

N° d'ordre 3528

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : GEOPAC

Structure de Recherche : Géo-biodiversité et Patrimoine Naturel

Discipline : Biologie

Spécialité : Environnement

Présentée et soutenue le 02/10/2021 par :

Habiba LEBRAHIMI

**Fluor dans les Eaux Souterraines de la Région de Khouribga,
Effet et Traitement**

JURY

Nadia MHAMMDI	PES, Institut Scientifique, Université Mohamed V, Rabat	Présidente
Oumnia HIMMI	PES, Institut Scientifique, Université Mohamed V, Rabat	Rapporteur / Examineur
Abdelkader CHAHLAOUI	PES, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismail, Meknès	Rapporteur/ Examineur
Amal SERGHINI	PES, Institut Scientifique, Université Mohamed V, Rabat	Rapporteur/ Examineur
Rachid ELJAOUDI	PES, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Université Mohamed V, Rabat	Examineur
Mohammed YAHYAOUI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat	Invité
Mohamed FEKHAOUI	PES, Institut Scientifique, Université Mohamed V, Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2020/ 2021

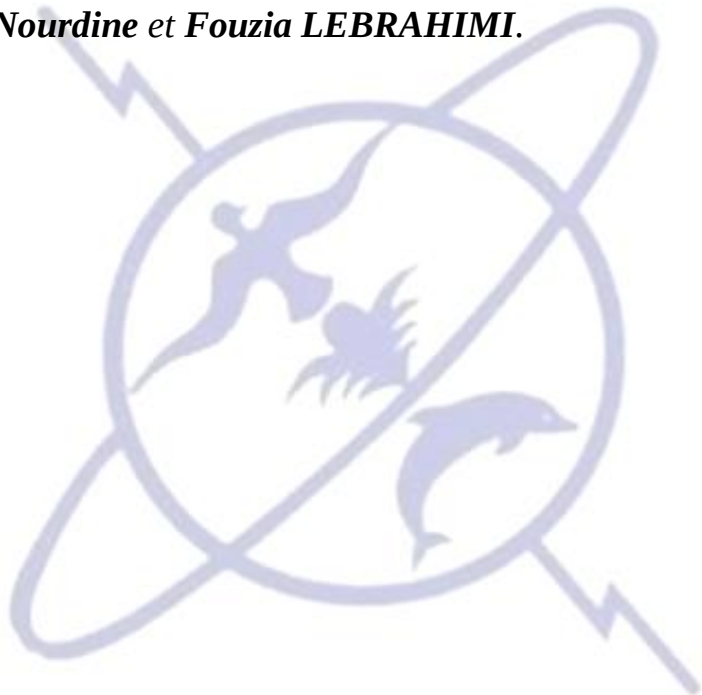
Dédicaces



Je dédie ce travail à ceux qui n'ont jamais cessé de m'encourager, et me conseiller.

A ceux qui n'ont jamais été avares ni de leur temps ni de leurs connaissances pour satisfaire mes interrogations.

- *A l'âme de mon père " **Zaid LEBRAHIMI** " *Rahimaho lah*".*
- *A ma chère maman " **Fatima BENAZIZI** " pour son affection, et ses prières. Vous avez toujours été à mes côtés, pour me conseiller, et m'aider.*
- *A mes princesses filles **Jannate** et **Jinane** que Dieu les protégées.*
- *A mes chers Frères **Nourdine** et **Fouzia LEBRAHIMI**.*
- *A toute ma famille*
- *A tous mes amis*



Remerciements



*Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le Laboratoire géo-biodiversité et patrimoine naturel de l'institut scientifique de Rabat, sous la direction de monsieur **Mohamed FEKHAOU**.*

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à monsieur **Mohamed FEKHAOU**, professeur d'enseignement supérieur à l'institut scientifique de Rabat, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe ainsi que pour sa disponibilité malgré un emploi du temps parfois surchargé, mais aussi pour son expérience et ses conseils scientifiques qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à madame **Nadia MHAMMDI**, professeur d'enseignement supérieur à l'institut scientifique de Rabat, qui s'est intéressé à mon travail et de m'avoir honoré en acceptant de présider le jury.*

*Je voudrais également remercier madame **Oumnia HIMMI**, professeur d'enseignement supérieur à l'institut scientifique de Rabat, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de cette thèse.*

*Je voudrais aussi remercier monsieur **Abdelkader CHAHLAOUI** professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Meknès, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de cette thèse.*

*J'exprime mes remerciements à madame **Amal SERGHINI**, professeur d'enseignement supérieur à l'institut scientifique de Rabat, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à monsieur **Rachid ELJAOU**, professeur d'enseignement supérieur à la faculté de médecine et de pharmacie de Rabat, d'avoir accepté d'examiner cette thèse.*

*Mes remerciements s'adressent à monsieur **Mohamed YAHYAOU**, professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat, d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je tiens à remercier monsieur **Abdellah ABIDI**, et monsieur **Abdelmajid ZOUAHRI**, d'avoir accepté la réalisation des analyses au sien de leurs laboratoires, ainsi que toute l'équipe du L'INH aussi de l'INRA de Rabat.*

Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce projet.

Résumé

La population rurale de la région de Khouribga utilise les eaux de puits comme eaux de boisson pour l'Homme et l'animal, ce qui rend ces eaux sources principale à la propagation de la fluorose dentaire.

L'objectif de notre étude est de défluorer les eaux de boisson par la technique de l'adsorption sur l'alumine activé et le charbon actif. Tous les échantillons ont été pris une seule fois durant les années 2017 et 2018, entre la ville de Khouribga et celle d'Oued-Zem.

Les résultats des analyses physico-chimiques montrent les eaux de puits de la région sont de bonne qualité avec un excès de nitrates.

Le dosage des ions fluorure montrent que sa teneur dans les eaux de puits est comprise entre 0,08 mg/l et 1,93 mg/l pour l'eau de puit, entre 25,1mg/g et 26,1 mg/g pour les végétaux, et entre 0,97 mg/g en surface et 28,3 mg/g en profondeur pour le sol.

L'adsorption sur alumine activé et charbon actif en fonction de trois facteurs le pH, le temps de contact et la quantité de l'adsorbant. D'après les essais faites au laboratoire, l'adsorption sur alumine activé est de 53,51%, 67% et 69,46% pour les trois facteurs cités et de 50,21%, 56,35% et 58,78% sur le charbon actif.

Mots clés : Eaux Souterraines – Fluor – Fluorose – Adsorption – Alumine Activé – Charbon Actif – Région de Khouribga – Maroc.

Abstract

The rural population of the Khouribga region uses well water as drinking water for humans and animals, which makes it the main source of the spread of dental fluorosis.

The objective of our study is to defluorine drinking water by the technique of adsorption on activated alumina and activated carbon. All the samples were taken only once during the years 2017 and 2018, between the city of Khouribga and that of Oued-Zem.

The result of the physic-chemical analyzes show the well water in the region to be of good quality with an excess of nitrates.

The determination of fluoride ions show that its content in well water is between 0.08 mg / l and 1.93 mg / l for well water, between 25.1 mg / g and 26.1 mg / g for plants, and between 0.97 mg / g at the surface and 28.3 mg / g at depth for the soil.

The adsorption on activated alumina and activated carbon is a function of three factors: pH, contact time and the amount of the adsorbent. According to laboratory tests, the adsorption on activated alumina is 53.51%, 67% and 69.46% for the three factors mentioned and 50.21%, 56.35% and 58.78% on activated carbon.

Keywords: Underground water – Fluorine – Fluorosis – Adsorption – Alumina Speededup – Activated charcoal – Region of Khouribga – Morocco.

ملخص

تعد حمّة خريكة من بين الجهات والمناطق التي تعاني من انتشار ظاهرة تلون الاسنان الناتج عن ارتفاع نسبة الفليوريد في المياه الجوفية لكونها منطقة معروفة باستثمار الفوسفاط. وتعتمد ساكنة هذه المنطقة على مياه الابار كماء للشرب مما يجعل منها سببا رئيسيا في ارفع مرض الفليوروز في المنطقة.

الهدف من دراستنا هو معرفة نسبة الفليوريد في مياه الابار المستعملة للشرب ومحاولة ايجاد حلول منطقية ومعتلة لتطهيرها او بالأحرى التقليل من نسبة الفليوريد الموجود بها للحد من مدى تأثيره على الانسان والحيوان والبيئة ككل. لهذا قمنا بأخذ تسعين عينة من مختلفة الابار الموجودة بالدواير المنتمة للمنطقة والتي تتمركز بالقرب من مصنع الفوسفاط وكذا التي تعرف انتشارا واسعا لمرض فليوروز الاسنان مع تحديد نسب الملوحة، الحموضة ودرجة الحرارة في عين المكان، ثم بعد ذلك نقلها الى المختبر من اجل بقية التحاليل للعناصر الكيائية. ثم نسبة الفليوريد الموجودة بها بواسطة الالكترود الخاص بهذا الايون، دون ان ننسى قياس نسبة نفس الايون بعينات النبات والتربة لنفس المنطقة.

التحاليل المخبرية اثبتت ان نسبة الفليوريد بمياه ابار المنطقة تتراوح ما بين 0,08 ملغ/لتر و 1,93 ملغ/لتر كحد اقصى اما نسبته بنيتها ما بين 25,1 ملغ/غرام و 26,1 ملغ/غرام و ترتبه ما بين 0,97 ملغ/غرام و 28,3 ملغ/غرام اذن اعتمادا على النتائج المخبرية و لكون حمّة خريكة تعرف درجات حرارة مرتفعة يعني استهلاكها مياه الابار خاصة في فصل الصيف اذن النسبة التي يأخذها الانسان من الفليوريد مهمة مما يؤدي الى التعرض الى ظاهرة الفليوروز التي تسبب بقع صفراء وخضراء واحيانا سوداء كدرجة متقدمة مع مرور الوقت.

وللحد من هذا الانتشار الواسع لهذه الظاهرة لابد من ايجاد حلول وطرق لتطهير مياه الشرب بالمنطقة اذ لجئنا الى تجارب مخبرية اعتمدنا بالأساس على تقنية الامتزاز بواسطة الامين النشيط وكذا الفحم النشيط مع مراعاة ثلاث عوامل وهي حموضة المحاليل، كمية العناصر الممتصة للفليوريد ومدة الامتزاز.

النتائج أثبتت ان تقنية الامتزاز فعالة بنسب مهمة لإزالة هذا العنصر من المياه بنسب % 53,51 , % 67 و % 69,46 بالنسبة للامين النشيط وبنسب % 50,21 , % 56,35 و % 58,78 بالنسبة للفحم النشيط. اذن كلاهما صالحان لإزالته من مياه الابار الموجهة للشرب ومن الضروري التفكير الجاد والمسؤول في استعمال هذان العنصران.

Liste des tableaux

Tableau 1: classes de turbidité usuelles (NTU, nephelometric turbidity unit).....	13
Tableau 2: relation entre la conductivité et la minéralisation de l'eau (Rejsek, 2002).	14
Tableau 3: classification des eaux d'après leur pH (Rodier et al., 2009).....	14
Tableau 4: classification des minéraux indésirables (Rodier, 2005, 2014).....	17
Tableau 5: classification des minéraux toxique d'ans les eaux.....	17
Tableau 6: origines et natures de différentes sources de pollution de l'eau (Henaut, 2011).....	18
Tableau 7: propriétés physico-chimiques du fluor.....	24
Tableau 8: normes OMS de composition de l'eau de boisson en ion fluorure en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air (OMS, 1972).	37
Tableau 9: Concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air. Norme USA (Raymond, 1997; Meenakshi et al., 2006)	38
Tableau 10: capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques.....	41
Tableau 11: population par agglomération urbaine est déclinée	55
Tableau 12: stratigraphie du plateau des phosphates âge.....	59
Tableau 13: méthodes d'analyses des eaux souterraines.....	67
Tableau 14: principales caractéristiques de l'alumine activée utilisée.....	77
Tableau 15: principales caractéristiques de charbon actif utilisé.....	78
Tableau 16: résultats des analyses physico-chimiques des eaux souterraines de la région	83
Tableau 17: valeurs moyennes des analyses physico-chimiques des eaux souterraines.....	86
Tableau 18: valeurs propres avec une inertie de 58,66 %.....	98
Tableau 19: corrélations entre les variables et les facteurs.	98
Tableau 20: matrice de corrélations.....	98
Tableau 21: résultats de dosage des ions fluorures dans les eaux souterraines.....	105
Tableau 22: concentration moyenne des ions fluorure	108
Tableau 23: teneur en F- mg/l dans les végétaux de la région de Khouribga	111
Tableau 24: teneur en F- (mg/l) dans le sol.....	112
Tableau 25: concentration des ions fluorure dans les eaux fluorées.	115

Liste des figures

Figure 1: cycle d'eau (Ayad, 2017).....	7
Figure 2: carte des pays attaqués par le fluor au monde (Amelal, 2007).....	48
Figure 3: carte de la province de Khouribga	51
Figure 4: carte des points de prélèvement.....	51
Figure 5: taux des pluies dans la région de Khouribga (HCP, 2017)	53
Figure 6: carte de répartition des points de Prélèvement des Eaux Souterraines « Puits »	66
Figure 7: pH moyen des eaux souterraines de la région de Khouribga	87
Figure 8: température moyenne des eaux souterraines de la région de Khouribga en °C.	87
Figure 9: conductivité moyenne des eaux souterraines de la région de Khouribga en ms/cm.	88
Figure 10: alcalinité (TAC) moyenne des eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l.....	89
Figure 11: valeurs moyenne de bicarbonates dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l....	89
Figure 12: valeurs moyenne de la dureté totale des eaux souterraines de la région.....	90
Figure 13: valeurs moyennes de calcium et magnésium dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l.....	91
Figure 14: valeurs moyenne de chlorure dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l.....	91
Figure 15: valeurs moyennes des nitrates dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l.....	92
Figure 16: valeurs moyennes des sulfates dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l.....	93
Figure 17: valeurs moyennes de potassium et sodium dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l	94
Figure 18: valeurs moyennes de matière organique dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l	95
Figure 19: projection sur le diagramme de piper des analyses des eaux	96
Figure 20: projection sur le diagramme de Schoeller Berkaloff des analyses des eaux.....	97
Figure 21: projection des variables sur le plan.....	99
Figure 22: présentation graphique des valeurs propres avec inertie de : (41,30%).	99
Figure 23: projection des individus sur le plan factoriel F1 x F2 (41,30 %).	100
Figure 24: projection des individus d'Ouledazouz sur le plan factoriel.....	100
Figure 25: projection des individus	100
Figure 26: projection des individus	101
Figure 27: projection des individus de Mfassis sur le plan factoriel F1x F2 (41,30%)	101
Figure 28: projection des individus de Lgufaf sur le plan factoriel F1x F2 (41,30%)	101
Figure 29: projection des individus de Fokra sur le plan factoriel F1x F2 (41,30%).....	101
Figure 30: projection des individus de Bniamir sur le plan factoriel F1xF2 (41,30%).....	102
Figure 31: projection des individus de Fokra sur le plan factoriel F1xF2 (41,30%).....	102
Figure 32: Figure 31: projection des individus de Bniamir sur le plan factoriel F1xF2 (41,30%).....	102
Figure 33: concentration moyenne des ions fluorure dans les eaux souterraines de la région	108
Figure 34: répartition des puits en fonction de la concentration des ions fluorure F- dans les puits de la région de Khouribga en mg/l.....	109
Figure 35: rétention rate % (charbon actif)	116
Figure 36: rétention rate % (alumine activé)	116
Figure 37: rétention rate % (alumina activé)	117
Figure 38: rétention rate % (charbon actif)	117
Figure 39: rétention rate % (charbon actif)	117
Figure 40: rétention rate % (alumina activé)	117

Liste des photos

<i>Photo 1: prélèvement des eaux de puits dans la région de Khouribga.</i>	<i>70</i>
<i>Photo 2: échantillons végétales</i>	<i>70</i>
<i>Photo 3: solutions étalents.....</i>	<i>72</i>
<i>Photo 4: échantillons des végétaux après broyage.....</i>	<i>73</i>
<i>Photo 5: schéma de traitement.....</i>	<i>79</i>
<i>Photo 6: électrode spécifique au fluor.....</i>	<i>80</i>

Liste des abréviations

ACP :	analyse en composantes principales
ACP :	analyse en composantes principales
ADN:	acide désoxyribonucléique
AFC:	analyse factorielle des correspondances
AFNOR:	association française de normalisation
CaCl ₂ :	chlorures de calcium
Cl ⁻ :	ions chlorures
CO ₃ - :	Arbonates
DDASS:	france Service Santé Environnement.
E.VA :	fthyl Violet et l'Azide de sodium.
ED :	Électrodialyse
EDTA :	acide Ethylène Diamine Tetracétique.
EDTA :	ethylène diamine tétracétique
F :	Fluor
g :	gramme.
HCl :	acide chlorhydrique
HCO ₃ - :	Bicarbonates
HCO ₃ :	Bicarbonate
HF :	acide fluorhydrique
INH :	institut National d'Hygiène
ISO :	internationale Standard Organisation
K ⁺ :	ion potassium
KCl :	chlorures de potassium
Ks :	constante de solubilité
M :	Mètre
m ³ :	mètre cube
mg :	Milligramme
mg/l :	milligramme par litre
ml :	Millilitre
Na ⁺ :	ion sodium
NaCl :	chlorures de sodium
NaOH :	hydroxyde de sodium
NF :	nano filtration
NH ₄ ⁺ :	ions ammonium
NH ₄ ⁺ :	Ammonium
NM :	norme marocaine
NO ₂ - :	ions nitrites
NO ₃ - :	ions nitrates
OCP :	office chérifien du phosphate
OH ⁻ :	ions Hydroxyde
OMS :	organisation mondial de la santé
pH :	potentiel hydrogène
ppm :	partie par million
SC :	sante Canada
SiF ₄ :	terafluorure de silicium
SO ₄ ²⁻ :	ions sulfates
T :	température

