices such as pesticide (Akter et al., 2005) and herbicide inputs, and in more limited amounts as an additive in the glass and ceramic industries and in feed additives (Patel et al., 2005). The absence of enrichment when using local bedrock (Fig. 3) rather than UCC ($EF > 4$) as the reference material has already been mentioned in other studies (Agnan et al., 2015; N'Guessan, et al., 2009). This is explained by the weak UCC content as regards local/regional

bedrocks. Moreover, the availability of those metals (As, Co, Ni, Cr, Al and Fe) was weak (Table 4), indicating that they are associated with the mineral lattice (Morillo et al., 2002). Indeed, even though these elements can be produced by industry and mine ores, the anthropic influence remains low in the sediment from the Tafna basin. Consequently, it can be assumed that their impact on living organisms in the area is low.

A PCA was performed by combining metal concentrations from all the river sediments and differentiating between hydrological conditions (Fig. 5). The PCA synthesised what had already been observed when considering the factors separately (Table 2). Component 1 distinguished between the metals that are anthropogenically influenced the least (Cr, Co, Ni, As), which are linked to Al, Fe and Mn oxides (Filgueiras et al., 2004, Fig. 5, Table 2) and/or clay minerals (Suresh et al., 2011) in high water conditions. During LW conditions, As, Fe and Mn are discarded, demonstrating the affinity of As to Mn and Fe oxides (Chaillou et al., 2003) (Fig. 5). In contrast, the relationships between Cu and S (Fig. 5), and to a lesser extent P, indicated their main origin to be from fertiliser or pesticide inputs (Han et al., 2001). Component 2 isolated the most anthropogenically influenced metals and indicated that Cd and Zn was linked to P while POC was linked to Ca in both hydrological conditions. It was proposed that Cd mostly originated from agricultural sources due to fertiliser inputs, particularly associated with arable soil erosion during high water conditions. Lead was related equally to axis 2 and axis 3 ($R=-0.59$ and -0.62) and to the above contaminants (Cd, Zn, Cu). Indeed the most enriched stations were those draining the upper basin (Fig. 3), which also had the highest Ca content in sediment due to the presence of carbonate bedrock in this area. However the poor Pb content in carbonate (Erel et al., 2004) suggested the absence of any correlation between them (Table 2).

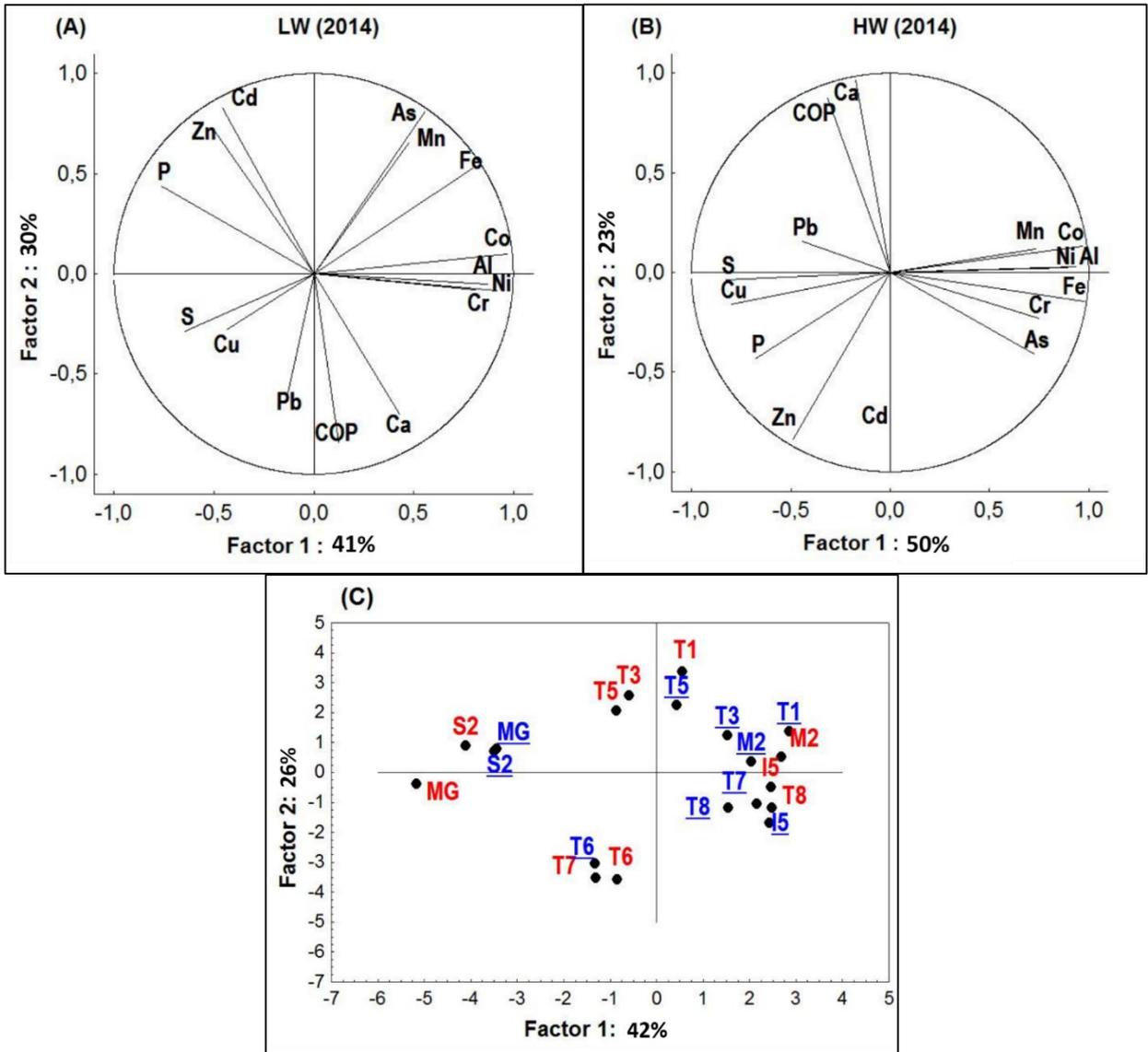


Figure 5: PCA on the basis of metal concentrations for all the Tafna sediments studied for both hydrological conditions: low water 2014 (Fig. 5-A) and high water 2014 (Fig. 5-B). Figure 5-C presents the corresponding sampling stations (see Fig. 1): underlined in blue (high water conditions), others in red (low water conditions).

3.2. Location of metal contamination and hydrological influence

As shown in IV.1, the intensity of the contamination depended on the site and the hydrological conditions within the basin. The various geochemical indicators of anthropogenic influence, the correlations and the influencing parameters allowed three groups of stations to be identified.

Group 1: S2, T6, MG and DamB

The stations MG, S2, T6 and DamB were the most contaminated sites in the Tafna basin for Pb, Cd, Zn, Cu, as indicated as a whole by the higher concentrations (Table 1, Fig. 2), the enrichment factor (Fig. 3, Table 3), the global contamination indices (CD, SPI, Igeo and PLI, Table 3) and the PCA (Fig. 5c). These stations were located in the upper middle part of the basin (MG, DamB and T6) at the confluence between the upper Tafna and the Mouillah, partly draining into Morocco, and the upper Sikkak river in the eastern part (Fig. 1).

Sediments from the MG station located after the confluence of two tributaries (Oued Ourdeffou and Oued El Abbes, Fig. 1) were affected by some anthropogenic polluting sources (Taleb et al., 2004), such as releases from the processing of ores and wastewater into the Ourdeffou river and the industrial unit in Maghnia. With regard to Zn, the release from soap-making (ENCG) using zinc salts as well as the factory (ENOF) (Belhadj, 2002) itself could contribute to the contamination of the sediments.

Agricultural practices, particularly inputs of phosphate fertilisers and fungicides (Berriau, 2012), might explain the significant Zn, Cd and Cu enrichment for the MG and S2 stations. Indeed, vineyards are cultivated in the upper part of their drainage sub-basin, notably around the cities of Maghnia (Algerian Ministry of Agriculture, 2011) (<http://www.minagri.dz/>) and Tlemcen. The presence of a ceramic factory (CERTAF) could also contribute to Cu contamination due to copper salt released in this region, and particularly at S2 station. Moreover, domestic wastewater discharge strongly influenced the sediment contamination from those metals at the S2 station in addition to the industrial unit wastes (glass production, aluminium transformation, shoe factories, detergent products, the manufacture of metal frames) in Tlemcen (Fig. 1) (Tidjani et al., 2006).

As shown by the lead isotopes (Fig. 4) as well as contamination indices (Table 3), those stations experience considerable lead contamination from various sources. Of those sources discussed

in IV.1, the local Aouli-Mibladen-Zeïda mine located in the upstream Moulouya basin in Morocco (with sediment concentration reaching 11200 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (El Azhari et al., 2016)) may be influential since mine tailings are located 130 km away (El Hachimi et al., 2014). Thus, erosion by drainage or aeolian dust transport episodes can enrich downstream areas (Maring et al., 1987). Moreover, the MG and S2 stations were the ones most affected by recent and old gasoline sources (Fig. 4A) following Pb atmospheric deposition, as already observed in several regions in the northern hemisphere (Larsen et al., 2012). Veysseyre et al. (2001) have indicated that in this region (north-west Africa), the Pb isotopic composition of air masses can be influenced by gasoline Pb and industrial emissions, as indicated also by the aerosol composition from Algeria (Fig. 4A).

The T6 station showed the highest level of contamination, particularly for Pb and Cd (as indicated by the set of anthropogenic indicators (Fig. 3, Table 3)), and exceeded the contamination of the upper stations M2, MG and T5. Indeed, the largest dam in the basin (DamB, see introduction and Fig. 1) is situated between these three stations and T6, and its sediment is highly contaminated by Pb and Cd (Table 3). Pb and Cd supplied to the river can be strongly adsorbed onto the particles originating from erosion processes in the upper sub-basin and accumulated in the dam (Audry et al., 2004). During high water flow, frequent dam releases occur for water management purposes, resulting in a release downstream of metal-enriched particles (Varol, 2013). These dam releases as well as the enrichment observed in the upper stations during high water flow can contribute to metal enrichment at the T6 station. In contrast, a dilution process upstream can reduce the contamination (*cf.* Table 3 and Fig. 3) for Cd and Zn in MG, M2 and T6, since those elements are less absorbed onto particles than Pb (Bur et al., 2009; Roussiez et al., 2013). The upper Tafna river (T5 station) can also contribute to lead contamination (Table 3), particularly in DamB and thus the T6 station. The riverine transfer of metal contamination downstream is delayed due the presence of dams, which limits the natural transfer of water, thus decreasing the flow velocity and consequently increasing sediment residence time and favouring their deposition (Frémion et al., 2016). However with water releasing processes, dams represent a secondary source of metals by remobilising particles from the dam (*i.e.* Coynel et al., 2007) and leading to downstream contamination (Wildi et al., 2004) with a high toxicity risk ($\text{SPI} > 20$, Tab 3), which endangers the downstream stations (*i.e.* T6 station Cd and Pb availability $> 30\%$). Indeed, this group of stations exhibited a considerable threat of metal toxicity for living organisms since the metal availability in the sediments was high with ranges as follows: MG 21-45 % > S2 3-43 % > T6 2-37 %. The middle

part of the Tafna basin was thus the location most at risk because of the presence of several industrial units and a high level of urbanisation that are sources of heavy pollution with metals easily accessible to living organisms.

The enrichment of Cd, Zn, Cu during the low water flow period at S2, MG and T6, except for Cu at T6 station (Fig. 3 and Table 3), can be related to the influence of the local waste inputs upstream from the different anthropogenic activities (industrial wastes, domestic pollution, agricultural fertilisers, vineyard treatments *etc.*) that cannot be diluted (Thilagavathi et al., 2011), in contrast to the sediments washing up during high water flows.

For this group of stations, weak correlations were identified between POC and metals, but the high availability (*cf.* EDTA extraction) indicated that other compounds such as clay minerals and oxides are, in addition to organic matter, preferential controlling factors of the anthropogenic fraction of Pb, Cd, Zn and Cu.

Group 2: T1, T3, T5

These three stations represent the upper Tafna river basin conditions. Of these three stations, the upper one T1 was generally the most contaminated one (Fig. 3 and Igeo, Table 3). However, T5 station remained more enriched in Pb during low water conditions (Fig. 5c). The T1 station was impacted by the main gasoline station used by vehicles on the main road towards the Sahara Desert. The anthropogenic influence was more detectable during high water flow, probably as a result of the washing of the road surface (Fig. 3 and 4 and Tab. 3). Moreover, Pb and Cu enrichment could be due to the impact of textile manufacturing activities.

Station T3 exhibited moderate contamination (Fig. 3 and 4, and Tab. 3), except in Pb during the most severe hydrological conditions (low water flow, August 2015 and high water flow, February 2015). It could therefore be assumed that lead from the upstream station T1 is transported downstream by suspended matter during flood events (Roussiez et al., 2013; Ulses et al., 2012).

The metal contamination decreased in T5 compared with T1 and T3 (Fig. 3 and 4, Table 3), with the exception of lead during low water flow. The presence of DamE (Beni Bahdel, Fig. 1) between those stations was probably led to the water being affected to a small extent by metal remobilisation downstream, in contrast to the situation at DamB, due to its smaller size (*cf.* §

2.1) and limited water release. However it could be assumed that some re-suspension of lead-enriched particles accumulated behind the dam may influence the enrichment observed at the T5 station owing to the strong affinity of lead to particles (Jain and Ram, 1996). The CD index exhibited a high value in 2014, which reflected a polymetallic contamination. Agricultural activities also take place along the river, and the farmers use gasoline pumps for irrigation, which might be a local, irregular but nevertheless hazardous source of gasoline lead.

The available metal fraction was 35-74 % and 2-70 % for Cd and Pb respectively at stations T1, T3 and T5. Similarly to the stations of the first group, they represent important risks of contamination (Eggleton and Thomas, 2004) for living organisms. Although the contamination is lower than with the first group of stations, the risk might be higher for Pb and Cd at these stations (Table 4).

Group 3: M2, I5, T7, T8, DamS

Generally speaking, these stations were the least contaminated ones in the basin, even though some contamination occurred at I5 (Pb, Cd, Zn) during low water conditions, and at T8 and to a lesser extent at T7 (Cd) for both hydrological conditions (Fig. 3 and Fig. 4, Table 3). The stations T7, T8, I5 are located in the downstream part of the Tafna basin, along the main channel (T7 and T8) and on the major right-hand Tafna tributary Isser (I5). As in the upstream part of the basin, but to a lesser extent, Pb, Cd, Cu, Zn contamination could be linked to the influence of several anthropogenic activities (fertiliser inputs due to large agricultural land use upstream of I5 and T7, the presence of some industrial units upstream, domestic waste, atmospheric deposition *etc.*). The relative lower contamination in I5 compared to S2 (upper part of the basin, see above paragraph) could be explained by a strong dilution by the Isser wadi (Fig. 1). This is supported by the metal composition of the accumulated sediment behind DamS, which indicates no contamination (Table 2 and 3, and Fig. 4). Indeed, this area is under the influence of the highest mechanical erosion rate (Bouanani et al., 2013, Zettam et al., 2017) in this sub-basin, which can reach up to $745 \text{ t.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ (Bouanani et al., 2013). Consequently this leads to a particle dilution effect (Benoit and Rozan, 1999) regarding the upper metal contamination observed at S2. A comparable dilution was observed at the M2 station located after the confluence between the Mouillah River and the Ourdeffou River (Fig. 1), which explains the relatively low contamination at M2 compared to MG (Fig. 5c).

Sediment settling in the middle course of the Tafna (between T6 and T7 stations) could explain part of the lower contamination in T7 station compared to T6 located immediately after the very contaminated DamB (Fig. 1 and the paragraph above). In this part, the geomorphology (lower slope) has led to very significant meanders and thus sedimentation and metal storage along the river course (Ciszewski, 2004).

The moderate contamination found at the outlet of the Tafna (station T8) could be due to the dilution by the moderately contaminated Isser tributary (Fig. 1) and the reduced contamination upstream (cf. T7 station pattern). Indeed the contamination at T8 was higher during low water flow (cf. Table 3 and Fig. 5c). The successive Mediterranean-type storm events, which are very erosive due to their high discharge intensity, may act as a contamination regulator downstream (T8) due to particle dilution and/or washing out the metals by desorption processes (Martinez-Santos et al., 2015). However, this means that the metal contamination is irredeemably leached towards the Mediterranean Sea and accumulated in marine sediments (Roussiez et al., 2006).

It should also be noted that although metal contamination at the outlet station remained moderate, the availability of metals Cd and Pb was high (60 and 54 % respectively). This station is therefore the station in the basin most at risk from these contaminants under changing physicochemical conditions (Table 4).

Indeed, during high flow conditions, but only for group 2 and 3 stations (low to medium contamination), organic matter acted as an anthropogenic metal trapping agent, as indicated by the linear regression between Pb and Zn enrichment and POC ($EF_{Pb}=0.290 \text{ POC} + 1.111$, $R^2=0.88$; $n=8$ and $EF_{Zn}=0.078 \text{ POC} + 1.89$; $R^2=0.60$; $n=8$, with POC in %).

As a whole in the basin, the middle part appeared to be the most contaminated area (MG, M2, T6 and S2, Fig. 2 and Fig. 3). Upstream contamination, sediment settling due to the presence of dams, lower slopes and river channel geomorphology favours metal enrichment in sediment in the middle and downstream parts, which undergoes a delayed remobilisation/release downstream during high flow conditions (Gaiero et al., 1995; Martínez-Santos et al., 2015). All the stations in the basin exhibited low contamination by As, Co, Ni, Cr, Al and Fe, despite potential industrial sources. The only exception concerned stations T6, S2, I5, T7 T8, where chromium was moderately enriched ($EF_{\#2}$ and $I_{geo} \#1$). The contamination at T6 could not only be due to sediment release from DamB, but was probably also due to more local sources since the enrichment was lower.

3.3. Interest of a multi-indicator approach

The different contamination indicators used in this study (EF, Igeo, CD, SPI, PLI, Pb isotopes and fraction of extractable metal) helped determine the anthropogenic influence in terms of single metal contamination, polymetallic pollution, sources of lead and risk of transfer to organisms. Indeed each indicator has its own advantages and limits.

Lead isotopes are a very powerful tool for identifying the origin and quantifying precisely the respective contributions of the end-member sources of anthropogenic vs. natural lead to the fluvial sediment (Fig. 4). However, they are only relative to a single metal among a polymetallic contamination such as in the Tafna basin (Table 3 and Fig. 3 and 5). The enrichment factor provides evidence of the intensity of the anthropogenic contamination for each metal, but is highly dependent on the reference bedrock as well as to a lesser extent on the reference element. The case of As is very illustrative (Fig. 3) and could lead to an incorrect perception in term of sources (between anthropogenic activities and natural weathering processes) and thus of contamination occurrence. Igeo is also a single metal indicator of contamination based on the local bedrock as a reference, which makes it close to field conditions. However it has a low discrimination power due to negative values and a low range of values, except for very contaminated sites (*i.e.* T6_{HW} in 2015, Table 3). In contrast, the contamination degree (CD) and pollution level index (PLI) evaluate the global metal contamination of a site by combining all metals with reference to the enrichment to the local bedrock. If they are also close to field conditions, single anomaly metal contamination can lead to a bias of the global contamination perception: for example lead in T5 LW 2014 contributed to CD=73.4, whereas all other metals exhibited low Igeo values (Table 3). Moreover, the calculation methods and the use of different types of ranges for those indices can also influence the contamination evaluation: *e.g.* for station T8, the Igeo LW 2015 indicated a low to moderate contamination degree (0.37 and 1.76), whereas CD=22.51 suggested considerable contamination (Table 3). Moreover these indices do not evaluate the risk of metal contamination. Only SPI takes risk into account, but by attributing an *a priori* toxicity weight to each metal. Consequently, the resulting summary is very much influenced by this weight: *e.g.* T7 LW 2014, SPI=4.81 due to a Cd weight of 300, whereas Igeo varied between 0.32 and 1.71 (Table 3). The highest availability of a given metal did not necessarily correspond to the most concentrated elements and the most contaminated stations. For example, T3 and T8 stations in LW 2014 were not very highly contaminated (Table 3), but

the percentage of available Cd and Pb was fairly high (54 % to 70 %, Table 4). Such risk indicators must thus be considered in addition to evaluating the sources and intensity of the contamination given by other indicators. Metal availability is one example of these since the toxicity risk is related to the weakness of the links between metals and sediments particles and to changes in environmental conditions (flood, geochemical factors *etc.*).

The combination of all the above indices used during different water flow conditions helped determine the most anthropogenic-derived elements, the most contaminated stations, as well as the distinctive features of metal contamination, and moreover highlighted the greatest potential threats to living organisms and aquatic ecosystems. Nevertheless, it offers a basic blueprint for the development of further more in-depth investigations using ecotoxicity tools to evaluate real ecotoxicological impacts.

4. Conclusions

This study aimed to evaluate metal contamination in the Tafna basin based on fluvial sediment investigations. The contamination was heterogeneous within the basin and concerned some specific trace metals: the most enriched metals were Pb > Cd > Zn > Cu, with very high contamination observed in the middle part of the Tafna basin (especially the stations MG, S2, T6 and DamB). The different geochemical indicators (EF, Igeo, CD and SPI) used in this study gave fairly consistent results to indicate contamination due to anthropogenic activities. Several sources of contamination were identified from local permanent or occasional pollution (industrial units, domestic wastes and agricultural activities) to more diffuse pollution (atmospheric deposition, recent and old gasoline, mining wastes exploitation, incinerators and factories). The variety of anthropogenic Pb sources led to the identification of a mean anthropic contributory end-member using lead isotopes, which was shown to strongly influence sediment enrichment for the stations mentioned above. The links between those metals and other chemical or mineralogical compounds of the sediments indicated that Cd, Zn and Cu were impacted by fertiliser inputs, and that Pb enrichment was linked to POC, except at the most contaminated stations. The other trace metals (Co, Ni, Cr and As) exhibited a low level of contamination and were controlled by Al, Fe and Mn oxides. Indeed for As, it was important to apply the reference bedrock used in the EF calculation: local bedrock was recommended to avoid overestimation and misinterpretation of the anthropogenic influence.

Dams may play contrasting roles as: (i) a secondary source of metals for downstream parts of the river basin due the remobilisation during high flow of sediments previously stored behind

the dams (as was the case for DamB, leading to the heavy contamination downstream of station T6) and (ii) a dilutor of contamination by eroded particles in the context of a strong physical erosion rate in the surrounding area (as was the case for DamS, which contributed to dilution of local contamination (S2) transferred downstream (I5).

In the downstream part of the basin, the river geomorphology (density of meanders) slowed the contamination transfer by decreasing the flow rate of the Tafna, leading to sediment deposition and therefore the associated metal contaminants (pattern between T6 and T7 stations). However under these Mediterranean hydroclimatic conditions, the rapid and intense storm flows contributed to washing away the anthropogenically-derived metals adsorbed onto particles and accumulated in the sediments during previous low water conditions. Consequently, the contamination was diluted and leached downstream towards the Mediterranean Sea, contributing to marine sediment enrichment.

The potential ecotoxicity of the trace metals depended initially on their availability, which was assessed in this study by their EDTA extractability. Cd and Pb were found to be the most available metals. If significant relationships were detected between the concentration of the extractable fraction and its percentage of the total concentration in the sediment for Cu and Zn, the availability was not strictly related to the contamination degree for Cd and Pb. Within the Tafna basin, the sites where the trace element availability in the sediments represented the greatest threats for organisms and aquatic ecosystems were T8 (outlet) and T3 (upstream), while T6, Mg and S2 were the most contaminated sites.

The different indicators used in this study have been discussed (strengths and weakness) and their combined consideration recommended because it provides an integrated view of the contamination patterns (local *vs.* generalised, multi or single, risky or not *etc.*). However, further investigations are required using ecotoxicological tools to characterise the impact of contamination on living organisms in terms of aquatic biodiversity and ecosystem health.

Acknowledgements

The authors would like to thank the technicians and engineers from the EcoLab technical platforms (Marie-José Tavella, Virginie Payre-Suc, Frédéric Julien and David Baqué) and from the ICPMS platform at OMP (Aurélie Lanzanova and Frédéric Candaudap) for their help with preparing samples and/or for elemental analysis, and for their assistance during the ICP analyses

and the cleanroom dissolution procedure. Ibrahim Zenagui, Hannane Sebbagh and Zineb Benkebil are also thanked for their help with field sampling. Amine Benabdelkader received a financial fellowship from The Algerian Ministry of Higher Education. This work was supported by the CNRS in France at EcoLab and the University of Tlemcen in Algeria.

References

Agnan, Y., Sejalon-Delmas, N., Claustres, A., Probst, A., 2015. Investigation of spatial and temporal metal atmospheric deposition in France through lichen and moss bioaccumulation over one century. *Science of the Total Environment*. 529, 285-296.

Akter, K.F., Owens, G., Davey, D.E., Naidu, R., 2005. Arsenic speciation and toxicity in biological systems. *Environmental Contamination and Toxicology*. 184, 97–149.

Algerian Ministry of Agriculture., 2011. Type et superficie de l'agriculture de la wilaya de Tlemcen et Ain Temouchent, Alger, Algérie, 2011. (In french)

Araújo Neto, J.R.D., Eunice Maia de Andrade, E.M.D., Queiroz Palácio., H.A.D., Sales, M.M.D., Soares Maia, A.R., 2017. Influence of land use/occupation on water quality in the Trussu river valley, Ceará, Brazil. *Revista Ciência Agronômica*. 48, 59-69.

Aries, S., Motelica-Heino, M., Freydier, R., Grezes, T., Polvé, M., 2001. Direct determination of lead isotope ratios by laser ablation-inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry in lake sediment samples. *Geostandards and Geoanalysis*. 25 (2-3), 387–398.

Audry, S., Schafer, J., Blanc, G., Jonannean, J.M., 2004. Fifty year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River Reservoirs. *Environmental Pollution*. 132, 413–426

Bacon, J.R., Berrow, M.L., Shand, C.A., 1992. Isotopic composition as an indicator of origin of lead accumulations in surface soils. *Environmental Analytical Chemistry*. 46, 71–76.

Beckett, P.H.T., 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludge, and sludge-treated soils. *Advances in Soil Science* 9, 143–176.

Belhadj, H., 2002. Contribution à l'étude des métaux lourds dans la moyenne Tafna : impact de la zone industrielle de Maghnia, Tlemcen university, Algeria. Engineering memory.

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.*, 61, 10, 113–127.

Berriau, G., 2012. L'utilisation du cuivre en viticulture : réduction de doses, seuil de toxicité et réglementation. *Viticulture.* 4, 115.

Bollhofer, A., Rosman, K.J.R., 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 64 (19), 3251–3262.

Bouanani, A., 2000. Hydrologie, Transport Solide et Modélisation étude de Quelques Sous Bassins de la Tafna (NW–Algérie). PhD thesis, Tlemcen university, Algeria. p. 250. (In French)

Bouanani, A., Baba-Hamed, K., Fandi, W., 2013. Production et transport des sédiments en suspension dans l'oued Sikkak (Tafna – nord-ouest Algérie). *Sciences de l'Eau.* 26, 119-132

Boyle, E., Carrasco, G., Gamo, T., Norisuye, K., 2014. Anthropogenic Lead Emission in the Ocean. *The Evolving Global Experiment. Oceanography.* 27, 69–75.

Bridgestock, L., van de Flierdt, T., Rehkamper, M., Paul, M., Middag, R., Milne, A., Lohan, M.C., Baker, A.R., Chance, R., Khondoker, R., Strekopytov, S., Humphreys-Williams, E., Achterberg, E.P., Rijkenberg, M.J.A., Gerringa, L.J.A., De Baar, H.J.W., 2016. Return of naturally sourced Pb to Atlantic surface waters. *Nature communications.* 10–1038.

Bur, T., Probst, J.L., N'Guessan M., Probst, A., 2009. Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Applied Geochemistry.* 24, 1324–1338.

Caeiro, S., Costa, M.H., Ramos, T.B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., Medeiros, G., Painho, M., 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: an index analysis approach. *Ecological Indicators.* 5, 151–169.

Casas, J.M., Rosas, H., Sole, M., Lao, C., 2003. Heavy metals and metalloids in sediments from the Llobregat basin Spain. *Environmental Geology.* 44, 325–332.

Center for petrographic and geochemical research (CRPG), Nancy, France
<http://www.crbg.cnrs-nancy.fr/index.php> (accessed 01.08.2017)

Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2003. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67, 2993–3003.

Chester, R., Stoner, J.H., 1973. Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. *Nature*. 245, 27–8.

Chow, T.J., 1970. Pb accumulation in roadside soil and grass. *Nature*. 225, 295–296

Chow, T.J., Snyder, C.B., Earl, J.L., 1974. Isotope Ratios of lead As pollutant source indicator. IAEA-SM. 191–4.

Ciszewski, D., 2001. Flood-related changes in heavy metal concentrations within sediments of the Biała Przemsza River. *Geomorphology*. 40, 205–218.

Ciszewski, D., Malik, I., Szwarczewski, P., 2004. Pollution of the Mała Panew River Sediments by Heavy Metals: Part II. Effect of Changes in River Valley Morphology. *Polish Journal of Environmental Studies*. 13, 6, 597–605.

Cobelo-Garcia, A., Prego, R., 2003. The author work space heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): background values and recent contamination. *Marine Pollution Bulletin*. 46, 1253–1262.

Copat, C., Bella, F., Castaing, M., Fallico, R., Sciacca, S., Ferrante, M., 2012. Heavy metals concentrations in fish from Sicily (Mediterranean sea) and evaluation of possible health risks to consumers. *Environmental Contamination and Toxicology*. 88, 78–83.

Court, J.D., Goldsack, J.R., Ferrari, L.M., Polach, H.A., 1981. The use of carbon isotopes in identifying urban air particulate sources. *Clean Air*, 6–11.

Coynel, A., Schafer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Applied Geochemistry*. 22, 821–836.

Dahmani, B., Hadji, F., Allal, F., 2002. Traitement des eaux du bassin hydrographique de la Tafna (N-W Algeria). *Desalination*. 152, 113–124.

Dassenakis, M., Scoullou, M., Gaitis, A., 1997. Trace Metals Transport and Behaviour in the Mediterranean Estuary of Acheloos River. *Marine Pollution Bulletin*. 34, 2, 103–111.

Davis, J. A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48, 679–691.

Duce, R.A., Hoffmann, G.L., Zoller, W.H., 1975. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites. *Pollution of natural Science*. 187, 59–61.

Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*. 30, 973–980.

El Azhari, A., Rhoujjati, A., EL Hachimi, L.M., 2016. Assessment of heavy metals and arsenic contamination in the sediments of the Moulouya River and the Hassan II Dam downstream of the abandoned mine Zeïda (High Moulouya, Morocco). *Journal of African Earth Sciences*. 119, 279–288.