TA :	titre alcalin
TAC :	titre alcalin complet
TH :	titre hydrotimétrique (Dureté)
Tr :	taux de rétention
UV :	ultraviolet
VMI :	valeur moyenne minimale
VMM :	valeur moyenne maximale

TABLE DES MATIÈRES

Dédicaces	I
Remerciements	II
Résumé	III
Abstract	IV
ملخص	V
Liste des tableaux	VI
Liste des figures	VII
Liste des photos	VIII
Liste des abréviations	IX
 Introduction générale.....	 1
 Partie I : synthèse bibliographique	 4
 Chapitre 1 : généralités sur les eaux souterraines.....	 5
1. Cycle d'eau.....	7
2. Sources principales d'eaux brutes	8
2.1. Eaux de pluie	8
2.2. Eaux de surface.....	8
2.3. Eaux de rivière (partie amont).....	8
2.4. Eaux de rivière (partie Aval)	9
2.5. Eaux de lac	9
2.6. Eaux des mers et océans	9
2.7. Eaux souterraines.....	9
3. Sources de contamination des eaux souterraines.....	11
3.1. Contamination de source naturelle	11
3.2. Contamination de source anthropique	11
3.2.1. Contamination diffuse	12
3.2.2. Contamination ponctuelle.....	12
4. Minéralisation des eaux souterraines :	12
5. Qualité des eaux souterraines	13
5.1. Caractères organoleptiques.....	13
5.2. Caractères physico-chimique.....	13
5.2.1. Température.....	13
5.2.2. Turbidité	13
5.2.3. Conductivité	14
5.2.4. pH.....	14
5.3. Paramètres mesuré au laboratoire	14
5.3.1. Calcium	14
5.3.2. Magnésium	15
5.3.3. Chlorures	15
5.3.4. Oxygène dissous.....	15
5.3.5. Sulfates	15
5.3.6. Potassium.....	16

5.3.7. Nitrate.....	16
5.3.8. Dureté totale	16
5.3.9. Éléments minérales.....	16
6. Analyse des paramètres physico-chimiques	17
7. Sources de pollution des eaux	18
8. Eaux souterraines au Maroc	18
8.1. Classification du monde aquatique souterrain.....	19
8.2. Diversité biologique des eaux souterraines	20
8.3. Caractéristiques et rôle de la faune aquatique souterraine :	21
Chapitre 2: généralités sur le fluor.....	22
1. Carte d'identité	23
2. Chimie du fluor et des ions fluorures	23
3. Propriétés physico-chimiques du fluor	24
4. Source de fluor	25
4.1. Sources naturelles.....	25
4.1.1. Fluor dans l'eau	25
4.1.2. Fluor dans les roches et le sol.....	26
4.1.3. Fluor dans l'air	27
4.1.4. Fluor dans les produits alimentaires	27
4.2. Sources anthropiques.....	27
5. Concentrations, transport, distribution et transformation dans l'environnement	28
5.1. Concentrations des ions fluorures dans l'environnement.....	28
5.1.1. Dans l'eau :	28
5.1.2. Dans l'air	29
5.1.3. Dans le sol	29
5.1.4. Dans les Organismes vivants.....	29
5.2. Transport, distribution et transformation des ions fluorures dans l'environnement	31
5.2.1. Dans l'air	31
5.2.2. Dans le sol	31
5.2.3. Dans l'eau.....	31
5.3. Apport de fluor chez l'organisme humain et sa présence au niveau des tissus	32
5.3.1. Absorption	32
5.3.2. Distribution.....	33
5.3.3. Excrétion	33
6. Utilisations.....	34
6.1. Utilisation thérapeutique	34
6.2. Utilisation industrielle	34
7. Effets des ions fluorures sur l'homme :	35
7.1. Effets bénéfiques	35
7.2. Effets toxiques	36
7.2.1. Intoxication aigue	36
7.2.2. Intoxication chronique.....	36
8. Les normes relatives à la teneur dans les eaux de boissons :	37
8.1. Normes de l'OMS :	37
8.2. Normes de la communauté Européenne (CE)	38
8.3. Normes USA	38
8.4. Normes Canadiennes	38

8.5. Normes Françaises.....	38
8.6. Normes Marocaines.....	39
9. Techniques de défluoruration des eaux	39
9.1. Procédés physico-chimiques	39
9.1.1. Echange d'ions	39
9.1.2. Adsorption.....	39
9.1.3. Précipitation.....	42
9.1.4. Coagulation Floculation (Technique de Nalgonda)	43
9.1.5. Électrocoagulation.....	43
9.2. Procédés physiques (ou techniques à membranes).....	44
9.3. Électrodialyse	44
9.4. Osmose inverse.....	45
9.5. Nanofiltration: (osmose inverse à basse pression)	45
10. Fluor dans le monde	46
11. Fluor au Maroc	48

PARTIE II: milieu d'étude

1. Spécificités de la région :	52
1.1. Ressources naturelles :	52
1.2. Climat :	52
1.3. Ressources en Eau :	53
1.4. Population :.....	54
1.5. Ressources agricoles :.....	55
1.6. Ressources minières :	56
1.7. Ressources industrielles.....	57
1.7.1. Zone d'activité économique à Khouribga / en cours d'équipement :.....	58
1.7.2. Grande zone industrielle de Benikhlef :	58
1.7.3. Zone industrielle d'oued Zem :	58
1.7.4. Pépinière d'entreprises de Bejaâd :	58
1.8. Infrastructure :	58
1.9. Activités économiques :	60
1.9.1. Industrie et commerce :	60
1.10. Ressources en eau :.....	61
1.10.1. Alimentation en eau potable :	61
1.10.2. Réseau de distribution	61

Partie III : matériel et Méthodes

Chapitre 1 : Qualité physico-chimique des eaux souterraines de la région de Khouribga . 64

1. Protocole d'échantillonnage des eaux souterraines de la région de Khouribga	65
1.1. Objectif d'échantillonnage	65
1.1.1. Définitions	65
1.1.2. Mode d'échantillonnage.....	65
1.1.3. Directives à suivre pour le remplissage.....	65
1.1.4. Identification de l'échantillon	65
1.1.5. Stockage de l'échantillon	66
1.1.6. Expédition au laboratoire	66
1.2. Echantillonnage	66

2. Méthodes d'analyses	67
Chapitre 2 : Etude de fluor dans l'eau, sol et végétation	68
1. Région d'étude.....	69
2. Prélèvement	69
2.1. Eau.....	69
2.2. Végétaux.....	70
2.3. Sol.....	71
3. Préparation des échantillons :	71
3.1. Eau.....	71
3.2. Végétaux.....	71
3.3. Sol.....	71
4. Méthodes d'analyse :	71
4.1. Préparation de la solution tampon	72
4.2. Dosage des ions fluorure :	72
Chapitre 3 : traitement des ions fluorures par adsorption par l'alumine activé et le charbon actif	75
1. Matériels et Méthodes	76
1.1. Généralité	76
1.1.1. Adsorption	76
1.2. Préparation des échantillons	78
1.2.1. En fonction de pH.....	79
1.2.2. En fonction de la quantité de l'adsorbant	79
1.2.3. En fonction du temps de contact	79
Partie IV: résultats et Discussions	
Chapitre 1: qualité physico-chimique des eaux souterraines de la région de Khouribga..	82
1. Résultats et discussion.....	83
1.1. pH	86
1.2. Température	87
1.3. Conductivité	88
1.4. Alcalinité (TAC)	88
1.5. Bicarbonates (HCO_3^-).....	89
1.6. Dureté totale (TH).....	90
1.7. Calcium et magnésium (Ca^{2+} et Mg^{2+}).....	90
1.8. Chlorure.....	91
1.9. Nitrates	92
1.10. Sulfates	93
1.11. Potassium et sodium (K^+ et Na^+)	94
1.12. Matière organique.....	95
2. Signification des facies chimiques de la région de Khouribga :	95
3. Application de l'analyse en composantes principales :	97
Chapitre 2 : étude de fluor dans l'eau, sol et végétaux de la region de Khouribga	105
1. Résultats et discussion.....	105

1.13. Teneur en fluor dans l'eau.....	105
1.14. Teneur en fluor dans les végétaux de la région de Khouribga	111
1.15. Teneur en fluor dans le sol de la région de Khouribga	112
Conclusion.....	112
Chapitre 3 : traitement des ions fluorures par adsorption par l'alumine activé et le charbon actif	115
1. Résultats et discussion.....	115
1.1. En fonction du temps de contact	115
1.2. En fonction de la quantité d'adsorbant	116
1.3. En fonction de pH :.....	117
Conclusion.....	118
Conclusion générale et perspectives	119
Références Bibliographiques.....	122
Annexes	135

Introduction générale

L'eau est l'une des plus grandes richesses naturelles du monde. L'eau est essentielle à la vie de tous les êtres vivants et l'approvisionnement en eau potable au monde rurale représente un énorme défi dans plusieurs régions du monde (Boisvert, 2009)

Au Maroc, les ressources en eau sont menacées par des problèmes multiples. Elles sont limitées en raison du climat semi-aride à aride dans la majeure partie du pays, des sécheresses épisodiques et des utilisations intensives (Bouaicha et Benabdelfadel, 2010).

Le Maroc est parmi les pays où les eaux souterraines les plus consommées contiennent des concentrations importantes en fluorures.

Le fluor fait partie des éléments chimiques majeurs « Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , K^+ , Cl , » présents en quantité importante dans l'eau et les aliments dont leurs présences est importantes pour la santé humaine, mais tous ces éléments et le fluor principalement influence d'une manière négative s'il existe en forte dose, le fluor présente en effet un risque de fluorose dentaire et squelettique et surtout si sa teneur dépasse les niveaux admissibles « 1,5 mg/l » pour les pays humides et 0,8 mg/l pour les pays sec comme le Maroc (Ben Nasr, 2013).

Il existe de nombreuses sources de fluorures dans l'environnement. Qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique, ces composés peuvent causer de sérieux dommages à l'environnement ainsi qu'à la santé humaine (Amelal, 2007). Leurs concentrations au sein des nappes d'eau souterraine peuvent varier en fonction des conditions géologiques, de l'activité industrielle de chacune des régions. Celles des eaux de la région de Khouribga proviennent principalement de l'activité phosphatée. Son excès provoque une propagation intense de la fluorose dentaire chez la population (Bouraji *et al.*, 2000).

Il existe plusieurs techniques de défluoration des eaux de boisson, floculation-précipitation, coagulation, osmose inverse, séparation membranaire, l'adsorption, (Diop, 2010), la technique choisie pour notre étude.

Plusieurs travaux menés sur la qualité physico-chimique des eaux à l'échelle international (Debieche, 2002), (Ghesquière, 2015), (Diallo, 2010) et national (Ben moussa, 2014), (Nouayti *et al.*, 2015), (Belghiti *et al.*, 2013), (Bricha *et al.*, 2007), (Elhasnaoui *et al.*, 2001), et autres sur le dosage du fluor dans les eaux souterraines (Eljaoudi *et al.*, 2014), (Belghiti *et al.*, 2013), (Bouhdich, 2005), (Amelal, 2007), (Boubia, 2014), (Samb, 2004).

Dans la région de khouribga il y'a que l'étude de haikel sur le fluor dans l'eau, poussière, sols et céréales (Haikel *et al.*, 1986).

L'objectif de cette étude, vise en premier lieu de déterminer la distribution des ions de fluorure dans les eaux souterraines de la région de Khouribga et leur effet sur la population, et

en deuxième lieu de trouver une solution adaptée pour minimiser le pourcentage de ces ions en se basant sur l'adsorption par alumine activé et le charbon actif.

Ce travail est constitué de deux parties :

La première concerne une synthèse bibliographique sur les eaux souterraines, l'élément fluor et les procédés de son traitement.

Une deuxième partie pratique s'articule en trois chapitres :

Le chapitre I : Etude physico-chimique des eaux souterraines de la région de Khouribga.

Le chapitre II : Caractérisation des ions fluorure dans les eaux souterraines, le sol et la végétation de la région d'étude.

Le chapitre III : Défluoration des eaux de boisson préparées au laboratoire riches en fluor par adsorption par l'alumine activé et le charbon actif.

Enfin ce travail est achevé par une conclusion accompagnée des recommandations sur la problématique de l'excès de fluor dans la région de Khouribga.

Partie I : synthèse bibliographique



Chapitre I

Généralités sur les eaux souterraines

Chapitre 1 : eaux souterraines.

Les glaciers représentent la plus grande réserve en eau douce de la planète, environ 23% des stocks. Les eaux souterraines couvrent la quasi-totalité du volume restant, et que 0.3% pour les lacs et les rivières. Ces glaciers sont les plus protégées que les eaux de surfaces, et constituent la principale source d'alimentations humaine.

Les eaux souterraines ne se limitent pas à quelques canaux (rivière) et dépressions (lacs), elles sont partout dans les sols souterrains. Elle y remplit les interstices entre les particules du sol ou encore les crevasses et les fissures du roc. La formation de nappes d'eau souterraines ou « nappes phréatiques » résulte de l'accumulation d'eau infiltrée depuis la surface du sol suite, par exemple, à un épisode de pluie.

Par «eau souterraine», on entend l'eau qui se trouve sous le sol et remplit les fissures du substrat rocheux ou les pores présents dans les milieux granulaires tels que le sable et le gravier. Contrairement aux eaux de surface, les eaux souterraines ne coulent pas comme les ruisseaux ou les rivières, mais circulent profondément dans la structure géologique qui constitue l'espace souterrain. Les eaux souterraines constituent une partie importante du cycle hydrologique. L'eau qu'ils contiennent pénètre dans le sol, circule verticalement vers la zone de saturation (niveau de la nappe phréatique) et se déplace vers la zone de régénération naturelle (cours d'eau) en aval (Myrand, 2008). Dans le milieu poreux, on considère deux types d'eau : - l'eau de gravité, entraînée par la pesanteur, circule dans les pores grossiers et moyens. Elle représente la partie mobile du sol et aide au transfert des substances en solution et en suspension. - l'eau de rétention immobilisée au cours de l'infiltration par les pores fins et très fins. Il est alors possible de considérer l'eau absorbée par la roche qui est retenue très énergiquement et n'est pas disponible pour les racines (Achour, 2003), et L'étude de l'écoulement en milieu poreux a fait l'objet de nombreux travaux (Hountondji et al., 2019).

Les eaux souterraines constituent les principales ressources pour les besoins de la consommation humaine dans beaucoup de pays notamment ceux en développement (Boisvert, 2009). Ces eaux souterraines sont très souvent contaminées par des éléments chimiques tel que le fluor et cet excès de fluor dans l'eau de boisson engendre des difficultés telles que la fluorose dentaire, osseuse (Diop, 2010)

Pour faire face aux problèmes liés à l'excès de fluor dans l'eau de boisson, plusieurs méthodes chimiques classiques et physico-chimiques ou à membrane ont été mises en œuvre. Dans ce travail nous exposerons brièvement différents procédés décrits dans la littérature avant de présenter des résultats de nanofiltration qui influent aussi bien sur la concentration en fluor que sur la salinité. L'analyse des travaux exposés permettra de conclure que la qualité de

l'eau à traiter influe suffisamment sur le choix du procédé basé essentiellement sur le taux de rétention du fluor, l'abattement de la salinité combiné à la consommation d'énergie. (Diawara, 2004).

1 Cycle d'eau

L'eau, élément sous trois formes (liquide, l'état gazeux et solide), parcourt un cycle éternel. L'évaporation lente des fleuves, des lacs et des mers provoque la formation dans la haute atmosphère, de nuages qui par condensation se transforment en pluie. Une fraction des eaux de pluie ruisselle à la surface du sol et va grossir les cours d'eau et les lacs, d'où elle est sujette d'une part à l'évaporation d'autre part à l'infiltration à travers le sol. Une partie des eaux d'infiltration est reprise par la végétation qu'elle alimente avant d'être rejetée dans l'atmosphère c'est l'évapotranspiration. L'autre partie s'accumule dans le sous-sol pour former des nappes souterraines qui, à leur tour peuvent former des sources émergentes à la surface du sol (Diallo, 2010).