EL Hachimi, M.L., Fekhaoui, M., El Abidi, A., Rhoujjati, A., 2014. Contamination des sols par les métaux lourds à partir de mines abandonnées, le cas des mines Aouli-mibladen-zeïda au maroc. *Cahiers Agricultures*. 23, 83.

Ennouri, R., Chouba, L., Magni, P., Kraiem, M.M., 2010. Spatial distribution of trace metals (Cd, Pb, Hg, Cu, Zn, Fe and Mn) and oligo-elements (Mg, Ca, Na and K) in surface sediments of the Gulf of Tunis (Northern Tunisia). *Environmental Monitoring and Assessment*. 163, 229–239.

Erel, Y., Blum, J.D., Roueff, E., Ganor, J., 2004. Lead and strontium isotopes as monitors of experimental granitoid mineral dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68, 4649–4663.

Ferrand, E., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Provansal, M., Dufour, S., Vella, C., Raccasi, G., Gurriaran, R., 2012. Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhone River (South-East France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 82, 163–182.

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 the Total Environment*. 330, 115–129.

Förstner, U., and Wittmann, G.T.W., 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*, 2nd edn. Springer, Berlin Heidelberg, New York.

Frémion, F., Courtin-Nomade, A., Bordas, F., Lenain, J.F., Jugé, P., Kestens, T., Mourier, B., 2016. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. *Science of the Total Environment*. 562, 201–215.

Gaiero, D.M., Roman Ross, G., Depetris, R.G., Kempe, S., 1995. Spatial and temporal variability of total non-residual heavy metals content in stream sediments from the Suquia river system, Cordoba, Argentina. *Water Air and Soil Pollution*. 93,303–319.

Garzanti, E., Andòn, S., France-Lanord, C., Vezzoli, G., Censi, P., Galy, V., Najman, Y., 2010. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments. *Earth and Planetary Science Letters*. 299, 368–381.

Ghestem, J.P., Bermond, A., 1998. Extractability of trace metals in polluted soils: A chemical-physical study. *Journal of Environmental Technology*. 19, 409–416.

Govindaraju, K., Mevelle, G., 1987. Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of rare earth elements. *Analytical Atomic Spectrometry*. 2, 615–621.

Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F., Monaco, A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*. 48, 291–310.

Haack, U.K., Heinrichs, H., Gutsche, F.H., Plessow, K., 2003. The isotopic composition of anthropogenic pb in soil profiles of northern germany: evidence for pollutant pb from a continent-widemixing system. *Water, Air, and Soil Pollution*. 150, 113–134.

Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*. 14, 975–100.

Han, F., A. Hargreaves, J., Kingery, W., Huggett, D., Schlenk, D., 2001. Accumulation, Distribution, and Toxicity of Copper in Sediments of Catfish Ponds Receiving Periodic Copper Sulfate Applications. *Journal of Environmental Quality*. 30, 912-9.

Hansmann, V., Koppel, V., 2000. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*. 171, 123–144.

Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L., Ulrich, E., 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment*. 312, 195–219.

Hirst, D. M., 1962. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 26, 309–334.

Hissler, C., Probst, J.L., 2006. 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. *The Science of the Total Environment*. 361, 163-178.

Inal; A., Boulahdid, M., Angelleti, B., Radakovitch, O., 2018. Levels and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments offishing grounds along Algerian coast. *Marine Pollution Bulletin*, 136, 322–33

Jain, C.K and Ram, D., 1996. Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river kali. *National Institute of Hydrology*. Roorkee, 247–667.

Kabata-Pendias, A., Pendias H., 1992. Trace elements in soils and plants, 2nd ed. London: CRC Press, p. 413.

Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevič, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: *Environment International*. 34, 562–577.

Kouidri, M., Dali-youcef, N., Benabdellah, I., Ghouali, R., Bernoussi, A., Lagha, A., 2016. Enrichment and geoaccumulation of heavy metals and risk assessment of sediments from coast of Ain Temouchent (Algeria). *Arabian Journal of Geosciences*. 9-354.

Larsen, M.M., Blusztajn, J.S., Andersen, O., Dahllof, I., 2012. Lead isotopes in marine surface sediments reveal historical use of leaded fuel. *Environmental Monitoring*. 14, 2893

Leleyter, L., Probst, J.L., 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in River Sediments. *Environmental Analytical Chemistry*. 73:2, 109-128.

Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., Baraud, F., 2012. Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn) in soils, riverine and marine sediments. *Journal of Geochemical Exploration*. 116-117, 51-59.

Li, X.D., Thornton, I., 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*. 16, 1693-1706.

Loring, D.H., 1990. Lithium a New Approach for the Granulometric Normalization of Trace Metal Data. *Marine Chemistry*. 29, 155-168.

Ludwig, W., Meybeck, M., Abousamra, F., 2003. Riverine transport of water, sediments, and pollutants to the Mediterranean Sea. Athens. UNEP MAP Technical Report.141.

Ludwig, W., Probst, J.L., 1998. River sediment discharge to the oceans: present-day controls and global budgets. *Am. Journ. Sci*. 298, 265-295.

Marin, B., 1998. Répartition et fractionnement géochimique des éléments traces dans les sédiments marins. Application à la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée Nord-Ouest, France). Thèse de doctorat, Université de Perpignan. p.393.

Maring, H., Settle, D.M., Buat-Ménard, P., Dulac, F., Patter, C.C., 1987. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature*, 330, 154-156.

Martin, J.M., and Whitfield, M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. C. S. Wong et al. (eds.), *Trace Metals in Sea Water*. Springer Science Business Media New York.

Martínez-Santos, M., Probst, A., García-García, J., Ruiz-Romera, E., 2015. Influence of anthropogenic inputs and a high-magnitude flood event on metal contamination pattern in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment. *Science of the Total Environment*. 514, 10–25.

Millot, R., Allègre, C.J., Gaillardet, J., Roy, S., 2004. Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chemical Geology*. 203, 75–90

Milliman, J., 2001. River Inputs, in *Encyclopedia of Ocean Sciences*, 2nd edn., edited by A. Thorpe and K. K. Turekian, pp. 2419–2427, Academic Press, New York.

Moore, H., 1977. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 11, 1239–1243.

Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science & Technology*. 31, 2277-2286.

Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel river (Spain). *Environment International*. 28, 263–271.

Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geology*. 2, 108–118.

Müller, G., 1981. The heavy metal pollution of the sediments of Neckars and its tributary: A stocktaking. *Chemiker Zeitung*. 105, 157–164.

N'Guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T., Probst, A., 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? *Science of the Total Environment*. 407, 2939–2952.

National Institute of Standards and Technology., 1991. Certificate of analysis Standard reference material 981. Gaithersburg, MD 20899.

National Agency of Hydrologic Resources (ANRH)., 2016., Daily Data Flow in the Outlet of Tafna Catchment from 2000 to 2016, ANRH: Alger, Algeria (anrh.dz/contact.htm).

National Research Council (NRC)., 2001. Basic research opportunities in earth science. National Academy Press. Washington DC, USA.

Ni, L., Li, D., Su, L., Xu, J., Li, S., Ye, X., Geng, H., Wang, P., Li, Y., Li, Y., Acharya, K., 2016. Effects of algae growth on cadmium remobilization and ecological risk in sediments of Taihu Lake. *Chemosphere*. 151, 37–44.

Palanques, A., Masqué, P., Puig, P., Sanchez-Cabeza, J.A., Frignani, M., Alvisi, F., 2008. Anthropogenic trace metals in the sedimentary record of the Llobregat continental shelf and adjacent Foix Submarine Canyon (northwestern Mediterranean). *Marine Geology*. 248, 213–227.

Patel, K.S., Shrivastava, K., Brandt, R., Jakubowski, N., Corns, W., Hoffmann, P., 2005. Arsenic contamination in water, soil, sediment and rice of central India. *Environmental Geochemistry and Health*. 27, 131–145.

Pena-Icart, M., Pereira-Filho, E.R., Lopes Fialho, L., Nobrega, J.A., Alonso-Hernandez, C., Bolanos-Alvarez, Y., Pomares-Alfonso, M.S., 2017. Combining contamination indexes, sediment quality guidelines and multivariate data analysis for metal pollution assessment in marine sediments of Cienfuegos Bay, Cuba. *Chemosphere*. 168, 1267–1276.

Probst, J.L., Amiotte-Suchet, P., 1992. Fluvial suspended sediment transports and mechanical erosion in the Maghreb (Northwest Africa). *Hydrological Science Journal*. 37 (6), 621–637.

Probst, J.L., Messaïtfa, A., Krempp, G., Behra, P., 1999. Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (Northeastern France): Partitioning into aqueous phases, suspended matter and bottom sediments. *In: Mercury Contaminated Site*, R. Ebinghaus et al. Eds., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 502–520, p 539

Radakovitch, O., Roussiez, V., Olivier, P., Ludwig, W., Grenz, C., Probst, J.L., 2008. Inputs of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 77, 285–295.

Ramamoorthy, S., and Rust, B.R., 1978. Heavy Metal Exchange Processes in Sediment- Water Systems. *Environmental Geology*. 2 (3), 165–172.

Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*. 337, 91–107.

Reoyo-Prats, B., Aubert, D., Menniti D., Ludwig, W., Sola, J., Pujo-Pay, M., Conan, P., Verneau, O., Palacios, C., 2017. Multicontamination phenomena occur more often than expected in Mediterranean coastal watercourses: Study case of the Têt River (France). *Science of the Total Environment*. 579, 10–21.

Roussiez, V., Aubert, D., Heussner, S., 2013. Continental sources of particles escaping the Gulf of Lion evidenced by rare earth elements: Flood vs. normal conditions. *Marine Chemistry*. 153, 31–38.

Roussiez, V., Heussner, S., Ludwig, W., Radakovitch, O., Durrieu De Madron, X., Guieu, C., Probst, J.L., Monaco, A., Delsaut, N., 2012. Impact of oceanic floods on particulate metal inputs to coastal and deep-sea environments: a case study in the NW Mediterranean Sea. *Continental Shelf Research*. 45, 15–26

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 ^{133}Cs normalization and lead isotope measurements. *Continental Shelf Research*. 26, 1843–1857.

Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J.L., Monaco, A., Bouloubassi, I., Buscail, R., Saragoni, G., 2006. Sources and sinks of sediment-bound contaminant in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): a multi-tracer approach. *Continent. Environmental Pollution*. 138, 167–177.

Roussiez, V., Ludwig, W., Radakovitch, O., Probst, J.L., Monaco, A., Charriere, B., Buscail, R., 2011. Fate of metals in coastal sediments of a Mediterranean flood-dominated system: an approach based on total and labile fractions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 92, 486-495

Sadaoui, M., Ludwig, W., Bourrin, F., Romeroa, E., 2017. The impact of reservoir construction on riverine sediment and carbon fluxes to the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography*. 17, S0079–6611.

Sinex, S. A., Helz, G. R., 1981. Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay sediments. *Environmental Geology*. 3, 315–323.

Sinex, S.A., Wright, D.A., 1988. Distribution of Trace Metals in the Sediments and Biota of Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*. 19, 9, 425–431.

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

Singh, M., German Müller, G., Singh, I.B., 2002. Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga plain, India. *Water, Air, and Soil Pollution*. 141, 35–54.

Suresh, G., Sutharsan, P., Ramasamy, V., Venkatachalapathy, R., 2012. Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam lake sediments, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 84, 117–124.

Taleb, A., Belaidia, N., Gagneur, J., 2004. Water quality before and after dam building on a heavily polluted river in semi-arid Algeria. *River Research and Applications*. 20, 1–14.

Tam, N.F.Y., Wong, W.S., 2000. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environmental Pollution*. 110, 195–205.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, p. 312.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51, 7.

Thilagavathi, B., Raja, K., Bandana, Das K., Saravanakumar, A., Vijayalakshmi, S., Balasubramanian, T., 2011. Heavy metal distribution in sediments of Muthupettai Mangroves, South East Coast of India. *Journal of Ocean University of China*. 10, 385–390.

Tidjani, A.E.B., Yebdri, D., Roth, J.C., Derriche, Z., 2006. Exploration des séries chronologiques d'analyse de la qualité des eaux de surface dans le bassin de la Tafna (Algérie). *Revue des Sciences de l'Eau*. 19 (4), 315–324.

Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgolander meresuntersuchungen*. 33, 566–575.

Tovar-Sanchez, A., Basterretxea, G., Ben Omar, M., Jordi, A., Sanchez-Quiles, D., Makhani, M., Mouna, D., Muya, C., Angles, S., 2016. Nutrients, trace metals and B-vitamin composition of the Moulouya River: a major North African river discharging into the Mediterranean. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 176, 47–57.

Turner, A., Millward, G.E., Le Roux, S., 2004. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*. 88, 179–192.

Ulses, C., Estournel, C., Durrieu de Madron, X., Palanques, A., 2008. Suspended sediment transport in the Gulf of Lions (NW Mediterranean): impact of extreme storms and floods. *Continental Shelf Research*. 28, 2048–2070.

United State Environmental Protection Agency, (USEPA)., 1988. Special report on ingested inorganic arsenic. Skin cancer; nutritional essentiality. Washington, DC, EPA- 625/3–87/013.

Valette-Silver, N., 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*. 16, 577–588.

Varol, M., 2013. Dissolved heavy metal concentrations of the Kralkızı, Dicle and Batman dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey. *Chemosphere*. 93, 954–962.

Veysseyre, A.M., Bollhofer, A.F., Rosman, K.R., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2001. Tracing the Origin of Pollution in French Alpine Snow and Aerosols Using Lead Isotopic Ratios. *Environmental Science & Technology*. 35, 4463–4469.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59 (7), 1217–1232.

Weiss, D., Boyle, E.A., Wu, J., Chavagnac, V., Michel, A., Reuer, M.K., 2003. Spatial and temporal evolution of lead isotope ratios in the North Atlantic Ocean between 1981 and 1989. *Geophysical research*. 108, 148-227.

Wildi, W., Dominik, J., Loizeau, J.L., Thomas, R.L., Favarger, P.Y., Haller, L., Perroud, A., Peytremann, C., 2004. River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. *Lakes & Reservoirs: Research and Management*. 9, 75-87.

Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, Jr. R.G., Burney, L.C, Lewis, F.G., Rawlinson, C.H., 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science & Technology*. 23, 314-320.

Zettam, A., Taleb, A., Sauvage, S., Boithias, L., Belaidi, N., Sánchez-Pérez, J.M., 2017. Modelling Hydrology and Sediment Transport in a Semi-Arid and Anthropized Catchment Using the SWAT Model: The Case of the Tafna River (Northwest Algeria). *Water*. 9 (3) 216, 18p.

Chapitre V : Distribution, origine et devenir des terres rares dans les sédiments de la Tafna

V.1. Introduction

La concentration des terres rares (REE) dans les écosystèmes aquatiques dépend du type de substrat rocheux ainsi que des processus géochimiques et biologiques (Zhang et al., 2001; Cidu et al., 2013). L'altération minérale est une source importante de ces éléments dans les sols (Price, 1995). Cependant, 95% de toutes les ressources minérales contenant des REE dans le monde ne sont concentrées que dans trois minéraux phosphatés (bastasase, monazite et xénotime, d'après Gupta et Krishnamurthy, 2005), ainsi que dans les carbonates, les fluorures et les silicates (Tyler, 2004 ; Pendas et Mukherjee, 2007). La répartition des REE dans le milieu aquatique dépend dans une large mesure de (i) la formation de complexes chimiques solubles, (ii) la sorption à la surface des matières cristallines et amorphes, (iii) la co-précipitation avec des produits d'altération, (iv) l'adsorption avec les oxy-hydroxydes de Fe et Al, et (v) leur concentration dans la biosphère.

Les terres rares sont considérées comme des micropolluants émergents dans les systèmes aquatiques (Hissler et al., 2014 ; Gonzalez et al., 2014). C'est en 1990 que pour la première fois des terres rares d'origine anthropique ont été découvertes dans les eaux de rivières en Allemagne. Une concentration élevée en Gd a été détectée ; il est utilisé comme un agent de contraste pour le diagnostic médical (IRM, imagerie par résonance magnétique) et est rejeté avec les eaux usées (Bau and Dulski, 1996 ; Bau et al., 2006 ; Elbaz-Poulichet et al., 2002). En effet, la demande mondiale en REE ne cesse d'augmenter et est passée de 136,000 t par an en 2010 à 185,000 t par an en 2015 (Humphries, 2011) pour différentes utilisations. Citons par ex. les aimants permanents (Pr, Nd, Sm), les catalyseurs de raffinage du pétrole (La, Ce), les poudres de polissage (Ce), les écrans LCD (Eu), entre autres produits de haute technologie ; ils peuvent également être incorporés aux engrais minéraux utilisés en agriculture (Baba et al., 2011 ; Xie et al., 2014 ; Diehl et al., 2018).

Les terres rares peuvent être fortement contrôlées par le pH, les conditions d'oxydoréduction, les réactions aqueuses et les complexes de surface (Song et Li, 1998 ; Zhang et al., 1998). Ces paramètres et d'autres conditions environnementales contrôlent ou influencent les processus d'adsorption, de désorption, de complexation ou de précipitation simultanée des REE sur les différentes fractions chimiques du sédiment (Song 1998 ; Aubert et al., 2004). Les REE sont également connues pour leur grande affinité pour les fractions fines des sédiments, surtout les terres rares légères (Cullers et al., 1975 ; Caetano et al., 2013).

Dans les régions semi-arides, le degré élevé de fluctuations climatiques, les crues intenses, la faible couverture végétale, l'exploitation excessive des sols ont un impact important sur l'érosion, la sédimentation, le transport fluvial, les problèmes de sédimentation des barrages et, en conséquence sur les paramètres socio-économique des pays relatifs (Lahlou, 1994).

Ce chapitre a pour objectifs : de (i) quantifier les terres rares et analyser leur répartition dans les sédiments du bassin de la Tafna, (ii) identifier les distributions et anomalies, les sources naturelles et anthropiques, ainsi que leurs principaux paramètres de contrôle, (iii) évaluer l'influence des conditions hydrologiques et des barrages sur le transfert des terres rares vers l'aval, et enfin, (iv) déterminer la fraction disponible de terres rares dans les sédiments.

V.2. Principaux résultats et conclusions

Les concentrations des terres rares dans la Tafna varient entre $42.22 \mu\text{g.g}^{-1}$ to $0.21 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Ce et Tm=Lu, respectivement, et se situent dans la gamme d'autres bassins carbonatés (Sebou, NW Maroc (Leleyter, 1998) et Gascogne, SW France (N'Guessan, 2008)). Les terres rares légères (LREE) et moyennes (MREE) sont les plus enrichies contrairement aux terres rares lourdes (HREE).

La concentration des terres rares des roches de la Tafna varie entre $15.26 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $0.15 \mu\text{g.g}^{-1}$. La normalisation des REE des sédiments avec les roches de la Tafna était plus en accord avec les processus classiquement observés en termes de transport fluvial en aval et de processus d'érosion (appauvrissement relatif en HREE), contrairement à une normalisation avec le PASS.

Un enrichissement modéré a été mise en évidence pour certaines terres rares (LREE et MREE). Si ces enrichissements sont liés à des processus naturels, l'influence locale de plusieurs activités industrielles, déchets domestiques et/ou médicaux, n'est pas exclue. Les stations DamB, MG, M2, I5 et T5 présentent un enrichissement, toutefois les stations I5, T5, M2 n'ont pas été identifiées, comme présentant une contamination marquée par les éléments traces métalliques (cf. chapitre IV), mais l'inverse pour la station T6 située après le barrage DamB qui comme la station MG présentent des sédiments contaminés par les éléments traces métalliques (chapitre IV). La station I5 est située à proximité de l'usine de céramique CERAMIR avec un déversement ponctuel de déchets industriels dans les rivières. En effet, la fabrication de céramique utilise du kaolin, qui est enrichi en terres rares et en yttrium ainsi que des colorants purs contenant des terres rares. Une concentration élevée en Y dans I5 et T5 plaide également pour une contribution anthropique, ainsi que la proportion la plus élevée de Gd anthropique (entre 16 et 18%) dans ces stations.

Dans les sédiments de la Tafna la présence d'une anomalie Eu positive a été démontrée sur tous les sites d'échantillonnage, anomalie qui pourrait être associée à la présence des carbonates comme déjà observé par Leleyter et al., (1999) et aussi due à la présence des feldspaths. En effet, l'anomalie la plus fréquente a été observée dans les stations amont et était cohérente avec la présence de matériaux moins altérés tels que le feldspath, l'anomalie Eu dans les roches sédimentaires est généralement interprétée comme étant héritée de roches mères ignées.

Nous avons démontré que le barrage (DamB) joue un rôle dans la rétention des terres rares légères (LREE) et ralentit le transfert « normal » des terres rares moyennes et lourdes (MREE et HREE) vers l'aval, constituant une rupture du transfert d'érosion naturelle d'amont vers l'aval.

La relation entre les terres rares et les composés chimiques des sédiments (Ca, Al, Fe, Mn, Th, Y, U et le COP), ainsi que la texture des sédiments (fraction <63µm), a montré une corrélation négative des terres rares avec Ca, alors qu'elle est positive avec l'argile. En effet, les terres rares ayant des rayons ioniques similaires à Ca, elles peuvent se substituer au Ca des carbonates et s'adsorbent facilement sur les argiles. Les terres rares légères sont contrôlées et adsorbées par les fractions fines, telles que les argiles et/ou les oxydes d'Al et de Fe alors que les terres rares lourdes sont davantage adsorbées sur les limons grossiers.

MREE et HREE (surtout pour les éléments Eu, Gd, Tb, Dy, Ho et Er) sont les terres rares les plus extractibles à l'EDTA, en particulier en hautes eaux. Ces terres rares se trouvent généralement complexés avec des oxydes Fe/Mn contrairement aux LREE qui ont une préférence pour la fraction résiduelle. Les stations amonts T1 et T3 malgré un faible enrichissement présentent une fraction extractible relativement élevée. Ceci est cohérent avec les résultats précédents sur les ETM (chapitre V), confirmant l'idée que l'extractibilité de ces éléments n'est pas proportionnellement liée à l'enrichissement.

Les conditions hydrologiques ont influencé la distribution et le transport des terres rares en aval, en fonction des sources des terres rares (anthropique ou altération naturelle), ainsi que la texture qui est différente d'une condition hydrologique à l'autre.

Ces données peuvent ainsi contribuer à l'évaluation de l'érosion continentale (qui préoccupe beaucoup les pays d'Afrique du Nord dans des conditions climatiques hasardeuses) et au transport de particules par les fleuves jusqu'à la mer Méditerranée, ainsi qu'à l'évaluation des perturbations liées aux activités anthropiques au sein de la rivière.

V. 3. Publication

Ce travail a fait l'objet d'un article présenté ci-dessous.

Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2019. Origin, distribution, and behaviour of rare earth elements in river bed sediments from a carbonate semi-arid basin (Tafna River, Algeria). *Applied Geochemistry*. 106, 96-111.

Origin, distribution, and behaviour of rare earth elements in river bed sediments from a carbonate semi-arid basin (Tafna River, Algeria)

A. Benabdelkader^{1,2}, A. Taleb², J.L. Probst¹, N. Belaidi², A. Probst^{1*}

¹*EcoLab, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France*

²*LEcGEN, Université de Tlemcen, Tlemcen, Algeria*

Abstract

The behaviour and sources of rare earth elements (REE) in river sediments were investigated at ten stations and two dams of the Tafna basin (Northern Algeria) during contrasting hydrological conditions and using a combination of normalisation procedures, REE anomalies, various REE ratios, and multivariate statistical analysis. The ranking and REE concentrations were in the range of other carbonated areas. The classical fractionation of the heavy REE (HREE) erosion pattern, evidenced from upstream to downstream by the La/Yb or Sm/Yb ratios, was disturbed by the presence of dams, which retained the light REE (LREE) in particular. The hydrological conditions, particle size, and geochemical characteristics controlled the REE patterns. The LREE were associated with clay minerals and HREE with coarse silts, whereas carbonate and particulate organic carbon (POC) did not influence the transport downstream. The total concentration of REE in sediments was not strongly affected by anthropogenic inputs from various sources (industrial activities, and domestic or medical wastes). Indeed, some LREE enrichment and anomalies were detected at a few stations and locally for Gd, Tb, and Yb. However, the anthropogenic contribution can partially be hidden by dilution due to particle erosion. High flow increased the LREE and MREE enrichment and LREE/HREE fractionation in some places due to erosion processes and anthropic influences (dam releases and local wastes inputs). Middle REE (MREE) and HREE were the most extractable elements unlike LREE (which are the most concentrated), particularly during high water conditions. Finally, the REE demonstrated the impact of natural processes (hydrological, geochemical, and physical) and some anthropogenic disturbances (waste inputs, fertilisers, and dams). This might inspire to develop such investigations in other similar semi-arid basins undergoing various pressures. The use of local bedrock as a reference and a set of geochemical and statistical tools, is recommended.

*Corresponding author

anne.probst@ensat.fr

Keywords: Rare earth elements, bottom sediments, hydrological conditions, dams, erosion, contamination

1. Introduction

Rare earth elements (REE), from the lightest lanthanum (La) to the heaviest lutetium (Lu) and Ytterbium (Yb), are characterised by similar chemical properties. They have been commonly used as input provenance markers, to investigate weathering and meteorisation processes in drainage basins, as tracers of changes in environmental conditions in water and sediments (Sholkovitz, 1995; Borrego et al., 2004), or to reconstruct REE dispersal patterns (Depetris et al., 2003; Lee et al., 2008; Xu et al., 2009). Indeed, they are known for their high affinity for fine grain size fractions in soils or sediments (Cullers et al., 1975; Ramesh et al., 2000; Caetano et al., 2013; Bayon et al., 2015), and also for their association with several chemical fractions (Zhang et al., 1998; Gu et al., 2001; Aubert et al., 2004; Davranche et al., 2008). Carbonates, iron oxides, and organic matter are thought to be among the more important controlling factors of REE (Leybourne and Johannesson, 2008; Zhang et al., 2014). The grain size, mineralogy, and carbonate content of sediments could thus contribute to the significant differences in the distribution and fractionation of REE (Yang et al., 2002; Feng, 2010; Suja et al., 2017). However, such investigations are still poorly documented for sediments under carbonated conditions and according to Leybourne and Johannesson, (2008), there is a need for more data from eroded material from around the rivers of the world.

Parameters such as pH, redox conditions, aqueous and complex surface reactions (Song and Li, 1998; Zhang et al., 1998), as well as other environmental conditions, can strongly control or influence the processes of adsorption, desorption, complexation, and co-precipitation of the REE in the various sediment chemical fractions (Song and Li, 1998; Aubert et al., 2004), i.e., the fractionation of REE in the leachable fraction (Zhang et al., 1998; Yang et al., 2002; Leleyter et al., 2012).

River bottom sediments constitute storage material for contaminants that can be removed and transported downstream with successive storm flow events (Probst et al., 1999; N'Guessan et al., 2009; Leleyter et al., 2012; Roussiez et al., 2013). Recognised worldwide as emerging micro pollutants in aquatic systems (Gonzalez et al., 2014; Hissler et al., 2014), the high REE concentration in sediments can be attributed to higher inputs from sources such as terrestrial weathering and anthropogenic activities (Ramesh et al., 1999). Indeed, REE have been frequently used to evaluate anthropogenic influences and sources for river waters or sediments

(Bau and Dulski, 1996; Fuganti et al., 1996; Xu et al., 2012; Gallelo et al., 2013). The natural distribution of REE in water, soil, and sediment from densely industrialised and populated regions can be altered by anthropogenic influences (Nozaki et al., 2000; Elbaz-Poulichet et al., 2002; Oliveira et al., 2003; Kulaksiz and Bau, 2007; Di Leonardo et al., 2009; Rabiet et al., 2009). The widespread and growing relevance of REE in a number of industrial, agricultural, and medical technologies and procedures (Bau and Dulski, 1996) has become evident in the last decades (USEPA, 2012) since they are used in various applications, such as permanent magnets (Pr, Nd, Sm), catalysts for petroleum refining (La, Ce), polishing powders (Ce), and LCD screens (Eu) among other high technological products; they can be also incorporated to fertilisers (Baba et al., 2011; Xie et al., 2014; Diehl et al., 2018). Gd and some other REE are heavily used. The growing medical use of REE over the last decades (Lerat-Hardy et al., 2019) together with their high-tech applications, should demonstrate the urgent need for investigations into these elements (Gwenzi et al., 2018). Even if Gd is mainly transported as a dissolved fraction (Kulaksiz and Bau, 2013), according to Migaszewski and Gałuszka (2015) the origin and mechanisms of controlling the LREE, MREE, or HREE enrichment in soluble and solid fractions are still unknown. It is particularly unclear whether the REE patterns are linked to the aqueous processes or are related to the source of these elements (Ebrahimi and Barbieri, 2019). In recent reviews, Rogowska et al. (2018) reported the scarcity of information on the level of Gd in aquatic sediments and the lack of any speciation analysis (China, Australia, Europe) and Migaszewski and Galuska et al. (2015) highlighted the need to improve our knowledge about behaviour and origin of REE in the environment.

REE thus have a great potential as geochemical tracers in soils or river sediments due to their strong binding capacity, low natural background, low mobility, chemical stability, and the availability of a range of these elements with similar properties (Zhu et al., 2011). REE have been characterised neither as essential elements for life nor as strongly toxic elements in the environment (Hu et al., 2006). Although the environmental toxicity of REE is largely unknown, environmental contamination has already been found in some mineralised areas, as well as in soils that are affected by the long-term application of sludge. Several negative effects of REE on organisms have been reported (Wang and Liang, 2015). Gonzalez et al. (2014) reviewed the scarce knowledge about the ecotoxicity of these emerging micro contaminants for a proper risk assessment of the REE in aquatic and terrestrial systems.

Indeed, as a first step in adding to the total concentration data, it is necessary to investigate the distribution of REE in non-residual fractions of sediments from rivers receiving anthropogenic

inputs. This step is of importance since it enables us to appreciate the potential of REE that could end up in river water if physico-chemical conditions change, and therefore could become potentially available and a risk to living organisms (Gwenzi et al., 2018).

The alternance of river flow conditions is responsible for the transport, storage, and remobilisation of river sediments, and thus of REE linked to solid material. The behaviour of most metals in sediments according to river flow conditions has been quite frequently investigated in the literature (e.g. Roussiez et al., 2013; Martinez et al., 2015). However, REE patterns have been less investigated in southern countries where dams are constructed with an increasing frequency and flood events are more severe. Dams are known to retain sediments and the associated metals transported during high flow (Audry et al., 2004). However, few data exist for the REE patterns in dam sediments (Franklin et al., 2016) and for the role of dams in the transfer of these elements downstream (Yang et al., 2002).

In North Africa, the high degree of climatic fluctuations, intense flood events, low vegetation cover, and excessive soil exploitation have a big impact on erosion, yield sediment, fluvial transport, and dam sedimentation issues, and consequently, on the socio-economic parameters of the countries in this region (Lahlou, 1994). Some studies have investigated the behaviour of REE in river sediments around the world (Sholkovitz, 1995; Leleyter et al., 1999; Yang et al., 2002; Ma et al., 2011) and especially in the estuaries of Mediterranean Rivers (Borrego et al., 2004; Roussiez et al., 2013), however, there are very few along river channels (Bounouira et al., 2013) in Northern Africa. In addition, the potential anthropogenic sources, the role of anthropogenic influences such as the presence of dams along the river channels, and the role of hydrological conditions on the REE extractability, were not investigated considering those hydroclimatic conditions. The Tafna basin was investigated in this study as one of the major contributing rivers to the Mediterranean Sea. The contamination of bed sediments by trace metals from various sources has been evidenced (Taleb, 2004; Benabdelkader, 2018). However, the REE distribution and their origin, as well as the influence of hydrological conditions, anthropogenic inputs, and management structures on REE transport downstream the river channel have not yet been studied.

In this study we hypothesise that: (i) the composition of REE in sediment evolved along the river channel as a consequence of various natural or anthropogenic inputs, the presence of dams, and erosion processes; and (ii) hydrological conditions influence the patterns and extractability of REE in sediment.

To verify these assumptions, the objectives of this study were to: 1) quantify REE and evaluate their patterns in river bed sediments from upstream to downstream in the Tafna basin in contrasting hydrological conditions; 2) identify REE anomalies, fractionation ratios, and controlling parameters such as texture, carbonate, organic matter, and oxides contents; 3) evaluate the influence of constructed dams on REE transfer downstream; and 4) determine the main extractable fraction of REE in sediments.

2. Material and method

2.1. Description of the study area

The Tafna watershed is located in the Northwest of the Algerian territory, extending into Morocco (27% of the total area of the basin i.e. 7245 km²). The basin is delimited to the north by the mountains of Traras, to the south by the mountains of Tlemcen, to the west by the Beni-Snassen Mountains in Morocco (BS Mountains), and to the east by the Sebaa-Chioukh Mountains (SC Mountains) (Fig. 1). The main stream is the Tafna wadi, whose source is at an altitude of 1100 m on the southern slope of the Tlemcen Mountains at the level of Ghar Boumaaza (GB Source). It flows 170 km along an average slope of 6.5% and empties into the Mediterranean Sea. The Isser wadi is the main right-end tributary of the Tafna wadi, originating at an altitude of 900 m. With a slope of 6.9%, it flows into the Tafna with a confluence at 80 m of altitude in the plain close to the Tafna outlet (Fig. 1).

For the whole Tafna basin, the slope ranges from < 5% to > 30%. In the Mouillah sub-catchment, the slope is estimated to be < 5%, with an erosion rate of 400 t km⁻² yr⁻¹. In the upstream Tafna basin, the slope is > 25% and it exceeds 30% in the Isser sub-catchment with an erosion rate of 1000 t km⁻² yr⁻¹ (Tidjani et al., 2006; Zettam et al., 2018).

The climate of the Tafna basin is of Mediterranean type with a sub-arid tendency; the average precipitation ranges between 183 and 474 mm and the mean annual temperature is 18 °C (period 2000–2015). The daily temperature can reach up to 47° (2009), which increases the rate of evapotranspiration. The hydrological regime is Mediterranean, alternating heavy storm events and severe drought periods; the mean annual flow over the last fifteen years varies between 0.11 m³ s⁻¹ (2008) and 10.95 m³ s⁻¹ (2014) at the downstream station (National Agency of Hydrologic Resources (ANRH), 2016).

The agricultural land is mainly used for cereals, which cover 1699 km² (23.6% of the total area), 342 km² for horticulture (4.75% of the total area), and 263 km² for arboriculture (3.65% of the total area) (Algerian Ministry of Agriculture, 2011). Some forests, sparse vegetation, and pasture occupy mainly the upper basin, whereas irrigated crops cover the rest (Benabadji et Bouazza, 2001).

The Tafna basin is divided into two zones of bedrock types: the upstream part where the river runs in a canyon through Jurassic rocks rich in limestone and dolomite, and the downstream part where it drains a tertiary basin characterised by Miocene marls covered by recent alluvium belonging to the quaternary (Guardia, 1975; Taleb, 2004).

Calcareous soils dominate the upper part of the basin, whereas salt soils are encountered in the middle course of the Tafna Wadi (Khaldi, 2005). Approximately 50 quarries that exploit clays or limestone to make aggregates are distributed in the Tafna basin.

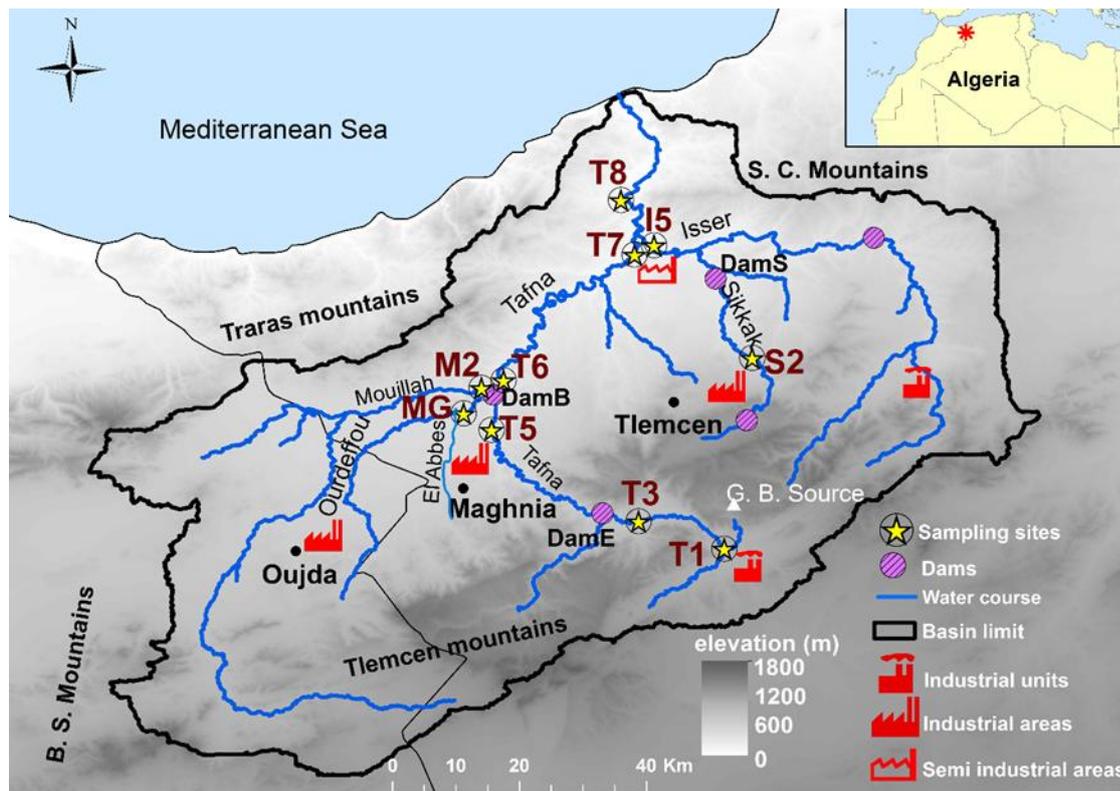


Fig. 1: Study area, elevation, and sediment sampling sites in the Tafna river basin (northwestern Algeria) (treated map of digital elevation data source, de Ferranti, 2014 (<http://www.viewfinderpanoramas.org>)).

The Tafna watershed is thus characterised by a semi-arid climate, limestone dominant lithology, strong erosion due to erratic storm events, and a degraded vegetation cover, in addition to the presence of dams. These characteristics are similar to those of large river basins in the Maghreb

region and consequently, the Tafna can be considered a representative of other basins in Morocco (Moulouya Basin, Tekken and Kropp, 2012; Tovar-Sanchez et al., 2016); Algeria (Chelif Riber Basin, Saint Martin et al., 1992; Taibi et al., 2015; Wadi Rhumel-Boumerzoug, Bentellis-Mosbah et al., 2003); and Tunisia (Medjerda Basin, Bouraoui et al., 2005).

2.2. Sampling strategy and anthropic activities

In this study, ten river stations (T1, T3, T5, MG, M2, T6, T7, S2, I5, and T8) and two dams (DamS and DamB) were sampled (Fig. 1). These stations were chosen on the basis of preliminary survey results and as described in Benabdelkader et al. (2018), due to the presence of several anthropic activity sources (industrial and agricultural) and also to the hydrology of the basin from upstream to downstream to the Mediterranean Sea (Fig. 1). The stations are located as follows: downstream industrial units and villages, with a textile industry (T1); ENOF (bentonite business: $600 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$), ENCG (fats business: $528 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$), ERIAD (corn mill $1600 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$), and effluents from Maghnia town including hospital waste (MG); downstream from the industrial unit CERTAF (ceramics: $130 \text{ m}^3 \text{ day}$) (T5) (Tidjani, 2006); at the outlet of the Mouillah tributary (M2), T5 and M2 being located at the DamB entrance; at DamB outlet (T6), and downstream of a large flat agricultural area with a lot of river meanders between (T7); downstream of a public dump, urban effluents including hospital waste from the eastern part of Tlemcen city, and industrial effluents (S2); at the outlet of the main downstream tributary Isser wadi, immediately downstream of the ceramic industry (CERAMIR) (I5) (Ministry of Energy and Mining of Algeria, 2007); and at the outlet of the whole Tafna basin for (T8) outside of any seawater influence.

In this basin, several main dams were constructed, including DamB—Bougrara Dam—the largest one in the basin with a capacity of 177 million m^3 , DamE—Beni Bahdel—with a capacity of 66 million m^3 , and DamS with a capacity of 27 million m^3 (National Agency for Dams and Transfers (ANBT)). In the upstream part of the Tafna basin there is a textile industry and 5 main dams (among which are DamB and DamS), ensuring water supplies along the river course. These dams, after filling, are sparsely emptied during high water flow periods, leading to the transfer of accumulated sediments downstream.

2.3.Physical and chemical sample treatment

River bed surface sediments (the top 3 cm) were manually collected in polyethylene containers at each sampling site from the river bank where they had accumulated, under running water conditions. The samples were stored in a box and transported the same day to the laboratory. The sampling was performed during four sampling campaigns in recession periods: June 2014 (low water flow), October 2014 (high water flow, corresponding to the first rainfalls after the dry season), February 2015 (high water flow), and August 2015 (low water flow). At each station, bedrock was also sampled from outcroppings of the dominant drainage bedrock in the location. Bottom sediments from two dams (DamB and DamS) were taken during the low water period (August 2015) from the centre area using an Ekman grab (Ekman, 1911; Blomqvist, 1990). The grab was lowered to the sediment surface at 35 m depth and approximately a 10 cm depth of sediment was sampled over a surface of 0.1 m².

2.3.1. Physical treatment

In the laboratory, the samples were air dried, carefully homogenised with an agate mortar and quartered, then sieved (with nylon sieve) to obtain three fractions (a fine fraction < 63 µm), a coarse fraction (63 µm–2 mm), and the fraction > 2 mm and each fraction was weighed.

To determine precisely the texture of the sediment (percentage of clay (< 2 µm), silt (2–63 µm), and sand (63–2000 µm), a microgranulometric analysis was carried out (from 0.01 µm to 3000 µm) using a Horiba LA 950 microgranulometry laser at the EcoLab laboratory. Each sample was treated with a solution of sodium hexa-meta-phosphate to increase the particle dispersion of the solution. The accuracy and precision were 0.6% and 0.1%, respectively.

2.3.2. Chemical treatments and analysis

Mineralisation was performed on the < 63 µm fraction due to its dominance and affinity for metals (Probst et al., 1999).

Each sediment sample was dissolved in a chemical mixture of HF/HNO₃/H₂O₂ following a well calibrated procedure of several steps (Marin, 1998; N'Guessan et al., 2009). In the EcoLab clean room, firstly 100 mg of sediment was digested in a teflon cup with 0.6 mL HNO₃ (suprapure) and 0.5 mL HF at 90 °C for 17 h, then another 0.6 mL HNO₃ was added and incubated overnight

at 85 °C, and finally the solution was evaporated. In a second step, to remove the organic matter, H₂O₂ (0.5 mL) was added at three times in an ultrasonic bath (Branson 1510) at 15 min intervals until the effervescence has disappeared when the solution was stirred. Finally, after a complete evaporation, the residue was recovered with 2 mL HNO₃ 2%. Blanks and the standard sediments SUD-1, WQB-1, and STSD-3 were prepared following the same dissolution procedure.

After the dilution process, the concentration of the major elements Ca, Al, Fe, S, P, and Mn were first analysed on an optical emission spectrometer (ICP-OES Thermo IRIS Intrepid II XDL) at EcoLab (Toulouse, France). Secondly, the concentration of trace elements, REE, Th, Y, Sc, and U were analysed using an inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS Quad AGILENT 7500ce) at OMP (Observatoire Midi-Pyrénées analytical platform, Toulouse, France). The trace elements and major elements are presented in the paper by Benabdelkader et al. (2018) and detailed data can be found in SM Table 1. For the trace metals, the yielded recovery rates for the standards SUD-1, WQB-1, and STSD-3 were between 85% and 110%, and the blank samples used to test for solvent contamination were below the detection limit. The detection limit varies around 0.5 mg L⁻¹ for ICP-OES, and for ICP-MS, the detection limits (DL) was 10⁻² µg L⁻¹.

The major and rare earth elements in the bedrock samples were analysed using an ICP-MS in Center for Petrographic and Geochemical Research (CRPG, Nancy, France) (<http://www.crpq.cnrs-nancy.fr/index.php>) after alkaline fusion with lithium metaborate (Govindaraju and Mevelle, 1987; Garzanti, 2010), using a well calibrated dissolution procedure (Carignan et al., 2001), as for sediment.

Many metal extraction protocols have been used in the literature, however, since in sediments the majority of anthropogenic metals (including REE) are linked to organic matter and oxide compounds, EDTA extraction was frequently used due to its greater ability to extract such element fractions (Beckett, 1989; Leleyter et al., 2012). Such a simple chemical extraction was thus used to determine the available fraction of REE in the sediments: 1 g of sediment was leached with 10 mL of 0.05 mol L⁻¹ EDTA at ambient temperature (20°) and filtered using a 0.22 µm porosity filter (Ghestem and Bermond, 1998). After dilution, the solution obtained was analysed in the same way as the total dissolution of sediment. The extraction process was only performed for sediments from the two campaigns in 2014. Note that Sm was not detected during

the analytical process since at pH 7.5, it is the most retained REE during an EDTA extraction (Fernandez and Alonso, 2008).

The particulate organic carbon (POC) was analysed with an NA 2100 Protein (Thermo Fisher) at EcoLab laboratory. Every sediment sample was decarbonated with HCl (2N). Usually the addition of HCl lasts 48 h by drips, however, for the Tafna sediment which is much enriched in carbonates, the 48 h period was exceeded until the disappearance of effervescence was observed. Subsequently, 5 mg of each sample was analysed.

2.4.Data treatment

To investigate REE patterns along the Tafna river, for some results, the basin was divided into two groups of stations: the stations from the upper basin (T1, T3, T5, MG, M2, DamB, T6, and T7) and those from the main right-hand tributaries joining the Tafna river in its lower part upstream of the estuary of the basin (stations S2, I5, T7, and T8).

As usually performed in the literature (Sholkovitz, 1995; Romero-Freire et al., 2018), the REE were divided into three sub-groups: LREE (from La to Nd), MREE (from Sm to Gd), and HREE (from Tb to Lu).

2.4.1. Normalisation and element ratio

The relative abundance of REE was normalised to the local bedrock to assess the enrichment or depletion of sediments from their bedrock origin, which is more representative than a distant or global reference (Inguaggiato et al., 2017), as has been observed for other metals (N'Guessan et al., 2009; Benabdelkader et al., 2018). Nevertheless, we used also the normalisation to Post Archean Australian Shale (PAAS, Taylor and McLennan, 1985), since this composition has been most frequently used in normalisation procedures, facilitating the comparison with data in the literature (McLennan et al., 1980; Moller et al., 2002; Tranchida et al., 2011).

Variations and the behaviour across the REE series were indicated by the proportion of enriched light rare earth elements (LREE) with respect to medium rare element (MREE) and to heavy rare earth elements (HREE). This was illustrated by the $(La/Yb)_n$ ratio (representative of LREE/HREE), $(La/Sm)_n$ ratio (representative of LREE/MREE), and $(Sm/Yb)_n$ ratio (representative of MREE/HREE), respectively (Condie, 1993; Mao et al., 2014; Inguaggiato et al., 2017), where n = every element concentration in sediment normalised to its concentration in bedrock.

2.4.2. REE anomalies calculations

Anomalies in the normalised REE trends have been frequently used to identify sources of some elements and particular processes such as fractionation (Sholkovitz, 1995; Moller et al., 2002) In this study, the anomalies were calculated for Eu and Gd using three equations.

The calculation of the Eu positive or negative anomaly (Eu_n/Eu_n^*) according to its neighbouring pairs of elements was proposed (Eq. 1) and has been used by several authors (Elderfield and Greaves, 1982; Taylor and McLennan, 1985; Bau and Dulski, 1996).

$$Eu_n/Eu_n^* = (Eu)_n / [(Sm)_n \times 0.67 + (Tb)_n \times 0.33] \dots\dots\dots (Eq. 1)$$

The Ce, Yb, and Tb anomalies were calculated respectively, as follows (De Baar et al., 1985; Sholkovitz, 1995):

$$Ce/Ce^* = 3(Ce)_n / [2(La)_n + (Nd)_n] \dots\dots\dots (Eq. 2)$$

$$Yb/Yb^* = (Yb)_n / [1/2(Tm)_n + Lu_n] \dots\dots\dots (Eq. 3)$$

The gadolinium anomaly (Gd_n/Gd_n^*) was estimated according to (Eq. 2) (Bau and Dulski, 1996).

$$Gd_n/Gd_n^* = (Gd)_n / (0.33(Sm)_n + 0.67(Tb)) \dots\dots\dots (Eq.4)$$

The subscript (n) denotes normalisation to the bedrock, and the superscript (*) denotes the geogenic background (extrapolated/ interpolated) (Kulaksız and Bau, 2013).

The anthropogenic fraction of Gd (Gd_{anth}) was calculated using the following equations:

$$Gd^* = Gd_n^* \times Gd_{bedrock} \dots\dots\dots (Eq. 5)$$

$$Gd_{anth} = Gd_{measured} - Gd^* \dots\dots\dots (Eq. 6)$$

$$Gd_{anth} (\%) = \frac{Gd_{anth}}{Gd_{measured}} \times 100 \dots\dots\dots (Eq. 7)$$

Where $Gd_{measured}$ was the Gd concentration in sediment and $Gd_{bedrock}$ was the concentration of Gd in the local bedrock (Lawrence et al., 2009).

A value of 1 means that the element was not fractionated relative to the crustal composition, whereas a depletion relative to its neighbouring REE yields values >1 (positive anomalies) or <1(negative anomalies) (Sholkovitz, 1995).

2.5. Statistical analysis

The statistical investigation was carried out using Excel (2010, Microsoft®) and STATISTICA (StatSoft, Inc., Dell Software, France) software version 8.0.306.0 (2007). R software (R Foundation for Statistical Computing, Vienne) version 3.3.1 was used for the Principal Component Analysis (PCA), which was performed on raw data transformed with log-ratio data using the rgr package. The exception was for grain size, which was not measured in the same units as the elements.

3. Results

3.1. Particle size distribution of the sediment samples

The grain size distribution was assessed in the bulk fraction (<2000 μm) and the fine fraction (< 63 μm) of sediment from the different stations during two contrasting hydrological conditions (high water and low water). The fine fraction was used in the REE investigations (Table 1).

Table 1: Mean relative texture composition (in %) of the bulk sediment (< 2000 μm) and of the fine fraction (< 63 μm , used to determine REE concentrations), during two contrasting hydrological conditions (LW: low water and HW: high water) in the 2014 and 2015 campaigns (except for the dams which were only sampled in LW in 2015) at the sampled stations (see Fig. 1). Clay: <2 μm ; fine silt: 2–20 μm ; coarse silt: 20–63 μm ; silt: 2–63 μm ; sand: 63–2000 μm ; na: no data.

Station	Bulk sediment (<2000 μm)						Fine fraction (<63 μm)					
	Clay (%)		Silt (%)		Sand (%)		Clay (%)		Fine Silt (%)		Coarse Silt (%)	
	HW	LW	HW	LW	HW	LW	HW	LW	HW	LW	HW	LW
T1	2	10	12	64	86	26	13	14	59	57	28	29
T3	1	6	20	52	79	42	6	11	51	59	43	30
T5	15	21	51	47	34	32	22	29	50	49	28	22
MG	1	1	13	34	86	65	4	5	40	51	56	44
M2	17	27	43	62	40	11	27	25	58	64	15	11
T6	0	12	11	59	89	29	8	17	65	55	27	28
T7	5	23	39	74	56	3	15	27	48	51	37	22
S2	2	4	15	60	83	36	7	6	43	58	50	36
I5	23	9	67	51	10	40	22	17	57	50	21	33
T8	10	19	38	69	52	12	20	22	45	50	35	28
DamB	na	25	na	75	na	0	na	25	na	73	na	2
DamS	na	25	na	65	na	10	na	31	na	52	na	17

3.1.1. Bulk fraction

In the bulk fraction, the clay and silt relative content was higher (silt dominant) in low water conditions than high water conditions for every station, except I5 (for clay and silt) and T5 (for silt). In contrast, the sand content was higher during high water conditions, except at the I5 station. During low and high water conditions, the highest percentages of clay were observed in M2, T7, and T5 with (27 to 21 %) and in I5, M2, and T5 (23 to 15 %), respectively, and of silt in T7, T8, and T1 (74 to 64 %) and in I5, T5, and M2 (67 to 43 %), respectively.

The sediments from the two dams, which were only collected during low water conditions in 2015, have roughly the same texture, dominated by silts, with a 10 % sand composition for DamS.

3.1.2. Fine fraction

In the fine fraction, the percentage of clay was between 4 and 29 %; the clay content was higher in the low water condition than the high water condition for all stations, except I5, and to a lesser extent in M2 and S2, where it was approximately equivalent. The fine silt was the main fraction in LW conditions and in most of the stations during high flow conditions, except at MG and S2. This fraction was also higher in LW than HW, except at T6 and I5, and to a lesser extent T1 and T5. The coarse silt fraction ranged between 11 and 56 % and was found to be higher in HW, except at I5, and to a lesser extent at T1 and T6.

In the dams, fine silt was also the dominant fraction. Clay and coarse silts were found to be higher in DamS (31 % and 17 %, respectively) than in DamB (25 % and 2 %, respectively). In contrast, fine silt was higher in DamB (73 %) than DamS.

3.2.REE concentrations and other reference elements in sediment

Table 2 presents the average concentration of REE and trace elements (Th, Y, Sc, and U) in the Tafna River bed sediments collected during four campaigns at ten sites and two dams (DamB and DamS), as well as in local bedrock (BR) and bedrocks taken as a reference (PAAS, McLennan, 2001; and carbonates, Turekian and Wedepohl, 1961).

The average ranking of concentrations was as follows: Ce>La>Nd>Pr>Sm>Gd>Dy>Yb>Er>Eu>Ho>Tb>Tm=Lu, from 42.22 to 0.21 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Ce

and Tm=Lu, respectively. These concentrations are in the vicinity of the concentrations found in other carbonate rivers, such as the Sebou River (NW Morocco; Leleyter, 1998) and the Gascogne Rivers (N'Guessan, 2008), although they are higher in the Sebou (except Pr and Ce). The REE concentrations followed the same order of classification as in the Tafna, however, the HREE are less concentrated in the sediments from the Gascogne area, whereas the opposite is true for LREE and MREE (except Gd). A reverse pattern was observed for the Sebou River. Moreover, the CaO concentration in the Tafna sediments (8.13 to 34.50 %, Benabdelkader et al., 2018) was higher than in the Sebou River (9.14 and 19.10 %, Leleyter, 1998) and in the Gascogne Rivers (0.28 and 14.62 %, N'Guessan et al., 2009).

The concentrations of REE from the Tafna sediments are much lower than the values (104 and 0.58 $\mu\text{g g}^{-1}$) observed in sediments from the Bouregreg silicate basin (Morocco, Bounouira et al., 2008), but in the range of two basins draining mining waste from southern Spain (45.79 for Ce and 0.17 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Lu for the Odiel and Tinto Rivers in Spain (Borrego et al., 2004)). Only the concentrations of La and Yb slightly exceeded those of the Tafna.

The average ΣREE in the Tafna sediments was 102 $\mu\text{g g}^{-1}$ and varied between 153.39 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 90.27 $\mu\text{g g}^{-1}$ in DamB and T3, respectively. Based on ΣREE , the stations ranked as follows: DamB>I5>DamS>T5>T7>M2>T8>MG>T6>T1>S2>T3. The I5 station, at the outlet of the Isser tributary, had the highest concentrations of LREE, MREE, and HREE. The most concentrated element was Ce (54.36 $\mu\text{g g}^{-1}$) for LREE, Sm (4.69 $\mu\text{g g}^{-1}$) for MREE and Dy (1.15 $\mu\text{g g}^{-1}$) for HREE. The REE in sediment from the I5 station were even more concentrated than in DamS. Among all the stations from the Tafna River course, the highest REE concentrations were found in sediments from the T5 station, whereas the lowest ones were found in the upstream part of the Tafna (T1 and T3 stations). Indeed, REE in the sediments from DamB and I5 were 1.6 and 1.3 times higher than in those from the other sites, respectively (Table 2).

The REE in the bedrocks collected from the Tafna basin ranged from 15.26 $\mu\text{g g}^{-1}$ to 0.15 $\mu\text{g g}^{-1}$ with $\Sigma\text{REE} = 41.21 \mu\text{g g}^{-1}$ (Table 2). These concentrations were low compared to the Tafna river sediments and to the PAAS reference bedrock (184.77 $\mu\text{g g}^{-1}$, McLennan, 2001), however, they were in the range of or even higher than other carbonate bedrocks (ranging from 11.50 to 0.04 $\mu\text{g g}^{-1}$, for Ce and Tm, respectively (Turekian and Wedepohl, 1961).

The analysed trace element concentrations (Th, Y, Sc, and U) ranked as follows: Y>Sc>Th>U on average for the Tafna sediments. The highest concentrations of Th, Y, and U were found for

the I5 station, which is consistent with the levels of REE and DamB, and contrary to Scandium, which was found at the lowest concentration in I5 ($9.84 \mu\text{g g}^{-1}$) and the highest in the upstream station T1 ($17.18 \mu\text{g g}^{-1}$). The trace elements (Th, Y, Sc, and U) in Tafna bedrock followed the same ranking as in the Tafna sediments, and varied between 10.40 and $2.20 \mu\text{g g}^{-1}$ for Y and U, respectively. The concentration of Th and Sc in the local bedrock was higher than in other carbonate bedrocks, and the opposite was observed for Y (Turekian and Wedepohl, 1961; Olivarez et al., 1991).

Table 2: Rare earth element and trace element (Th, Y, Sc, and U) concentrations in sediments from each sampling sites (mean (\bar{x}), standard deviation (σ)) collected during the four sampling periods, except for the dams (DamB and DamS), which were only sampled once in LW in 2015. The mean value for the Tafna sediment (this study, mean Tafna sed, $n=40$) was the average of the river stations, except the dams. The REE composition of other carbonate rivers is indicated: the Sebou River¹ from the Maghreb area (Morocco, Leleyter, 1998) and the Gascogne Rivers² (SW France, N'Guessan, 2008). The REE concentration in the local Tafna bedrock (mean value, $n=10$), the PAAS³ (McLennan, 2001) and the carbonate bedrocks⁴ (Turekian and Wedepohl, 1961) are shown. (-): not determined. R = river, BR = bedrock.