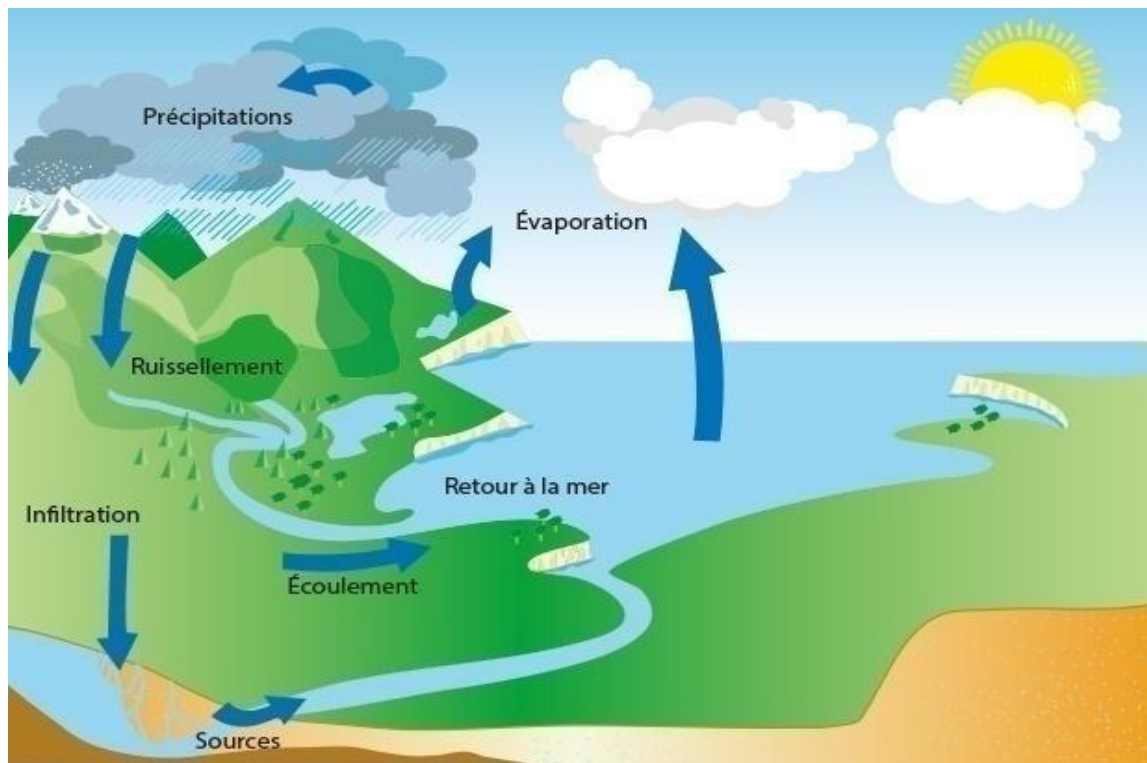


Figure 1:cycle d'eau (Ayad, 2017)

De ce cycle nous pouvons dégager trois sources d'approvisionnement en eau.

- Les eaux de pluie : les eaux de pluie peuvent être collectées à partir des toitures des maisons dans des récipients ou dans des impluviums.
- Les eaux de surface : composées d'eaux de mer, de fleuve, de rivière, de marigot, ces eaux couvrent la terre. La terre « planète bleue » en raison de la présence d'eau, 97,5% de

celle-ci sont constituées d'eau, dont 98,5% des eaux salées et 2,5% seulement en eau douce (journée mondiale de l'eau 2003).

Les eaux souterraines : formées par les eaux d'infiltrations, les eaux souterraines sont exemptes de pollution (Diallo, 2010) (figure 1).

2 Sources principales d'eaux brutes

On retrouve quatre sources principales d'eaux brutes. Les caractéristiques générales chacune de ces sources reflètent l'interaction de l'eau et du milieu environnant.

2.1 Eaux de pluie

Les eaux de pluie sont habituellement des eaux de bonne qualité. Ce sont également des eaux douces, ne contiennent pas des sels de calcium, de magnésium, de fer ou de manganèse. Ces eaux sont saturées en oxygène (O₂), en azote, (N₂) et en dioxyde de carbone (CO₂).

Cependant, dans les régions industrielles, les eaux de pluie peuvent être contaminées par des poussières atmosphériques et des gaz tels que le monoxyde de 21 carbones (CO), le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azotes, NO et NO₂, et l'acide sulfurique (H₂S). Les gaz constitués à partir d'azote et de soufre sont responsables de l'acidité de certaines pluies dont le pH peut descendre jusqu'à 4,0, on parle alors de pluies acides (Brière, 2000), (Desjardins, 1997).

2.2 Eaux de surface

Les eaux de surface sont des eaux qui circulent ou qui sont stockées à la surface des continents. Elles proviennent soit par des nappes souterraines dont l'émergence constitue une source, soit par les eaux de ruissellement (fleuves, rivières, barrages, mares, marigots). Elles sont caractérisées par une surface de contact eau-atmosphère toujours en mouvement et une vitesse de circulation appréciable (Degremont, 2005).

Les eaux de surface peuvent être réparties en trois catégories : les eaux des rivières (parties amont et aval) et les eaux des lacs, que nous détaillons ci-dessous :

2.3 Eaux de rivière (partie amont)

Dans la partie amont d'un cours d'eau, la population est peu dense, et la forêt et les terres cultivées couvrent une bonne proportion de la région. Les eaux, dont le régime d'écoulement est turbulent, sont bien souvent turbides, étant donné qu'elles transportent de grandes quantités de matières en suspension. L'indice de couleur est faible ainsi que la contamination bactérienne. La pollution causée par l'homme ou l'industrialisation y est pratiquement inexistante (Desjardins, 1997).

2.4 Eaux de rivière (partie Aval)

Dans la partie aval d'un cours d'eau, la population est plus dense, les terres sont cultivées et des industries sont implantées. Les eaux y sont donc de moins bonne qualité et plus difficile à traiter qu'en amont (Desjardins, 1997).

2.5 Eaux de lac

Un lac peut être considéré comme un bassin naturel de décantation dont la période de rétention est longue, ce qui a pour effet :

- La réduction de la turbidité des eaux, mais aussi la concentration des bactéries et des virus pathogènes dans ces eaux, grâce à l'effet combiné de la sédimentation et des longs séjours de l'eau dans les lacs.

- L'accroissement de la concentration de certains sels nutritifs comme le phosphore et l'azote, ce qui provoque l'eutrophisation de ces lacs (Desjardins, 1997).

2.6 Eaux des mers et océans

Les mers et les océans constituent d'énormes réservoirs d'eau, ils représentent près de 97.4 % du volume d'eau existant actuellement sur notre planète.

En l'absence d'eaux de surface, d'eaux souterraines ou de pluie exploitables, on peut recourir à des eaux saumâtres (15000 mg/l de sels dissous) ou même à des eaux de mer (25000 mg/l de sels dissous et même plus). Pour dessaler ces eaux, il existe deux techniques à base de membrane, l'électrodialyse et l'osmose inverse, qui sont coûteuses étant donnée la grande quantité d'énergie requise. On peut également recourir à d'autres techniques, comme la distillation solaire et la congélation, lorsque l'ensoleillement ou la température le permettent (Boeglin, 2009).

2.7 Eaux souterraines

L'eau souterraine se trouve sous le niveau du sol et qui remplit soit les fractures du socle rocheux, soit les pores présents dans les milieux granulaires tels que les sables et les graviers. Contrairement à l'eau de surface, l'eau souterraine n'est pas rassemblée comme un ruisseau ou une rivière, mais elle circule en profondeur dans les formations géologiques qui constituent l'espace souterrain (Myrand, 2008).

Origine

Quand l'eau de pluie tombe sur le sol, une partie s'infiltre dans le sol et une autre ruisselle, suivant la nature du sol. L'eau infiltrée alimente les nappes et rivières souterraines. La quantité infiltrée dépend de la nature du sol. Elle se définit comme la capacité de rétention du sol (Vilagnes, 2003). Les formations géologiques poreuses et perméables qui ont la propriété de permettre l'infiltration, le stockage et l'écoulement des eaux constituent les

réservoirs des eaux souterraines ou aquifères. Ils peuvent être homogènes de perméabilité comme les sables, ou hétérogènes à perméabilité de fissures comme les calcaires ou les granites (Roux, 1995).

Nappes d'eau

Les nappes d'eau souterraine ne sont ni des lacs ni des cours d'eau souterrains. Les nappes d'eau souterraine sont de l'eau contenue dans les pores ou les fissures des roches saturées par les eaux de pluie qui se sont infiltrées (Ayad, 2016).

Nappes libres

Les nappes libres sont contenues dans des aquifères qui sont en contact direct ou indirect avec l'atmosphère, dont le niveau peut monter ou baisser selon la pluviométrie et l'exploitation.

L'eau des nappes libres provient de la partie infiltrée des eaux de pluie (Roux, 1995, Boeghin, 2001). La vitesse d'infiltration de l'eau varie de 1 mm/an à 1 m/an selon la nature géologique des terrains.

Les eaux souterraines s'écoulent par gravité entre la zone d'infiltration et les sources.

Nappes captives

Par définition, les nappes captives sont des nappes recouvertes par une couche de terrain imperméable ou peu-perméable (Boeghin, 2001, Vilagnès, 2003). Elles sont emprisonnées entre deux couches de terrains imperméables. Elles sont plus fréquentes et généralement plus profondes (Degrement, 2005).

Les eaux des nappes captives sont très bien protégées des diverses pollutions, mais la qualité naturelle de cette eau n'est pas toujours excellente, car elle peut présenter souvent une minéralisation excessive en éléments majeurs (Chlorures et sulfates) et en oligo-éléments (Fer, Fluor, ...) (Collin, 2004).

Les eaux souterraines ont généralement une excellente qualité. Leur composition est assez constante au sein d'une même nappe. Elles sont moins vulnérables aux sources de pollution. Parmi les caractéristiques principales de ces eaux, nous pouvons citer :

- La turbidité faible, compte tenu du fait que les eaux bénéficient d'une filtration naturelle dans le sol,
- La contamination bactérienne réduite,
- La température constante, puisque ces eaux sont à l'abri du rayonnement solaire et de l'atmosphère,

- Le débit constant. Contrairement à celle des eaux de rivière, la qualité et la quantité des eaux souterraines demeurent constantes durant toute l'année,
- La dureté souvent élevée. Les eaux peuvent être en contact avec des formations rocheuses contenant des métaux bivalents (Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.) responsables de la dureté,
- La concentration élevée de fer et de manganèse. Ces métaux, souvent présents dans le sol, sont facilement dissous lorsque l'eau ne contient pas d'oxygène dissous (Brière, 2000).

Le niveau de l'eau souterraine, au-dessous duquel les roches ou sédiments sont saturés, est appelé nappe phréatique. On trouve aussi de l'eau au-dessus de la nappe phréatique, dans la zone non saturée, par exemple sous forme d'eau du sol, mais cette eau n'est normalement pas exploitée par l'homme et on ne la considère pas comme une eau souterraine (Ramsar, 2010).

3 Sources de contamination des eaux souterraines :

Les sources de la contamination des eaux souterraines peuvent être naturelles ou anthropique :

3.1 Contamination de source naturelle

La contamination naturelle des eaux souterraines est liée au contexte géologique et minéralogique, on peut retrouver plusieurs éléments chimiques comme le fer, du manganèse, du carbonate de calcium, des sulfates, du sel, de l'arsenic, du fluor, du baryum, du plomb, du cuivre, du zinc, du sélénium, de l'uranium et d'autres métaux. Les cas les plus connus de contamination naturelle des eaux souterraines sont ceux des basses-terres du Saint-Laurent avec le baryum et le fluor et avec l'arsenic (Beaudet, 1999).

3.2 Contamination de source anthropique :

Les activités humaines peuvent être la cause de l'émission des substances susceptibles de contaminer les sols et de s'infiltrer jusqu'aux eaux souterraines. Le risque de contamination est non seulement fonction des activités humaines et de leur intensité, mais aussi de la vulnérabilité des eaux souterraines.

Les eaux souterraines constituent un vecteur de propagation des contaminants au sein des sols, leur mouvement dans les formations géologiques pourra :

- Menacer des ouvrages de captage existants situés sur son parcours d'écoulement
- Compromettre le potentiel d'exploitation d'une formation aquifère ;
- Constitue la source de contamination des eaux souterraines

- Constituer un rejet diffus de contaminants susceptibles d'altérer de façon significative la qualité des eaux de surface, particulièrement en période d'étiage.

3.2.1 Contamination diffuse :

La source de la contamination diffuse couvre une superficie relativement importante du territoire, elle est variable et intermittente d'un territoire à un autre. Une contamination diffuse de l'eau souterraine peut découler de:

- La propagation des engrais minéraux et d'autres amendements pour la fertilisation des terres
- L'utilisation de pesticides pour la lutte contre les organismes indésirables ;
- De retombées atmosphériques. (Beaudet, 1999).

3.2.2 Contamination ponctuelle

La contamination ponctuelle des eaux souterraines se produit lorsque la source de pollution présente une extension géographique relativement restreinte. Tout entreposage déficient ou toute manipulation inadéquate de substances ou matières induit une contamination ponctuelle des eaux souterraines (Beaudet, 1999).

Les sources de contamination des eaux souterraines sont plusieurs dont :

- L'élimination des déchets industriels
- Les terrains contaminés
- Les réservoirs souterrains d'hydrocarbures

4 Minéralisation des eaux souterraines :

La minéralisation c'est la totalité des sels dissous contenus dans l'eau. Elle est déterminée à partir de la conductivité des échantillons prélevés, car toutes les valeurs mesurées de la conductivité indiquent une minéralisation élevée supérieures à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. De plus, ils correspondent à une valeur de minéralisation totale supérieure à la norme O.M.S., qui est de 1500 mg / l (Bouchahm, 2005)

La minéralisation des eaux souterraines se fait en fonction:

- De la nature des roches traversées et des minéraux rencontrés au cours de l'infiltration
- Du temps de contact de l'eau avec les minéraux, donc de la vitesse de percolation de l'eau dans le sous-sol
- Du temps de renouvellement de l'eau de la nappe par l'eau d'infiltration.

Au niveau de l'aquifère, il s'agit d'un équilibre entre la composition chimique de l'eau et celle des roches dont l'eau prend une minéralisation qui demeure stable dans le temps et sert à caractériser un faciès hydro-chimique (Beauchamp, 2006, Matini et al., 2009, Benadela et al., 2017).

Contrairement aux terrains cristallins (granitiques), sableux et gréseux, riche en minéraux siliceux et silicatés, les eaux sont peu minéralisées mais acides et agressives pour les conduites. Et dans les réservoirs calcaires, les eaux sont dures, moyennement à fortement minéralisées en sels de calcium et magnésium; elles entartrent les conduites (Beauchamp, 2006).

5 Qualité des eaux souterraines

Généralement la qualité des eaux se fixe généralement par deux objectifs principaux qui sont :

- Connaître la qualité naturelle d'une eau brute pour assurer son utilisation éventuelle pour l'approvisionnement en eau potable ;
- Savoir si l'eau garde toujours ses caractères organoleptiques et chimiques, et vérifier s'il n'y a pas une pollution accidentelle.

5.1 Caractères organoleptiques

L'eau doit être si possible Sans odeur, Sans couleur, Sans saveur désagréable

5.2 Caractères physico-chimique

5.2.1 Température

C'est une caractéristique physique importante. Elle joue un rôle dans la solubilisation des sels et des gaz dont, entre autres, l'oxygène (Rodier, 2005). La température recommandée est 15° (une température supérieure provoque la prolifération des germes), elle doit être mesurée in situ. (Rodier et al., 1984, Beauchamp et al., 2006).).

Les appareils de mesure de la conductivité ou du pH possèdent généralement un thermomètre intégré.

5.2.2 Turbidité

La turbidité est un élément intéressant. Le but de l'évaluation de l'eau est de garantir l'acceptabilité de l'eau pour les utilisateurs, et non son impact direct sur l'eau. Cependant, il est particulièrement important pour les systèmes de chloration (tableau 1). La turbidité ne doit pas dépasser 5 NTU (Rodier, 1984 ; Rejsek, 2002 ; Rodier, 2009 et al., 2009).

Tableau 1: classes de turbidité usuelles (NTU, nephelometric turbidity unit)

NTU < 5	Eau claire
5 < NTU < 30	Eau légèrement trouble
NTU > 50	Eau trouble
NTU	La plupart des eaux de surface en Afrique atteignent ce niveau de turbidité

5.2.3 Conductivité

Elle correspond à la quantité totale des sels dissous. Dont s'elle est élevée le goût de l'eau sera normalement salé. De plus, la conductivité élevée indique qu'il peut y avoir des niveaux importants d'ions nocifs pour la santé et la corrosivité de l'eau (Rodier, 1984) (tableau2).

Tableau 2: relation entre la conductivité et la minéralisation de l'eau (Rejsek, 2002).

C = conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Minéralisation
$C > 100$	Très faible
$100 < C < 200$	Faible
$200 < C < 333$	Moyenne
$333 < C < 666$	Moyenne accentuée
$C > 1000$	élevée

5.2.4 pH :

Le pH est une mesure de l'acidité ou de l'alcalinité. Il a un effet important sur le goût de l'eau. Il indique aussi des problèmes de corrosion et la possibilité de la présence des métaux toxiques.

Le pH recommandé est compris entre 6,5 et 8,5.

Le pH doit être impérativement mesuré sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre ou par colorimétrie (Rodier et al., 2009) (tableau 3).

Tableau 3: classification des eaux d'après leur pH (Rodier et al., 2009)

$\text{pH} < 5$	Acidité forte => présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles
$\text{pH} = 7$	pH neutre
$7 < \text{pH} < 8$	Neutralité approchée => majorité des eaux de surface
$5,5 < \text{pH} < 8$	Majorité des eaux souterraines
$\text{pH} = 8$	Alcalinité forte, évaporation intense

5.3. Paramètres mesuré au laboratoire :

5.3.1. Calcium

Le calcium est un métal alcalino-terreux extrêmement répandu dans la nature et en particulier dans les roches calcaires sous formes de carbonates.

Composant majeur de la dureté de l'eau, le calcium est généralement l'élément dominant des eaux potables. Il existe surtout à l'état d'hydrogénocarbonates et en quantité

moindre, sous forme de sulfates, chlorure. Les eaux de bonne qualité renferment de 200 à 250 mg en CaCO_3 /l. Les eaux qui dépassent 500 mg/l de CaCO_3 . (Rodier, 2005).

5.3.2. Magnésium

Le magnésium est un des éléments les plus répandus dans la nature. Il constitue environs 2.1% de l'écorce terrestre. Il est un élément indispensable pour la croissance. Il intervient comme élément plastique dans l'os et comme élément dynamique dans les systèmes enzymatique et hormonaux. Le magnésium constitue un élément significatif de dureté de l'eau. A partir d'une concentration de 100 mg/l et pour des sujets sensibles, le magnésium donne un goût désagréable à l'eau potable (Rodier, 1996).

5.3.3. Chlorures

Les chlorures sont très répandus dans la nature généralement sous forme de sels du sodium (NaCl), de potassium (KCl) et de calcium (CaCl_2) (SEVESC, 2013). L'ion chlorure n'est pas adsorbé par les formations géologiques, reste très mobile et ne se combine pas facilement avec les éléments chimiques. Il constitue un bon indicateur de la pollution (Chaker et Slimani, 2014).

La capacité que possède l'ion chlorure de former des sels solubles avec de nombreux ions métalliques empêche la formation de films pouvant limiter la corrosion des surfaces métalliques (OMS, 1979).

5.3.4. Oxygène dissous

L'oxygène est un élément essentiel pour les organismes vivants (Kosmala, 1998; Hébert et Légaré, 2000). Il provient essentiellement de l'atmosphère et de l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques. Sa concentration varie de manière journalière et saisonnière car elle est la résultante de nombreux facteurs tels que la pression partielle en oxygène de l'atmosphère, la température de l'eau, la salinité, la pénétration de la lumière, l'agitation de l'eau et la disponibilité en nutriments.

L'oxygène constitue un excellent indicateur de la qualité de l'eau. C'est l'un des paramètres les plus sensibles à la pollution. Sa valeur nous renseigne sur le degré de pollution et par conséquent sur le degré de l'autoépuration d'un cours d'eau (Baker *et al.*, 2002; Parinet *et al.*, 2005; Makhoukh *et al.*, 2011). La capacité de dissolution de l'oxygène est fonction de la température de l'eau (Painchaud, 1997; Hébert et Légaré, 2000; Harch-rass, 2012).

5.3.5. Sulfates

Ils proviennent principalement des gypses présents dans le sol, peuvent aussi provenir de lessivage des sulfates de l'air par les précipitations. Les SO_4^{2-} sont liés aux cations majeurs Ca , Mg et Na . La plupart des sulfates sont solubles dans l'eau ils peuvent néanmoins être

réduit en sulfure, volatilisé dans l'air en hydrogène sulfureux H₂S, précipité en sel soluble ou assimilé par des organismes vivants. (Rodier, 2005).

5.3.6. Potassium

La teneur en potassium dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10 à 15 mg/l. A cette concentration, le potassium ne présente pas d'inconvénients pour la santé des individus. Le seuil de perception gustative est variable suivant le consommateur, se situe aux environs de 340 mg/l pour les chlorures de potassium (Rodier, 2005)

5.3.7. Nitrate

Les ions nitrates représentent la forme la plus oxygénée de l'azote. C'est une forme très soluble, sa présence dans les eaux est liée à l'utilisation intensive des engrais chimiques. Les nitrites constituent le plus souvent un stade intermédiaire, peu stable, entre les ions ammonium (NH₄⁺) et les nitrates (NO₃⁻). On ne les rencontre que lorsqu'il existe un déséquilibre au niveau de l'oxygénation et l'activité de la flore bactérienne de l'écosystème (Aït boughrou, 2007).

5.3.8. Dureté totale

La dureté totale ou titre hydrotimétrique correspond à la somme des concentrations en cation, à l'exception des ions H⁺ et des cations des métaux alcalins. Cette dureté correspond essentiellement à la présence de sels de calcium et de magnésium.

La dureté totale contribue au métabolisme général des espèces aquatiques et leurs distributions (Genin *et al.*, 2007). Comme ce qui a été démontré par plusieurs auteurs, entre autres (Cheggour, 1988 ; Karrouch, 2007; Kourradi, 2007; Benmessaoud, 2007), la dureté totale influence également la toxicité et la bioaccumulation des métaux lourds en favorisant la formation des carbonates insolubles qui sous l'effet compétitif des ions Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ avec les métaux diminuent l'incorporation de ces derniers aux organismes.

5.3.9. Éléments minéraux

Des éléments à rechercher dans le cas de pollution d'origine industrielle, subdivisés en:

Éléments considérés comme indésirables

La présence de ces éléments à des teneurs dépassant des doses spécifiques provoque des gênes dans l'utilisation de l'eau. Ce sont : le Fer, le Zinc, le Cuivre, le Manganèse, les Phénols, le Nickel (Rodier, 2005, 2014) (tableau 4)

Tableau 4: classification des minéraux indésirables (Rodier, 2005, 2014)

Minéraux	Mn ²⁺	Fe ⁺	Ph	Cl	Zn ²⁺	Ag ²⁺	Cu ²⁻	AL3-
Admissibles max en mg/l	2 mg/l	0,5	0,1	50	2	5	1	0,2
pH = 8	Alcalinité forte, évaporation intense							

Éléments considérés comme toxiques

L'existence même, ou la présence à des doses dépassant des limites spécifiques de ces éléments peuvent causer des altérations graves à l'organisme. Ce sont : l'Arsenic, le Chrome hexavalent, le Plomb, les Cyanures, le Sélénium, le Fluor (tableau 5).

Tableau 5: classification des minéraux toxique d'ans les eaux

Minéraux	Ars	F	Ni	Pb	Cr	zinc	Mer	Cad	Ch
Admissibles max (mg/l)	0,05	1	0,05	0,05	0	0	1	0,01	0

Pour notre étude on s'intéresse à l'élément du fluor qui fait partie à l'ensemble des éléments toxiques et nocifs pour la santé et l'environnement.

Le fluor présent dans les eaux souterraines provient des roches sédimentaires (fluorapatite des bassins phosphatés par exemple) aussi les roches magmatiques et certains filons. Dont les zones de thermalisme sont aussi concernées.

Les concentrations en fluor sont plus faibles si la teneur en Ca²⁺, issu du gypse par exemple, est forte. Le temps de contact entre roche et eau souterraine ainsi que les réactions chimiques déterminent les teneurs en F- (équilibre avec la fluorine, Ca²⁺ dominant).

Le fluor est reconnu comme un élément essentiel pour la prévention des caries dentaires (dentifrices fluorés). Cependant, une ingestion régulière d'eau dont la concentration en fluor est supérieure à 1,5 mg/l peut entraîner des problèmes de fluorose osseuse et dentaire (coloration en brun des dents pouvant évoluer jusqu'à leurs pertes). Les enfants sont particulièrement vulnérables à cette atteinte (OMS, 2002).

6. Analyse des paramètres physico-chimiques

Pour analyser les variations des paramètres physico-chimiques étudiés, établir une relation entre ces paramètres et pour mieux évaluer l'effet des principaux facteurs qui interviennent dans la qualité des eaux souterraines de la région de Khouribga, un traitement statistique par Analyse en Composantes Principales (ACP) a été appliqué à tous les paramètres étudiés. Cette technique est utile pour l'analyse des données quantitatives se

présentant sous la forme de tableau à N observations et P variables (Bouroche et Saporta, 1980).

7. Sources de pollution des eaux

L'activité humaine, qu'elle soit son origine, industrielle, urbaine ou agricole, produit une quantité de substances polluantes de toute nature qui engendrent de différents types de pollution (tableau 6) qui peuvent être permanentes (rejets domestiques d'une grande ville par exemple), périodiques ou encore accidentelles ou aiguës (Rodier et al., 2009).

Tableau 6: origines et natures de différentes sources de pollution de l'eau (Henaut, 2011).

Type de pollution	Nature	Origine
Physique	Rejet d'eau chaude	Centrales thermiques nucléaires
	M.E.S (matière en suspension)	Rejet bains, érosion des sols.
Chimique	Matière organique	Effluents domestiques, agricoles, agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agriculture, lessives.
	Métaux (Cd, Pb, Al, As)	Industries, agriculture, déchets.
	Pesticides (insecticides, herbicides, fongicides...)	Industries, agriculture.
	Organochlorés (PCB, Solvants)	Industries
	Composés organiques de synthèse	Industries.
	Détergents	Effluents domestiques.
	Hydrocarbures	Industrie pétrolière, transports.
Biologique	Bactéries, virus, champignons.	Effluents urbains, agricoles.

8. Eaux souterraines au Maroc

D'une manière générale, les eaux souterraines représentent environ 97% de l'eau douce continentale liquide (Bosca, 2002). L'existence d'êtres humains et la possibilité de survivre dépendent de l'existence et de la qualité de ressources aussi limitées et fragiles dans de nombreuses régions du monde: le monde 75% à 90% de l'eau de la population provient de

ressources souterraines. Cela montre l'importance d'étudier les différentes composantes des eaux souterraines afin de mieux comprendre ces écosystèmes et d'introduire de nouveaux concepts scientifiques en matière de gestion, de développement, de suivi et de protection. Et la protection (Danielopol et al., 2004).

Composante essentielle du cycle de l'eau (Castany, 1998), l'eau souterraine constitue la dimension verticale des hydrosystèmes fluviaux (Amoras et al., 1993), elles assurent de nombreuses et importantes fonctions hydrologiques (ex. régulation des régimes hydrologiques des cours d'eau) et écologiques (ex. échange de matière, d'énergies et d'organismes) dans le fonctionnement des écosystèmes aquatiques (Gibert et al., 1994, Brunke et Gouser, 1997, Ward, 1998 ; Malard et al., 2003), offrant de plus des propriétés de qualité et de protection souvent supérieur à celles des eaux de surface qui sont généralement plus polluées, les eaux souterraines présentent une importante valeur socioéconomique en tant que ressource naturelle inestimable pour les besoins agricoles, industriels et domestiques dans les pays développés ou en voie de développement (Danielopol et al., 2003, Gibert et al., 2004).

L'eau souterraine constituera pour le Maroc dans les prochaines décennies, un des éléments clé de son développement. L'inquiétude est pour l'essentiel due à l'accroissement démographique, aux contrastes et surtout aux changements climatiques ainsi qu'aux besoins en eau croissants induits par le développement démographique, industriel et agricole. Désormais l'eau devient un enjeu économique, social et donc politique, dont le contrôle et la bonne gestion, à travers des études spécialisées, s'avèrent utiles et même nécessaires.

Au Maroc, les eaux souterraines constituent une part très importante du patrimoine hydraulique. Elles présentent, par rapport aux eaux de surface des avantages certains sur le plan de la couverture des besoins. On dénombre 32 nappes profondes et plus de 46 nappes superficielles et les ressources en eau souterraines mobilisables sont estimées à 4 milliards de m³, réparties inégalement dans les différentes régions du royaume (Margat, 1991).

8.1. Classification du monde aquatique souterrain

Du point de vue écologique, le milieu souterrain aquatique a été divisé en deux grandes catégories fondées sur la nature des terrains dans lesquels les eaux circulent. On peut alors, avec (Aidaoui, 2018), distinguer les terrains perméables en petit et les terrains perméables en grand.

Terrains perméables en petit

Ces terrains poreux sont représentés essentiellement par les sables et les graviers dont les espaces intergranulaires contiennent de l'eau ; ils sont caractérisés par une perméabilité

d'interstices. Dans le domaine continental, le milieu interstitiel peut être séparé en trois grands ensembles suivant la nature de l'aquifère : les nappes phréatiques, les milieux hyporhéiques et le psammon. Il convient d'ajouter à ces différents milieux, le milieu hypothelminorhéique (Aidaoui, 2018).

Nappe phréatique

En 1987, Daubrée a introduit l'expression de nappe phréatique pour désigner la nappe d'eau la plus proche de la surface du sol, celle qui alimente les puits ordinaires ou tubés. Elle se trouve partout dans les vallées et les plaines alluviales. Ces nappes sont dites libres, si elles reçoivent directement, par infiltration, des eaux de surface. Elles sont captives, si les aquifères qui les contiennent sont emprisonnées entre des couches imperméables (Daubrée, 1987).

Milieu hyporhéique

La notion de biotope hyporhéique créée par (Orghidan, 1955) désigne le milieu limnique existant dans les interstices des alluvions le long d'un cours d'eau, au voisinage immédiat du cours d'eau superficiel ou dans les alluvions des cours d'eau à sec qui conservent, souvent, un cours d'eau souterrain qui coule plus lentement. On peut dire plus simplement qu'il s'agit du sous-écoulement des cours d'eau.

Milieu hypothelminorhéique

Ce milieu interstitiel correspond aux petites nappes superficielles suspendues, en montagne, sous des sols peu profonds, au contact d'une roche mère imperméable (Aidaoui, 2018).

Terrains perméables en grand

Caractérisé par une perméabilité des fissures, ils sont représentés principalement par le domaine karstique. Ce milieu est défini comme étant constitué généralement de roches carbonatées compactes et solubles dans lesquels apparaissent des formes d'érosion de surface ou exokarst (grottes, gouffres, rivières souterraines....) et des formes souterraines ou endokarst (fissures et fentes et conduits créés dans les roches calcaires par la circulation de l'eau) (Aidaoui, 2018).

8.2. Diversité biologique des eaux souterraines

Les eaux souterraines ne constituent pas seulement un vaste réservoir d'eau. Ils sont également un dépositaire de la biodiversité primitive composée de multiples organismes, dont la plupart n'ont pas de statut égal dans les organismes aquatiques de surface, et certains d'entre eux sont des lignées anciennes de plusieurs millions d'années (Rouch et Danielopol, 1987, Danielopol et al., 2000 ; Humphreys, 2000), parfois de plusieurs dizaines voire centaines de millions d'années (Boutin, 1993).

En effet tous les grands phylums du règne animal, depuis les Protozoaires jusqu'aux Vertébrés, en passant par les divers groupes de vers, de Mollusques et surtout d'Arthropodes, ont des représentants inféodés aux eaux souterraines : c'est la faune stygobie. Cette faune peut être échantillonnée par différentes techniques adaptées, au niveau des puits ou des forages, des sources, et des alluvions des cours d'eau et bien sûr des grottes. Ces écosystèmes abritent une faune aquatique extrêmement diversifiée, et qui renferme de nombreuses espèces à caractère endémique dont l'origine est souvent en relation avec l'histoire géologique de la région et les possibilités énormes de colonisation offertes par le milieu souterrain (Juberthie, 1994). Plusieurs scénarios ont été formulés pour expliquer l'installation de cette faune (Boutin et al., 1990 ; Boutin et al., 1992).

Autant dire qu'il s'agit de réels témoins vivant de l'histoire biologique et géologique de la planète qui constituent un patrimoine inestimable (Rouch et Danielopol, 1987) (Malard et al., 1997).

8.3. Caractéristiques et rôle de la faune aquatique souterraine :

Les eaux souterraines hébergent de nombreux animaux aquatiques; ils y vivent, s'y nourrissent, y grandissent et meurent dans un environnement privé de l'abondance des sources d'énergies élémentaires présentes en surface. Bien que ce milieu se distingue par une obscurité permanente et par la rareté des ressources nutritives, les formes animales qui se développent, sont presque aussi diversifiées que celles des eaux de surface (Creuzé et al., 1991). La majorité des embranchements du règne animal sont présents dans ce milieu. Par leur place dans les aquifères, les animaux souterrains interviennent sur la qualité des eaux. En agissant sur la dégradation de la matière organique véhiculée par l'eau, en respirant et en excréant, ils agissent aussi sur la composition physico-chimique de l'eau. Ce sont des descripteurs de la structure et du fonctionnement des aquifères (Creuzé et al., 1991). La faune souterraine est capable de métaboliser et transformer certains polluants en produits non toxiques (Ait boughrous, 2007). Ainsi, cet auteur estime que les Crustacés hypogés qui se trouvent dans un puits d'une station d'épuration pourraient recycler jusqu'à 20% de la matière organique provenant des eaux usées via les eaux souterraines (Ait boughrous, 2007).

Dans la région de khouribga les eaux souterraines jouent un rôle important dans le développement de l'irrigation et l'approvisionnement en eau potable et industrielle, que ce soit pour les centres urbains ou ruraux. Mais la majorité de ces eaux devenues une source principale de la maladie de la fluorose chez la population de la région, vu l'excès du fluor dans les eaux de puits.

Chapitre II

Généralités sur le fluor

Chapitre 2 : généralité sur le Fluor

Le fluor est un gaz jaune-verdâtre inflammable et à odeur piquante et irritant, toxique par inhalation et ingestion. De masse atomique 18,988gr et de grande réactivité « plus électronégatif », il est découvert en 1886 par Henri Moissan. Et il occupe la 13^{ème} place dans l'ordre d'abondance des éléments d'écorce terrestre (Taylor, 1964). Il ne présente pas dans la nature à l'état élémentaire mais sous forme de sels que l'on regroupe sous le terme fluorure qu'il s'oxyde tous les métaux sauf l'or, le platine et l'iridium (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1993)

1 Carte d'identité

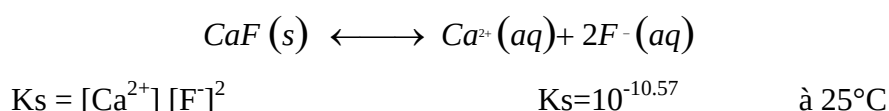
Le fluor est le treizième élément chimique en abondance de la croûte terrestre, de symbole F, de numéro atomique $Z = 9$, de poids atomique $A = 19$. C'est le premier élément de la famille des halogènes, le fluor doit sa très forte réactivité à l'absence d'un électron sur une orbitale proche du noyau, lui procurant un niveau énergétique élevé et des propriétés chimique et biologiques très remarquables. Il constitue l'élément le plus électronégatif et se trouve rarement sous sa forme de gaz verdâtre très toxique et irritant qui a été isolé par le chimiste français Henri Moissan en 1886 (Mustapha, 2013). La forme la plus stable du fluor c'est la forme ionique.