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Station		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	Th	Y	Sc	U
Sediment	T1	\bar{x}	18.76	37.64	4.71	17.71	3.54	0.76	3.30	0.46	2.56	0.50	1.46	0.22	1.48	0.22	93.32	5.56	13.73	17.18	1.44
		σ	2.65	5.31	0.72	2.75	0.62	0.13	0.63	0.09	0.57	0.11	0.33	0.05	0.39	0.04	10.81	0.99	3.21	4.44	0.27
	T3	\bar{x}	18.28	36.72	4.53	16.99	3.37	0.78	3.18	0.44	2.40	0.47	1.36	0.2	1.35	0.20	90.27	5.01	12.69	15.75	1.40
		σ	2.24	4.64	0.50	1.83	0.35	0.08	0.38	0.04	0.18	0.03	0.05	0.02	0.11	0.01	10.53	0.58	0.74	1.46	0.09
	T5	\bar{x}	22.24	44.46	5.38	20.09	3.94	0.78	3.57	0.48	2.75	0.49	1.45	0.21	1.46	0.21	107.51	6.22	14.13	12.81	1.49
		σ	4.77	9.13	1.14	3.99	0.87	0.21	0.91	0.14	0.83	0.16	0.50	0.08	0.62	0.07	12.77	1.64	4.97	3.13	0.52
	MG	\bar{x}	20.34	40.67	4.92	18.56	3.66	0.78	3.36	0.47	2.60	0.48	1.44	0.21	1.49	0.22	99.20	6.23	13.67	12.65	1.55
		σ	3.06	6.45	0.78	3.00	0.58	0.13	0.54	0.06	0.38	0.08	0.28	0.04	0.38	0.03	11.67	1.36	2.51	3.87	0.41
	M2	\bar{x}	20.73	45.00	4.96	18.19	3.56	0.75	3.24	0.45	2.42	0.46	1.35	0.21	1.45	0.21	102.98	6.69	12.25	14.17	1.47
		σ	4.57	10.44	1.14	4.26	0.94	0.20	0.79	0.11	0.68	0.12	0.40	0.06	0.46	0.05	12.67	2.47	4.10	4.45	0.45
	T6	\bar{x}	19.88	39.98	4.80	18.15	3.54	0.76	3.25	0.48	2.51	0.48	1.47	0.20	1.43	0.21	97.14	5.40	13.66	11.18	1.50
		σ	1.02	1.71	0.29	1.21	0.24	0.11	0.39	0.09	0.45	0.10	0.30	0.05	0.32	0.05	11.46	0.62	2.66	1.80	0.33
	T7	\bar{x}	21.84	44.02	5.31	20.16	3.95	0.84	3.65	0.50	2.86	0.52	1.53	0.22	1.75	0.21	107.36	6.07	15.28	11.88	1.59
		σ	4.48	9.72	0.96	3.48	0.45	0.07	0.35	0.04	0.27	0.05	0.15	0.03	0.35	0.03	12.62	1.13	1.96	1.66	0.31
	S2	\bar{x}	18.56	37.96	4.59	17.28	3.41	0.71	3.18	0.45	2.55	0.46	1.32	0.20	1.35	0.20	92.22	5.07	13.08	16.18	1.38
		σ	2.79	6.32	0.81	3.28	0.58	0.12	0.55	0.08	0.63	0.10	0.29	0.05	0.38	0.05	10.85	1.01	3.02	3.75	0.43
I5	\bar{x}	26.17	54.36	6.52	24.06	4.69	0.95	4.27	0.58	3.15	0.58	1.70	0.24	1.64	0.24	129.15	7.45	16.39	9.84	1.70	
	σ	5.49	11.71	1.25	4.68	0.84	0.14	0.73	0.10	0.52	0.09	0.29	0.03	0.31	0.03	15.51	1.37	2.94	1.14	0.30	
T8	\bar{x}	20.23	41.44	5.10	19.17	3.86	0.83	3.61	0.49	2.71	0.50	1.43	0.20	1.30	0.20	101.07	5.63	13.95	10.06	1.32	
	σ	1.39	2.71	0.32	1.50	0.31	0.09	0.29	0.04	0.27	0.05	0.14	0.01	0.10	0.01	11.87	0.18	1.19	1.62	0.08	
Mean Tafna R	\bar{x}	20.70	42.22	5.08	19.05	3.75	0.79	3.46	0.48	2.65	0.49	1.45	0.21	1.47	0.21	102.01	5.93	13.88	13.17	1.48	
	σ	2.33	5.17	0.58	2.07	0.39	0.07	0.34	0.04	0.22	0.04	0.11	0.01	0.14	0.01	12.07	0.78	1.21	2.57	0.11	
Sebou¹ R	\bar{x}	21.29	41.84	5.03	19.44	3.98	0.89	3.62	0.59	3.16	0.67	1.70	0.28	1.72	0.27	104.47	-	-	-	-	
	σ																				
Gascogne² R	\bar{x}	25.34	55.58	6.09	23.46	4.57	0.89	3.15	0.44	2.44	0.47	1.30	0.19	1.25	0.18	125.35	-	-	-	-	
	σ																				
DamS	\bar{x}	22.65	45.60	5.63	21.05	4.23	0.91	4.02	0.55	3.03	0.60	1.62	0.23	1.56	0.22	111.90	5.89	15.81	12.13	1.72	
	σ																				
DamB	\bar{x}	31.72	64.73	7.61	28.27	5.47	1.22	5.08	0.67	3.64	0.68	2.00	0.27	1.76	0.27	153.39	8.21	18.21	15.81	1.79	
	σ																				
Bedrock	BR Tafna	\bar{x}	7.53	15.26	1.89	7.24	1.65	0.30	1.53	0.27	1.75	0.37	1.05	0.16	1.05	0.16	40.21	3.30	10.40	5.90	2.20
	PAAS³	\bar{x}	38.20	79.60	8.83	33.90	5.55	1.08	4.66	0.77	4.68	0.99	2.85	0.41	2.82	0.43	184.77	-	-	-	-
	Carbonate BR⁴	\bar{x}	-	11.50	1.10	4.70	1.30	0.20	1.30	0.20	0.90	0.30	0.50	0.04	0.50	0.20	24.54	1.70	30.00	1.00	2.20

3.3. Rare earth element normalisation

3.3.1. General patterns and elemental fractionation

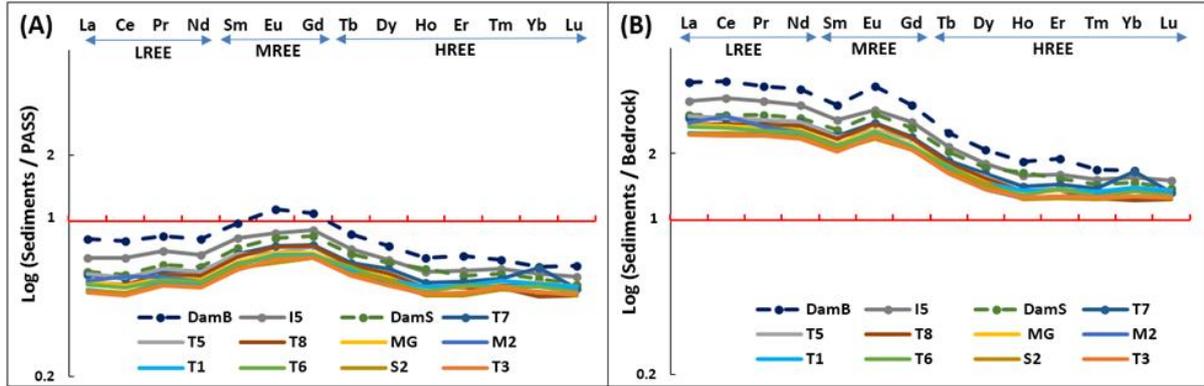


Fig. 2: Normalised REE patterns for each Tafna site (mean for the four sampling periods) using PAAS (A) and the mean local bedrock (B) as normalisers.

The average of REE concentrations in sediments from the different studied stations for the four sampling campaigns were normalised using two bedrock references, the PAAS (McLennan., 2001) (Fig. 2 A) and the mean local bedrock (Fig. 2 B). For the two normalisations, a different general pattern and enrichment was observed, however, the ranking of the stations was similar. The highest patterns were in the order DamB>I5>DamS>T7>T8 and the lowest one was for T3 station irrespective of the normalisation method.

REE in the Tafna sediments were impoverished relative to PAAS, particularly LREE and HREE (Fig. 2 A), however, there was a relative enrichment of MREE. When using the mean Tafna bedrock (Fig. 2 B), a general enrichment was observed, which was more obvious for LREE and MREE, with a relative impoverishment of HREE for some stations.

The fractionation ratio was calculated as the mean for high water and for low water conditions (Table 3). The $(La/Yb)_n$ ratio varied in between 1.14 and 2.95 in T7 and T6, respectively, for high water conditions. This ratio was higher in high water flow conditions than in low water conditions, except at the T3, S2, T5, T6, and T7 stations in 2015. Moreover, during high water conditions, the ratio was higher in 2014 ($\bar{X}=2.47$, ranging from 2.19 to 2.95) than in 2015 ($\bar{X}=1.96$, ranging from 1.14 to 2.43), and it was generally the reverse for low water flow conditions ($\bar{X}=1.68$, ranging from 1.42 to 2.06 in 2014 and $\bar{X}=2.01$, ranging from 1.72 to 2.56, in 2015). In the dams only sampled in 2015, the ratio exceeded 2 and was the highest in DamB (2.52).

Irrespective of the year of sampling, in HW, stations I5, T8, and T5 always had the highest $(La/Yb)_n$ (>2) and T6 and T7 the biggest difference between the two years of sampling. T5 and S2 exhibited the highest ratio in LW in 2015, whereas T5, T7, T6, and I5 exceeded 2.5 in HW in 2014. The $(La/Yb)_n$ ratio increased from upstream to downstream in the upper Tafna ($T1 < T3 < T5$), except in high water conditions in 2015. At the outlet of the Mouillah and Ourdeffou Rivers (stations M2 and MG, respectively), which contributed to DamB inputs, the ratio was lower than at the Tafna station (T5). Indeed, the $(La/Yb)_n$ ratio in DamB during LW conditions was similar to T5 and was higher than in DamS.

The $(La/Sm)_n$ and $(Sm/Yb)_n$ ratios were lower than the $(La/Yb)_n$ ratio for all the stations (1.08–1.56 in T1 and M2, 1.03–2.22 in T5 and T7, respectively). The $(La/Sm)_n$ was quite similar (even slightly higher during HW) for the two hydrological conditions ($\bar{X}=1.23$, ranging from 1.11 to 1.56 in HW and $\bar{X}=1.18$ ranging from 1.08 to 1.23 in LW, respectively). The exception was a higher value during high water flow in T1, I5, and T6, T7 in 2014 as well as T1 and M2 in 2015. In low water conditions, the $(Sm/Yb)_n$ was higher in 2015 than in 2014 and was higher for high water conditions in 2014 than for low water conditions, and the reverse was found for 2015 (except for T1, MG and I5). This pattern was similar to the $(La/Yb)_n$ ratio, except for the M2 station in 2015, as well as for the dams. The $(La/Sm)_n$ was similar in T5, MG, and M2, and was higher in DamB than in DamS. Similarly to $(La/Yb)_n$, the $(La/Sm)_n$ ratio tends to be higher in the upper Tafna basin, except in high water conditions.

3.3.2. Individual REE patterns and main pattern anomalies

The sediment REE patterns normalised to the local bedrock are shown for each station during each sampling condition (HW and LW in 2014 and 2015), except DamB and DamS, which were only sampled in LW in 2015 (Fig. 3). The data were separated in two sets of stations: (i) those of the upper Tafna river course (Tafna +Mouillah) down to the T7 station (T1 T3, T5, M2, MG, DamB, T6, and T7) (Fig. 3 A, B, i.e. 2015 low and high water campaigns, respectively, and Fig. 3 C, D, i.e. 2014 low and high water campaigns, respectively, and Fig. 1); (ii) the stations from the main right hand tributary of the Tafna (Isser) to the basin outlet (S2, DamS, I5, and T8, with T7 for the Tafna upstream reference) (Fig. 3 A', B', i.e. 2015 low and high water campaigns, respectively, and Fig. 3 C', D', i.e. 2014 low and high water campaigns, respectively, and Fig. 1) for the two hydrological conditions.

The general mean pattern of fractionation for each station was evaluated using the La/Yb ratio. Similarly to the mean value, on the whole, the REE patterns were consistent, irrespective of the hydrological condition, with the LREE being more enriched than HREE, however, this relative enrichment depended on the station and on the discharge condition (Table 3; Fig. 3). HREE were also generally slightly enriched relatively to bedrock, but some impoverishment was observed for some stations, such as M2, T6, and T5 (HW 2014), S2 (LW 2015), T1 (HW 2015) (Fig. 3 D). Generally, the ranking of stations driven by LREE was as a whole conservative for MREE and to a less extent for HREE.

During high water flow conditions in 2015 (Fig. 3 B, B'), a higher enrichment (particularly obvious for LREE) was observed for some stations such as MG, M2 (Mouillah river), I5, and S2 (Isser tributary). The highest fractionation between LREE and HREE was for I5 (from 1.7 Tm to 4.5 Ce). In contrast, other stations such as T3 and T8 showed rather stable patterns regardless of the conditions. Compared to low water conditions, this fractionation was decreased for the upstream station T1 and most obviously for T5 (Fig. 3 A, B; A', B'); this was also observed in HW in 2014 (Fig. 3 C, D; C', D'). During LW conditions in 2015 (Fig. A'), the pattern of REE enrichment for the outlet station T8 remained similar to that of Dam S, T7, and I5. For HREE, in high flow conditions, except at I5, the patterns were more or less the same. For some stations (MG, M2, I5, and S2), the enrichment increased in 2015 (Fig. 3 A, A', B, B'). In 2014 this was observed for I5, T3, T7, and T8, whereas for the other stations such as T5, M2, MG, T6, and S2, the enrichment decreased (Fig. 3 C, C'; D, D').

Sampling of the dams during low water conditions in 2015 indicated, as a whole, the highest REE enrichment in DamB, particularly for LREE and MREE.

For almost all the stations, MREE exhibited an enrichment for Eu (Fig. 3; Table 3). Based on the mean hydrological conditions (high water and low water; Eq. 1), Eu_n/Eu_n^* exceeded 1 for all stations, with the highest values for MG, T6, M2, and T8 (1.28 to 1.32) in low water and the lowest values for T5 and S2 (HW 2014 and HW 2015, respectively). The Eu anomaly was higher during LW than HW for all stations, except for T1, T5, T6, and T7 during the 2015 campaign. For HW conditions, this anomaly was lower in 2014 than in 2015 (except for MG, S2, I5, and T8), whereas similar values were observed for the two years during LW conditions, except for T5, T7, and T8. The Eu_n/Eu_n^* in DamB was similar to T8 (LW 2015) and higher than the DamS value.

Positive anomalies were also observed but to a lesser extent for some other REE: Tb at T6 ($Tb_{sed}/Tb_{bedrock}=2.10$; Fig. 3 B); Dy* at S2 in high water in 2015 ($Dy_{sed}/Dy_{bedrock}=1.80$; Fig. 3 B'); Ce* at M2 with a value between 1.03 and 1.15 (Fig. 3 A, B, C; Eq. 2), except in HW 2014, to a lesser extent at I5 with a value between 1.02 and 1.06 (Fig. 3 B', D'), and at the T7 station, it was only detected in the high water condition in 2014 ($Ce^*=1.04$; Fig. 3 D'); Yb* at T7 in HW in 2015 ($Yb^*=1.61$; Fig. 3 B'; Eq. 3), M2 in LW in 2015 ($Yb^*=1.11$; Fig. 3A), and for most stations in LW in 2014 (Fig. 3 B, B', C, C'); and Tb* at T6 in HW in 2015 (Fig. 3 B'). The positive Gd anomaly (Eq.4) detected at stations MG and S2 ranged between 1.11 and 1.19 (Gd_{anth} 10 % and 16 %; Eq.7) and 1.13 and 1.19 (Gd_{anth} 12 % and 16 %), respectively.

Table 3: REE ratios (La/Yb, La/Sm, Sm/Yb) and REE anomaly (Eu/Eu*) during four campaigns (in 2014 and 2015) associated with two contrasting hydrological conditions (HW: high water; LW: low water), normalised to mean local bedrock.

	Station	(La/Yb) _n		(La/Sm) _n		(Sm/Yb) _n		Eu _n /Eu _n *	
		2014	2015	2014	2015	2014	2015	2014	2015
HW	T1	2.19	1.99	1.18	1.24	1.86	1.61	1.19	1.29
	T3	2.29	1.80	1.21	1.15	1.89	1.57	1.23	1.22
	T5	2.68	2.21	1.20	1.28	2.22	1.73	1.07	1.22
	MG	2.16	2.10	1.19	1.23	1.81	1.70	1.23	1.18
	M2	2.28	2.18	1.18	1.56	1.92	1.40	1.14	1.24
	T6	2.95	1.64	1.35	1.18	2.18	1.39	1.13	1.22
	T7	2.71	1.14	1.37	1.11	1.98	1.03	1.14	1.28
	S2	2.22	1.87	1.21	1.20	1.83	1.56	1.22	1.06
	I5	2.85	2.43	1.29	1.24	2.20	1.95	1.19	1.13
	T8	2.42	2.24	1.14	1.14	2.12	1.97	1.25	1.20
LW	T1	1.42	1.72	1.08	1.17	1.31	1.47	1.27	1.27
	T3	1.52	2.02	1.18	1.19	1.29	1.69	1.27	1.28
	T5	1.63	2.56	1.21	1.25	1.35	2.06	1.21	1.14
	MG	1.67	1.87	1.20	1.23	1.39	1.52	1.28	1.28
	M2	1.79	1.94	1.17	1.23	1.53	1.57	1.24	1.29
	T6	1.66	1.95	1.17	1.21	1.42	1.61	1.29	1.26
	T7	1.54	1.95	1.16	1.17	1.33	1.67	1.30	1.25
	S2	1.64	2.18	1.13	1.21	1.33	1.80	1.27	1.27
	I5	1.89	1.88	1.18	1.14	1.61	1.64	1.25	1.25
	T8	2.06	2.04	1.18	1.13	1.74	1.80	1.26	1.32
	DamB		2.52		1.27		1.99		1.32
	DamS		2.03		1.17		1.74		1.25

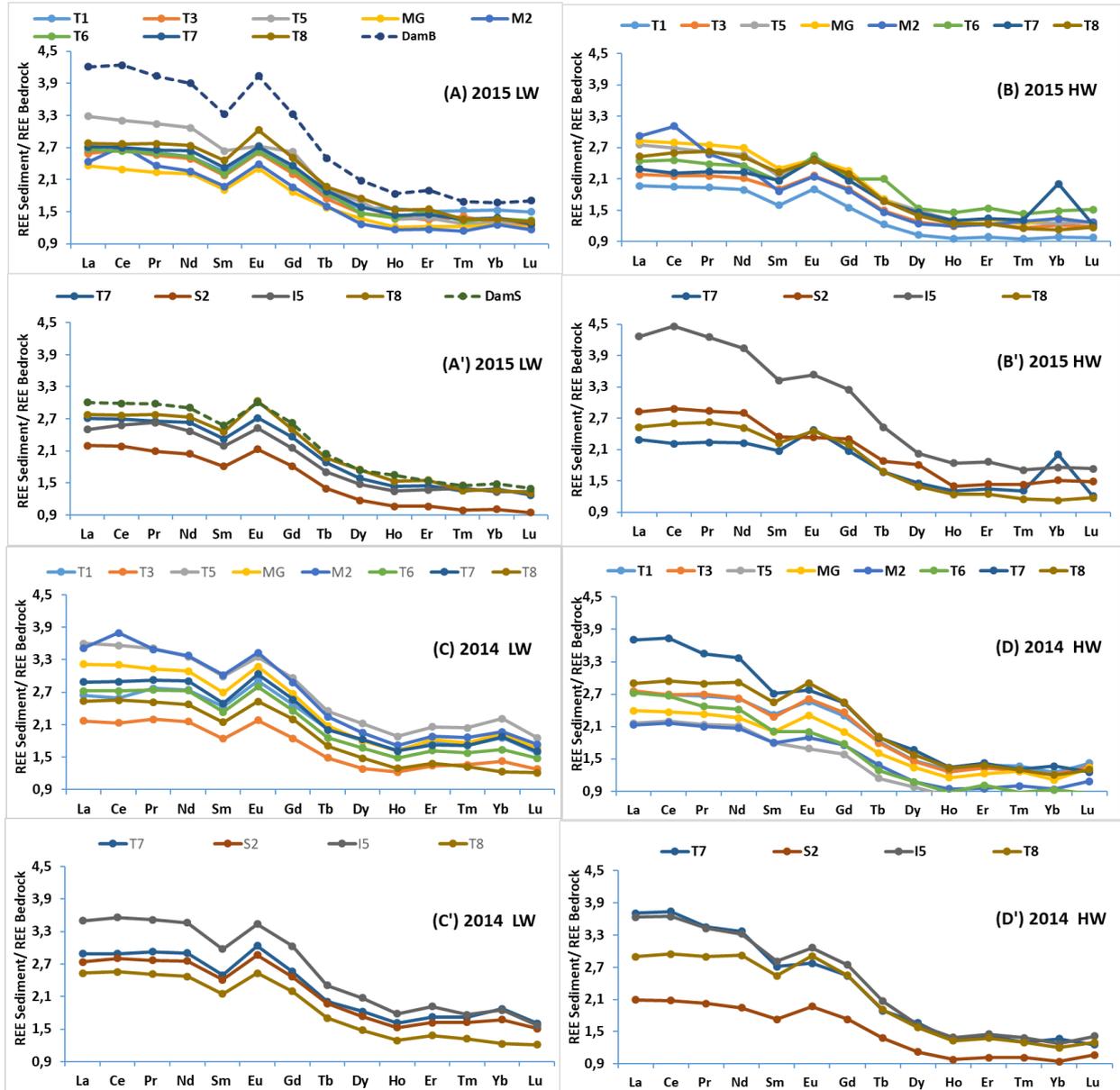


Fig. 3: Normalised REE patterns for each Tafna site and for the four sampling periods using the mean local bedrock as a normaliser (A, A': low water (LW) in February 2015; B, B': high water (HW) in February 2015; C, C': low water (LW) in June 2014; D, D': high water (HW) in October 2014), calculated by dividing the basin into two parts: A, B, C, D the Tafna river with T1, T3, T5, MG, M2, T6, and T7 stations; A', B', C', D' the right hand tributary including the Isser River with S2, DamS, and I5 and the Tafna downstream part T8 and T7 (the T7 station was included also in this group to evaluate its influence on the outlet station).

3.4. EDTA extractable fraction of REE

Table 4: Concentrations of EDTA extractable REE (except Sm and La, Ce, and Nd in MG, which were below the detection limit) in Tafna River bed sediments (% of total content) from the sampling stations during two contrasting hydrological conditions (high water, HW, October 2014) and (low water, LW, June 2014).

2014	Station	Extractable REE ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
HW	T1	1.40	3.70	0.46	1.95	-	0.10	0.46	0.07	0.33	0.06	0.15	0.02	0.11	0.02
	T3	1.73	4.50	0.58	2.42	-	0.13	0.58	0.08	0.40	0.07	0.18	0.02	0.13	0.02
	T5	0.80	1.80	0.25	1.04	-	0.06	0.24	0.04	0.17	0.03	0.08	0.01	0.05	0.01
	MG	0.93	2.20	0.31	1.29	-	0.07	0.31	0.05	0.22	0.04	0.10	0.01	0.08	0.01
	M2	0.71	1.77	0.22	0.92	-	0.05	0.23	0.03	0.16	0.03	0.07	0.01	0.05	0.01
	T6	0.77	1.54	0.24	0.97	-	0.06	0.25	0.04	0.18	0.03	0.08	0.01	0.06	0.01
	T7	1.26	3.12	0.41	1.69	-	0.10	0.41	0.06	0.31	0.06	0.15	0.02	0.11	0.02
	S2	0.85	2.02	0.28	1.16	-	0.06	0.27	0.04	0.19	0.03	0.09	0.01	0.07	0.01
	I5	1.08	2.60	0.37	1.54	-	0.09	0.36	0.05	0.26	0.05	0.12	0.02	0.09	0.01
	T8	1.14	2.73	0.39	1.69	-	0.09	0.40	0.06	0.28	0.05	0.13	0.02	0.09	0.01
LW	T1	1.54	3.81	0.50	2.15	-	0.12	0.50	0.07	0.35	0.06	0.16	0.02	0.11	0.02
	T3	0.92	2.13	0.29	1.24	-	0.07	0.30	0.04	0.21	0.04	0.10	0.01	0.07	0.01
	T5	1.20	3.00	0.38	1.63	-	0.09	0.40	0.06	0.29	0.05	0.13	0.02	0.09	0.01
	MG	-	-	0.26	-	-	0.07	0.31	0.04	0.22	0.04	0.10	0.01	0.07	0.01
	M2	0.78	3.64	0.24	1.00	-	0.06	0.26	0.04	0.18	0.03	0.08	0.01	0.06	0.01
	T6	0.84	1.76	0.26	1.12	-	0.06	0.28	0.04	0.20	0.04	0.09	0.01	0.07	0.01
	T7	1.28	3.16	0.41	1.73	-	0.10	0.42	0.06	0.31	0.06	0.15	0.02	0.11	0.02
	S2	0.93	2.30	0.31	1.31	-	0.07	0.31	0.05	0.23	0.04	0.10	0.01	0.08	0.01
	I5	1.23	2.96	0.41	1.74	-	0.10	0.41	0.06	0.30	0.05	0.14	0.02	0.10	0.01
	T8	0.93	2.17	0.31	1.30	-	0.07	0.30	0.04	0.22	0.04	0.10	0.01	0.07	0.01

The concentrations of REE extracted from the sediment with EDTA mentioned in Table 4 were in the order LREE > MREE > HREE.

The pattern of the percentage of extractable REE fractions relatively to the total concentration in sediments was calculated for the two hydrological conditions in 2014 (Fig. 4 A, B), and the ratio of these percentage is presented in Fig. 4 C, D for the various stations. Note that due to analytical detection limit, Sm is not mentioned.

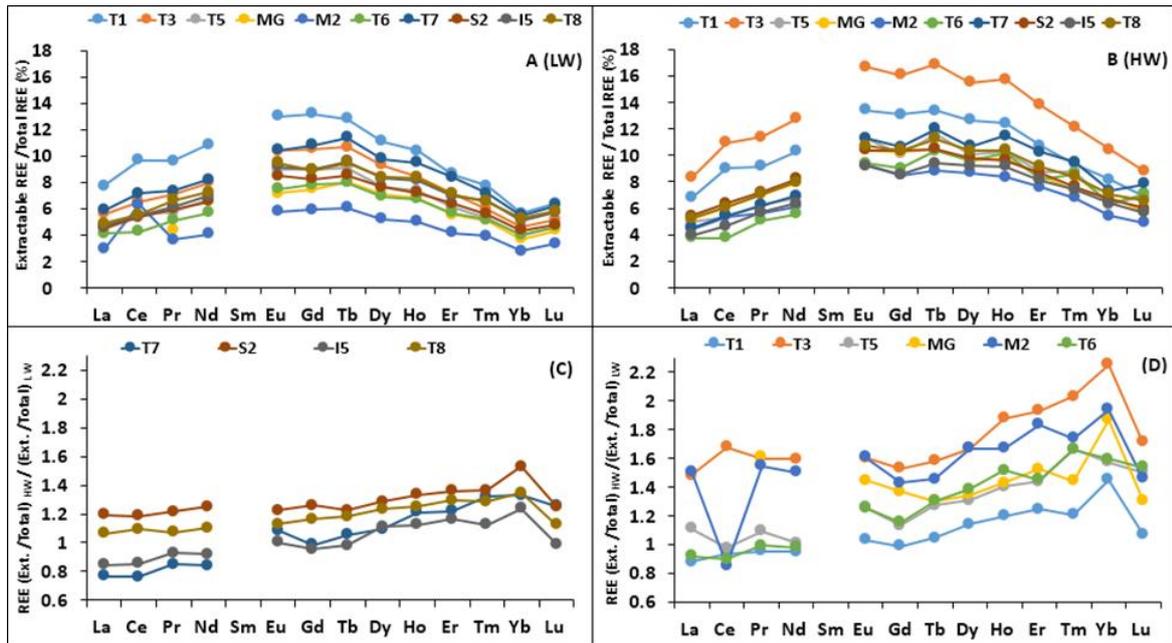


Fig. 4 A, B: Ratio between EDTA extractable REE (except Sm) and the total REE in the Tafna River bed sediments (expressed in %) during low water conditions (low water, LW, June 2014) and high water conditions (HW, October 2014), respectively; C, D: ratio of the above ratio (high water condition to low water condition) for right hand tributaries and major course stations of the Tafna, respectively. Ext. means extractable. Note that due to the analytical detection limit, Sm was not detected.

Considering all the stations, the percentage of REE in the non-residual fraction was rather low (mean 8 % of the total REE, range 0 to 17 %) and quite homogenous (Fig. 4 A, B). The ranges of the extractable fraction did not have the same ranking as the concentrations, and was as follows: MREE>HREE>LREE. This is consistent with the observations of Leleyter et al. (1999) for the carbonated Sebou River. The highest values were observed during high flow conditions (except for LREE for some stations: T1, T6, T7, and I5). The highest proportion of extractable REE was found for T3 and T1 (Tafna upstream stations, Fig. 1), whereas the lowest was found for MG, T6, and M2 (Fig. 4 A, B).

The proportion of extractable LREE varied (0 to 13 %), with Nd being the most extractable element (13 %) in T3, except Ce in M2, and La the least extractable element (0 to 8 %). For MREE, Eu (6 and 17 %) and Gd (6 and 16 %) were the most extractable elements. For HREE, the most extractable REE were in the order Tb>Ho>Dy>Er>Tm>Yb>Lu (between 17 % (Tb) and 3 % (Yb=Lu)). From Fig. 4 C, D, it is obvious that for all stations, HREE were the more extractable during high water flow conditions than low water flow conditions. In contrast, no difference between the flow conditions was observed for LREE (T5, T6, and T1) or LREE were

more extractable in low water conditions (I5, T7, and Ce in M2). For high water conditions, the highest extractability was observed at stations T3 and M2 (1.4 to 2.2 times), and to a lesser extent at MG, T6, and S2, particularly for MREE and HREE. Note also that Yb was the most extractable REE during high water flow relative to the low water condition, for all the stations except T6.

4. Discussion

4.1. Origin and fractionation of REE

As a whole, the REE concentrations in the Tafna sediments (Table 2) were in the range of other rivers draining carbonates (Leleyter, 1998; N'Guessan, 2008), even if the sediments had a higher content of carbonates. However, the REE concentrations in the river sediments were higher than that of the mean Tafna bedrock, which itself was in the range of other carbonate rocks. The highest REE concentrations were observed at the I5 and DamB stations, and the lowest ones in the upper Tafna (T1, T3) were outliers compared to the other stations. The REE concentrations in sediments and the normalisation to PAAS were not too dissimilar to those found in rivers draining mining waste (Delgado et al., 2012) and were consistent with other sediments draining carbonates normalised to PAAS (Sebou River, Leleyter et al., 1999; Gascogne Rivers, N'Guessan, 2008). However, the normalisation to local bedrock (Fig. 2 and 3) particularly indicated a high LREE enrichment and to a lesser extent an enrichment of MREE, and a strong fractionation between LREE, MREE, and HREE. The influence of the bedrock composition on the REE pattern was thus obvious, indicating that PAAS was not convenient as a reference, since except for MREE, it overestimated the sediment REE depletion. The normalisation pattern to local bedrock was indeed in agreement with the processes classically observed for river transport downstream and erosion (relative impoverishment of HREE) (Mao et al., 2014; Fiket et al., 2017). The LREE and MREE enrichments were rather homogenous and not very high, which argued for a main natural weathering origin (McLennan and Taylor, 2012). However, the strongest LREE and MREE enrichment for some stations might not exclude a contribution by local pollution (Borrego et al., 2004; Brito et al., 2018). An MREE enrichment has also been observed in a case of acid mine drainage contribution (Delgado et al., 2012). In the Tafna basin, no obvious mining exploration has been performed,

however, some dust from Moroccan mines has been identified to be a source of atmospheric lead deposition in the basin (Benabdelkader et al., 2018). Therefore, the origin of REE from dust deposition in river sediments and the products of soil erosion could not be completely excluded.

On the whole, without considering hydrological conditions, the stations with the highest LREE and MREE enrichment were MG, M2, DamB, T5, and I5 (Fig. 3), and these stations also exhibited an enrichment of other metals, such as Pb, Cd, and Zn (Benadelkahader et al., 2018). Surprisingly, T6, which was a highly enriched station for most metals, presented only a mean REE enrichment compared to other stations, whereas station MG (in LW in 2014 and HW in 2015) was one of the most enriched station for LREE and MREE (Fig. 3 B, C). For MG, this was consistent with the high contamination of Pb, Zn, Cu, and Cd already evidenced as a result of the Maghnia industrial unit upstream (Taleb, 2004; Benabdelkader et al., 2018, Fig. 1) and potential agricultural inputs (namely phosphate fertilisers, Benabdelkader et al., 2018). The variety of industries drained by the tributaries Ourdeffou and El Abbes, with the punctual discharge of ores processing and wastewater into the watercourses, could be one of the origins of LREE and MREE enrichment, as already mentioned for other metals (Benabdelkader et al., 2018).

The similar REE pattern and enrichment intensity of REE in M2 and MG sediments (even slightly lower for M2, except in LW in 2014; Fig. 3), was expected, since station M2 receives the inputs of MG (Fig. 3 and Fig. 1).

The very high enrichment of LREE and MREE in LW at the T5 station (Fig. 3 A, C) and in both hydrological conditions at I5 (to a lesser extent in LW 2015, Fig. 3 A') was questionable. Indeed, these stations were located close to the CERTAF and CERAMIR ceramic factories, respectively, with the punctual release of industrial wastes into the rivers. The ceramic factories used kaolin, which is enriched in REE and Yttrium (Höhn et al., 2014), and also in pure colourants containing REE (Preinfalk and Morteani, 1989). The high concentration of Y observed in I5 and T5 (Table 2), as well as the highest proportion of anthropogenic Gd (between 16 and 18 %, Di Leonardo et al., 2009), also argues for an anthropogenic contribution. This latter finding might originate from the release of waste waters (Bau et al., 2006; Mao et al., 2014), especially in the rivers flowing through densely populated and industrial areas (Tlemcen, Maghnia, and Oujda). Indeed, the increase in Gd in river water downstream of big cities was shown to come in particular from hospital medical waste due to its use as a contrasting agent in

magnetic resonance imaging (Bau and Dulski, 1996; Moller et al., 2002), which is the case in Tlemcen and Maghnia (the regional centre for this instrumentation). As already mentioned, Gd was known to be transported mainly as a dissolved fraction in river water (Kulaksiz and Bau, 2013); the low enrichment attested to the low affinity of the solid fraction. Nevertheless, particularly at the stations receiving medical waste (MG and S2), the positive anomalies and the Gd anthropic contribution (reaching up to 16 %) attest to some anthropic influence, in agreement with other authors (Di Leonardo et al., 2009). The high S and P concentrations, especially in MG and S2 (5.75 and 2.98 mg g⁻¹, 1.51 and 2.27 mg g⁻¹ respectively, SM Table 1), might also attest to domestic waste influences or phosphogypsum waste contamination (Tranchida et al., 2011), which could have favoured Gd release. Otherwise, on the whole, sediment contamination by Gd remains low, as indicated by the rather low concentrations compared to those of other stream sediments from Europe (Migasweski and Galuszka, 2015). If any anthropogenic waste inputs contribute Gd, there is only a weak retention of Gd in river bed sediment of the whole basin.

Nevertheless, during the high flow conditions, the (La/Yb)_n ratio was always higher than 2 (Table 3) for this group of stations (MG, M2, T5, and I5) which indicates that erosion was probably one of the main causes of the relative LREE and MREE enrichment. These stations are the outlets of the upper main Tafna course and of the main tributaries, where the slopes and erosion rates are the most important (Tidjani et al., 2006; Bouanani et al., 2013). The absence of a significant correlation between the REE and most of the trace metals having an anthropogenic source (Benabdelkader et al., 2018) suggests that the high erosion processes occurring in the upper catchments might have “hidden” the pollution influence, as already mentioned for the I5 station for metals (Benabdelkader et al., 2018). Only Ni and Co were strongly linearly related with LREE and MREE (the lighter the REE, the stronger the relationship) in the 2014 campaigns, suggesting a common control by clay minerals (McLennan, 2001).

The positive Eu-anomaly observed at all Tafna sampling sites (Table 3, Fig. 3) could be associated with the presence of feldspars (Ramesh et al., 2000; Aubert et al., 2001; Sow et al., 2018), which were enriched in the Tafna basin (Boukhedimi, 2009). The highest Eu-anomaly most frequently observed at upstream stations (Table 3, Fig. 6, see below) was consistent with the presence of less weathered material such as feldspar (Nyakairu and Koeberl, 2001), and was also related to the higher carbonate content than downstream (SM Table 1). Indeed, the Eu anomaly in sedimentary rocks was usually interpreted as being inherited from igneous source

rocks (Taylor and McLennan, 1985; McLennan and Taylor, 1991; Awwiller, 1994) and has already been observed in carbonated sediments (Leleyter et al., 1999).

The Ce* anomaly observed at M2, and to a lesser extent I5, could be explained by a complexation by Mn and Fe oxides at these stations (Braun et al. 1990; see SM Table 1) in combination with a higher pH (data not shown, Benabdelkader, PhD in process) and carbonate content. Moreover, during low water conditions in 2014, at M2, a high alga development associated with a silty/clayey sediment (Table 1) could also explain the Ce trapped in sediment.

The elevated concentration of LREE indicates their affinity for solid fractions (Ramesh et al. 1999). However, for all stations, the MREE and the lightest HREE (Eu, Gd, Tb, Dy, and Ho, Fig. 4, B) were the most extractable REE i.e. the fraction of REE leachable from sediments, relative to the total REE. Indeed, the most extractable REE relative to the total content (i.e. MREE and HREE) were generally complexed with Fe–Mn oxides, contrary to LREE, which were preferentially bound to the residue (see Leleyter et al. 1999 for a similar carbonated basin). Despite a weak enrichment, the highest REE extractability detected for the upper Tafna stations (T1, T3; Fig. 3 and Fig. 4 A, B) compared to M2, MG, and T6 was consistent with previous results for metal trace elements (Benabdelkader et al., 2018). It confirmed the idea that the extractability of these elements was not proportionally linked to their relative enrichment. Consequently, the stations with a high proportion of extractable REE (i.e. potentially available) might be more hazardous in term of metal accessibility for living organisms than more contaminated ones with less extractable metals.

4.2. Influence of anthropogenic and natural factors on REE patterns along the river

4.2.1. Role of dams

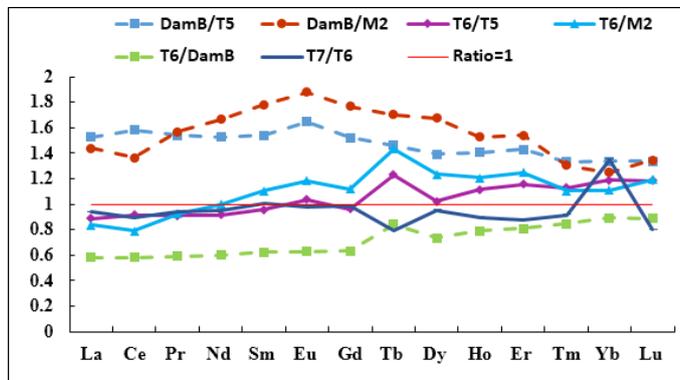


Fig. 5: REE concentration ratios between downstream and upstream stations of the Tafna River surrounded by DamB (see Fig. 1) in HW conditions (February 2015). DamB sediment was sampled in low water conditions. Dotted line indicates the stations influenced by (or influencing) the dam.

The ratio between the REE concentrations in the sediments from downstream and upstream stations surrounded by DamB and the two river inputs to the dam (T5 and M2) enabled us to evaluate the role of the dam in REE distributions (Fig. 5). This was not possible to do for DamS. The ratios (DamB/M2 and DamB/T5) indicated the most enriched pattern (in decreasing order, except La, Ce and Yb) in the dam mainly for MREE and LREE, and particularly for MREE in the dam relatively to the M2 station. Consequently, despite a lower discharge, the upper Tafna River (T5 station) had a greater influence on the REE composition of DamB than the tributary Mouillah (M2 station), as has already been observed for other trace metals (Benabdelkader et al., 2018).

The ratio between the REE concentrations in sediments from the T6 station (located immediately downstream) and those of the upper stations (T5, M2) and DamB evidenced the influence of DamB on the REE pattern downstream the Tafna river. The three patterns of ratios indicated a slight (T6/T5 and T6/M2) and a more pronounced depletion of LREE (T6/DamB). For MREE and HREE, the enrichment patterns relative to LREE were consistent, however, although T6 was strongly depleted compared to DamB, it was enriched compared to T5 and M2 (ratio >1). Consistent with the above observations, the enrichment was more pronounced relatively to M2. We can thus conclude that DamB accumulated LREE, and to a lesser extent MREE, originating in the upper Tafna (T5). Moreover, M2 was diluted by the inputs of the Mouillah basin. This contributed to the maintenance of the REE composition after the Dam, not too far from the upper river inputs (ratios T6/T5 and T6/M2 around 1). In contrast, from Gd to Lu (and even Sm and Eu for the T6/M2 ratio), a ratio higher than 1 -or increasing in a similar way (like T6/DamB compared with T6/T5 and T6/M2)- indicated a removal of REE (by mechanical erosion or resuspension with dam releases) previously accumulated in the dam, which enriched the station T6 downstream. This has already been observed for other dams for REE (LREE retention, as noticed by Audry et al., 2004) or other metals (Varol, 2013; Coynel et al., 2007; Benalbelkader et al., 2018).

Finally, downstream the Tafna course, the ratio between the T7 and T6 stations indicated that the LREE did not change (ratio close to 1, no extra inputs), contrary to the HREE (from Tb to Lu), which continued to be depleted following erosion processes. The positive ratio (T6/DamB, T6/T5, and T6/M2, Fig. 5) indicated that the enrichment observed for Tb at the T6 station (§3.3.2) did not result from an input from the dam and the upstream stations (T5 or M2). Without any other identified sources, a local contamination by electronic waste between DamB and the T6 station cannot be excluded, since, for example, Tb was used in the manufacture of

screen and electronic products. The negative anomaly at T7 indicates a dilution downstream. In contrast, the enrichment of Yb observed at T7, as indicated by the positive T7/T6 ratio (Fig. 5), might be due to fertiliser inputs (Kabata-Pendias, 2010), as already mentioned for the Cd and Cu enrichment in this area (Benabdelkader et al., 2018).

Without any hydrological breakdown along rivers, the $(La/Yb)_n$ ratio usually increases from upstream to downstream (Mao et al., 2014), illustrating the relative depletion of HREE. In the Tafna basin, this was the case in the upper Tafna, however, DamB led to a decrease in this ratio (as shown at T6, except in HW in 2014, Table 3). LREE removal from a dam located upstream of the T5 station (DamE, not sampled, Fig. 1) might also explain the increased enrichment in LREE for this station in high water conditions.

4.2.2. Role of hydrology and erosion

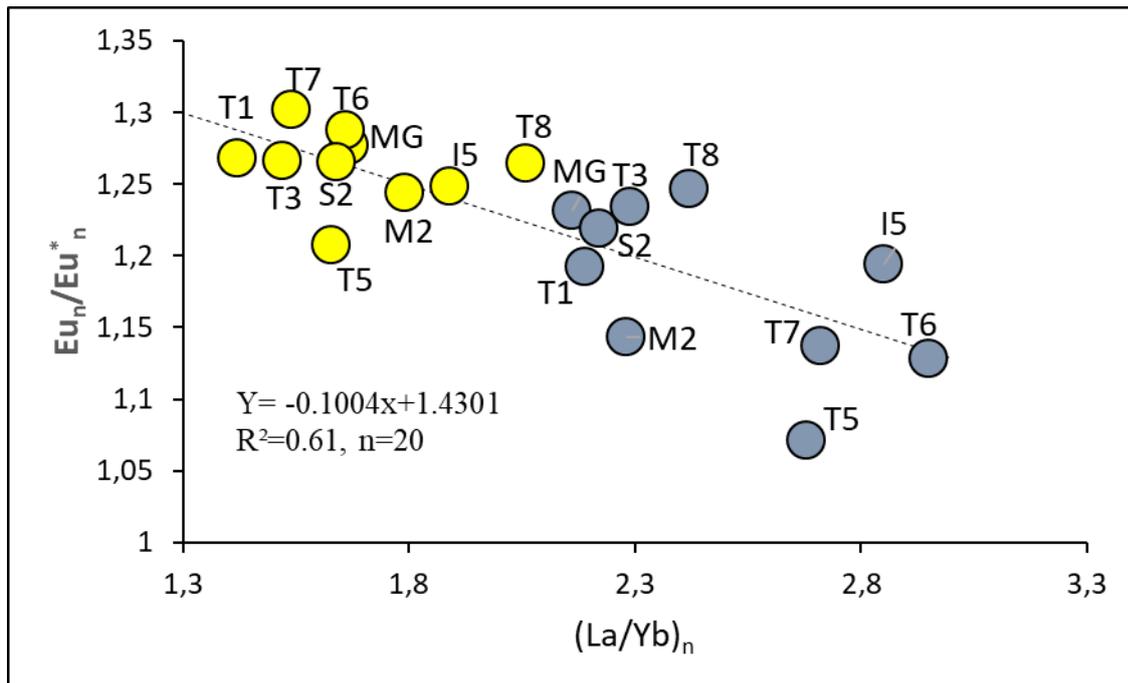


Fig. 6: Relationship between the Eu anomaly and La/Yb ratio in sediments from the different Tafna stations during two contrasting hydrological conditions during the 2014 campaign (high water in yellow and low water in blue).

Differences were observed for REE enrichment, the REE normalised ratio, and REE anomalies with different flow conditions. The decrease in REE enrichment (Fig. 3) observed during the highest flow conditions (i.e. HW 2015) could be related to the main dilution process by particle

erosion (Benoit and Rozan, 1999), which might also explain the fractionation decrease (HW 2015 and HW 2014) for the upstream stations T1 and T5. In contrast, the increasing enrichment observed at MG, M2, I5, and S2 in 2015 might be related to the remobilisation of REE due to the high discharge in combination with erosion processes (see 4.1). In 2014, the lowest discharge during the high flow period compared to that of 2015 was less efficient in term of the erosion or remobilisation processes for these stations. The stronger fractionation between LREE, MREE, and HREE observed between the high water and low water conditions as indicated by the increase in $(La/Yb)_n$ and (Sm/Yb) ratios (Fig. 3; Table 3), revealed that the main remobilisation of LREE-MREE was due to particle erosion with a high discharge. However, as already mentioned, a potential anthropogenic contribution cannot be excluded for MG and M2, consistent with other metals (Benabdelkader et al., 2018). This fractionation demonstrated by the higher positive ratios $(La/Yb)_n$ and $(Sm/Yb)_n$ with high flow, might illustrate the progressive contribution of intermediate and felsic rocks by erosion processes (McLennan, 1989; Ramesh et al., 1999; Brito et al., 2018). Nevertheless, the slight depletion of HREE in sediments would also result in their greater tendency to form stable soluble complexes than LREE and MREE, and thus to be preferentially transported in overlying water instead of accumulating in the sediments (Fleet, 1984; Millero, 1992; Kuss et al., 2001; Sappal et al., 2014).

The most important fractionation was observed for T6, I5, T7, and T5 during the 2014 campaign, as indicated by the significant negative relationship between the Eu anomaly and La/Yb ratio (Fig. 6). This relationship was, however, not significant for the 2015 campaign. As well as for T5, the fractionation increase at station I5 was also related to the increase in particulate erosion in this tributary (as demonstrated for other metals by Benalbelkader et al., 2018). A dilution by the sediments removed from DamS in this active erosive part of the basin was also possible since we demonstrated that dams more easily retained LREE than others REE (as also shown by Audry et al., 2004). Moreover, high flow also contributed to the decrease in the positive Eu anomaly (Fig. 6 for the 2014 campaign; observable in Table 3 for the 2015 campaign, even though the relationship was not significant). This illustrated changes in the texture and/or mineralogy of the sediment, noticeably the relative importance of feldspar in the sediment fraction (i.e. M2 and T5, such stations being located at the outlet of high erosive areas, Tidjani et al., 2006; Bouanani et al., 2013).

The influence of hydrological conditions on the Gd anomaly for the MG and S2 stations was not clearly detected. In contrast, the low water conditions greatly increased the Ce^* at the M2

station, since they favoured changes in oxido-reduction and other environmental conditions (see. 4.1). The leaching of upstream electronic waste and fertiliser inputs might be a hypothesis to explain the high anomalies observed for Tb (T6) and Yb (T7) during high flow conditions, respectively.

The similarity of REE patterns between the outlet station T8, DamS, and T7, as well as for I5 particularly during high flow conditions (to a lesser extent for LREE and MREE, Fig. 3), indicates the strong influence of the Tafna main course on the outlet REE enrichment and the similarity of the exported material during high water conditions. However, as mentioned for other metals (Benalbelkader et al., 2018), the geomorphology (shallower slope with the presence of very significant meanders) and sedimentation process might have contributed to metal storage, and thus slightly modified the La/Yb ratio between the T6 and T7 stations (Fig. 6; Table 3).

Finally, the extractability of REE in the order MREE>HREE>LREE (consistent with other studies, Zhang and Gao, 2015) increased during high flow conditions due to remobilisation following desorption processes with a change in physicochemical conditions, particularly for HREE (namely Yb, Fig. 4 C, D) (Xu et al., 2012).

4.2.3. Role of particle size and chemical characteristics

The influence of the main physico-chemical factors on the REE distribution in sediments from the Tafna basin was evaluated by correlating the concentrations of REE with major and trace elements (Ca, Al, Fe, Mn, Th, Y, and U), as well as with organic content (POC) and texture (fraction <63 μm), using a PCA on the contrasting 2015 sampling conditions (Fig. 6, A, B, SM Table 1). These elements and parameters were considered since they are classically known to be key explaining factors of REE behaviour in sediments (Ramesh et al., 1999; Polyakov and Nearing, 2004; Egashira et al., 1997; Bau, 1999; Marmolejo-Rodríguez et al., 2007).

REE usually have a high affinity for carbonates (Elderfield et al., 1990). The Tafna River drained mainly carbonated areas, however, in the Tafna sediments, the REE negatively correlated with Ca. In contrast, they were significantly positively correlated with the clay and silt content (Axis 1; Fig. 6; SM Table 2). The trivalent state and ionic radii ranging between 0.861 Å (Lu^{3+}) and 1.03 Å (La^{3+}) were similar to those of Ca^{2+} . The REE could thus be easily adsorbed by clay and substitute the Ca present in carbonates (Polyakov and Nearing

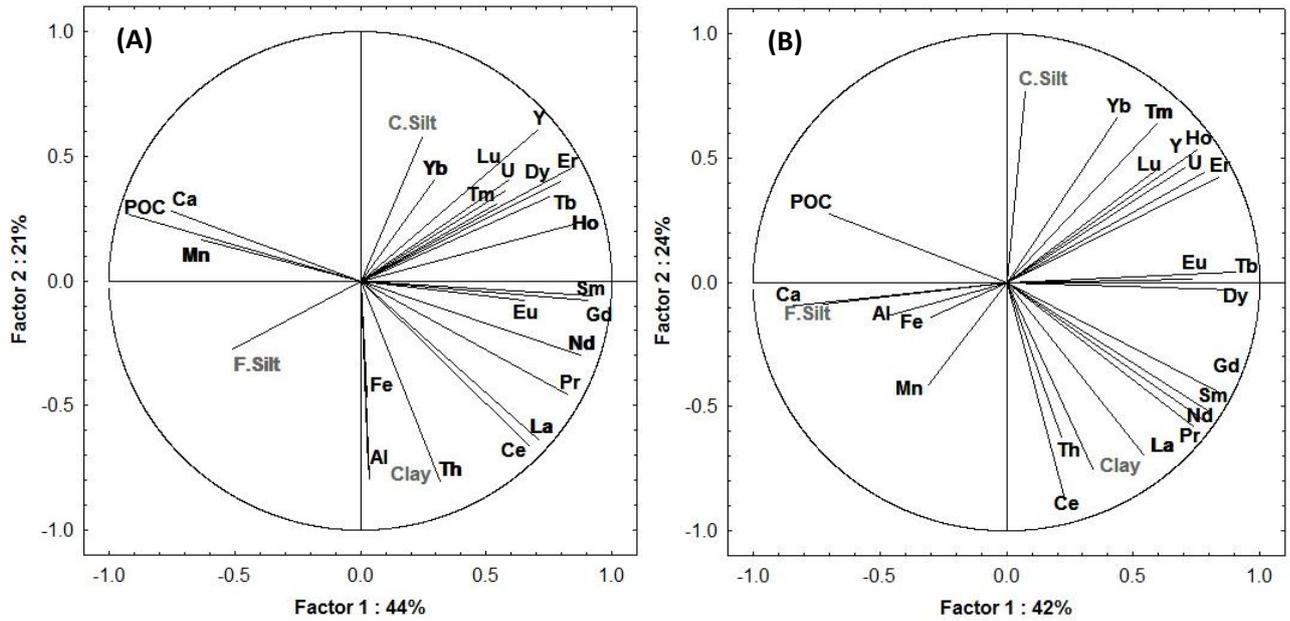
2004; Xu et al., 2012; Franchi et al., 2016). Indeed, the strong correlation with silt and clay explained why the REE concentration in sediments was much higher than the local bedrock, which exhibited a higher Ca content (Table 2).

As stated by several authors, we found that the REE concentrations were mainly controlled by grain size and mineralogy (Fig. 7). Usually, the content of REE in terrigenous sediments increased in the silt–clay series and increased when moving from shelf to pelagic areas (Sholkovitz, 1988; Dubinin, 2004; Tranchida et al., 2011). Indeed, consistent with Yang et al. (2002), a higher association of LREE with clay (correlation with axis 2, R between -0.30 and -0.88, SM Table 3) and HREE with coarse silt fractions (correlation with axis 2, R reached 0.66, SM Table 3) was observed. A common geogenic origin and/or control by similar factors (i.e. the texture, organic matter, iron oxides; Aubert et al., 2004) might explain the positive correlation of uranium with HREE (particularly Ytterbium with axis 1, Fig. 7) on one side and of Th with LREE (axis 2) on the other side. The LREE were not increased from phosphatic minerals when the Tafna crossed the area of salt soils between the T6 and T7 stations (see Fig. 5). Consequently, grain size controls this relationship rather than the common biogenic, authigenic, and diagenetic origin (Aly and Mohammed, 1999; Borrego et al., 2004). During HW conditions, Fe and Al were also strongly associated with the clay content and LREE, which evidenced the strong control by clay and/or by Al and Fe-oxides (Egashira et al., 1997; Bau, 1999; Marmolejo-Rodríguez et al., 2007), whereas Mn oxides were not involved (Fig. 7 A, B), as has previously been observed in some soil profiles (Aubert et al., 2004). The opposite pattern between Ca content and Eu content along axis 1 was consistent with the silicate control of the MREE. The actinides U and Th were often associated with REE as an indicator of origin (Seaborg and Loveland, 1990; Seaborg, 1993). Indeed, the Tafna observations indicated that these two actinides were associated with various REE and physical components: HREE and coarse silt with U and Al-Fe-oxides and LREE with Th. Moreover, it was apparent that POC was not the main controlling factor irrespective of the hydrological condition (Fig. 7).

Compared to the other stations, during high water flow conditions (Fig. 3), a higher REE enrichment was noticed in sediments from station I5 (and to a lesser extent M2 and S2), which could be related to a high fine fraction content. Apart from I5, the clay and fine silt content was higher in low water conditions than in high water conditions, which could explain the higher REE enrichment due to an increased surface adsorption, particularly for LREE (Ramesh et al., 1999; Censi et al., 2004; Dubinin, 2004; Prasad and Ramanathan, 2008). Grain size thus played a key role in controlling the REE distribution in the different hydrological conditions. However,

the MG station did not follow this rule (high REE enrichment/low fine fraction), even though it received significant anthropogenic inputs. This suggests the control of non-residual REE at this station by parameters other than texture alone (see § 4.1).

Fig. 7: PCA for REE elements, trace elements (Th, Y, and U), and major elements (Al and Fe) with grain size and POC (A: high water and B: low water condition).



5. Conclusion

The spatial investigation of rare earth elements in the Tafna bed sediments collected during two years with two contrasting hydrological conditions allowed us to evaluate: (i) the range of REE concentrations, (ii) the variation along the river course with regard to low and high water flow conditions, and (iii) the potential contribution of natural and anthropogenic sources, as well as the factors explaining their distributions. On the whole, the concentrations were in the range of other carbonated basins, in the following order of abundance $Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Yb > Er > Eu > Ho > Tb > Tm = Lu$, and with a high enrichment in LREE and MREE vs. HREE.

Anomalies and various REE ratios were powerful for illustrating REE origins and fractionation processes. The process of erosion was the main driver of the REE distribution patterns and of

the fractionation between LREE and HREE from upstream to downstream, which might hide the contribution of some anthropogenic sources, depending on discharge conditions.

A moderate contamination could not be excluded for some LREE and MREE, mostly locally related to several industrial activities, and domestic or medical waste. DamB and the stations MG, S2, I5, and T5 in particular presented some enrichment and/or REE anomalies (MG and S2 for Gd, T6 for Tb, and T7 for Yb) and there was a suspected contribution from anthropogenic activities. Some of these stations had already been identified as contaminated with other metals (Benalbelkader et al., 2018). However, if any contamination was present, the river bed sediments were not major sinks for anthropogenic REE. Non residual LREE were the most concentrated, however MREE and HREE were the most proportionally extractable REE with respect to the total sediment concentration, particularly during high flow conditions. The stations with the most extractable proportion of REE, however, were not those associated with the most enriched sediments.

The hydrological condition influenced the REE distribution and transport downstream depending on the source of the REE and the inner geochemical processes, and by playing a significant role in the determination of grain size. The higher REE enrichment relative to local bedrock, the negative correlation between REE and Ca in sediment, and the main control of LREE and HREE by clay and coarse silt, respectively, were explained by the erosion process and clay/carbonate content, the similar geochemical characteristics of REE and Ca (Ca substitution), and the easier REE adsorption by clay favouring the enrichment of REE. Finally, dams were evidenced to play a role in REE retention (LREE) and to delay the release (MREE and HREE) downstream, constituting a disruption to the natural erosion pattern from upstream to downstream, as illustrated by the La/Yb ratio.

These data aimed to contribute to the assessment of continental erosion (which is of great concern to North African countries under hazardous climatic conditions) and the quality of river sediment transported by rivers to the Mediterranean Sea, as well as aiding our understanding of the present-day disturbance linked to anthropogenic activities along such rivers.

6. Authors contribution

The sampling sites were selected by A. Taleb and N. Belaidi during an early step of the project and validated by A. Probst and A. Benabdelkader for his PhD work. A. Benabdelkader and A.

Taleb participated in the sediment sampling and environmental data investigations. A. Benabdelkader and A. Probst managed the sediment preparation, the REE analytical work, and the treatment of the data. A. Benabdelkader and A. Probst contributed equally to writing the paper. A. Taleb, N. Belaidi, and J.L. Probst read and annotated the paper.

7. Acknowledgements

The authors would like to thank the technicians and engineers from the EcoLab technical platforms (Marie-José Tavella, Virginie Payre-Suc, Frédéric Julien, and David Baqué) and from the ICPMS platform at OMP (Aurélien Lanzanova and Frédéric Candaudap) for their help with preparing samples and/or for elemental analysis, and for their assistance during the ICP analyses and the cleanroom dissolution procedure. Ibrahim Zenagui, Hannane Sebbagh, and Zineb Benkebil are also thanked for their help with field sampling. Anonymous reviewers are thanked for their comments, which contributed to improve the paper.

Amine Benabdelkader received a financial fellowship from The Algerian Ministry of Higher Education. This work was supported by the CNRS in France at EcoLab and the University of Tlemcen in Algeria.

8. References

Algerian Ministry of Agriculture, 2011. Type et superficie de l'agriculture de la wilaya de Tlemcen et Ain Temouchent. Alger, Algérie 2011 (in french).

Aly, M. M., Mohammed, N. A., 1999. Recovery of lanthanides from Abu Tartur phosphate rock, Egypt. *Hydrometallurgy*. 52, 2, 199–206.

Aubert, D., Stille, P., Probst A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 65, 3, 387-406.

Aubert, D., Probst, A., Stille, P., 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*, 19, 6, 899–916.

- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.M., 2004. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River Reservoirs. *Environ. Pollut.* 132, 413–426.
- Awwiller, D.N., 1994. Geochronology and mass transfer in Gulf Coast mudrocks (south-central Texas, U.S.A.): Rb – Sr, Sm –Nd and REE systematics. *Chem. Geol.* 116, 61 – 84.
- Baba, Y., Kubota, F., Kamiya, N., Goto, M., 2011. Recent advances in extraction and separation of rare-earth metals using ionic liquids, *J. Chem. Eng. Jpn.* 44, 679–685.
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 67–77.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters.* 143, 245–255.
- Bau, M., Knappe, A., Dulski, P., 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde.* 66, 143–152.
- Bayon, G., Toucanne, S., Skonieczny, C., André, L., Bermell, S., Cheron, S., Germain, Y., 2015. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 170, 17-38.
- Beckett, P.H.T., 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludge, and sludge-treated soils. *Adv. Soil Sci.* 9, 143–176.
- Benabadji, N., Bouazza, M., 2001. L'impact de l'homme sur la forêt dans la région de Tlemcen, (Oranie – Algérie). *Forêt Méditerranéenne.* T. XXII, 3, 264 – 274.
- Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2018. Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. *Science of the Total Environment.* 626, 899–914.
- Benoit, G., Rozan, T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 113–127.
- Bentellis-Mosbah, A., Azzoug R., Rached, O., Gharzouli R., Soltani, A., 2003. Évaluation du niveau de contamination métallique des sols des berges de l'oued Rhume et étude de son impact

sur la végétation riveraine (en amont de la confluence Oued Rhumel-Boumerzoug) (Constantine - Algérie). *Sciences & Technologie*. 20, 25-38.

Blomqvist, S., 1990. Sampling performance of Ekman grabs in situ observations and design improvements. *Hydrobiologia*. 206, 245-254.

Borrego, J., Lopez-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2004. Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin*. 49, 1045–1053.

Bouanani, A., Baba-Hamed, K., Fandi, W., 2013. Production et transport des sédiments en suspension dans l'oued Sikkak (Tafna – nord-ouest Algérie). *Revue des sciences de l'eau*. 26, 119–132.

Boukhedimi, M.A., 2009. Origine du processus de bentonitisation des terrains volcanogènes rhyolitiques de Hammam Boughrara (Maghnia; Algérie nord occidentale). *Magister in Algeria*, 101 p. (in French).

Bounouira, H., Choukri, A., Cherkaoui El Moursli, R., Chakiri, S., Said, F., Bounakhla, M., Embarch, K., 2013. Geochemical behaviour of major and trace elements in dissolved and particulate phases of the Bouregreg river (Morocco). *J. Radio Anal. Nucl. Chem*. 295, 1067–1083.

Bounouira, H., Choukri, A., Cherkaoui, R., Gaudry, A., Delmas, R., Mariet, C., Hakam, H. K., Chakiri, S., 2008. Multielement analytical procedure coupling INAA, ICP-MS and ICP-AES: Application to the determination of major and trace elements in sediment samples of the Bouregreg River (Morocco). *J. Radio Anal. Nucl. Chemistry*. 278, 1, 65–79.