2 Chimie du fluor et des ions fluorures

La spéciation chimique du fluor dans les eaux de la nappe montre une dominance des formes ioniques dissoutes, libre F^- ; en compétition avec la forme ionique complexe MgF^+ (Nezli et al., 2009)

Par rapport au contrôle chimique, la concentration en fluor dans les eaux dépend essentiellement de l'état de saturation vis à vis de la fluorine (CaF_2). Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluor est généralement le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée.

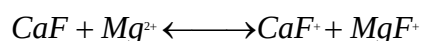
Par contre, dans le cas d'une eau saturée, la concentration de fluor est alors limitée par la valeur de la constante de solubilité K_s de la réaction de dissolution de la fluorine (Pierre, 2002) :



La teneur en calcium, l'équilibre des eaux en calcite ($CaCO_3$), gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), et la formation de complexes calciques ($CaSO_4$, $CaCO_3$) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre (Maxime et al, 1996). Une forte corrélation négative entre Ca^{2+}

et F^- dans les eaux souterraines contient Ca^{2+} en excédent tient compte de l'effet des ions communs (Valenzuela et al, 2006).

Pour les eaux sous-saturées en fluorine, c'est le rôle de l'écoulement dans le réservoir qui est prépondérant. En effet, un forage peut modifier la nature des écoulements et la vitesse d'échange des sels minéraux entre le réservoir et la nappe. Pour les eaux sur-saturées, l'équilibre de formation de la fluorine contrôle la concentration en ions fluorure. Dans le cas des eaux du littoral, les rejets d'acide fluorhydrique sont rapidement nocifs pour le milieu marin environnant, le pouvoir tampon de l'eau de mer n'étant pas illimité. Dans l'eau de mer, la solubilité totale en fluorine est essentiellement due au complexe formé avec les ions magnésium MgF^+ . Si l'on rejette du fluorure de calcium, il se dissout partiellement suivant l'équilibre suivant (Maxime et al, 1996):



3 Propriétés physico-chimiques du fluor

Les composés obtenus avec le fluor sont très stables : il a une grande aptitude à capter un électron et se combine spontanément avec la plupart des éléments, avec les halogènes, il forme des combinaisons telles que BrF_3 .

Le fluor a des propriétés physico-chimiques dans des conditions ambiantes de pression et de température qui sont (Environnement Canada, 2001) (tableau 7) :

Tableau 7: propriétés physico-chimiques du fluor

Propriété	Valeur
Nombre atomique	9
Masse moléculaire	18.9984032 g/mol
Etat élémentaire F,	Gazeuses
Etat physique (à 25°C)	Gaze
Point de fusion (F2)	-219.61°C
Point d'ébullition	-188.13°C
Pois spécifique	1.5127 à -188.13°C (liq)
Densité	1.696 à 0°C (liq)
Rayon atomique (F)	0.71 pm
Rayon ionique (F^-)	133 pm
Electronégativité	4.0
Energie d'ionisation	1680.6 kJ/mol

Affinité électronique	332.6 kJ/mol
Couleur	Jaune pâle, jaune vert
Odeur	Fort, intense, étouffé

4 Source de fluor

Les recherches effectuées ont permis d'identifier une grande diversité, naturelle ou anthropique, des sources possibles de fluor, mais également des processus chimiques et hydrologiques impliqués dans la présence de fluor dans l'eau souterraine (Pierre, 2002).

4.1. Sources naturelles :

4.1.1. Fluor dans l'eau

Le fluorure se retrouve dans toutes les eaux naturelles à quelque concentration. Eau de mer typiquement Contient environ 1 mg L⁻¹ tandis que les rivières et les lacs présentent généralement des concentrations de moins de 0,5 mg L⁻¹. Dans les eaux souterraines, cependant, les faibles ou fortes concentrations de fluorure peuvent se produire, en fonction de la nature des roches et l'apparition de fluorure de minéraux (WHO, 2006). Les eaux riches en fluor peuvent se rencontrer dans les trois grands types de terrain que sont les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallins et les régions volcaniques (Pierre, 2002).

Les fluorures sont abondamment présents sur la croûte terrestre et les phénomènes d'érosion des sols couplés à ceux de ruissellement peuvent faire qu'on les trouve dans les eaux naturelles à une concentration non négligeable. En Effet, les fluorures proviennent essentiellement de la dissolution des roches éruptives ou des couches géologiques riches en fluor parcourues par ces eaux. Toutefois, l'insolubilité marquée de la plupart des fluorures naturels limite assez radicalement leur diffusion par les eaux (Gaciri et al., 1993). La teneur des eaux en fluorures augmente au voisinage des exploitations minières. En général, elle est faible dans les eaux superficielles et souterraines (Triller et al. (1992).

La présence et la solubilité de composés fluorés, d'autres facteurs jouent un rôle important dans la détermination de la teneur en fluor d'eaux superficielles ou souterraines données. On peut citer :

- _ La porosité des roches et des sols où l'eau circule et la vitesse de cette circulation.
- _ La température à laquelle a lieu l'interaction entre les eaux et les roches.
- _ La concentration de l'eau en ion H⁺ et Ca⁺⁺ .La teneur en fluor est généralement plus élevée dans les eaux alcalines, ainsi que dans les eaux plus chaudes que la normale (OMS, 1972)

L'importance de l'hydrodynamique du système est également notable par la présence de quantité de fluorure souvent plus fort en aquifères captif que dans les aquifères superficiel. En région aride, l'évaporation qui affecte les eaux superficielles et des sols, susceptibles de s'infiltrer, est aussi un facteur important de l'augmentation des concentrations des eaux souterraines (Pierre, 2002).

4.1.2. Fluor dans les roches et le sol

Les fluorures sont particulièrement abondants dans certains types des roches et sols, surtout au voisinage des régions volcaniques, et de certains gisements minéraux, les principaux minerais de fluor sont la fluorite, la cryolite, et l'apatite.

_ **La fluorine** (spath fluor) se retrouve un peu partout sur la planète. C'est un minéral contenant entre 30 à 98% de fluorure de calcium.

_ **La cryolite** (fluoro-aluminate de sodium) est un composé d'aluminium, de sodium et de fluor. Puisqu'elle fonde à basse température, elle est très utilisée dans l'industrie, mais n'est pas une source pour la fluoration.

_ **L'apatite** est formée par des dépôts de composés de calcium, incluant les phosphates de calcium, les fluorures de calcium et les carbonates de calcium. Elle contient entre 3 à 7% de fluor et elle est une source importante pour la fluoration. Ces minerais phosphatés constituent la matière première de la préparation des superphosphates utilisés comme engrais (fabrication à l'origine de la libération des fluorures dans l'atmosphère et d'intoxications graves) (Amlal, 2007).

Les sels du fluorure dissous dans l'eau proviennent de minéraux présents dans les roches. Les eaux qui traversent les roches du granite présentent des teneurs en fluorure moyenne de 810 mg/dm^3 , plus fort que les eaux qui ont traversées les roches métamorphiques et sédimentaires.

Les hautes concentrations du fluorure dans l'eau sont en rapport avec les roches qui contiennent du fluorure comme le granite, le gneisse du granite, le quartz et le pegmatite (Valenzuela et al, 2006). Les Sources de fluorure dans les eaux souterraine incluent plusieurs minéraux dans les roches et les sols, tel que topaze ($\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})\text{SiO}_4$), fluorine (CaF_2), fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), amphiboles ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{0-1}(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ti})_5(\text{Al}, \text{Si}, \text{Ti})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ et cryolite(Na_3AlF_6), micas ($(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Zn})_{2-3}(\text{Al}, \text{Be}, \text{Fe}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ (Valenzuela, 2006) (Farooqi et al., 2007).

4.1.3. Fluor dans l'air

L'atmosphère contient fréquemment des fluorures d'origine divers: poussières, fumées industrielles, feux de charbon dans les zones habitées et émanation du gaz dans les régions d'activité volcanique. Ces sources contribuent, (OMS, 1972), entre 1 et 7 millions de tonnes par an. Les industries de l'acier, de l'aluminium, du verre et de la fabrication des briques et de tuiles, représentent également une source potentielle de contamination de l'air par le fluor (Pierre, 2002). Dans les zones non-industriels, la concentration en fluorure de air est en général très basse (0,05-1,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Thomson, 1971).

4.1.4. Fluor dans les produits alimentaires

Pratiquement toutes les denrées alimentaires contiennent au moins des traces de fluorures. Les dattes et du thé, contiennent de forte teneur en fluorures (Safer, 2006, Messaïfa, 2008, Lachouri, 2009). En effet, les dattes peuvent contenir entre 14 et 23 mg/kg de fluorure et la teneur habituelle du thé en fluorure est de 110 mg/kg (0,41 à 2,2 mg/l) (Aroua, 1981).

4.2. Sources anthropiques

L'apport en fluor dans les eaux souterraines peut également provenir d'activités anthropiques. L'utilisation agricole intensive d'engrais phosphatés (fluor-apatite), d'insecticides ou d'herbicides contenant des fluorures en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés (cryolite, fluorosilicate de baryum) induit généralement une pollution des nappes phréatiques aux alentours des sols ayant subi un tel traitement. Les concentrations de fluorure sont régies par les équilibres d'adsorption et par la solubilité du fluorite. L'évapotranspiration entraîne une précipitation de la calcite, une baisse de l'activité du Ca et une augmentation des rapports Na / Ca, ce qui permet une augmentation des taux de F^- (Gunnar et al., 2005).

Les eaux de l'aquifère (Spokane), dans l'état de Washington, aux USA, où des teneurs élevées de fluor ont pu être constatées, notamment dans les puits situés aux alentours du site industriel, illustre parfaitement le cas d'une contamination en fluor provenant de la présence d'usine de traitement d'aluminium (Burkhalter et al, 1984).

Les activités humaines comme l'exploitation minière, la production des fertilisants aux phosphates et la fusion d'aluminium conduisent à la libération des concentrations massives des fluorures. Au Maroc la source anthropique principale est l'industrie de l'acide phosphorique et les engrais traitant les phosphates naturels (4% de fluor) (Bouhdich, 2005)

S'agit d'autres facteurs responsables du passage du fluor dans les eaux souterraines dont principalement on trouve :

- La quantité de cet élément dans la roche traversé
- Sa facilité de mobilisation celle-ci dépend elle-même les caractères cristallographiques et hydrodynamiques qui régissent les conditions spatio-temporelles du contact eau-roche. (Burkhalter et al, 1984).

5 Concentrations, transport, distribution et transformation dans l'environnement

5.1 Concentrations des ions fluorures dans l'environnement

5.1.1 Dans l'eau :

La teneur en fluorures dans les eaux de surface est influencée par la situation géographique et la proximité des sources d'émission. Elle va généralement de 0,01 à 0,3 mg/Litre. Notons que l'eau de mer contient plus de fluorures que les eaux douces, avec une concentration comprise entre 1,2 et 1,5 mg/Litre (Boubia, 2003).

Des concentrations plus fortes ont été relevées dans des zones où les roches sont riches en fluorures et une teneur élevée en fluor minéral s'observe généralement dans les régions où existe une activité géothermique ou volcanique. (A titre d'exemple : 25-50 mg/litre dans les sources chaudes et les geysers et même 2800 mg/litre dans certains lacs de la vallée du rift, Afrique orientale). Ces valeurs se trouvent accrues à la saison chaude en raison des phénomènes d'évaporation (Boubia, 2003).

Les décharges fluorées résultant de l'activité industrielle entraînent une augmentation du fluor dans l'environnement (Boubia, 2003).

Si la teneur en fluor des eaux de surface est généralement faible (0,01 à 0,3 ppm), celle des eaux de la nappe phréatique, qui dépend des caractéristiques géologiques et physico-chimiques locales, peut varier dans de très fortes proportions, allant jusqu'à 40 ppm.

Le fluorure se retrouve dans toutes les eaux naturelles à quelque concentration. Les eaux de mer contiennent environ 1 mg/l, tandis que les rivières et les lacs présentent généralement des concentrations de moins de 0,5 mg/l. Dans les eaux souterraines, cependant, les faibles ou fortes concentrations de fluorure peuvent se produire, en fonction de la nature des roches (WHO, 2006). Les eaux riches en fluor peuvent se rencontrer dans les trois grands types de terrain que sont les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallins et les régions volcaniques (Pierre, 2002). La teneur en fluorure de précipitations dépend pour beaucoup de la nature et de degré de liberté des polluants atmosphériques qu'elles contiennent. Par ailleurs, dans les eaux superficielles et souterraines cette teneur dépend de nombreux facteurs :

- _ La porosité des roches et des sols où l'eau circule et la vitesse de cette circulation,
- _ La température à laquelle a lieu l'interaction entre les eaux et les roches,
- _ La composition des sels que l'eau traverse avant d'atteindre les nappes,

_ La capacité chimique de l'eau à solubiliser le fluor (O.M.S., 1972; Raop, 1988).

Au Maroc, des teneurs de 0,92mg/litre et de 1,2mg/litre ont été rapportées dans les régions de Khouribga (Amouzigh, 1978) et Settat (Belfkih, 1986).

5.1.2 Dans l'air

Les fluorures peuvent être présents dans l'air sous forme gazeuse ou particulaire, par suite à des émanations industrielles ou naturelles. Ils se produisent généralement près de la source d'émission, ou sont emportés en raison des vents dominants ou à la suite de turbulences atmosphériques, de sorte que certaines particules réagissent avec d'autres composants atmosphériques. La distribution et le dépôt de fluorure dans l'air dépendent:

- Contrôlez les émissions et la distance parcourue
- Conditions réelles (force et direction du vent)
- la granulométrie des particules et leur réactivité chimique

Dans les zones qui ne sont pas situées au voisinage immédiat des sources d'émissions, la concentration moyenne en fluorures dans l'air ambiant est généralement inférieure à 0,1 µg/m³ (Boubia, 2003, Amelal, 2007).

5.1.3 Dans le sol :

Le fluor parmi les éléments abondants dans la croûte terrestre. En effet, c'est un constituant naturel de la plupart des types de sol. Ses concentrations varient de 20 à 1 000 ppm dans les régions sans gisement naturel de phosphates ou de fluorure. Cette valeur peut atteindre plusieurs milliers de ppm dans les sols minéraux comportant des gisements de fluorure (Boubia, 2003, Amelal, 2007).

Les fluorures aéroportés ont une grande tendance à s'accumuler dans les couches superficielles du sol, mais suite aux phénomènes de ruissellement et d'érosion, ils peuvent migrer vers les zones radiculaires même dans les sols calcaires. La rétention des fluorures dans le sol dépend essentiellement de la teneur en argile et en carbone organique et du pH (Boubia, 2003, Amelal, 2007).

Les fluorures présents dans le sol y sont surtout associés à la fraction colloïdale ou argileuse. Pour tous les types de sols, c'est la teneur en fluorures solubles qui est biologiquement importante pour la faune et la flore. En effet il existe une corrélation positive entre la teneur du sol en fluor et celle retrouvée dans les végétaux (Amouzigh, 1978).

5.1.4 Dans les Organismes vivants:

Organismes aquatiques

Les organismes aquatiques peuvent absorber des fluorures directement à partir de l'eau, ou, dans une moindre mesure à partir de leur nourriture. En fonction des espèces, les fluorures

ont tendance à s'accumuler essentiellement dans l'exosquelette et les tissus osseux des animaux aquatiques. En effet, chez le krill (*Euphausia superba*), par exemple, on a mesuré des concentrations moyennes de fluorures supérieures à 2000 mg/kg dans l'exosquelette. Chez les mammifères marins comme le phoque ou la baleine, la teneur moyenne des os en fluorures varie entre 135 et 18600 mg/kg de poids sec (Boubia, 2003, Amelal, 2007).

Organismes terrestres

La concentration en fluorures chez les biotes terrestres est nettement plus élevée dans les zones connues par la présence d'émanations fluorées d'origine naturelle ou industrielle. On utilise les lichens comme bioindicateurs de la présence des fluorures. En effet, dans les lichens poussant dans un rayon de 2 à 3 Km autour de la source d'émission des fluorures, on a trouvé des concentrations de l'ordre de 150 à 250 mg/kg, alors que les concentrations habituelles de ces organismes est moins de 1 mg/kg (Boubia, 2003, Amelal, 2007).

Les végétaux :

Le fluor qu'on trouve dans le sol peut s'accumuler dans les plantes. La quantité absorbée par les végétaux dépend du type de la plante, du type de sol et de la quantité et la forme de fluor présent dans le sol. Les fluorures gazeux ou solides pénètrent dans les plantes par voie stomatique ou par translocation foliaire directe. Du fait que la majorité des fluorures présents dans le sol sont insolubles, leur absorption racinaire est très faible, ce qui les rend peu biodisponible pour les végétaux (Boubia, 2003, Amelal, 2007).