Bouraoui, F., Benabdallah, S., Jrad, A., Bidoglio, G., 2005. Application of the SWAT model on the Medjerda river basin (Tunisia). *Phys. Chem. Earth*. 30, 497–507.

Braun, J.J., Pagel, M., Muller, J.P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochem. Cosmochim. Acta*. 54, 781–795.

Brito, P., Prego, R., Mil-Homens, M., Caçador, I., Caetano, M., 2018. Sources and distribution of yttrium and rare earth elements in surface sediments from Tagus estuary, Portugal. *Science of the Total Environment*, 621, 317–325.

Caetano, M., Vale, C., Anes, B., Raimundo, J., Drago, T., Schimdt, S., Nogueira, M., Oliveira, A., Prego, R., 2013. The Condor seamount at Mid-Atlantic Ridge as a supplementary source of

trace and rare earth elements to the sediments. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 98, 24–37.

Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., & Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter.* 25, 187-198.

Censi, P., Mazzola, S., Sprovieri, M., Bonanno, A., Patti, B., Punturo, R., Spoto, S., Saiano, F., Alonzo, G., 2004. Rare earth elements distribution in seawater and suspended particulate of the Central Mediterranean Sea. *Chemistry and Ecology*, 20, 323–343.

Center for petrographic and geochemical research (CRPG), 2017. Nancy, France. <http://www.crpq.cnrs-nancy.fr/index.php>.

Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology.* 104, 1-37.

Coyne, A., Schafer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Appl. Geochem.* 22, 821–836.

Cullers, R. L., Chaudhuri, S., Arnold, B., Lee, M., Wolf, C.W., 1975. Rare earth distributions in clay minerals and in the clay sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 12, 1691–1703.

Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Jin, D., Gaertner, D., 2008. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chemical Geology*, 247, 154–170.

De Baar, H. J. W., Brewer, P. G., Bacon, M. P., 1985. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 9, 1961-1969.

Delgado, J., Pérez-López, R., Galván, L., Nieto, J. M., Boski, T., 2012. Enrichment of rare earth elements as environmental tracers of contamination by acid mine drainage in salt marshes: A new perspective. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 9, 1799-1808.

Depetris, P. J., Probst, J. L., Pasquini, A. I., Gaiero, D. M., 2003. The geochemical characteristics of the Paraná River suspended sediment load: an initial assessment. *Hydrological Processes*, 17, 7, 1267-1277.

- Diehl, L. O., Gatiboni, T. L., Maello, P. A., Muller, E. I., Duarte, F. A., 2018. Ultrasound assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 40, 24–29.
- Di Leonardo, R., Bellanca, A., Neri, R., Tranchida, G., Mazzola, S., 2009. Distribution of REEs in box-core sediments offshore an industrial area in SE Sicily, Ionian Sea: evidence of anomalous sedimentary inputs. *Chemosphere*, 77, 778–784.
- Dubinina, A., 2004. Geochemistry of rare earth elements in the ocean: Lithology and Mineral Resources, 39, 289–307.
- Ebrahimi, P., Barbieri, M., 2019. Gadolinium as an emerging micro contaminant in water resources: threats and opportunities. *Geosciences*, 9, 2, 93.
- Feng, J. L., 2010. Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering. *Chemical Geology*, 271, 3, 112-132.
- Ekman, S., 1911. Neue Apparate zur qualitativen und quantitativen Erforschung der Bodenfauna der Seen. *Int. Revueges. Hydrobiol. Hydrogr.*, 3, 553-561.
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J. L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Wat. Res.*, 36, 4, 1102-1105.
- Elderfield, H., Greaves, M. J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296, 214–219.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E. R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 4, 971–991.
- Egashira, K., Fuji, K., Yamaski, S., Virakornphanich, P., 1997. Rare earth element and clay minerals of paddy soils from the central region of the Mekong River, Laos. *Geoderma*, 78, 237-249.
- Fernandez, R. G., Alonso, J. I., 2008. Separation of rare earth elements by anion-exchange chromatography using ethylenediaminetetraacetic acid as mobile phase. *Journal of Chromatography A*, 1180, 59–65.

Fiket, Z., Mikac, N., Kniewald, G., 2017. Influence of the geological setting on the REE geochemistry of estuarine sediments: A case study of the Zrmanja River estuary (eastern Adriatic coast). *Journal of Geochemical Exploration*, 182, 70–79.

Fleet, A., 1984, Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements: Rare Earth Element. *Geochemistry*. 2, 343–369.

Franchi, F., Turetta, C., Cavalazzi, B., Corami, F., Barbieri, R., 2016. Trace elements and REE geochemistry of Middle Devonian carbonate mounds (Maïder Basin, Eastern Anti-Atlas, Morocco): Implications for early diagenetic processes. *Sedimentary Geology*, 343, 56–71.

Franklin, R. L., Fávaro, D. I. T., Damatto, S. R., 2016. Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande Reservoir, Sao Paulo, Brazil: determination of anthropogenic contamination, dating, and sedimentation rates. *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 307, 1, 99-110.

Fuganti, A., Möller, P., Morteani, G., and Dulski, P., 1996. Gadolinio ed altre terre rare usabili come traccianti per stabilire l'età il movimento ed i rischi delle acque sotterranee: esempio dell'area di Trento. *Geol. Tec. Ambien.*, 4, 13–18.

Gallelo, G., Pastor, A., Diez, A., La Roca, N., Bernabeu, N., 2013. Anthropogenic units fingerprinted by REE in archaeological stratigraphy: Mas d'Is (Spain) case. *Journal of Archaeological Science*, 40, 799–809.

Garzanti, E., Andò, S., France-Lanord, C., Vezzoli, G., Censi, P., Galy, V., Najman, Y., 2010. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 299, 368–381.

Ghestem, J. P., Bermond, A., 1998. Extractability of trace metals in polluted soils: a chemical-physical study. *Journal of Environ. Technol.*, 19, 409–416.

Gonzalez, V., Vignati, D.A.L., Leyval, C., Giamberini, L., 2014. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry?. *Environment International*, 71, 148–157.

Govindaraju, K., Mevelle, G., 1987. Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of rare earth elements. *Anal. Atom. Spectrom.* 2, 615–621.

- Gu, Z. M., Wang, X. R., Gu, X. Y., Cheng, J., Wang, L. S., Dai, L. M., Cao, M., 2001. Determination of stability constants for rare earth elements and fulvic acids extracted from different soils. *Talanta*, 53, 1163–1170.
- Guardia, P., 1975. Géodynamique de la Marge Alpine du Continent Africain. D'après l'Etude de l'Oranie NordOccidentale. Relations Structurales et Paléogéographiques Entre le tell Extrême et L'avant Pays Atlassique+Carte au 1/100 000. Thèse de doctorat, Université de Nice, Nice, France, p. 285. (In French).
- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of the total environment*, 636, 299-313.
- Hissler, C., Stille, P., Guignard, C., Iffly, J.F., Pfister, L., 2014. Rare Earth Elements as hydrological tracers of anthropogenic and critical zone contributions: a case study at the Alzette River basin scale. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10, 349 – 352.
- Höhn, S., Frimmel, H. E., Pašava, J., 2014. The rare earth element potential of kaolin deposits in the Bohemian Massif (Czech Republic, Austria). *Mineralium deposita*. 49, 967–986.
- Hu, Z. Y., Haneklaus, S., Sparovek, G., Schnug, E., 2006. Rare earth elements in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 37, 1381–1420.
- Inguaggiato, C., Burbano, V., Rouwet, D., Garzon, D., 2017. Geochemical processes assessed by Rare Earth Elements fractionation at “Laguna Verde” acidic-sulphate crater lake (Azufral volcano, Colombia). *Applied Geochemistry*. 79, 65–74.
- Ferranti, B.A., 2014. Newburgh, United Kingdom. <http://www.viewfinderpanoramas.org>.
- Kabata-Pendias, A., 2010. Trace Elements in Soils and Plants. Fourth Edition. C. R. C. Press. p 548.
- Khaldi, A., 2005. Impacts de la Sécheresse sur le Régime des Ecoulements Souterrains Dans les Massifs Calcaires de l'Ouest Algérien “Monts de Tlemcen-Saida”. Thèse de doctorat, Université d'Oran, Oran, Algérie, p. 239. (in French).
- Kulaksiz, S., Bau, M., 2007. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 260, 1-2, 361-371.

- Kulaksiz, S., Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 43–50.
- Kuss, J., Garbe-Schonberg, C. D., Kremling, K., 2001. Rare earth elements in suspended particulate material of North Atlantic surface waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 187–199.
- Lahlou, A., 1994. Relationship between erosion and energy in North Africa. *Renewable Energy*, 5, 1520–1529.
- Lawrence, M. G., Ort, C., Keller, J., 2009. Detection of anthropogenic gadolinium in treated Wastewater in South East Queensland, Australia. *water research*, 43, 14, 3534-3540.
- Lee, S. G., Kim, J. K., Yang, D. Y., Kim, J. Y., 2008. Rare earth element geochemistry and Nd isotope composition of stream sediments, south Han River drainage basin, Korea. *Quaternary International*. 176, 121-134.
- Leleyter, L., 1998. Spéciation chimique des éléments majeurs, traces et des terres rares dans les matières en suspension et dans les sédiments de fonds de cours d'eau : application aux fleuves de Patagonie (Argentine), à la Piracicaba (Brésil), à l'oued Sebou (Maroc) et à l'Ill (France). PhD Thesis, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg. 297 p. (in french).
- Leleyter, L., Probst, J.L., Depetris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R., Samuel, J., 1999. REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *C. R. Acad. Sci., Series IIA*, 329, 45-52.
- Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., Baraud, F., 2012. Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn) in soils, riverine and marine sediments. *J. Geochem. Explor.* 116-117, 51–59.
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruch, L., Pereto, C., Bossy, C., Gil-Diaz, T., Schäfer, J., 2019. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies. *Science of The Total Environment*. 656, 409-420.
- Leybourne, M. I., Johannesson, K. H., 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls

over REE + Y patterns in the surface environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 5962–5983.

Ma, L., Jin, L., Brantley, S. L., 2011. How mineralogy and slope aspect affect REE release and fractionation during shale weathering in the Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Chemical Geology*, 290, 31–49.

Mao, L., Mo, D., Yang, J., Guo, Y., Lv, H., 2014. Rare earth elements geochemistry in surface floodplain sediments from the Xiangjiang River, middle reach of Changjiang River, China. *Quaternary International*. 336, 80–88.

Marin, B., 1998. Répartition et fractionnement géochimique des éléments traces dans les sédiments marins. Application à la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée Nord-Ouest, France). Thèse de doctorat. Université de Perpignan. p 393. (in french).

Marmolejo-Rodríguez, A. J., Prego, R., Meyer-Willerer, A., Shumilin, E., Sapozhnikov, D., 2007. Rare earth elements in iron oxy-hydroxide rich sediments from the Marabasco River-Estuary System (pacific coast of Mexico). REE affinity with iron and aluminium. *J. Geochem. Explor.* 94, 43–51.

Martínez-Santos, M., Probst, A., García-García, J., Ruiz-Romera, E., 2015. Influence of anthropogenic inputs and a high-magnitude flood event on metal contamination pattern in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment. *Sci. Total Environ.* 514, 10–25.

McLennan, S. M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Process. *Review of Mineralogy*. 21, 169-200.

McLennan, S. M., 2001. Relationships between the Trace Element Composition of Sedimentary Rocks and upper Continental Crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2, 4, 1–24.

McLennan, S. M., Nance, W.B., Taylor, S.R., 1980. Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 11, 1833–1839.

McLennan, S. M., Taylor, S. R., 1991. Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends. *J. Geol.*, 99, 1-21.

McLennan, S.M., Taylor, S.R., 2012. Geology, geochemistry, and natural abundances of the rare earth elements. In: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.

- Migaszewski, Z. M., Gałuszka, A., 2015. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 455, 429–471.
- Millero, F. J., 1992, Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3123–3132.
- Ministry of Energy and Mining of Algeria, 2007. *Annuaire de l'énergie et des mines*. (<https://fr.scribd.com/document/280974899/Annuaire-Energie-Mines-Francais>).
- Moller, P., Paces, T., Dulski, Morteani, G., 2002. Anthropogenic Gd in Surface Water, Drainage System, and the Water Supply of the City of Prague, Czech Republic. *Environmental Science & Technology*, 36, 11, 2387-2394.
- N'Guessan, Y. M., 2008. Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne. Doctorate thesis, Toulouse University, p. 204. (in French).
- N'Guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T., Probst, A., 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): where do they come from? *Sci. Total Environ*, 407, 2939–2952.
- National Agency for Dams and Transfers (ANBT), 2015. Dams daily Data from 2000 to 2015, ANBT: Ager, Algeria. <http://anbt-dz.com/>.
- National Agency of Hydrologic Resources (ANRH), 2016. Daily Data Flow in the Outlet of Tafna Catchment from 2000 to 2016, ANRH: Alger, Algeria. anrh.dz/contact.htm.
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D.S., Tsutsumi, M., 2000. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 23, 3975-3982.
- Nyakairu, G., Koeberl, C., 2001. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda. *Geochemical Journal*, 35, 13–28.
- Olivarez, A. M., Owen, R. M., Rea, D. K., 1991. Geochemistry of eolian dust in Pacific pelagic sediments: Implications for paleoclimatic interpretations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2147-2158.

Oliveira, S. M. B., Larizzatti, F. E., varo, D. I. T. F., Moreira, S. R. D., Mazzilli, B. P., Piovano, E. L., 2003. Rare earth element patterns in lake sediments as studied by neutron activation analysis. *J. Radioanal Nuclear Chem.*, 258, 3, 531–535.

Polyakov, V. O, Nearing, M. A., 2004. Rare earth element oxides for tracing sediment movement. *Catena*, 55, 255 – 276.

Prasad, M. B. K., Ramanathan, AL., 2008. Distribution of rare earth elements in the Pichavaram Mangrove sediments of the southeast coast of India: *Journal of Coastal Research*, 24, 126–134.

Preinfalk, C., Morteani, G., 1989. *The Industrial Applications of Rare Earth Elements. Lanthanides, Lanthanides, Tantalum and Niobium*, 359-370.

Probst J.L., Messaïfa A., Krempp G., Behra P. 1999. Fluvial Transports of Mercury Pollution in the III River Basin (Northeastern France): Partitioning into Aqueous Phases, Suspended Matter and Bottom Sediments. In: Ebinghaus R., Turner R.R., de Lacerda L.D., Vasiliev O., Salomons W. (eds) *Mercury Contaminated Sites. Environmental Science*. Springer, Berlin, Heidelberg. P 539.

Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J. L., Pistre, S., Elbaz-Poulichet F., 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere*, 75, 1057-1064.

Ramesh, R., Ramanathan, A. L., James, R. A., Subramanian, V., Jacobsen, S., Holland, H., 1999. Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India. *Hydrobiologia*, 397, 89–99.

Ramesh, R., Ramanathan, A.L., Ramesh, S., Purvaja, R., Subramanian, V., 2000. Distribution of rare earth elements and heavy metals in the surficial sediments of the Himalayan river system. *Geochem. J.*, 34, 295–319.

Rogowska, J., Olkowska, E., Ratajczyk, W., & Wolska, L., 2018. Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments. *Environmental toxicology and chemistry*, 37, 6, 1523-1534.

Romero-Freire, A., Minguez, L., Pelletier, M., Cayer, A., Caillet, C., Devina, S., Gross, EM., Guérol, F., Pain-Devin, S., Vignati, D.A.L., Giamberini, L., 2018. *Science of the total environment*, 612, 831–839.

- Roussiez, V., Aubert, D., Heussner, S., 2013. Continental sources of particles escaping the Gulf of Lion evidenced by rare earth elements: Flood vs. normal conditions. *Marine Chemistry*, 153, 31–38.
- Saint-Martin, J. P., Cornee, J. C., Conesa, G., Bessedik, M., Belkebir, L., Mansour, B., Moissette, P., Anglada, R., 1992. Un dispositif particulier de plate-forme carbonatée messinienne : la bordure méridionale du bassin du Bas-Chelif, Algérie. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 315, Série II, 1365-1372.
- Sappal, S. M., Ramanathan, A. L., Ranjan, R. K., Singh G., Kumar, A., 2014. Rare earth elements as biogeochemical indicators in Mangrove ecosystems (Pichavaram, Tamilnadu, India). *Journal of Sedimentary Research*, 84, 781–791.
- Seaborg, G.T., 1993. Overview of the Actinide and Lanthanide (the f) elements. *Radiochim. Acta*, 61, 115–122.
- Seaborg, G. T., Loveland, W. D., 1990. *The Elements Beyond Uranium*, John Wiley and Sons Ltd, New York. 368p.
- Sholkovitz, E. R., 1988. Rare earth elements in the sediments of the North Atlantic Ocean, Amazon Delta, and East China Sea: reinterpretation of terrigenous input patterns to the ocean. *Am. J. Sci.*, 288, 236–281.
- Sholkovitz, E. R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in Rivers and estuaries. *Aquatic geochemistry*, 1, 1–34.
- Song, J. M., Li, P. C., 1998. Vertical transferring process of rare elements in coral reef lagoons of Nansha Islands, South China Sea. *Science in China Series D-Earth Sciences*, 41, 1, 42–48.
- Sow, M.A., Payre-Suc, V., Julien, F., Camara, M., Baque, D., Probst, A., Sidibe, K., Probst, J.L., 2018. Geochemical composition of fluvial sediments in the Milo River basin (Guinea): is there any impact of artisanal mining and of a big African city, Kankan?. *Journal of African Earth Sciences*, 145, 102–114.
- Suja, S., Fernandes, L. L., Rao, V. P., 2017. Distribution and fractionation of rare earth elements and Yttrium in suspended and bottom sediments of the Kali estuary, western India. *Environmental earth sciences*, 76, 4, 174.
- Taibi, S., Meddi, M., Mahé, G., 2015. Evolution des pluies extrêmes dans le bassin du Chélif (Algérie) au cours des 40 dernières années 1971–2010. *Proc. IAHS*, 369, 175–180.

- Taleb, A., Belaidia, N., Gagneur, J., 2004. Water quality before and after dam building on a heavily polluted river in semi-arid Algeria. *River Res. Appl.*, 20, 1–14.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. The continental crust, its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks / Stuart Ross Taylor, Scott M. McLennan. English, Book, Illustrated edition. 312 p.
- Tekken, V., Kropp, J. P., 2012. Climate-driven or human-induced: indicating severe water scarcity in the Moulouya River Basin (Morocco). *Water*, 4, 959-982.
- Tidjani, A. E. B., Yebdri, D., Roth, J. C., Derriche, Z., 2006. Exploration des séries chronologiques d'analyse de la qualité des eaux de surface dans le bassin de la Tafna (Algérie). *Revue des Sciences de l'Eau*, 19, 4, 315–324.
- Tovar-Sanchez, A., Basterretxea, G., Ben Omar, M., Jordi A., Sanchez-Quiles, D., Makhani, M., Mouna, D., Muya, C., Angles, S., 2016. Nutrients, trace metals and B-vitamin composition of the Moulouya River: A major North African river discharging into the Mediterranean Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 176, 47-57.
- Tranchida, G., Oliveri, E., Angelone, M., Bellanca, A., Censi, P., D'Elia, M., Neri, R., Placenti, F., Sprovieri, M., Mazzola, S., 2011. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 182–191.
- Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H., 1961. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72, 175-192.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2012. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. EPA 600/R-12/572. www.epa.gov/ord.
- Varol, M., 2013. Dissolved heavy metal concentrations of the Kralkızı, Dicle and Batman dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey. *Chemosphere*, 93, 954–962.
- Wang, L., Liang, T., 2015. Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou. *China Sci. Rep.*, 5, 12483.
- Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D., Doyle, F., 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.*, 56, 10–28.

Xu, Z., Lim, D., Choi, J., Yang, S., Jung, H., 2009. Rare earth elements in bottom sediments of major rivers around the Yellow Sea: implications for sediment provenance. *Geo-Marine Letters*, 29, 5, 291-300.

Xu, Y., Song, J., Duan, L., Li, X., Yuan, H., Li, N., Zhang, P., Zhang, Y., Xu, S., Zhang, M., Wu, X., Yin, X., 2012. Fraction characteristics of rare earth elements in the surface sediment of Bohai Bay, North China. *Environ Monit. Assess.*, 184, 7275–7292.

Yang, S.Y., Jung, H. S., Choi, M.S., Li, C.X., 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 201, 407–419.

Zettam, A., Taleb, A., Sauvage, S., Boithias, L., Belaidi, N., Sánchez-Pérez, J.M., 2017. Modelling hydrology and sediment transport in a semi-arid and anthropized catchment using the SWAT model: the case of the Tafna River (Northwest Algeria). *Water*, 9, 216.

Zhang, X., Gao, X., 2015. Rare earth elements in surface sediments of a marine coast under heavy anthropogenic influence: The Bohai Bay, China. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 164, 86-93.

Zhang, Y., Gao, X., Chen, C.T. A., 2014. Rare earth elements in intertidal sediments of Bohai Bay, China: Concentration, fractionation and the influence of sediment texture. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 105, 2014, 72-79.

Zhang, C., Wang, L., Zhang, S., 1998. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Applied Geochemistry*, 13, 4, 451–462.

Zhu, M., Tan, S., Dang, H., Zhang, Q., 2011. Rare earth elements tracing the soil erosion processes on slope surface under natural rainfall. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102, 1078–1084.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a porté sur la dynamique et le transfert des éléments majeurs et traces dans une région semi-aride de la méditerranée avec comme zone d'étude le bassin versant de la Tafna qui représente un modèle pour l'étude géochimiques et hydrochimiques centré sur le transfert de ces éléments à différents niveaux du réseau hydrographique de la Tafna. Ce bassin est exposé aux impacts des activités anthropiques avec ses trois zones industrielles (Zone industrielle de Maghnia, de Tlemcen, et de Remchi, etc.), et les apports liés aux fertilisants dans la moyenne et basse Tafna. La présence aussi de 5 barrages, contribue à la contamination de ces eaux/sédiments. Il était donc nécessaire d'évaluer la qualité des eaux et des sédiments des oueds, de connaître les sources, la dynamique et le devenir des contaminants, et de quantifier leur transfert vers l'aval, voire vers la méditerranée.

Aux vues de ces spécificités, ce travail de recherche, a eu pour objectifs de

- de caractériser et quantifier les contaminants métalliques dans un système d'oued, ainsi que d'étudier les mécanismes de leur transfert
- de déterminer les facteurs de contrôle et l'origine du transport par l'oued Tafna de la matière et des contaminants métalliques vers la mer
- de définir des zones sensibles à la contamination pour certains métaux cibles.

Afin de répondre à ces objectifs, après avoir déterminé les différentes sources de contaminants qui alimentent le bassin, nous avons localisé 10 stations d'intérêt sur la rivière et deux barrages. Par leur positionnement, ces stations permettent d'évaluer les transferts amont/aval dans le bassin versant en intégrant les apports des affluents, ceux de zones industrielles, l'impact des barrages,....). Les sédiments et les eaux de surface ont été échantillonnés en différentes conditions hydrologiques, et des prélèvements de roches effectués. Dans le but de déterminer les sources et le comportement des éléments traces métalliques (ETM et terres rares), ainsi que leurs paramètres de contrôle, l'étude de différents composés chimiques, paramètres et outils de traçage a été réalisée pour les sédiments (éléments majeurs, granulométrie, composition en matière organique, isotopes du plomb, analyse de la fraction extractible en ETM) et les eaux de surface (éléments majeurs, pH, conductivité, température, potentiel redox, oxygène dissous, COD). Après le traitement et l'analyse des données, les principaux résultats suivants ont été obtenus :

I.1. Caractéristiques géochimique du bassin versant de la Tafna.

Les eaux de la Tafna sont caractérisées par un pH alcalin ($7.8 < \text{pH} < 9.3$), avec une conductivité moyenne relativement élevée de $\bar{x} = 1275 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ et une valeur moyenne d'O₂ dissous de $\bar{x} = 9.50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ mais ces paramètres rentrent dans la gamme observé dans le bassin versant de Sebou (qui se situe dans la même région que de la Tafna). Les différents paramètres physico-chimiques sont plus élevés en basses eaux qu'en hautes eaux car ils sont influencés par différents processus environnementaux (concentration/dilution des éléments, dissolution de minéraux, remobilisation des éléments et photosynthèse). Les paramètres physicochimiques présentent des valeurs qui augmentent de l'amont à la moyenne Tafna, puis diminuent de la moyenne Tafna à sa partie aval. Cette évolution est liée en grande partie à la nature lithologique de la région (altération des minéraux selon le type de roches, notamment avec la présence des formations salines en moyenne Tafna et de la calcite dans la Tafna amont) et/ou anthropique (influence de rejets domestiques et/ou industriels issus de grandes villes).

Les cations les plus abondants dans les eaux de surface sont Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ avec des concentrations moyenne de 7.323, 5.232, 3.926 Meq.l⁻¹, respectivement, et les anions les plus abondants sont Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ avec des concentrations moyenne de 8.330, 5.281, 2.590 Meq.l⁻¹, respectivement. Dans les eaux de la Tafna, la concentration des cations en différentes conditions hydrologiques dépend des conditions environnementales et de différents processus, comme l'état de saturation (cas de la calcite ou de la halite), la dilution, le taux d'évaporation élevé (influencé par une température élevée).

La distribution spatiale des ions en solution évolue entre un pôle carbonates et un pôle sodium/chlorures. Les stations amont T1, T3, S2 présentent une dominance de ions carbonates en cohérence avec les résultats obtenus pour les sédiments et les roches de la Tafna amont, qui présentent un pourcentage plus élevé en CaO. Les stations MG, T7 et T8 présentent des eaux concentrées en éléments caractéristiques des minéraux évaporitiques des formations drainées (Na, B, Mg, K). La contribution de ces minéraux à la composition des eaux a été démontrée grâce à l'analyse de l'indice de saturation (SI) et du coefficient de partage sédiment/eau (Kd).

L'indice de saturation des eaux vis-à-vis des minéraux évaporitiques varie entre -7.92 et -1.69 montrant une sous-saturation systématique des eaux de la Tafna. La présence de la halite dans les stations MG, T7 et T8 a contribué à un SI moins en sous-saturation que les autres stations,

notamment que les stations amont. Dans les stations du cours moyen et aval de la Tafna, MG, T7 et T8 en particulier, la présence plus importante de minéraux évaporitiques favorise le transfert des éléments (Na, B, Mg, K) en phase dissoute (K_d faible).

Les fortes concentrations en Na^+ et Cl^- observés dans la Tafna et la corrélation positive significative entre ces deux éléments (et celles d'autres éléments comme K, Mg, SO_4^{2-} et le bore), surtout dans les stations (MG, T7 et T8), confortent en grande partie leur source naturelle provenant de l'altération des formations évaporitiques.

Une sursaturation des eaux vis-à-vis des minéraux carbonatés a été montrée, ce qui conduit à une précipitation de ces minéraux. Cette situation est typique pour des eaux de surface drainant des lithologies carbonatées. La dissolution de ces carbonates en particulier de la calcite, contribue à la composition en Ca et Mg des eaux et des sédiments de la Tafna comme source naturelle. La dissolution de ce minéral est contrôlée par le pH. Les eaux de la Tafna sont sous-saturées vis-à-vis des minéraux évaporitiques contrairement aux minéraux carbonatés. Ainsi, la présence dans l'eau des éléments issus des formations évaporitiques à des concentrations élevées a été expliquée par une constante d'équilibre des minéraux évaporitiques présentant des valeurs relativement plus élevées que celle des minéraux carbonatés.

Le carbone organique dissous augmente de l'amont (T1, T3, T5) à la moyenne Tafna (MG, M2, T6, T7) ; il en est de même sur l'affluent rive droite de S2 à I5. Cette distribution du COD est notamment liée au drainage des horizons de sols de zones saturées. Par ailleurs, la densité croissante de la population ainsi que les importantes activités industrielles, domestiques et agricoles dans la moyenne Tafna, peuvent induire des rejets anthropiques de COD dans ce secteur.

L'ordre d'abondance des éléments traces métalliques dans les eaux de la Tafna est $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd}$ avec une moyenne qui varie entre $40.28 \text{ } (\mu\text{g.l}^{-1})$ pour Fe et $0.01 \text{ } (\mu\text{g.l}^{-1})$ pour Cd. La concentration moyenne des ETM entrent dans la gamme de la concentration des rivières naturelles (CNRM) du monde, cependant la concentration maximale dépassent celle de CNRM et du bassin versant de Sebou, pour les eaux et les sédiments. La concentration moyenne est une indication, mais elle ne rend pas compte de la dispersion des données et de l'hétérogénéité des concentrations, notamment lorsque on est en présence d'influence de contaminations ponctuelles.

Les stations MG, T7 et S2 présentent des concentrations en ETM plus élevées, alors que l'amont du bassin présente en général des concentrations faibles en ETM avec quelques exceptions en T1 et T5. La variation des concentrations en ETM est influencée par les origines naturelles lithologique ou anthropique. De nombreux processus et facteurs importants (altération différentielle selon les matériaux, enrichissement de ces derniers, mise (ou remise) en solution selon les conditions physico-chimiques ou hydrologiques) contrôlent la distribution et le devenir des ETM en phase dissoute dans les eaux de surface. La co-précipitation avec des minéraux authigéniques en particulier la calcite (CaCO_3) ainsi que la salinité, peuvent contrôler la mobilité des éléments traces dans le sol et donc dans les eaux de surface. Cela a été montré par des corrélations significatives entre la composition en éléments majeurs (B, Na, Mg, Cl, SO_4^{2-}) et les éléments traces métalliques qui entrent dans la composition des minéraux évaporitiques, notamment Ni et Co. Le nickel est corrélé avec Al et Cr indiquant une origine commune provenant de l'altération des minéraux silicatés, et notamment des argiles.

La mobilité et le transport de Pb et Zn peut être contrôlé par les phases colloïdales inorganiques (les oxydes de fer et de manganèse), ainsi qu'une source des minéraux aluminosilicatés dans les eaux.

La concentration des ETM dans les eaux est contrôlée par le pH. L'acidité entraîne la mise en solution des sels métalliques, la dissolution des phases de rétention, la désorption des cations, ce qui contribue à augmenter la concentration des ETM dans les rivières.

La composition chimique **des sédiments** (fraction $<63\mu\text{m}$) en éléments majeurs suit le classement suivant $\text{Ca}>\text{Si}>\text{Al}>\text{Fe}>\text{Mg}>\text{K}>\text{Na}>\text{S}>\text{P}>\text{Mn}$. Le calcium est l'élément le plus abondant dans les sédiments et les roches de la Tafna ($\bar{x} = 113.97, 194.17 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivement), indiquant la caractéristique carbonatée du bassin versant. Les sédiments se situent entre le pôle carbonates (dominance de CaO) vers le pôle oxydes de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (moins abondants). Cette distribution est contrôlée par la texture des sédiments avec l'affinité des cations et des carbonates pour les particules fines provenant des processus d'altération des minéraux primaires en minéraux secondaires. Les concentrations plus élevées en cations et carbonates des sédiments sont relatives aux conditions de basses eaux et correspondent à une texture fine. Au contraire, les particules fines sont remises en suspension lors des crues et transportées vers l'aval à la Méditerranéen ou bien stockées dans les barrages. Les teneurs en éléments majeurs des sédiments de la Tafna sont le reflet

de la lithologie et des différents processus d'altération des roches à l'échelle d'un bassin versant comme observé dans d'autres bassins.

Les Eléments traces métallique dans les sédiments (fraction <63 μ m) suivent l'ordre d'abondance suivant Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>As>Co>Cd. Dans les sédiments, la concentration varie entre 0.19 μ g.g⁻¹ en Cd et 74.31 μ g.g⁻¹ en Zn, alors que dans les roches elle varie entre 0.10 μ g.g⁻¹ Cd et 22.40 μ g.g⁻¹ en Zn. Les processus naturels d'altération et/ou les apports anthropiques influencent l'écart observé entre la teneur en ETM dans les sédiments et les roches.

La variabilité importante des valeurs de concentrations des ETM, notamment en raison de l'influence des rejets anthropiques ponctuels, a montré que contrairement à la concentration moyenne, la concentration maximale des ETM des sédiments dépasse des concentrations seuils. Ces concentrations sont basées sur des effets biologiques dans le milieu aquatique, et indiquent que les sédiments de la Tafna sont en partie dégradés et la vie en milieu aquatique potentiellement en danger.

Les éléments Pb, Cd, Zn et Cu sont les plus enrichis notamment en raison des apports anthropiques, alors que les éléments les moins enrichis (Co, Ni, Cr et As) présentent un faible niveau de contamination. Ils sont contrôlés par les oxydes d'Al, Fe et Mn et/ou les minéraux argileux. L'utilisation des roches comme matériel de référence a indiqué un faible enrichissement de l'arsenic, confirmant ses origines naturelles.

La concentration **des terres rares** dans les sédiments de la Tafna varie entre 42.22 μ g.g⁻¹ to 0.21 μ g.g⁻¹ pour Ce et Tm=Lu, respectivement, alors que dans les roches elle varie entre 15.26 μ g.g⁻¹ et 0.15 μ g.g⁻¹. La normalisation avec les roches de la Tafna était plus en accord, avec les processus classiquement observés en termes de transport fluvial en aval et de processus d'érosion (appauvrissement relatif en HREE), contrairement à une normalisation avec le PASS.

La relation entre les terres rares et les composé chimiques des sédiments (Ca, Al, Fe, Mn, Th, Y, U et le carbone organique particulaire) ainsi qu'avec la texture des sédiments (fraction <63 μ m), a montré : (i) une corrélation négative des terres rares avec Ca alors qu'elles sont corrélées positivement avec les argiles. En effet, les terres rares ont des rayons ioniques similaires à celui de Ca et pourrait substituer le calcium des carbonates et s'adsorbent facilement sur les argiles. Les

terres rares légères sont contrôlées et adsorbées par les fractions fines telles que les argiles et/ou les oxydes d'Al et de Fe, alors que les terres rares lourdes sont enrichies sur les limons grossiers.

La présence d'une anomalie Eu positive a été démontrée sur tous les sédiments de la Tafna. L'euporium pourrait être associé à la présence de feldspaths.

I.2. Origines de la contamination par les éléments traces métalliques (ETM et REE) de la rivière Tafna

Généralement l'évaluation de la contamination dans un bassin versant est basée sur la comparaison des apports anthropique avec ceux issus des processus naturels. Cette comparaison a été effectuée en utilisant différents indices pour les sédiments (EF, Igeo, CD et SPI, PLI). Ces indices nous ont permis de mettre en évidence la présence d'une contamination anthropique locale ou diffuse, multiple par plusieurs ETM ou unique par un seul élément, et enfin le risque pour un accès aux organismes.

Les résultats de ces indices convergent vers les mêmes résultats, indiquant une contamination due à des activités anthropiques. Plusieurs sources de contamination ont été identifiées qui dépendent de la station et de l'élément trace. Généralement, la présence d'une pollution locale permanente ou occasionnelle (unités industrielles, rejets domestiques et activités agricoles) et/ou d'une pollution diffuse (dépôts atmosphériques, essence récente et ancienne, poussières issues de l'exploitation des déchets miniers, incinérateurs et usines), a été montré. Le plomb, Cd, Zn, Cu ($EF > 2$) sont les éléments les plus enrichis dans les sédiments de Tafna. La contamination est accentuée dans les stations de la moyenne Tafna et surtout dans les stations MG, S2, T6 et le barrage DamB. La présence de plusieurs unités industrielles, décharges publiques, rejets domestiques, activités agricoles dans MG et S2, ont contribué à la contamination de ces deux stations par les ETM, alors que la station T6 est influencée par la contamination du barrage DamB.

Les corrélations de Spearman et l'ACP (analyse en composantes principales) entre les ETM et les différents composés chimiques (Fe, Al, Mn, P, S, POC), a montré que Cd, Zn, Cu sont influencés par des apports d'engrais et/ou pesticides qui sont fortement utilisées dans le bassin, surtout dans la moyenne Tafna.

La contamination en plomb provient de la contamination atmosphérique globale par des sources d'essence récente, mais également d'autres sources telles que les essences plombées plus anciennes,

et de sources locales (incinérateurs, usines et minerais). En effet, les sédiments proviennent de l'érosion des sols et témoignent ainsi des dépôts de plomb accumulés dans les sols puis par érosion les sédiments pendant des décennies dans le bassin. Le pourcentage de plomb anthropique varie entre 4% et 78%. Cette gamme a montré la présence de quatre groupe de stations et barrages qui suivent le classement suivant (MG et S2) > (DamB, T6, I5, T1, T5) > (T1, T3, T7, T8, M2, T5) > (DamS).

La teneur en terres rares dans les sédiments a montré un enrichissement modéré pour certaines terres rares légères (LREE) et moyenne (MREE). Les stations DamB, MG, M2, I5 et T5 ont présenté un enrichissement avec une contribution d'activités anthropique éventuelle, localement liée à plusieurs activités industrielles, déchets domestiques et/ou médicaux. Les stations I5, T5, M2 n'ont pas été identifiées comme contaminées par les ETM et l'inverse est vrai pour la station T6 située après le barrage DamB, alors que DamB et MG ont été identifiés comme des stations contaminées par les ETM. Les stations T5 et I5 sont situées à proximité des usines de céramique CERTAF et CERAMIR, respectivement, avec un déversement ponctuel de déchets industriels dans les rivières. En effet, la fabrication de céramique utilise du kaolin, qui est enrichi en terres rares et en yttrium ainsi que des colorants purs contenant des terres rares. Une concentration élevée en Y en I5 et T5 plaide également pour une contribution anthropique, ainsi que la proportion la plus élevée de Gd anthropique (entre 16 et 18%) en ces stations.

I.3. Influence de l'hydrologie et des barrages sur le transfert des ETM et REE

Pour les sédiments, les processus de dilution/remobilisation ainsi que les processus d'adsorption/désorption contrôlent la concentration des ETM dans les différentes conditions hydrologiques. L'enrichissement des sédiments en Cd, Zn, Cu est plus élevé en hautes eaux qu'en basses eaux, alors que c'est le contraire pour le plomb. Les conditions hydrologiques ont une influence sur la distribution et le transport des terres rares en aval, en fonction des sources des terres rares (anthropique ou altération naturelle), ainsi que sur la texture qui varie d'une condition hydrologique à l'autre.

L'aval du bassin (station T8) est fortement influencée par les flux d'ETM issus de la station T7 (cours majeur de la Tafna) que par la station I5 (affluent Isser) durant les hautes eaux indiquant la contribution de l'affluent Tafna (T7) en ETM à l'aval du bassin (T8) et donc en méditerranée en hautes eaux.

Les barrages DamB et DamS jouent un rôle important dans le transfert des ETM. DamB est le barrage le plus contaminé et peut être considéré comme une source secondaire des ETM pour la partie aval du barrage (T6). En effet en haute eaux, la remobilisation des sédiments due à la libération de l'eau pour des raisons de gestion entraîne un rejet en aval de particules fines enrichies en ETM. Pour DamS, la forte érosion présente sur l'affluent Isser contribue à la dilution de la forte contamination présente à la station amont S2, ce qui diminue la contamination à la station I5. Le transfert fluvial de la contamination métallique en aval est retardé en raison de la présence de barrages, ce qui limite le transfert naturel d'eau, diminuant ainsi la vitesse d'écoulement et par conséquent, augmente le temps de séjour des sédiments et favorise leur dépôt.

Le barrage (DamB) joue un rôle dans la rétention des terres rares légères (LREE) et ralentit le transfert « normal » des terres rares moyennes et lourdes (MREE et HREE) à l'aval, constituant une rupture du transfert d'érosion naturelle d'amont vers l'aval.

I.4. Disponibilité des éléments traces (ETM et REE) dans les sédiments de la Tafna

L'étude de l'extractibilité des ETM par lessivage à l'EDTA, a montré que Cd et Pb sont les éléments les plus extractibles (14–74%, 2–70%, respectivement). Cette fraction de métaux correspond à une adsorption/complexation principalement sur la matière organique et les oxydes. A l'opposé, les éléments As, Co, Ni, Cr sont faiblement extractibles, ce qui peut suggérer qu'ils sont associés en grande partie à la fraction résiduelle des minéraux ou à d'autres fractions non extraites par l'EDTA. Les terres rares moyennes (MREE) et lourdes (HREE) (surtout pour les éléments Eu, Gd, Tb, Dy, Ho et Er) sont les terres rares les plus facilement extraites, en particulier en hautes eaux. Ces terres rares sont généralement complexées avec des oxydes Fe/Mn contrairement aux LREE qui sont incluses dans la fraction résiduelle.

La fraction non résiduelle la plus significative (stations T8 (aval du bassin), T1 et T3 (amont du bassin)) ne correspond pas forcément avec l'enrichissement le plus significatif en éléments traces métalliques et terres rares observé sur les stations (T6, MG, S2 pour les ETM) et (MG, S2, I5 et T5 pour les terres rares).

I.5. Gestion de la contamination dans le bassin de la Tafna

Les résultats obtenus dans cette thèse devraient permettre aux responsables de la région de mieux connaître les stations contaminées par certains ETM et REE et les sources anthropiques de ces

éléments traces. A partir de ce diagnostic, des solutions aux problèmes environnementaux peuvent être suggérées. Parmi les recommandations il serait urgent: (i) de remettre en service les stations d'épuration pour un fonctionnement opérationnel afin de limiter les rejets domestiques et d'en introduire d'autres pour limiter la contamination directe au cours d'eau ; (ii) d'interdire des rejets domestiques, industriels et agricoles directs dans les cours d'eau et de les règlementer, limiter l'utilisation des intrants agricoles en amont ; (iii) d'interdire l'utilisation de l'essence plombée pour limiter la contamination atmosphérique notamment, (iv) de mettre en place une surveillance régulière de la qualité de l'eau et des sédiments ; et enfin, (v) de mettre en place une meilleure gestion des bassins versants comme le Sébou, notamment vis à vis des barrages et de l'érosion car les particules sédimentaires assurent l'essentiel du transfert des métaux vers l'aval.

II. Perspectives

Ces résultats permettent d'envisager de nouvelles perspectives.

- Elaborer un référentiel écologique sur les stations les plus contaminées en ETM et/ou terres rares. Il s'agit d'établir un outil de décision pour l'aménagement du territoire et la gestion des ressources des bassins versants et lutter contre les rejets domestiques et industrielles directs dans les rivières du bassin.
- Effectuer des suivis de crue afin d'évaluer le flux des éléments traces transportés et érodés du bassin versant vers la Méditerranée
- Effectuer une prédiction du transport des ETM par l'outil de modélisation selon des scénarios d'impact du changement climatique dans un contexte très à risque pour ces oueds méditerranéens, notamment avec des aménagements des barrages toujours croissants. Des travaux ont déjà été entrepris sur ce bassins coté modélisation du transfert particulaire (Zettam et al., 2017), ce qui constitue une base de travail à la modélisation des transferts d'ETM.
- Mettre en relation les données géochimiques de disponibilité avec une étude écologique des communautés d'invertébrés pour évaluer leur capacité de bioindication de la contamination et de ses effets.

Références

- Abidi**, S., Bejaoui, M., Jemli, M., Boumaiza, M., 2015. Qualité des eaux du cours principal de la Medjerda (Tunisie et Algérie) et trois de ses affluents Nord. *Hydrological Sciences Journal*. 60, 9.
- Aide**, M.T., Aide, C., 2012. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. *ISRN Soil Sci*. Article ID 783876, 11.
- Acosta**, J.A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A., Martínez-Martínez, S., 2011. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere* 85, 1318–1324.
- Acuña**, V., von Schiller, D., García-Galán, M.J., Rodríguez-Mozaz, S., Corominas, L., Petrovic, M., Poch, M., Barceló, D., Sabater, S., 2014b. Occurrence and in-stream attenuation of wastewater-derived pharmaceuticals in Iberian rivers. *Sci. Total Environ*. 503–504, 133–141
- Adeyeye**. EL., 1994. Determination of heavy metals in *Illisha Africana*, associated Water, Soil Sediments from some fish ponds. *International Journal of Environmental Study*. 45, pp 231-240.
- Adriano**, DC., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York
- Alloway**., BJ., 1995. Heavy Metals in Soils, 2nd ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow
- Alloway**, B.J. et Ayres, D.C., 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.
- Allison**, J. D, and T. L Allison. 2005. “Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil, and Waste.” Rep. EPA/600/R-05 74.
- Antonelli**, C., Eyrolle, F., Rolland, B., Provansal, M., Sabatier, F., 2008. Suspended sediment and ¹³⁷Cs fluxes during the exceptional December 2003 flood in the Rhone River, southeast France. *Geomorphology* 95, 350-360.
- Armitage**, P.D., Bowes, M.J., Vincent, H.M., 2007. Long-term changes in macroinvertebrate communities of a heavy metal polluted stream: the River Nent (Cumbria, UK) after 28 years. *River Res. Appl*. 23, 997–1015

Audry, S., 2003. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Thèse de doctorat. Université Bordeaux I.

Baborowski, M., von Tumpling, W., Friese, J., Friese, K., 2004. Behaviour of suspended particulate matter (SPM) and selected trace metals during the 2002 summer flood in the River Elbe (Germany) at Magdeburg monitoring station. *Hydrology & Earth System Sciences* 8, 135-150.

Bagheri, Z., Bakhtiari, A.R., Savabieasfahani, M., 2013. Strong correlations between metal in mollusk soft tissue and nonresistant sediment fraction: A tool for biomonitoring intertidal zone of the Persian Gulf, Iran. *Environ Monit Assess.* 186. 3.

Baize, D., 1997. Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Editions, Paris, 408 p.

Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2018. Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. *Science of the Total Environment*, 626C, 899-914.

Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2019. Origin, distribution, and behaviour of rare earth elements in river bed sediments from a carbonate semi-arid basin (Tafna River, Algeria). *Applied Geochemistry.* 106, 96-111.

Benamar Dahmani, B., Hadjib, F., Allal, F., 2002. Traitement des eaux du bassin hydrographique (N-W Algeria) de la Tafina. *Desalination.* 152, 113-124.

Benest, M. (1985) Evolution de la plate-forme de l'Ouest Algérien et du Nord-Est Marocain au cours du Jurassique supérieur et au début du Crétacé: Stratigraphie, milieux de dépôts et dynamique sédimentaire. Thèse de doctorat, Documents Laboratoire Géologique Lyon, 381 p.

Benoit, G. and Rozan, T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 113-127.

Bethoux, J.P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C., Ruiz-Pino, D., 1999. The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Prog. Oceanogr.* 44, 131-146

- Blanchard**, C. 2000. Caractérisation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 241 pp.
- Bliefert**, C., Perraud, R., 2001. Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. De Boeck, Bruxelles. 477p.
- Bliefert**, C., Perraud, R., 2009. Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. De Boeck, Bruxelles. 477p.
- Bodnar**, M., Namiesnik, J., Konieczka, P., 2013. Validation of a sampling procedure. Trends in Analytical Chemistry, 51, 117–126.
- Bonnett**, R., 1995. Porphyrins in Coal, 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Elsevier Science Bv, Honolulu, Hi. pp. 137–149.
- Bouanani**, A., 2000. Hydrologie, Transport solide et modélisation Etude de quelques sous bassins de la Tafna (NW – Algérie). Thèse de doctorat
- Boudjadja**, A., et al., 2003. Ressources hydriques en Algérie du Nord. Revue des Sciences de l'Eau, 16, 3, 285–304.
- Bounoua**, R., 2014. Gestion Du Barrage Hammam Boughrara : Application De MODSIM. Memoire en vue de l'obtention du diplôme de magister. Université d'Oran.
- Bounouira**, H., Embarch, K., Amsil, H., Bounakhla, M., Foudeil, S., Ait lyazidi , S., Benyaich , N., Haddad , M., Said , F., 2018. Study of heavy metal assessment in the Gharb plain along Sebou river (Morocco) using k0-NAA method at the Moroccan Triga Mark II research reactor. Annals of Agrarian Science 16, 376–388.
- Bouterfas**, A., 2015. Inventaire des substances minérales métalliques ferreuses et non ferreuses et métaux précieux des Monts de Tlemcen. Master. Université de Tlemcen.
- Bouزيد-Lagha**, S., Djelita, B., 2012. Etude du phénomène d'eutrophisation dans le Barrage de Hammam Boughrara (Wilaya de Tlemcen, Algérie). Journal des Sciences Hydrologiques. 57, 1.
- Bowen**, H.J.M., 1979. Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London.
- Wedepohl KH. The composition of the continental crust. Geochim Cosmochim Acta 1995; 59 : 1217–32.

Bradl, H.B., 2008. Sources and Origins of Heavy Metals. In book Heavy Metals in the Environment.

Brooks, D.B., 2007. Fresh water in the Middle East and North Africa. In: Lipchin, C., et al. (Eds.), Integrated Water Resources Management and Security in the Middle East. Springer, pp. 33-64.

Buat-Ménard, PE., 1984. Fluxes of metals through the atmosphere and oceans : changing cycle of metal and humans health. Dahlem Konferenzen, Springer Verlag, Berlin. 43-69.

Bubb, JM., Rudd, T., Lester, JM., 1990. Distribution of heavy metal in the river Yare and its associated broad in copper and cadmium. The science of the total environment. 102, 169, 188

Bubenick, D.V. 1984. Acide rain information book, 2eme edition. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 397p.

Burdige, J.D., 2006. Geochemistry of marine sediments. Princeton university press. Princeton and Oxford. 609 p.

Cabaniss, S.E. and Shuman, 1988. Copper binding by dissolved organic matter: I. Suwannee River fulvic acid equilibria. Geochim. Cosmochim. Acta, 52: 185-193.

Cao, X.D., Chen, Y., Wang, X.R., Deng, X.H., 2001. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. Chemosphere 44, 655– 661.

Causone, F., Pietrobon, M, Pagliano, L., Erba, S., 2017 A high performance home in the Mediterranean climate: from the design principle to actual measurements. Energy Procedia 140, 29–79.

Collignon, B., 1986. Hydrogéologie appliquée des aquifères karstiques des Monts de Tlemcen (Algérie), Thèse de Doctorat nouveau régime, Univ Avignon: 282p

Chen, Y., Wang, L., Liang, T., Xiao, J., Li, J., Wei, H., 2018. Linlin Dong Major ion and dissolved heavy metal geochemistry, distribution, and relationship in the overlying water of Dongting Lake, China. Environ Geochem Health.

Cheyne, B., Dall’Aglia, M., Garavelli, A., Grasso, M.F., Vurro, F., 2000. Trace elements from fumaroles at Vulcano Island Italy : rates of transport and a thermochemical model. Journal of Volcanology and Geothermal Research. 95. 273–283.

- Citeau**, L. 2004. Etude des colloïdes naturels dans les eaux gravitaires de sols contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu), Université de Paris VI, INRA Versailles, 251 pp.
- Cosandey**, C., Robinson M., 2000. Hydrologie continentale p 360. 128 fig. Ed. Armand Colin.
- Despois, J., Raynal, R., 1972. Géo-graphie de l'Afrique du Nord-Ouest. 2^{ème} edit. Payot, Paris. 570 p.
- Coynel**, A., Schafer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. Appl. Geochem. 22, 821-836.
- Cui**, Y., Booth, D.B., Monschke, J., Gentzler, S., Roadifer, J., Greimann, B., Cluer, B., 2017. Analyses of the erosion of fine sediment deposit for a large dam-removal project: an empirical approach, International Journal of River Basin Management, 15:1, 103-114.
- Dahmani**, B., Hadji, F., Allal, F., 2002. Traitement des eaux du bassin hydrographique (N-W Algeria). Desalination. 152 ; 113-124.
- Dali-youcef**, N., Ouddane, B., Derriche. Z., 2006. Adsorption of zinc on natural sediment of Tafna River (Algeria). Journal of Hazardous Materials. 137, 1263–1270.
- Dams**, R., and Dejonge J. 1976. Chemical composition of Swiss aerosols from the Jungfrauoch. Atmos. Environ. 10, 1079-1084
- Davide**, V., Pardos, M., Diserens, J., Ugazio, G., Thomas, R., Dominik, J., 2003. Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions, Water research 37, 2847-2864.
- Dawson**, E.J., Macklin, M.G., 1998. Speciation of heavy metals on suspended sediment under high flow conditions in the River Aire, West Yorkshire, UK. Hydrol. Process. 12, 1483–1494.
- De la Torre**, ML., Sanchez-Rodas, D., Grande, J. A., Gomez, T., 2010. Relationships between pH, colour and heavy metal concentrations in the Tinto and Odiel rivers (southwest Spain). Hydrology Research, 41.5.

- De schampelaere**, K., Lofts, S., Janssen, CR., 2005. bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids, and fish in natural surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 24, No. 5, pp. 1190–1197.
- Devallois**, V., 2009. Transferts et mobilite des elements traces metalliques dans la colonne sedimentaire des hydrosystemes continentaux. Thèse de doctorat.
- Diehl**, L. O., Gatiboni, T. L., Maello, P. A., Muller, E. I., Duarte, F. A., 2018. Ultrasound assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 40, 24–29.
- Du et al**, 2018. Evaluation of boron isotopes in halite as an indicator of the salinity of Qarhan paleolake water in the eastern Qaidam Basin, western China. *Geoscience frontier*.
- Duchaufour, P., 1983. *Pédologie : I. Pédogénèse et classification*. Masson, Paris, 477 p.
- Endlicher**, W., 2000. Mittelmeerländer. In: Weischet, W., Endlicher, W. (Eds.), *Regionale Klimatologie: Die Alte Welt: Europa, Afrika, Asien*. Teubner, pp. 153–182
- Ettler**, V., Mihaljevič, M., Komáre, M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Anal Bioanal Chem*. 378, 311–317.
- Evans**, D.W., 1977. Exchanges of manganese, iron, copper, and zinc between dissolved and particulate forms in the New Port River Estuary, North Carolina. Thèse à l'Université d'Oregon State. 218p.
- Faller**, P., Kienzler, and A. Krieger-Liszkay. 2005. Mechanism of Cd²⁺ toxicity: Cd²⁺ inhibits photoactivation of Photosystem II by competitive binding to the essential Ca²⁺ site. *Biochimica et Biophysica Acta* 1706:158-164.
- Fan**, J. and Morris, G.L., 1992. Reservoir sedimentation, II: Reservoir desiltation and long-term storage capacity, *Journal of Hydraulic Engineering*, Vol. 118, No 3. p. 370-384.
- Fekete**, B., Gibson, J., Aggarwal, P., Vörösmarty, J., 2006. Application of isotope tracers in continental scale hydrological modeling. *Journal of Hydrology*. 330, 3–4, 15 Pages 444-45.
- Felten**, V., G. Charmantier, R. Mons, A. Geffard, P. Rousselle, and M. Coquery. 2008. Physiological and behavioural responses of *Gammarus pulex* (Crustacea Amphipoda) exposed to cadmium. *Aquatic Toxicology* 86:413-425.

Fochtman, P., Raszka A. and Nierzedzka E. (2000). The use of conventional bioassays, microbiotests, and some rapid methods in the selection of an optimal test battery for the assessment of pesticides toxicity. *Environmental Toxicology* 15:376-384.

Förstner, U., Calmano, W., Schoer, J., 1982. Metals in sediments from the Elbe, Wisser and Ems estuaries and from the German Bight: grain size effects and Chemical forms. *Thalassia Jugosl* 12:30-36.

Frank R, Ishida K, Suda P., 1976. Metals in agricultural soils of Ontario. *Can. J Soil Sci* 56:181–196.

Froelich, P.N., Klinkhamer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B. et Maynard V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1075-1090.

Gaiero, D.M., Roman Ross, G., Depetris, R.G., Kempe, S., 1995. Spatial and temporal variability of total non-residual heavy metals content in stream sediments from the Suquia river system, Cordoba, Argentina. *Water Air Soil Pollut.* 93, 303–319.

Gaillardet J, Dupre´ B, Louvat P et al (1999) Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem Geol.* 159,3–30.

Gibbs, R.J., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science* 170: 1088-1090.

Giorgi, F., Lionello, P., 2008. Climate change projections for the Mediterranean region. *Global and Planetary Change* 63, 90–104.

Gisclard, F., 1984. Pollutions du bras inférieur de la Garonne à Toulouse : Impact général et cas d'un rejet acide. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 235p

Gregori, H., Pinochet, C., Arancibia, J ., Vidal, B.,1996. Grain Size Effect on Trace Metals Distribution in Sediments from Two Coastal Areas of Chile. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57: 163-170

Guardia, P, 1975. Géodynamique de la marge alpine du continent africain. D'après l'étude de l'Oranie Nord occidentale. Relations structurales et paléogéographiques entre le Tell extrême et l'avant pays atlassique + carte au 1/100.000. Thèse 3ème cycle. Univ. Nice. pp.285.

Gueddari, M., Monnin, C., Perret, D., Fritz, B., Tardy, Y., 1984. Geochemistry of brines of the chott El Jerid in southern Tunisia: Application of Pitzer's equations. *Chemical geology*, Volume 39, Issues 1–2, April 1983, Pages 165-178.

Haley, P.J., 1991. Pulmonary toxicity of stable and radioactive lanthanides. *Health Phys.* 61, 809–820.

Hamelin, B., Grousset, F., Sholkovit, E.R., 1990. Pb isotopes in surficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 54, pp. 37-41.

Han, G., Liu, C., 2004. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical Geology* 204: 1-21.

Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R., 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International* 29, 619-629.

Harned, DA., 1988. Effects of highway runoff on streamflow and water quality in the Seven Mile Creek Basin, a rural area in the Piedmont Province of North Carolina, July 1981 to July 1982. (US Geol Surv Water Supply Paper 2329) US Government Printing Office, Washington, DC.

Heimbürger, LE., Migon, C., Dufour, A., Chiffolleau, J.-F., Cossa, D., 2010. Trace metal concentrations in the North-western Mediterranean atmospheric aerosol between 1986 and 2008: seasonal patterns and decadal trends. *Sci. Total Environ.* 408, 2629–2638

Henderson, P., 1984. *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam.

Jin, L., Ravella, R., Ketchum, B., Bieman, P.R., Heaney, P., White, T., Brantley, S.L., 2010.

Ipeaiyeda, A.R., Odola, A.J., 2012. Co-precipitation of Ni, Cr, Mn, Pb and Zn in industrial wastewater and sediment samples with copper (II) cyclo-hexylmethylthiocarbamate for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Water Sci Technol.* 66, 1, 105-112.

Jarosz-Krzemińska, E., Strzebońska, M., Helios-Rybicka, E., 2015. Effect of Flooding on Heavy Metals Contamination of Vistula Floodplain Sediments in Cracow; Historical Mining and Smelting as the Most Important Source of Pollution. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 24, No. 3, 1317-1326

Kabata-Pendias A, Pendias H (1992) *Trace elements in soils and plants* (2nd edn). CRC Press, Boca Raton, Florida.

- Kefford**, B.N., 1998. The relationship between electrical conductivity and selected macroinvertebrate communities in four river systems of south-west Victoria, Australia. *International Journal of Salt Lake Research* 7: 153–170.
- Kojadinovic**, J., Potier, M., Le Corre, M., Cosson, R., Bustamante, P., 2008. Bioaccumulation of trace elements in pelagic fish from the Western Indian Ocean. *Environmental Pollution*, Elsevier. 146, 2, pp.548-566.
- Koukala**, B., Dominik, J., Vignati, D., Arpagausa, 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*. 131,163–172.
- Komárek**, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevič, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*. 34, 562–577.
- Kimball**, B.A., Callender, E. and Axtmann, E.V., 1995. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A. *Appl. Geochem.* 10, 285-306.
- Krumgalz**, B.S., 1989. Unusual grain size effect on trace metals and organic matter in contaminated sediments. *Mar Pollut Bull.* 20, 608-611.
- Lamble**, G., Reeder, R., Northrup, P., 1997. Characterization of Heavy Metal Incorporation in Calcite by XAFS Spectroscopy. *J. Phys. in France* 7.
- Lebourg**, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., Proix, N., 1996. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*. 16, 201-215.
- Lagerwerff** J.V., Specht A.W. (1970) Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead and zinc. *Environ Sci Technol* 14:583–586
- Lee** D.S., Garland J.A., Fox A.A. (1994) Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atmos Environ* 28: 2691–2713
- Lehner**, B., Döll, P., Alcamo, J., Henrichs, T., Kaspar, F., 2006. Estimating the impact of global change on flood and drought risks in Europe: a continental, integrated analysis. *Clim. Chang.* 75, 273–299.

Leleyter, L., Probst, J.L., 1999. A new sequential extraction procedure for speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. vol. 73, 2, pp. 109-128.

Li, Y., Wang, X., Huang, G., Zhang, B., Guo, S., 2009. Adsorption of Cu and Zn onto Mn/Fe oxides and organic materials in the extractable fractions of river surficial sediments. *Soil Sediment Contam.* 18, 87–101

Li, X.D., Shen Z.G., Wai W.H.O. et Li Y.S., 2001. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Mar. Poll. Bull.*, 42: 215- 223.

Lienemann, C.P., 2005. Analysis of trace metals in petroleum products, state of the art, *Oil Gas Sci. Technol. Rev. Inst. Français Petrol.* 60, 951–965.