Toutefois, une forte teneur du sol en fluorures, un pH acide ou la présence d'argile ou de matières organiques peuvent accroître les concentrations des fluorures en solution et donc leur fixation par le système radicalaire des plantes ; et si les fluorures sont captés par ce dernier, leur concentration sera souvent plus élevée au niveau de la racine que dans les parties externes en raison de leur faible mobilité dans la plante (Boubia, 2003, Amelal, 2007).

Au Maroc dans la région industrielle de Safi, des teneurs de 704, 277, 75 et 25 ppm ont été rapportées respectivement dans l'herbe, le foin de maïs, la paille, et l'orge grain, alors que les teneurs habituelles ne dépassent pas 9 ppm (Assimi, 1980).

Les animaux :

Les ions fluorures s'accumulent dans les os des vertébrés avec des concentrations variables en fonction du régime alimentaire et la distance par rapport à la source polluante. En effet, on a trouvé une concentration moyenne de fluorures comprise entre 7000 et 8000 mg/kg dans les os de petits animaux vivant à proximité d'une usine de production d'aluminium (Boubia, 2003, Amelal, 2007).

Selon plusieurs études la concentration des ions fluorures dans l'os des mammifères augmente significativement au voisinage des sources d'émissions fluorées. Les os du Cerf vivant au voisinage d'une usine d'aluminium à Washington (Nord-Ouest des Etats-Unis), contient 10 à 35 fois plus de fluorure que les os d'un cerf témoin. En effet, Les côtes du cerf témoin contiennent 157 à 465 mg/kg, alors que les côtes du cerf exposé contiennent 2820 à 6809 mg/kg de fluorures (Newman et al., 1976).

5.2 Transport, distribution et transformation des ions fluorures dans l'environnement

5.2.1 Dans l'air

Les Ils sont transportés par le vent et la turbulence atmosphérique, ou déposés par voie sèche, rejetés dans l'atmosphère à la demande ou par hydrolyse. (Shupe et al., 1984).

De façon générale, le fluorure d'hydrogène et les matières particulaires contenant des fluorures inorganiques (fluorure de sodium et de calcium) comptent respectivement pour environ 75 % et 25 % des fluorures inorganiques présents dans l'atmosphère. Une partie de l'hydrogène gazeux se combinera avec la vapeur d'eau pour produire un aérosol ou un brouillard d'acide fluorhydrique. Élimination des particules de fluorure inorganique non volatile de l'atmosphère par condensation ou processus de nucléation. Cependant à cause de leur solubilité faible à modérée dans l'eau, les matières particulaires retombent ordinairement sur la terre par dépôt sec, contrairement aux espèces gazeuses qui retombent principalement par dépôt humide. il s'avère que les conditions climatiques saisonnières devraient influencer le taux et le mode de dépôt des fluorures atmosphériques, les dépôts humides l'emportant au cours de l'hiver (fortes précipitations) et les dépôts secs, au cours de l'été (faibles précipitations) (Boubia, 2003, Amelal, 2007).

5.2.2 Dans le sol :

Le transport et la transformation des ions fluorures dans le sol dépendant du pH mais aussi de la formation de complexes, notamment avec aluminium et le calcium. L'adsorption se fait pour un pH acide (5,5 – 6,5). Le lessivage des fluorures dans le sol ne se fait pas spontanément (CRISTEN, 1995).

5.2.3 Dans l'eau :

Dans les régions à conditions extrêmes d'acidité et d'alcalinité, les fluorures inorganiques peuvent se trouver dans les eaux de surface ou les eaux souterraines. La solubilisation des fluorures inorganiques à partir de minerais peut être également augmentée par la présence de matières échangeuses d'ions (Amelal, 2007).

5.3 Apport de fluor chez l'organisme humain et sa présence au niveau des tissus

Une grande quantité de l'apport fluoré chez l'homme provient de l'alimentation et de la boisson quotidienne principalement les eaux de boisson. Cependant, certains aliments (comme le poisson, les fruits de mer ou le thé) contiennent beaucoup de fluor, et la quantité de fluor consommée peut modifier la quantité de fluor absorbée.

La teneur de fluor varie d'un aliment à un autre et selon le type animal ou végétal (18), dont le thé reste un cas particulier : les feuilles contiennent la substance contient de 1200 à 1900 mg de fluorure par kilogramme; par dilution, la perfusion peut réduire considérablement le contenu; cependant, plus le temps de perfusion est long, plus la concentration de fluorure est élevée. En moyenne, la valeur de la teneur en boisson au thé varie de 0,02 à 5,2 mg / l (Chan, 1996).

L'usage de dentifrice fluoré se répandant ces dernières années constitue également une source non négligeable par ingestion.

Chez le nourrisson, l'apport en fluorures est différent suivant s'il est allaité au sein maternel, ou s'il est nourri au biberon. Le lait maternel contient 0,3 à 0,6 μM (6 à 12 $\mu\text{g} / \text{mL}$) à la fois dans les zones fluorées et à faible teneur en fluorure, et on estime que l'absorption du fluorure est inférieure à 10 μg . Par l'enfant dans ce cas (Rango et al., 2012). Lorsque l'enfant est nourri au biberon, l'apport en fluorure varie en fonction de la teneur en fluorure de l'eau de préparation. Il peut être de beaucoup supérieur à l'apport fluoré d'un enfant nourri au sein (Babayoko, 1996).

5.3.1 Absorption

Le fluorure est principalement absorbé par le tractus gastro-intestinal via l'acide fluorhydrique, environ 75 à 90% de l'apport est rapidement absorbé et le pic plasmatique apparaît 30 à 60 minutes après l'ingestion, Environ 40% est absorbé au niveau de l'estomac sous forme de l'acide fluorhydrique (HF). Le haut pH d'estomac diminue l'absorption par la diminution de la concentration d'HF. Le fluor qui n'est pas absorbé dans l'estomac est absorbé dans l'intestin et il n'est pas affecté par le pH sur le présent site. Par rapport à la quantité de fluorure ingérée, les fortes concentrations de cations qui forment des complexes insolubles avec les fluorures (par exemple : le calcium, le magnésium et l'aluminium) peuvent sensiblement réduire l'absorption gastro-intestinal (William, 2001). L'inhalation de gaz, d'émanation et de poussière fluorée et suivie d'une absorption rapide au niveau des voies respiratoires (OMS, 1972)

5.3.2 Distribution

Le fluor facilement distribue dans tous les corps avec environ de 99% des ions fluorures absorbés sont fixés par les tissus calcifiés que sont les os et les dents. Ceci est la conséquence de leur forte réactivité avec l'apatite -phosphate de calcium complexe- qui est le composant minéral des os et des dents (OMS, 2006, Babayoko, 1996)

Dans le sang le fluor circule principalement sous forme ionique avant de se fixer au niveau de tissus minéralisés. Chez les nourrissons, environ 80% à 90 % de fluorure absorbé est conservée, mais chez les adultes, ce niveau tombe à environ 60%. Il ne résulte que du fluor retenu par l'organisme se fixe principalement dans les os et les dents et très secondairement dans les tissus mous (Chavassieux, 1995).

5.3.3 Excrétion

Presque la moitié de la quantité des ions fluorures absorbée va être excrétée généralement par le rein. Dans le filtre glomérulaire, la concentration de fluor libre ionisé est la même que la concentration dans le plasma. Dans les tubules rénaux, la partie variable sera réabsorbée pour retourner dans la circulation systémique, et le reste sera excrété dans l'urine. Par conséquent, la filtration glomérulaire détermine la quantité de fluor qui sera excrétée et son mécanisme dépend du pH de l'urine. En fait, le taux de clairance du fluorure dans le rein est directement proportionnel au pH de l'urine: plus l'urine est acide, plus le fluor sera absorbé.

Par rapport aux autres halogènes, le fluor est éliminé rapidement, car c'est une petite molécule; sa clairance rénale élevée: en moyenne 50 ml/mn chez un adulte. On considère que l'élimination urinaire est le meilleur témoin de l'apport en fluor quotidien. On mesure en effet la quantité de fluor ingérée par la quantité excrétée en 24 heures dans les urines: c'est la méthode des égstats. C'est cette méthode qui est recommandée en santé publique pour mesurer l'exposition aux fluorures d'un groupe d'enfants (Guimard, 2002).

Les autres voies d'excrétion

Il existe aussi une excrétion fécale, qui concerne environ 10% de l'apport fluoré ; sont éliminés par cette voie les sels insolubles qui n'ont pas été absorbés ou ceux qui ont été réexcrétés avec les sécrétions gastriques ou intestinales (Guimard, 2002).

La sueur

Constitue une voie infime d'excrétion pour le fluor. Cette excrétion sudorale peut être augmentée lors de variations climatiques importantes entraînant une consommation d'eau et une perte hydrique élevée, sous des climats tropicaux par exemple (Guimard, 2002).

La salive

A une concentration en fluor proportionnelle à celle du plasma: elle représente environ 65% de la concentration plasmatique, et cette concentration est identique au niveau des trois glandes principales. Hormis ce taux de fluor excrété par les glandes salivaires, il y a également une part de la concentration salivaire en fluorures due aux produits fluorés appliqués en bouche (dentifrice, gels, solutions, comprimés). Cette dernière est variable; elle augmente de manière importante après l'application mais va diminuer également assez rapidement de manière exponentielle. Le fluorure de calcium qui va se précipiter sur les surfaces dentaires et au sein de la plaque bactérienne maintiendra tout de même un taux de fluorures salivaires élevé. Lorsque la concentration plasmatique en fluorures est suffisante, la salive constitue pour ceux-ci en quelque sorte une forme de réservoir (Guimard, 2002).

6 Utilisations

6.1 Utilisation thérapeutique

Selon Thriller et al. (1992), en stomatologie, l'utilisation des composés fluorés pour la prévention contre les caries dentaires sont de deux ordres :

- Les uns destinés à la voie buccale, et sont distribués largement aux populations (eaux fluorées, sels, lait ...) ou prescrits à titre individuel (comprimés).
- Les autres visent une action topique directe sur les surfaces dentaires (dentifrices, gels, bains de bouches...).

Ainsi, son incorporation à l'émail des dents permettant à celui-ci de résister à l'attaque acide entre autres. Dans ce cas la prévention des caries passe par l'utilisation de fluor qui s'intègre au tissu dentaire en passant par la circulation sanguine chez l'enfant dès sa naissance et pendant toute la durée de la formation des dents.

Le fluor est utilisé aussi dans le traitement de certains troubles osseux tel que l'ostéoporose, dans ce cas c'est le fluorure de sodium qui est prescrit associé à une calcithérapie. Il entre également dans la composition de certains produits anti-inflammatoires (Fluméthasone, acide niflumique...), certains antalgiques, dans quelques anesthésiques généraux (Halothane) et dans autres produits (désinfectants, antiseptiques, antibiotiques, antiparasitaires,...) (Amelal, 2007).

6.2 Utilisation industrielle

On note une large utilisation des composés fluorés dans différentes industries telles que:

- **Fabrication industrielle** de l'acide fluorhydrique et de ses composés par attaque de la fluorine au moyen de l'acide sulfurique notamment.

- **L'industrie des superphosphates**, Leur fabrication se fait par l'action de l'acide sulfurique sur les phosphates tricalciques. Elle libère de l'acide phosphorique, de l'acide fluorhydrique et des fluorures de silicium. Ces derniers proviennent des impuretés des phosphates. Les dangers, très importants autrefois, ont diminué par traitement en appareil fermé. Les gaz nocifs sont entraînés par un système de tuyauterie, muni de condensateurs, de colonnes d'eaux, d'électrofiltres et de transformation des vapeurs en fluorures de calcium. Cependant, les pertes en fluor sont considérables. Aux Etats-Unis, on estime que 25.000 tonnes se volatilisent dans l'atmosphère, provoquant d'importants dégâts autour des usines (O.M.S, 1994).

- **L'industrie pétrolière** : Elle utilise l'acide fluorhydrique dans la production d'essence à haut indice d'octane. Chaque raffinerie libère dans l'atmosphère au moins 1.000 tonnes de HF annuellement. C'est vers 1988 que la production d'essences sans plomb se développe aux USA. Le processus requiert l'utilisation de l'acide fluorhydrique HF pour atteindre un niveau d'octane élevé sans utiliser le plomb. Le HF est donc depuis présent dans les émissions des automobiles au lieu du plomb, et il est plus toxique que ce dernier (Anonyme1 : combat contre la fluoration d'eau) (Amelal, 2007).

- **Autres industries** : l'industrie de l'aluminium, du verre, du ciment, du zirconium, du Béryllium... (Amelal, 2007).

7 Effets des ions fluorures sur l'homme :

Les effets des ions fluorures sont connus depuis de nombreuses années (Viland et al., 2001) Sur le plan physiologique le fluor est un oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme. Certains pays ont connu pendant plusieurs années la supplémentation systématique en fluor chez les enfants, voire même les femmes enceintes (Diawara et al, 2004).

7.1 Effets bénéfiques

Le fluor joue un rôle très important pour la santé humaine, il favorise la stabilité des dents et des os. Il passe dans le corps sous la forme fluorure à travers les eaux de boissons ou les aliments, l'air ou les médicaments. Mais l'eau potable consommée par les gens reste la source principale d'apport du fluor dans le corps humain, dont il fournit environ 1,5 mg du fluor par jour à l'organisme.

Le fluor est l'élément principale pour la prévention de la carie dentaire surtout lorsqu'il ne dépasse pas le 1,5 mg/l car il joue un rôle prophylactique. Il se précipite sous forme de fluorure de calcium sur l'email. La substitution continue de l'ion OH^- par l'ion F^- va contribuer à la formation d'un cristal fluor-apatite, cette modification de la composante

minérale cause une augmentation de la résistance des dents, de plus les ions fluorures se combinent avec certains substances carbonates pour former de nouveaux composés chimiques forment un revêtement protecteur contre les attaques acides avec une minéralisation de l'email sur l'effet antibactérien par le métabolisme des bactéries responsables à la caries dentaires (Evens, 2002).

La dose optimale pour la prévention de la carie dentaire chez les nourrissons est de 0,01mg/jr qui provient généralement du lait maternel, mais pour les autres âges la teneur du fluor est de 0,05 mg/jr (National Academy of Science, 1997).

Pour les os les sels du fluor induisent une augmentation de la quantité d'os spongieux qui se traduit aussi bien sur les mesures de densité osseuse. Il joue un rôle très important dans la limite de la maladie d'ostéoporose chez les sujets adultes (Mannelle et al., 1988).

7.2 Effets toxiques

7.2.1 Intoxication aigue

L'ingestion de forte concentration des fluorures provoque des douleurs abdominales, des nausées, des vomissements et de la diarrhée. L'intoxication fluoré chronique responsable a la maladie de la fluorose dentaires aussi que osseux (Guimard, 2002)

7.2.2 Intoxication chronique

L'intoxication chronique est plus répandue que l'intoxication aiguë. Il n'apparaisse qu'à la suite d'ingestion prolongée et à des doses élevées en fluor (7 à 10 mg/L). Cette intoxication est observée principalement chez les populations habitants au voisinage des industries de raffinage de l'aluminium. Les manifestations générales de cette intoxication sont principalement (Romain, 2017):

- Altération au niveau du squelette ;
- Troubles nerveux ;
- Altération de la fonction rénale ;
- Manifestation dentaires.

Fluorose dentaire

Elle désigne une lésion chronique et structurelle des tissus durs de la dent, par une consommation quotidienne d'une eau contenant plus de 2 mg/l pendant les années de formations des dents, dont la gravité des lésions dépend de la durée d'exposition. Elle est caractérisée par des taches blanchâtres, ternes et opaques au niveau de l'email. Celui-ci peut être coloré du jaune au niveau brun noir selon la sévérité, comme on peut trouver des zones

où il y'a une transformation de la morphologie des dents (Nourou Diop, 2010, Guimard, 2002).

Fluorose osseux :

La fluorose osseuse ou l'ostéose fluorée résulte d'une intoxication intense et prolongé. Elle provoque un changement au niveau de l'os : augmentation de la densité osseuse, calcification aux points d'insertion des muscles et exostoses osseuses.

Cette fluorose se manifeste par des douleurs articulaires et/ou une ankylose des articulations d'où le nom de « fluorose ankylosante ». Toutefois, ce n'est qu'après 2 ans au moins d'exposition pour des concentrations hydriques supérieures à 3 mg/l que les symptômes apparaissent. Au début, la symptomatologie est muette en ce qui concerne les manifestations osseuses, ensuite, on peut distinguer deux stades :

- Un stade avancé où la fluorose se manifeste par de vagues douleurs osseuses et articulaires au niveau des mains, des genoux, des pieds et du rachis ;

- Un stade beaucoup plus avancé où on note une raideur évidente du rachis avec limitation des mouvements et plus tard une apparition possible d'une cyphose. La marche devient difficile et une dyspnée due à la rigidité de la cage thoracique peut survenir (Fatou, 2004).

8 Les normes relatives à la teneur dans les eaux de boissons :

8.1 Normes de l'OMS :

En 1972 l'OMS fixe la valeur en fluorure dans les eaux consommables à 0,8 mg/l pour les pays chauds et 1,5mg/l pour les pays humides (tableau 8). Cette différence correspondante à l'eau consommée par jour, qui augmente avec la température (Nourou Diop, 2010).

Tableau 8: normes OMS de composition de l'eau de boisson en ion fluorure en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air (OMS, 1972).