Lions, J. 2004. Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentations, étude in situ et modélisations Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 260 pp.

Lionello, P., Malanotte, P., Boscolo, R.(Eds.), 2006. *Mediterranean Climate Variability*. Elsevier, Amsterdam.

Long, D., Angino, E., 1977. Chemical Speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in Mixed Freshwater, Seawater, and Brine Solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41(9):1183-1191

Bayon, G., Toucanne, S., Skonieczny, C., André, L., Bermell, S., Cheron, S., Dennielou, B., Etoubleau, J., Freslon, N., Gauchery, T., Germain, Y., Jorry, S.J., Ménot, G., Monin, L., Ponzevera, E., Rouget, M.-L., Tachikawa, K., Barrat, J.A., 2015. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170, 17-38.

Ma, L., Jin, L., Brantley, L.S., 2011. Geochemical behaviors of different element groups during shale weathering at the Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Applied Geochemistry* 26, S89–S93.

MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31.

- Malcolm**, R.L., Kennedy, V.C., 1970. Variation of Cation Exchange Capacity and Rate with Particle Size in Stream Sediment. *Journal. Water Pollution Control Federation*. Vol. 42, No. 5. 153–160.
- Mimouni**, D., Mahboubi, H., 2014. Etude géologique de l'indice de minéralisation (Djbel Deglen) (partie sud de Ghar Roubane, Tlemcen, Algérie). Master. Université de Tlemcen.
- Mantoura**, R.F.C., Dickson, A. and Riley, J.P., 1978. Complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 6: 387-408.
- Martin**, J.M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world river. *Marine Chemistry*. 7, 173-206.
- Martinek**, J., A. Zigoval, A., Skrivan P., 1999. Affecting the trace element distribution in a soil developed on granite bedrock in central bohemia (czech republic). *scientia agriculturae bohémica*, 30, 55-71.
- Martínez-Santos**, M., Probst, A., García-García, J., 2015. Influence of anthropogenic inputs and a high-magnitude flood event on metal contamination pattern in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment. *Science of the Total Environment*. 514, 10–25
- Martinci**, D., Kwokal, Z., Branica, M., 1990. Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments I. The Limski Kanal (North Adriatic Sea). *Sci Total Environ*. 95, 201–215.
- Martínez Cortizas** A., García Rodeja; E., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Munoz, J.C., Weiss D, Cheburkin A. 2002. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *Sci Total Environ*. 292: 33–44.
- Medjahdi**, B., Letreuch-Belarouci, A., Prelli, R., 2013. Actualisation du catalogue des pteridophytes du nord-ouest algérien (région de Tlemcen). *Acta Botanica Malacitana* 38. 33–39.
- Megnounif**, A., Terfous, A., Ghenaim, A., Poulet, J.B., 2004. Rôle des crues dans la production de sédiments transportés en suspension dans un cours d'eau des bassins versants méditerranéens. VIIIèmes Journées Nationales Génie Civil – Génie Côtier, Compiègne, 7-9 septembre

- Meybeck, M.**, 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués français. *Sciences Géologiques*: 73.
- Meybeck, M.**, Helmer, R., 1989. The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol, Palaeoecol. (Global Planet. Change Sect)*. 75, 283-309.
- Migon, C.**, Sandroni, V., Marty, J.C., Gasser, B., Miquel, J.C., 2002. Transfer of atmospheric matter through the euphotic layer in the northwestern Mediterranean: seasonal pattern and driving forces. *Deep Sea Res. Part II* 49 (21), 2125–2141.
- Mishra, V.K.**, Upadhyay, A.R., Tripathi, B.D., 2009. Bioaccumulation of heavy metals and two organochlorine pesticides (DDT and BHC) in crops irrigated with secondary treated waste water. *Environ Monit Assess*, 156:99–107.
- Moore, J.N.**, Brook, E.J., Johns, C., 1989. Grain size partitioning of metals in contaminated coarse grained river floodplain sediment: Clark Fork River, Montana, USA. *Environ Geol Wat Sci*.14: 107-115.
- Monaci F.**, Bargagli R (1997) Barium and other trace metals as indicators of vehicle emissions. *Water Air Soil Pollut* 100:89–98
- Monna, F.**, Galop, D., Carozza, L., Tual, M., Beyrie, A., Merembert, F., 2004. Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. *Sci Total Environ*, 327, 197–214.
- Monna, F.**, Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science & Technology*. 31, 22, 77-86.
- Murray, J.**, Emerson, S., Jahnke, R., 1980. Carbonate saturation and the effect of pressure on the alkalinity of interstitial waters from the Guatemala Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44, 7, P 963-972
- Nahon, D.**, Bottero, J.Y., Bourlès, D., Hamelin, B., Thouveny, N., 2008. Géoscience de l'environnement (traceur isotopiques, pédologiques, magnétiques). Société géologique de France Vuiberet. P131.
- Nahon, D.B.**, 1991. Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. John Wiley et Sons Inc., New York, 313 p.

Naidu, R., Summer, M.E. and Harter, R.D., 1998. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. *Environ. Geochem. Health*. 20: 5-9.

Nalbandian, H., 2012. Trace element emissions from coal. CCC/203 ISBN 978-92-9029-523-5

National Agency of Hydrologic Resources (ANRH), 2016. Map of Average Annual Runoff in the North of Algeria; ANRH: Alger, Algeria,

Navrátil T., Minařík L., 2002. Trace elements and contaminants, in *Earth's System: history and natural variability*. In: Cílek V, Smith RH (eds) EOLSS-UNESCO. Eolss Publishersx Oxford.

Navratil, T., Minarik, L., 2005. Trace elements and contaminants. Cilek and R. H. Smith (Eds.), *Encyclopedia of Life Support System*, Vol. IV, pp. 1184–1213.

Négre, P., Rigollet, C., 2011. Dynamique de l'eau, de l'érosion à la sédimentation. *Geosciences*, 13, pp.64-71.

Négre, Ph. and Roy, S., 2002. Investigating the sources of the labile fraction in the sediments from silicatedrained rocks using trace elements, and strontium and lead isotopes. *Sci. Tot. Environ.*, 298: 163-181.

Nho, E., Le Cloarec, MF., Ardouin, B., Tjetjep, WS., 1996. Source strength assessment of volcanic trace elements emitted from the Indonesian arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 74. 121–129.

National Research Council (NRC)., 2001. Basic research opportunities in earth science. National Academy Press. Washington DC, USA.

Nriagu JO., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338: 47–49.

Nriagu, J.O. Pacyna, J.M., 1988. Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals. *Nature*, 333, 134-139.

Oppenheimer, C., Fischer, T.P., Scaillet, B., 2003. Volcanic Degassing: Process and Impact. In *bockTreatise on Geochemistry (Second Edition) Vol. 4 Publisher*. pp. 123–166.

Ourgaud, M., Ruitton, S., Bourgoigne, H., Bustamante, P., Churlaud, C., Guillou, G., Lebreton, B., Harmelin-Vivien, M., 2018. Trace elements in a Mediterranean scorpaenid fish: Bioaccumulation processes and spatial variations. 163, 184-195.

Paalman, M.A.A., van der Weijden, C.H., Loch, J.P.G., 1994. Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions: competition and complexation with major seawater ions. *Water, Air, and Soil Pollution* 73, 49-60.

Parkhurst, LD., Apello, CAJ., 2014, Description of Input and Examples for Phreeqc Version 3: A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Createspace Independent Pub. 518 pages.

Petit D, Mennessier JP, Lamberts L (1984) Stable lead isotopes in pond systems as tracer of past and present atmospheric lead pollution in Belgium. *Atmos Environ* 18:1189–1193.

Perrin, J. L., Raïs, N., Chahinian, N., Moulin, P., Ijjaali, M., 2014. Water quality assessment of highly polluted rivers in a semi-arid Mediterranean zone Oued Fez and Sebou River (Morocco). *Journal of Hydrology*. 510, 26–34

Pirajino, F., 2012. Hydrothermal Mineral Deposits: Principles and Fundamental Concepts for the Exploration Geologist. Springer Science & Business Media, 709 pages.

Piper A. M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions- American Geophys. Union* 25, 914–928.

Probst J.L., Amiotte Suchet P., 1992. Fluvial suspended sediment transport and mechanical erosion in the Maghreb (North Africa). *Hydrol.Sci. J.*, 37, 621-637.

Probst, JL., Suchet, P., 1992. Fluvial suspended sediment transport and mechanical erosion in the Maghreb (North Africa). *Hydrol. Sci. J.* 37, 621–637.

Protano, G., Riccobono F., 2002. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu–Pb–Zn mining area. *Environmental Pollution*. 117: 499–514.

Petit, D., 1977. Études sur la pollution de l'environnement par le Pb en Belgique. Les isotopes stables du plomb en tant qu'indicateurs de son origine. Thèse de 3e cycle. Université Libre de Bruxelles.

Qu, W., Li, J., Han, G., Hu, H., Song, W., Zhang, X., 2018. Effect of salinity on the decomposition of soil organic carbon in a tidal wetland. *Journal of Soils and Sediments*

Rai, SK., Singh, SK, Krishnaswami, S., 2010. Chemical weathering in the plain and peninsular sub-basins of the Ganga: impact on major ion chemistry and elemental fluxes. *Geochim Cosmochim Acta.* 74:2340–2355.

Ramesh, R., Subramanian, V., Van Grieben, R., 1990. Heavy metal distribution in sediments of Krishna River Basin. India. *Environ Geol Wat Sci.*15:207-216.

Rao, G., 1981. Carbonate/clay-mineral relationships and the origin of protodolomite in L-2 and L-3 carbonate reservoir rocks of the Bombay high field, India. *Sedimentary Geology.* 29, Issues 2–3, pages 223-232

Reid, S.D. and D.G. McDonald. 1988. Effects of cadmium, copper, and low pH on ion fluxes in the rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 45:244-253.

Roche, M., 1963. *Hydrologie de surface.* Paris, Gauthier - Villars. 430 p. 204

Rouessac, F. And Rouessac R., 2004. *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentaux modernes,* 6e édition, Masson, Paris, 1992 pour la 1ère édition, ISBN 2 10 048425 7, 481p.

Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J.L., Monaco, A., 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. *Cont. Shelf Res.* 26, 1843–1857.

Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J.L., Monaco, A., Bouloubassi, I., Buscail, R., Saragoni, G., 2006. Sources and sinks of sediment-bound contaminant in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): a multi-tracer approach. *Cont. Environ. Pollut.* 138, 167–177.

Roussiez, V., Ludwig, W., Radakovitch, O., Probst, J.L., Monaco, A., Charriere, B., Buscail, R., 2011. Fate of metals in coastal sediments of a Mediterranean flood-dominated system: an approach based on total and labile fractions. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 92, 486–495.

Roussiez, V., Heussner, S., Ludwig, W., Radakovitch, O., Durrieu De Madron, X., Guieu, C., Probst, J.L., Monaco, A., Delsaut, N., 2012. Impact of oceanic floods on particulate metal inputs

to coastal and deep-sea environments: a case study in the NW Mediterranean Sea. *Cont. Shelf Res.* 45, 15–26.

Roussiez, V., Aubert, D., Heussner, S., 2013. Continental sources of particles escaping the Gulf of Lion evidenced by rare earth elements: flood vs. normal conditions. *Mar. Chem.* 153, 31–38.

Sabbioni E, Pietra R, Gaglione P, Vocaturo G, Colombo F, Zanoni M, Rodi F., 1982. Long-term occupational risk of rare-earth pneumoconiosis: a case report as investigated by neutron activation analysis. *Sci Total Environ.* 26,19-32.

Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry.* Vol. 22, No. 3.

Sainbayar, J., Monkhoobor, D., Avid, B., 2012. Determination of Trace Elements in the Tamsagbulag and Tagaan Els Crude Oils and Their Distillation Fractions Using by ICP-OES. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2012, 2, 113-117

Sakai H., Nagasawa H., 1958. Fractionation of sulphur isotopes in volcanic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 15(1–2): 32–39.

Salomons, W., Forstner, U., 1984. *Metals in hydrocycle.* Springer, Berlin Heidelberg New York, pp 349

Salvarredy Aranguren, M.M., 2008. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de doctorat en français.

Sánchez, R., Todolí, JL., Lienemann, CP., Mermet, JM., 2013. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review. *Spectrochimica Acta Part*

Santschi, P.H., Amdurer, M., Adler, D., O'Hara P., Li Y.H. and Doering P., 1987. Relative mobility of radioactive trace elements across the sediment-water interface in the MERL model ecosystems of the Narragansett Bay. *J. Mar. Res.* 45, 1007-1048.

Schafer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E., Etcheber, H., 2002. A ten-year-observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Mar. Chem.* 79, 229–242.

Schemel, L.E., Kimball, B.A. and Bencala, K.E. 2000. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry*, 15: 1003-1018.

Schröter, D., Cramer, W., Leemans, R., Prentice, I.C., Araújo, M.B., Arnell, N.W., Bondeau, A., Bugmann, H., Carter, T.R., Gracia, C.A., De La Vega-Leinert, A.C., Erhard, M., Ewert, F., Glendinning, M., House, J.I., Kankaanpää, S., Klein, R.J.T., Lavorel, S., Lindner, M., Metzger, M.J., Meyer, J., Mitchell, T.D., Reginster, I., Rounsevell, M., Sabaté, S., Sitch, S., Smith, B., Smith, J., Smith, P., Sykes, M.T., Thonicke, K., Thuiller, W., Tuck, G., Zaehle, S., Zierl, B., 2005. Ecosystem service supply and vulnerability to global change in Europe. *Science* 310, 1333–1337

Schweinfurth, S P., 2009. An introduction to coal quality. In: *The national coal resource assessment overview*, B S Pierce, K O Dennen (Eds.). Professional US Geological Survey professional paper 1625-F, Reston, VA, USA, US Geological Survey (USGS), Chapter C, 16 pp (2009) POWERnews (2011) EPA finalizes Air Toxics Rule. *Power*; POWERnews,3 pp (21 Dec 2011) <http://www.powermag.com/POWERnews/4268.html>

Semhi, K., Suchet, P.A., Clauder, N., Probst, J.L., 2000. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering erosion process and fluvial transport in the Garonne basin. *Applied Geochemistry* 15, 865-878.

Senesi, GS., Baldassare G., Senesi N., Radina B., 1999. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39, 343–77.

Shafer, M.M., Overdier, J.T., Phillips, H., Webb, D., Sullivan, J.R. and Armstrong, D.E., 1999. Trace metals levels and partitioning in Wisconsin Rivers. *Wat. Air Soil Poll.*, 110: 273-311.

Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in Rivers and estuaries. *Aquatic geochemistry*. 1, 1–34.

Shioi Y., Tamai H. and Sasa T. (1978). Effect of copper on photosynthetic electron transport systems in spinach chloroplasts. *Plant and Cell Physiology* 19:203-209.

- Shmidt, G., Arndt, D., 2018.** Annual Global Analysis for 2018. 4th warmest for globe.
- Shuman, L.M., 1983.** Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 656-660.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2006.** Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4e édition, Dunod, Paris, 564 p.
- Sin, S.N., Chua, H., Lo, W., Ng, L.M., 2001.** Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. *Environ. Int.* 26, 297–301.
- Sjöberg, EL., Rickard, DT., 1984.** Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 48, 3, P 485-493.
- Soegianto, A., M. Charmantier-Daures, J.-P. Trilles, G. Charmantier. 1999.** Impact of cadmium on the structure of gills and epipodites of the shrimp *Penaeus japonicus* (Crustacea: Decapoda). *Aquatic Living Resource* 12:57-70.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., 2007.** *Climate Change 2007: The Physical Science Basis.* Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press
- Spehar, R.L.; Fiandt, JT., 1986.,** Acute and chronic effects of water quality criteria-based metal mixtures on three aquatic species. *Environmental toxicology and chemistry* vol 5 n°195, 208.
- Storch, HV., Costa-Cabral, M., Hagner, C., Feser, F., Pacyna, J., Pacynan E., Kolb, C., 2003.** Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *The Science of the Total Environment* 311, 151–176
- Strzebońska, M., Kostka, A., Helios-Rybicka, E., Jarosz-Krzemińska, E., 2015.** Effect of Flooding on Heavy Metals Contamination of Vistula Floodplain Sediments in Cracow; Historical Mining and Smelting as the Most Important Source of Pollution. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 24, No. 3, 1317-1326.
- Stumm, W. and Morgan, J.J, 1996.** *Aquatic chemistry.* 3rd ed. John Wiley and sons, Inc., New York; 1022 pp.

Sutherland RA (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geol* 39:611–627.

Symonds, RB., Reed, MH., 1993. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas–solid–liquid systems: Calculation methods, thermochemical data and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *American Journal of Science*. 293, 758–864.

Syvitski, J. P.M. 2003. “Supply and Flux of Sediment Along Hydrological Pathways: Research for the 21st Century.” *Global and Planetary Change* 39 (1): 1–11.

Taylor, SR., McLennan, SM., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 pp.

Taub, Frieda B. 2004, *Fish 430 lectures (Biological Impacts of Pollutants on Aquatic Organisms)*, University of Washington College of Ocean and Fishery Sciences, Seattle, WA. Wright, David A. and Pamela Welbourn 2002. *Environmental Toxicology*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

Tessier A., Fortin D., Belzile N., DeVitre R.R. et Leppard G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 387-404.

Tessier A. et Turner D.R., 1996. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Wiley.

Tesson M., 1977. Régime hydrologique et hydrodynamique de la Sebkhia Bou Areg (Lagune de Nador, Maroc). Bilan du printemps 1976. *Truv. Doc. Dev. Pêches Maroc*, 27, 67 p

Tidjani, A.E.B., Yebdri, D., Roth J.C., Derriche, Z., 2006. Exploration des séries chronologiques d’analyse de la qualité des eaux de surface dans le bassin de la Tafna (Algérie). *Journal of Water Science*. 19, 4.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, vol.51, no7, pp. 844-850.

Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R.R. and Leppard, G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 60, 387-404.

Tesson M., 1977. Régime hydrologique et hydrodynamique de la Sebkhâ Bou Areg (Lagune de Nador, Maroc). Bilan du printemps 1976. Truv. Doc. Dev. Pêches Maroc, 27,67 p

Thorne, LT., Nickless, G., 1981. The relation between heavy metals and particles size fraction within the Severn Estuary (U.K.) intertidal sediments. *Sci Total Environ.* 19:207-213.

Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America, Bulletin.* 72, 175-192.

UN WWAP. 2003. United Nations World Water Assessment Programme. The World Water Development Report 1: Water for People, Water for Life. UNESCO: Paris, France.

USEPA (1987). Ambient Water Quality Criteria for Zinc – 1987. EPA-440/5-87-003. Washington, DC: Criteria and Standards Division, Office of Water Regulations and Standards, US Environmental Protection Agency.

USEPA (2002). National Recommended Water Quality Criteria: 2002. EPA-822-R-02-047. Washington, DC: Office of Science and Technology, US Environmental Protection Agency.

Vazquez-Sauceda, M., Aguirre-Guzmán, G., Sánchez-Martínez, J., Perez-Castaneda, R., 2011. Cadmium, Lead and zinc concentrations in water, sediment and oyster (*Crassostrea virginica*) of San Andres Lagoon Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86, 4, 410–414.

Ventura-Lima, J., ReisBogo, M., Monserrat, J., 2011. Arsenic toxicity in mammals and aquatic animals: A comparative biochemical approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 74, 3. Pages 211-218

Verboost, P.M., G. Flik, R.A.C. Lock, and S.E.W. Bonga. 1987. Cadmium inhibition of Ca²⁺ uptake in rainbow trout gills. *American Journal of Physiology* 253 : R216-R221.

Verboost, P.M., J. van Rooij, G. Flik, R.A.C. Lock, and S.E.W. Bonga. 1989. The movement of cadmium through freshwater trout branchial epithelium and its interference with calcium transport. *Journal of Experimental Biology* 145:185-197.

Vié, J.-C., Hilton-Taylor, C. and Stuart, S.N. (eds.) (2009). *Wildlife in a Changing World – An Analysis of the 2008 IUCN Red List of Threatened Species.* Gland, Switzerland: IUCN. 180 pp.

Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.L. and Braun, J.J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): Comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.*, 140: 181-206.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (7), 1217–1232.

Weltje, G.J., von Eynatten, H., 2004. Quantitative provenance analysis of sediments: review and outlook. *Sedimentary Geology*, 171, 1–11

Wen, X., Lu, J., Wu, J., Lin, Y., Luo, Y., 2019. Influence of coastal groundwater salinization on the distribution and risks of heavy metals. *Science of the Total Environment*. 652, 267–277

WHO (World Health Organization), 1996. Chromium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/04.

Wiesel, C.P., Duce, R.A., Fasching, J.L., Heaton, R.W., 1984. Estimates of the transport of trace metals from the ocean to the atmosphere. *J. geophys Res* 89, 11607-11617

Wigington PJ, Randall CW, Grizzard TJ (1983) Accumulation of selected trace metals in soils of urban runoff detention basins. *Water Resour*

Bull 19:709–718

Wong, VNL., Dalal, RC., Greene, RSB., 2009. Carbon dynamics of sodic and saline soils following gypsum and organic material additions: a laboratory incubation. *Appl Soil Ecol.* 41,1,29–40

World Health Organization (WHO). (2002). *World Health Report: Reducing Risks, Promoting Healthy Life.* France. Retrieved 14 July 2009

Wu, Q., G. Riise, H. Lundekvam, J. Mulder, and L. E. Haugen., 2004. “Influences of Suspended Particles on the Runoff of Pesticides from an Agricultural Field at Askim, SENorway.” *Environmental Geochemistry and Health* 26, 2, 295–302.

Wu, L. H., Luo, Y. M., Xing, X. R. and Christie, P. 2004. EDTA-enhanced phytoremediation of heavymetal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *J. Agric. Eco. Environ.* 102, 307-318.

Yazdanpanah, M., Hayati, D., Hochrainer-Stigler, S., Zamani, G. H., 2014. Understanding farmers' intention and behavior regarding water conservation in the Middle-East and North Africa: A case study in Iran, *Journal of Environmental Management* 135:63-72.

Zreda-Gostynska, G., Kyle, PR., Finnegan, DL., Prestbo, KM ., 1997. Volcanic gas emissions from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. *Journal of Geophysical Research*.102, 15039–15055.

المخلص

في ظل مناخ البحر الأبيض المتوسط شبه القاحل الذي يتسم بارتفاع وانخفاض مستويات المياه بشدة و اسهام المرتفع للانسان في التلوث تعاني الوديان في شمال افريقيا من اثار بيئية كبير (صناعية، منزلية، طبية، سد، إلخ). التلوث بالعناصر ذات النزرة المعدنية (ETM) بما في ذلك العناصر الأرضية النادرة (REE) في الزيادة ويساهم في تدهور بيئتنا المائية. مما يؤثر على تركيزات العناصر النزرة و تنقلها و العمليات الجيوكيميائية الحيوية (المائية) المختلفة و كذلك تنقلها في اتجاه البحار. في هذا السياق، ولتقييم تأثيراته الضغوط، أخذت تافنة كنموذج لتقييم جودة المياه و التربة. لتحديد مصادر و سلوك (ETM) في مختلف الظروف الهيدرولوجية. (As, Ni, Cr, Cu, Zn, Cd, Pb) ETM, (Yb-La) REE, و العناصر الرئيسية, COD, COP و معلمات الفزيو كيميائية. خلال العديد من الحملات الهيدرولوجية. في 10 محطات و 02 سدود من المنبع إلى المصب. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان التركيب الكيميائي يتأثر باللوتولوجيا (وجود معادن الكالسيت و المتبخرات) و التي تساهم في ثراء المياه SO₄, Cl, B, Mg, Na, Ca, Co₃ بواسطة عملية الذوبان. تأثر الظروف الهيدرولوجية و كذلك العمليات الجيوكيميائية المختلفة الامتزاز/المحلول / الذوبان. تأثر في مكونات و حركة ETM في المياه و التربة خاصة في ما يتعلق بوجود تكوينات الكربونات و العناصر المتبخر. تم تقييم اثره و أصول تلوث في الماء و الرواسب باستخدام مزيج من المؤشرات الجيوكيميائية و النظائر. تم إثبات التلوث العالي في بعض ETM (Cu < Zn < Cd < Pb) و اثره منخفض للأخريين (Ni, Co, Cr, Fe, Al). تم تحديد مصادر التلوث المحلية (النفايات الصناعية و الزراعية و المنزلية) و تلوئاً منتشراً لا سيما من الترسب الجوي (البنزين و الخامات و الهباء الجوي) أثناء الفيضانات من خلال إعادة تعبئة الجزيئات المترسبة، يمكن أن تكون السدود إما مصادر ثانوية للتلوث أو تخفيف التلوث من الجسيمات من مناطق المنبع. تلعب الجيومورفولوجيا دوراً رئيسياً في إبطاء نقل التلوث في اتجاه مجرى النهر (عن طريق الترسيب) ولكن في المياه العالية توجد إعادة تعبئة و نقل ETM إلى البحر المتوسط. ترتبط العناصر ذات الأصل الطبيعي (As, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Al) مع الكاديوم و يعد الكاديوم (Pb) أكثر المعادن استخلاصاً في مجرى النهر و أسفل النهر، لكن توافرها لا يرتبط ارتباطاً وثيقاً بدرجة التلوث.

الكلمات المفتاحية: الرواسب، العناصر النزرة المعدنية، و الظروف الهيدرولوجية، تقنا، و الآثار البشرية، الدراسات الجيوكيميائية و النظائر

Résumé

Sous un climat méditerranéen semi-aride caractérisé par des crues intenses et des étiages sévères et une anthropisation croissante, les oueds nord africains subissent des impacts environnementaux importants. La contamination par les éléments traces métalliques (ETM dont terres rares) ne cesse d'augmenter et contribue à dégrader les milieux aquatiques. Les concentrations et la mobilité des éléments traces, les différents processus (hydro)biogéochimiques, ainsi que leur transfert vers l'aval, sont ainsi affectés. Dans ce contexte, pour évaluer l'impact de ces pressions, la Tafna a servi de modèle dans cette thèse pour évaluer la qualité des eaux et sédiments du bassin, identifier les sources et le comportement des ETM vis-à-vis de différentes conditions hydrologiques. Les ETM (Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, As), les REE (La-Yb) et les éléments majeurs, COP, COD, ainsi que les paramètres physico-chimiques, ont été étudiés au cours de plusieurs campagnes hydrologiques contrastées, pour 10 stations et deux barrages, de l'amont à l'aval du bassin versant. Les résultats obtenus ont montré que la composition chimique des eaux est influencée par la lithologie (présence de calcite et minéraux évaporitiques) qui contribue à l'enrichissement des eaux en Na, Mg, B, Cl, SO₄, ainsi qu'en Ca et CO₃ par processus de dissolution. Les conditions hydrologiques ainsi que les différents processus géochimiques d'adsorption/désorption, précipitation/dissolution, dilution influencent la teneur et la mobilité des ETM dans les eaux et sédiments, notamment en lien avec la présence des formations carbonatées et évaporitiques. L'enrichissement et les origines de la contamination des sédiments ont été évalués à l'aide d'une combinaison d'indicateurs géochimiques et isotopiques. Une forte contamination en certains ETM (Pb > Cd > Zn > Cu) et un faible enrichissement pour d'autres (Al, Fe, Cr, Co, Ni), ont été mis en évidence. De multiples sources locales de contamination ont été identifiées (déchets industriels, agricoles et domestiques) et une pollution plus diffuse provenant notamment de dépôts atmosphériques (essence, minerais, aérosols). Lors des crues, par le biais de la remobilisation de particules accumulées, les barrages peuvent être soit des sources de contamination secondaires, soit de dilution de la contamination par des particules issues des zones amont très érosives. La géomorphologie a un rôle majeur dans le ralentissement du transfert de la contamination vers l'aval (par sédimentation), mais en hautes eaux on assiste à une remobilisation et un transfert des ETM vers la Méditerranée. Les éléments d'origine naturelle (Co, Ni, Cr, As) sont corrélés à Al, Fe et Mn, suggérant un contrôle par des oxydes ou à des argiles, ceux d'origine anthropique au phosphore (Cd et Zn) ou au soufre (Cu), en lien surtout avec les intrants agricoles.

Mots clés : Sédiments, Eléments traces métalliques dont REE, Conditions hydrologiques, Bassin versant de la Tafna, Impacts anthropiques, Traceurs géochimiques et isotopiques

Abstract

Semi-arid Mediterranean characterized by floods and severe low water and anthropogenic increasing, the North African wadis are exposed to important environment. Traces elements contamination (including rare earth elements) continues to increase and contributes to degrade aquatic environment. Traces elements concentrations and mobility, different processes (hydro)biogéochimiques as well as their transfer downstream, are thus affected. In this context, to evaluate the impact of these pressures, the Tafna was used as a model in this thesis to evaluate the water and sediments quality of the basin, to identify the sources and the behavior of the ETM in different hydrological conditions. ETM (Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, As), the REE (La-Yb) and the major elements, COP, COD, as well as the physicochemical parameters, were studied during several hydrological campaigns contrasting, for 10 stations and two dams, from upstream to downstream of the watershed. The results obtained show that the chemical composition of the water is influenced by lithology (presence of calcite and evaporitic minerals) which contributes to the water enrichment by Na, Mg, B, Cl, SO₄, as well as by Ca and CO₃ through dissolution process. The hydrological conditions and the different geochemical processes of adsorption/desorption, precipitation/dissolution, dilution influence the content and mobility of ETM in water and sediments, particularly in relation to the presence of carbonate and evaporitic formations. Enrichment and origins of sediment contamination were assessed using a combination of geochemical and isotopic indicators. High contamination in some ETM (Pb > Cd > Zn > Cu) and low enrichment for others (Al, Fe, Cr, Co, Ni) was demonstrated. Multiple local contamination sources were identified (industrial, agricultural and domestic wastes) and more diffuse pollution, notably from atmospheric deposition (gasoline, ores, aerosols). During floods, through the remobilization of particles accumulated, dams can be either secondary sources of contamination or dilution of contamination by particles from highly erosive upstream zones. Geomorphology plays a major role in slowing the transfer contamination to downstream (by sedimentation), but in high water condition there is remobilization and transfer of ETM to the Mediterranean. The elements with natural origin (Co, Ni, Cr, As) are correlated with Al, Fe and Mn, suggesting a control by oxides or clays, those of anthropogenic origin with phosphorus (Cd and Zn) or sulfur (Cu), mainly related to agricultural inputs. Cadmium and Pb are the most extractable metals upstream and downstream, but their availability is not strictly related to the degree of contamination. REE profiles in sediments are controlled by particle size and geochemical characteristics (including anomalies).

Key word : Sediments, Traces metal elements including REE, Hydrological conditions, Tafna watershed, Impacts anthropiques, Geochemical and isotopic.