Température moyenne annuelle de l'eau à partir maximales diurnes quotidienne (C°)	Concentration limites recommandées pour les fluorures en mg/l	
	Limite inférieure	Limite supérieur
10.0 à 12.0	0.9	1.7
12.1 à 14.6	0.8	1.5
14.7 à 17.6	0.7	1.3
17.7 à 21.4	0.7	1.2
21.5 à 26.2	0.7	1.0
26.3 à 32.6	0.6	0.8

8.2 Normes de la communauté Européenne (CE)

La communauté européenne considère les fluorures comme un élément à contrôler. Les normes européennes applicables à l'eau de boisson concernant les fluorures sont de 1,5 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 8 et 12°C, et de 0,7 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 25 et 30°C (D.D.A.S.S, 2000).

8.3 Normes USA

Les recommandations de PHS pour l'usage du fluorure incluent une concentration optimale ajustée de fluorures dans l'eau potable pour maximiser la prévention de la carie et limiter la fluorose de l'émail. Cette concentration varie de 0,7 à 1,2 mg/l (tableau 9) selon la température quotidienne maximale moyenne de l'air (Djelloul et al., 2006)

Tableau 9: Concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes de l'air. Norme USA (Raymond, 1997; Meenakshi et al., 2006)

Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes	Concentration en ion fluorure dans l'eau potable (mg/l)			
	Minimal	Optimal	Maximale	Limite
10 à 12	0.9	1.2	1.7	2.4
12.2 à 15.6	0.8	1.1	1.5	2.2
14.7 à 17.7	0.8	1.0	1.3	2.0
17.8 à 21.4	0.7	0.9	1.2	1.8
21.5 à 26.2	0.7	0.8	1.0	1.6
26.3 à 32.5	0.6	0.7	0.8	1.4

8.4 Normes Canadiennes

Au Canada, la concentration maximale de fluorures permise en vertu du règlement de la qualité de l'eau potable est de 1,5 mg/l. Les municipalités qui sont inscrites au programme de fluoruration artificielle des eaux de consommation doivent maintenir une concentration optimale en fluorures de 0,7 mg/l. La concentration maximale acceptable proposée par le ministère de la santé Canadienne en 2002 est de 1,5 mg/l (S. C., 2002).

8.5 Normes Françaises

La norme Française, définies dans le décret du 3 janvier 1989, recommande une teneur en ions fluorures, dans l'eau potable inférieure à 1,5 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 8 et 12°C, et de 0,7 mg/l pour une température moyenne de l'air ambiant comprise entre 25 et 30°C. Pour une température moyenne comprise entre 12 et 25°C, la teneur limite en ion fluorure est calculée par interpolation (D.D.A.S.S, 2000).

8.6 Normes Marocaines

La teneur des ions fluorures dans les eaux potable est de 0.7 mg/l. Ces normes ont été établies en tenant compte de la température moyenne de l'eau et de l'air au Maroc (Haikel, 1986, El jaoudi, 2014).

9 Techniques de défluoruration des eaux

La défluoruration (ou défluoration) devrait être effectuée dès que la composition chimique des eaux de distribution sera mieux connue, ce qui implique une investigation chimique des principaux systèmes aquifères exploités. Son principe consiste à utiliser des réactions donnant lieu la formation de complexes solubles ou insolubles, permettant de ramener la concentration du fluor à une teneur optimale compatible avec les effets favorables sur la santé humaine (Bouamra, 2018).

9.1 Procédés physico-chimiques

9.1.1 Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Ces résines contiennent des groupes fonctionnels de quaternaire ammonium. L'enlèvement a lieu d'après la réaction suivante :



Les ions fluorures remplacent les ions chlorures de la résine. Ce processus contenu jusqu'à tous les sites sur la résine sont occupés.

La résine est alors laver avec eau sursaturée avec le sel de cuisine dissous. Les nouveaux ions du chlorure remplacent alors les ions fluorures mené pour recharger de la résine et commencer encore le processus. La force motrice pour le remplacement d'ions du chlorure de la résine est l'électronégativité plus forte des ions fluorures.

Cette technique enlève les ions fluorures jusqu'à 90-95% et retient le goût et la couleur d'eau. Les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application. En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est généralement plus faible pour les autres ions ; il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération (Meenakshi et al., 2006).

9.1.2 Adsorption

Les procédés d'adsorption mettent en œuvre essentiellement un phénomène de physisorption très rapide qui peut être suivi, du fait de la diffusion dans les pores, d'un phénomène de fixation chimique beaucoup plus lent. Les fluorures ont la propriété de

s'adsorber sur différents composés minéraux (comme l'apatite ($3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3) où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorure pour donner une fluoroapatite insoluble), mais également sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, et aussi des poudres ou des charbons d'os (Maxime, 1996).

On peut également envisager l'utilisation d'adsorbants disponibles sur place : noix de coco carbonisée, coquille de l'arachide, cosse de café, cosse de riz, magnésie, serpentine, tricalcium de phosphate, attapulgite (adsorbants minéraux), ou bien encore des cendres noires volatiles « fly ash » issues des centrales thermiques. Même si leur pouvoir de fixation pour l'ion fluorure est faible, l'abondance de ces matériaux diminue le coût de l'opération (Maxime, 1996, Meenakshi et al., 2006, Maxime, 2006).

Alumine activée

L'alumine activée est constituée à 92% de Al_2O_3 . Ce produit, très apprécié pour ces propriétés dessicatives, se présente sous la forme d'un matériau granulaire très poreux. L'efficacité de l'élimination dépend des caractéristiques chimiques de l'eau. La dureté et la présence de silice et de bore peuvent en effet interférer avec le traitement et réduire son efficacité (Raymond, 1997). Le chlorure n'affecte pas la capacité de défluoruration de l'alumine activée. Le pH joue alors un rôle important, donc le pH de la solution devrait être entre 5.0 et 6.0 parce qu'à $\text{pH} > 7$, silice et hydroxyde deviennent concurrents plus forts des ions fluorures pour les sites de l'échange sur l'alumine activée et à pH moins que 5, l'alumine activée est dissoute dans l'environnement acide qui mène à la perte du moyen d'adsorption (Meenakshi et al., 2006).

Avec l'alumine activée, la régénération au sulfate d'aluminium ou à l'acide sulfurique donne de bons résultats. Quand on ajoute un sel d'aluminium à une solution contenant des fluorures, il se produit d'abord une hydrolyse de l'aluminium suivant la réaction:



Avec le sulfate d'aluminium, on a:



Ce qui provoque une acidification de la solution et une augmentation de la teneur en sulfate. Il y a co-précipitation de l'hydroxyde formé avec le fluorure d'aluminium, avec formation d'un oxy-fluorure d'aluminium du type AlOF ; on peut aussi former $\text{Al}_6\text{OH}_{15}\text{F}_3$.

Avec le poly sulfate d'aluminium (WAC) qui est déjà partiellement hydrolysé, l'augmentation de la salinité et de l'acidité est moins importante:



Pour rendre potable l'eau, cette technique nécessite l'utilisation de fortes concentrations en réactifs, ce qui augmente l'autant de coût de traitement (Maxime, 1996)...

Charbon Actif

Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface. C'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. La plus grande partie de la surface absorbante est située dans les pores engendrés par l'activation de charbon. Il va sans dire que le type d'impuretés adsorbées dépend de la grosseur des pores. Ainsi, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par les pores trop petits par rapport à leur grosseur.

On peut produire du charbon activé à partir de matériaux comme le bois, le charbon, le coke, la tourbe, la lignine, la noix de coco et les résidus du pétrole. Le charbon activé utilisé dans le traitement des eaux est surtout produit à partir du charbon (Raymond, 1997).

Le charbon actif établi à partir de diverses matières premières expositions bonne capacité d'élimination du fluor de l'eau potable Le processus de sorption est très dépendant du pH et est efficace à un pH inférieur à 3,0, et il y a peu de déménagement à pH neutre de 7,0 (Srimurali et al., 1998).

On peut procéder à l'activation du charbon obtenu à partir des matières premières énumérées ci-dessus à l'aide d'un traitement à la vapeur (750 à 950°). Ce traitement a pour but principal de brûler les résidus situés à l'intérieur des pores et d'élargir ces derniers.

Alun (sulfate double d'aluminium et de potassium)

L'alun, sulfate double d'aluminium et de potassium, réagit avec l'alcalinité pour produire un précipité d'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il semble que les ions fluorure soient adsorbés sur ce précipité. Lorsqu'on a traité une eau douce très déminéralisée contenant 3,6 mg/l d'ions fluorures. Pour réduire la concentration d'ions fluorure à 1mg/l, il a été ajouté une concentration de 315 mg/l d'alun (Raymond, 1997).

Le traitement par précipitation avec l'aluminium, l'adsorption sur alumine activée ou sur charbon actif (Djilani. R et al., 2010) (contenant des phosphates) relève de ces techniques

Tableau 10: capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques

Matériaux	Hydroxyde d'aluminium	Charbon actif	Apatite Charbon d'os	Alumine Activée
Capacité utile (g/L)	0,05	0,2	0,3 1	3,3

Comme on peut l'observer dans le tableau 10, le meilleur adsorbant est l'alumine activée elle donne actuellement les meilleurs résultats. La zircone devrait donner des résultats

encore supérieurs en raison de la stabilité des complexes formés. Il resterait alors à étudier le coût de l'opération et les possibilités de régénération des colonnes d'adsorption. En ce qui concerne l'alumine activée, la régénération au sulfate d'aluminium ou à l'acide sulfurique donne de bons résultats. Il s'agit là d'études menées dans le cadre d'une défluoruration à l'échelle domestique. L'utilisation d'adsorbants locaux a permis de réaliser des colonnes de défluoruration très simples, tant dans leur conception que dans leur utilisation, et de réaliser des traitements à petite échelle de très faible coût de revient (Maxime, 1996, Meenakshi et al., 2006).

9.1.3 Précipitation

Cette technique est basée sur la formation de composés insolubles à partir des ions fluorures présents dans l'eau à traiter. Une étape de décantation après coagulation est cependant nécessaire afin d'éliminer physiquement les composés fluorés formés. Les sels les plus utilisés sont ceux d'aluminium et de calcium étant donné leur faible solubilité une fois complexés (Pierre, 2002).

Par ailleurs, il peut rester des excédents de réactifs de précipitation dans l'eau traitée, ce qui altère sa qualité et nécessite des étapes supplémentaires de traitement. Mais les coûts restent élevés en raison de la nécessité d'importants ouvrages de génie civil et de grandes quantités de produits chimiques (Maxime, 1996).

Précipitation à la chaux

La technique habituelle pour éliminer le fluor consiste à le précipiter sous forme de fluorure de calcium CaF_2 .

La source de calcium habituellement employée est la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mais peut être également un mélange chaux / chlorure de calcium ou encore le chlorure de calcium CaCl_2 utilisé seul.



Cette technique ne permet pas d'obtenir une concentration en ions fluorures qui soit conforme avec les limites de potabilité en eau potable, lorsque la dureté calcique est inférieure à 200 mg/L.

La quantité résiduelle d'ions fluorures est fonction de la solubilité de la fluorine. Le niveau théorique d'abattement correspond à la limite de solubilité de CaF_2 qui est de l'ordre de 16 mg/l à 20°C soit 8 ppm de F^- . (Produit de solubilité de la Fluorine : $K_{ps} (20^\circ\text{C}) = 4.10^{-11}$).

L'inconvénient majeur avec cette technique est la faible solubilité de l'hydroxyde de calcium qui requiert un excès de produit chimique pour obtenir une précipitation complète (Meenakshi et al., 2006).

9.1.4 Coagulation Flocculation (Technique de Nalgonda)

La chaux (oxyde de calcium) et l'alun (sulfate d'aluminium) sont les plus communément coagulants. L'addition de la chaux a de rôle principal de précipitation de fluorure comme fluorure de calcium et augmentation de la valeur de pH plus de 11-12.



Un reste de F⁻ de 8 mg/l il est utilisé dans seulement conjonction avec traitement de l'alun assurer le fluorure adéquat enlèvement. Comme une première étape, la précipitation se produit par chaux qui dose lequel est suivi par un deuxième pas dans lequel l'alun est ajouté pour causer la coagulation. Quand l'alun est ajouté, essentiellement deux réactions, produisez-vous.

Dans la première réaction, l'alun réagit avec quelques-uns de l'alcalinité produire l'hydroxyde de l'aluminium insoluble [Al(OH)₃]. Dans la deuxième réaction, l'alun réagit avec les ions de fluorure présent dans l'eau. Le meilleur fluorure enlèvement est accompli à pH compris entre 5.5-7.5 (Meenakshiet al. 2006).

Les études de Ali Dahi, ont été effectués sur l'eau brute contenant 12,5 ± 0,9 mg / l. montre que l'évolution de la teneur en fluorure résiduel est une fonction du pH à dose constante de la chaux et l'alun. Le pH optimal d'élimination des fluorures se situe entre un pH de 6-7, et les doses de 12.8g de l'alun et 6.4g de la chaux abaissés la concentration de fluorure de 2,1 ± 0.7mg/l (Srimurali et al., 1998).

9.1.5 Électrocoagulation

Une nouvelle méthode électrochimique utilisant des électrodes en aluminium. Le mécanisme proposé était que la dissolution de l'anode d'aluminium qui produit les ions Al⁺³ Qui, au lieu pH sont transformées, dans une première étape à hydroxide d'aluminium Al(OH)₃, et enfin à polymérisé à Aln(OH)_{3n} (équation 1,4 et 5) (Mameri, 1998)

Celui-ci a composé une forte affinité pour fixer les ions fluorure. La seconde hypothèse était que les ions Al⁺³ sous la haute concentration de fluorures rencontrés près de l'anode peut être poussé à la formation de Al(F)₆⁻³ Qui pourrait être transformé en sel insoluble Na₃AlF₆ par les ions de sodium (équation 2 et 3) (Mameri, 1998).





Au cours du traitement d'épuration des eaux fluorurées, de produire des microbulles d'oxygène et d'hydrogène suivant les réactions :



En remontant à la surface, ces bulles finement divisées, vont entraîner les matières en suspension, les hydrocarbures, les colloïdes, et arriver ainsi à une clarification totale des solutions. De plus, l'oxygène naissant, très réactionnel, fait office d'oxydant puissant et permet aux molécules organiques de se scinder plus facilement, favorisant un traitement biologique ultérieur éventuel.

L'hydrogène produit à la cathode est utilisé comme réducteur et permet d'hydrogéner les molécules organiques, les rendant moins réfractaires l'oxydation.

Ces réactions ayant lieu en milieu légèrement alcalin (pH compris entre 6,5 et 8), les cations se transforment immédiatement en leurs hydroxydes correspondants qui, de par leur réactivité, permettent une Co-précipitation des hydroxydes des autres métaux.

En résumé, le traitement des effluents très chargés en fluor (> 100 mg/L) serait envisageable par les traitements chimiques, alors que pour le traitement des eaux potables, d'autres techniques sont recommandées, en particulier les techniques à membranes, et plus spécialement la nanofiltration (Meenakshi et al., 2006).

9.2 Procédés physiques (ou techniques à membranes)

9.2.1. Électrodialyse

En électrodialyse les ions sont transportés sous l'action du champ électrique perpendiculairement au plan des membranes et au sens de circulation des solutions.

Grâce à la disposition alternée de membranes échangeuses d'anions (MEA) et de cations (MEC), les cations migrent vers la cathode en traversant les MEC et sont arrêtés par les MEA.

De même les anions migrent vers l'anode en traversant les MEA et sont stoppés par les MEC. Il en résulte une diminution de la concentration en espèces ioniques dans certains compartiments (diluât) et une augmentation dans les autres compartiments adjacents (concentrât) (Hichour, 1999).

Il est possible de choisir la salinité finale de l'eau traitée qui est fonction du courant imposé et du temps de séjour dans l'appareil; il n'est donc pas nécessaire d'effectuer une reminéralisation de l'eau après traitement.

Cette technique de membrane a été la première utilisée (dans les années 60); elle est surtout intéressante pour le traitement des eaux saumâtres ; en effet, le coût énergétique de l'électrodialyse est directement fonction de la quantité de sel à éliminer.

Les installations sont généralement de petite ou moyenne taille; elles sont souples d'utilisation, mais le niveau de technicité nécessaire à la bonne conduite du procédé reste élevé.

Jusqu'ici, les membranes classiques d'électrodialyse avait une plus grand affinité pour les ions chlorure que pour les ions fluorure, ce qui limitait leur application à la défluoruration des eaux saumâtres car, avant d'enlever un seul équivalent d'ions fluorure, il fallait éliminer tous les ions chlorure de la solution à traiter, ce qui impliquait une étape de déminéralisation supplémentaire. Aujourd'hui, l'affinité chimique des membranes est à l'avantage des ions chlorure qui les traversent de préférence aux ions fluorure qui sont mieux retenus (Maxime, 1996).

9.2.2. Osmose inverse

L'osmose, et connu depuis le 18ème siècle et n'a vu ses applications, que dans la deuxième moitié du 20ème siècle (Maxime, 1996). C'est un procédé membranaire qui permet le passage de l'eau du milieu la plus concentrée vers la moins concentrée sous l'effet d'un gradient de pression. Cette dernière doit être supérieure à la pression osmotique qui s'exerce de part et d'autre de la membrane (Kemmer, 1984).

L'osmose inverse est une technique très efficace pour éliminer la quasi-totalité des sels minéraux présents en solution (pas de sélectivité entre les sels), ce qui justifie son utilisation sur plusieurs installations mondiales de dessalement. Pour les besoins d'une eau de boisson, il faut reminéraliser par la suite (sans fluor) pour qu'elle puisse être considérée comme potable. La phase de prétraitement (clarification), généralement très importante, peut atteindre 60% du coût de traitement global. Ainsi, l'osmose inverse, malgré son avantage d'être simple, compact et pouvant fonctionner en continu, présente un coût d'investissement et de fonctionnement élevé, en plus des inconvénients comme la reminéralisation et la forte sensibilité vis-à-vis des solutions oxydantes (Zarouki, 1990).

9.2.3. Nanofiltration: (osmose inverse à basse pression)

La nanofiltration (l'osmose inverse à faible pression) est une opération membranaire placée entre l'osmose inverse (OI) et l'ultrafiltration (UF). Elle reste la technique à la fois la plus efficace et la plus économique. Pour cela, elle permet un dessalement partiel (élimination d'une partie du chlorure de sodium NaCl à 50%) en même temps qu'une défluoruration sélective (Ahoulé, 2016).

Nanofiltration (NF) est la plus récente technique Parmi les procédés à membrane Il est un novateur processus ayant de nombreuses applications en particulier pour l'eau potable et de traitement des eaux usées (Meenakshi et al., 2006) (Pontié et al., 2010).

L'apparition de membranes sélectives pour les sels minéraux a permis de développer le traitement des eaux peu minéralisées à des faibles pressions (<20 bars). Ainsi, bien que le principe de cette méthode soit le même que celui de l'osmose inverse (Pontié, 2006).

Le coût énergétique de la séparation 0,5-2 kWh/m³ en nanofiltration, ce qui représente cinq fois moins qu'en osmose inverse et huit fois qu'en distillation. . Bien que nécessaire, l'étape de reminéralisation est simplifiée, et celles de maintenance et d'entretien sont assez réduites. Nanofiltration est utilisé lorsque faible poids moléculaire de solutés doivent être séparées par un solvant (Maxime, 1996).

Les travaux de M. ont but de comparer les performances de deux types de membranes avec différents rayons des pores (90 et 400 Da) et, d'autre part, d'observer l'influence de certains paramètres opérationnels sur le defluoruration (Tahaikt, 2007).

La qualité de l'eau produite par la membrane NF400 est satisfaisante en particulier pour l'initiale plus faible teneur en fluor. Pour la plus grande teneur en fluor, une double passe est nécessaire de réduire le fluorure à une valeur acceptable. Le fluor et les autres ions ont été pratiquement rejetés par NF90 membrane (Tahaikt, 2007).

Parmi les nombreux avantages de la nanofiltration la sélectivité pour les sels qui est la plus intéressante pour la défluoruration (Maxime, 1996).

L'un des principales différences entre NF et ED est le solvant qui passe à travers la membrane avec plus ou moins sélectif de rétention de soluté en NF, alors que les solutés passer à travers la membrane avec plus ou moins de sélectif transfert (Maxime, 2003).

Très récemment, cependant, un intérêt utilisant NF pour séparer les ions de même valence pour défluoruration sélective de l'eau potable saumâtre (Maxime, 2003).

10 Fluor dans le monde

Une grande proportion de pays, connaît une présence de concentration en fluorures supérieure à 1,5 mg/L (norme O.M.S) dans les eaux souterraines. Dans les années 80, une estimation montrait que près de 260 millions de personnes dans le monde consommaient une eau contenant plus de 1 mg/L du fluor. Une étude récente, effectuée sur une cinquantaine de pays possédant une référence concernant la présence de fluorures dans leurs eaux, montre que le problème de la fluorose endémique concernerait à l'heure actuelle, environ 30 pays répartis à travers les cinq continents, le total de la population mondiale atteinte de fluorose excéderait les 70 millions (Samp, 2004).

D'après Pierre Mazet, la plupart des études effectuées montrent que plusieurs pays tels que le Sénégal, le Niger, l'Ethiopie, le Kenya, la Tanzanie et l'Afrique du Sud, mais aussi celles du bassin méditerranéen, avec le Maroc, l'Algérie, et la Turquie, ou encore d'Amérique du Sud avec l'Argentine, contiennent des éléments de fluorures dans leurs eaux, ce qui montre que le problème de la fluorose endémique concernerait à l'heure actuelle (Pierre, 2002). Le total de la population mondiale atteinte de fluorose excède très vraisemblablement les 70 millions (Samp, 2004).

Au Mexique, la fluorose endémique affecterait autour de 5 millions d'habitants (Samp, 2004).

En Inde, les mêmes travaux ont montré que des teneurs en fluorures supérieures à 1 mg/l se rencontreraient fréquemment sur le territoire avec des maxima de 20 mg/l et que la fluorose affecterait autour de 25 millions de personnes dont 1 million de fluorose osseuse et invalidante (Samp, 2004).

De même en Russie, des eaux fortement chargées se rencontreraient dans les bassins artésiens de la plate-forme russe, le bassin artésien de Yatkysty, les bassins du Sud de l'Oural ainsi que dans les formations granitiques du Kazakhtan et la « région des eaux thermales ».

En France, ce sont les bassins sédimentaires (bassin parisien et bassin d'Aquitaine) qui sont les plus chargés en fluorures.

Aux Etats-Unis, les limites déterminées à partir des plus fortes valeurs rencontrées montrent que le seuil de 1,5 mg/l est franchi dans de nombreuses régions. La valeur maximum rencontrée est de 28 mg /l.

La présence ou l'excès de très faibles concentrations de fluorure dans les eaux souterraines a été un facteur majeur de l'épidémiologie dentaire au Sri Lanka. Il existe une frontière claire entre la zone climatique humide et la zone sèche du pays. La forte teneur en fluorure des eaux souterraines (parfois supérieure à 5 mg / l) se trouve généralement dans la zone sèche, en particulier dans la province du centre-nord. La fluorose dentaire est répandue dans ces zones sèches tandis que dans la zone humide, la teneur en fluorure de l'eau est très faible et entraîne des caries dentaires (Dissanayake et al., 2007).

En Tchécoslovaquie, les fortes teneurs en fluorures sont très nettement liées aux granites de cristallisation tardive (greisens). Dans les roches métamorphiques et magmatiques acides, les concentrations restent comprises entre 0,2 et 0,7 mg/l (Samb, 2004).

En Afrique du Sud, les teneurs supérieures à 1 mg/l se regroupent dans des massifs granitiques bien déterminés. Deux valeurs exceptionnelles entre environ 67,2 et 35,2 mg/l, y

sont signalées. Des concentrations fortes (12 mg/l) mais plus isolées sont présentes dans les formations sédimentaires (Samb, 2004).

Au Japon, la fluorose a été identifiée depuis longtemps dans le Nord-Est de la région des «Rokko Mountains ». Les eaux de surface contiennent entre 0,1 et 3 mg/l, les eaux souterraines 2 à 6 mg/l. Les eaux les plus riches en fluorures se localisent sur le substratum granitique où les teneurs de l'eau et de la roche varient parallèlement (Levy, 2007).

En Italie, les valeurs sont généralement faibles « 0,3 mg/l), excepté sur les terrains volcaniques près de Rome (maximum 4 mg/l).

En Irlande du Nord, une vingtaine de mesures dépassent 1 mg/l (maximum 5 mg/l) (Samp, 2004) (figure 2)

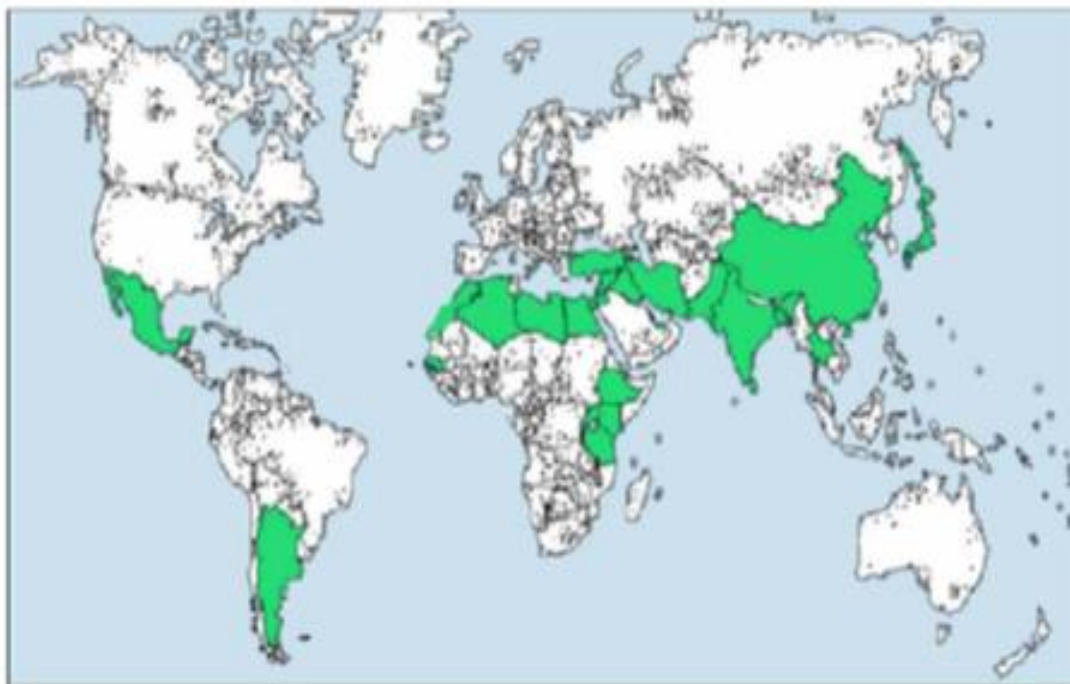


Figure 2: carte des pays atteints par le fluor au monde (Amelal, 2007).

11 Fluor au Maroc

Le Maroc est très riche en gisements naturels de phosphates, ce qui a poussé l'OCP (Groupe Office Chérifien des Phosphates) à mettre en place une stratégie de développement de l'économie nationale par l'installation d'usines de production d'engrais et de traitement des phosphates. En effet, le Maroc est le premier producteur et exportateur de phosphates et dérivés dans le monde.

Une telle industrie est réputée pour être très polluante, notamment en dégageant des dérivés fluorés, agents de la fluorose. Ainsi, au Maroc, la fluorose d'origine industrielle a fait son apparition depuis l'installation du complexe chimique de Safi en 1965 (Maroc phosphore

I et II et Maroc chimie I et II) et du complexe de Jorf Lasfar à El Jadida en 1986 (Maroc phosphores III et IV) par le même groupe (Boubia, 2003) (Elhassnaoui et al., 2006).

Toutefois, l'étude de la fluorose au Maroc remonte à 1917, quand (Velu et Charnot, 1958) ont signalé des lésions dentaires dues à la fluorose chez des animaux dans la région de Ben Ahmed ; par la suite, et depuis 1978 le département de Pharmacie Toxicologie et de Biochimie Médicale de L'IAV Hassan II a entrepris de nombreuses recherches sur la fluorose. Ainsi, plusieurs études ont été menées par (Amouzigh, 1978, Boudarine, 1979, Kessabi, 1984) entre autres.

La problématique de l'excès du fluor n'a été constaté que dans les pays phosphatées et le Maroc parmi les pays attaqué par la fluorose surtout osseux à cause de la forte exploitation du phosphate, dont on trouve principalement la région de Khouribga qui constitue le grand bassin phosphaté au Maroc.

PARTIE II: milieu d'étude



1 Spécificités de la région :

La province est limitée Au Nord par la Province de Khemisset, Au Sud par la Province de Beni Mellal, à l'Est par la Province de Khénifra et A l'Ouest par la Province de Settat.

Sa superficie s'élève à 4.250 Km², soit 25% du territoire régional (16.760 Km²) et 0,6 % du territoire national (710.000 Km²). Elle occupe une place privilégiée, précisément au cœur de la région économique du Centre et de sa capitale économique Casablanca. A la fois grand centre minier et axe de communication permettant de relier le Maroc des plaines et des centres urbanisés à celui des montagnes. La région alterne des plateaux riches en minerais pouvant culminer jusqu'à 1000m d'altitude et des parcours composés de sols indigents. Les fouilles ont révélé des ossements et des squelettes de dinosaures, ce qui atteste d'une présence autrefois de faune et de flore.

Le relief de la province se décline comme suit :

- Au Nord, la partie méridionale du plateau central se caractérise par un paysage de montagne à aspect varié (500 m à plus de 1000 m) ; -A l'Ouest, le massif de Khatouat s'élève à 800 m (Gnadiz)
- Au Sud -Est, le relief, plus monotone, offre un paysage répétitif de collines à 750 m d'altitude
- Au centre, une vallée évoluant entre 6 à 8 Kms de largeur et 30 Kms de longueur s'ouvre du côté Est sur les communes rurales de Béni Ikhlef/ Ouled Abdoun et Béni Smir (Sid Daoui) du côté Ouest.

1.1. Ressources naturelles :

La région de khouribga constitue la capitale minière avec 3/5 des réserves mondiales de phosphate, estimées à 27 milliards de mètres cubes, elle hisse le Maroc au rang de premier exportateur des phosphates. Les chiffres attestent d'une exploitation et d'une expédition de plus 15 millions de tonnes/an vers les villes du littoral. Les gisements de Daoui, Méra El Hrach, Sidi Chennane totalisent plus de 66% de la production nationale. L'activité minière emploie plus de 9200 agents dans la Province, presque le tiers de son effectif global (HCP, 2017).

1.2. Climat :

Un climat continental sec caractérise la province de Khouribga. Une semi aridité marque la province qui endure le froid en hiver et la chaleur en été. Une pluviométrie irrégulière intra annuelle et interannuelle, d'une moyenne de 350 mm/an, s'étale sur une cinquantaine de jours. La température moyenne maximale et minimale se situe entre 11° et

24°. En été sous influence du Chergui venant du nord-Est, la province connaît une saison sèche alors qu'en hiver, elle est froide et humide (figure 5).

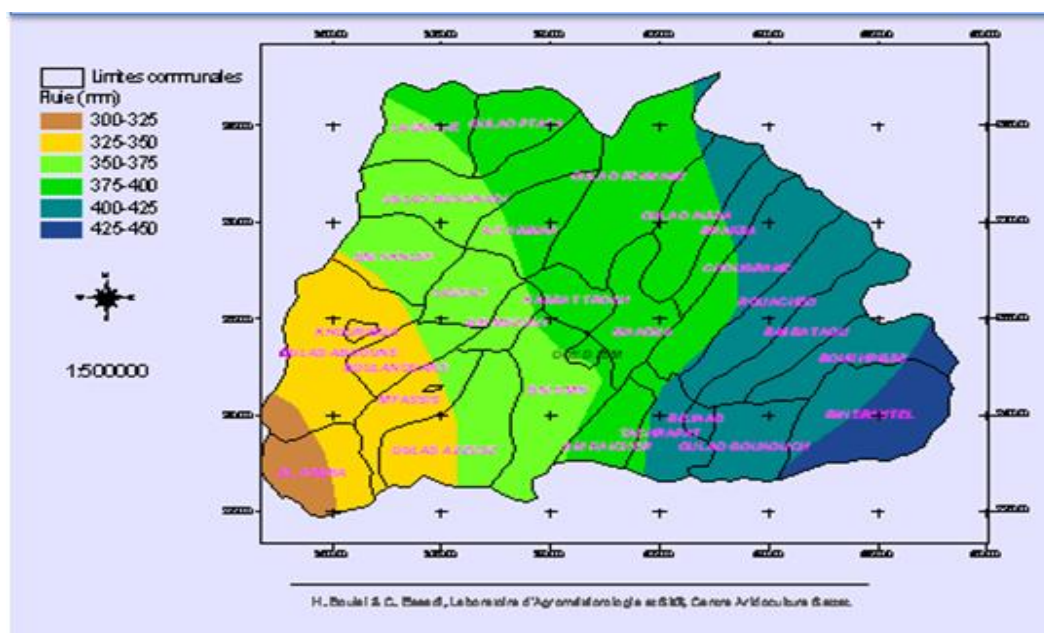


Figure 5: taux des pluies dans la région de Khouiribga (HCP, 2017)

La qualité de l'air dans la région de Khouiribga est dégradée à proximité des usines de l'OCP pour le séchage du minerai extrait de la région. En effet, cette industrie est source de nuages de poussières, en permanence, mais aussi d'odeurs nauséabondes nées de la consommation du coke et du fuel. La qualité de l'air dans les quartiers non assainis est aussi dégradée du fait des nuisances olfactives dues au rejet direct des eaux usées dans le milieu naturel (HCP, 2017).

1.3. Ressources en Eau :

Les conditions climatiques, géologiques, géomorphologiques et la nature hydraulique expliquent la rareté des ressources en eaux souterraines, qui se présentent sous forme des nappes perchées. La province arbore un milieu discontinu de schiste, d'argile, de quartz ou de basalte. Les ressources en eaux superficielles dépendent fortement des conditions climatiques.

La succession des sécheresses a abouti à une exploitation abusive de la nappe phréatique aggravant ainsi le déficit hydraulique.

Les périodes de végétation se réduisent en passant de 170 jours à 100 jours. Un potentiel en eau de surface existe mais il est faiblement exploité en raison d'un déficit d'infrastructures nécessaires à son acheminement. En outre la province ne possède pas un savoir-faire en matière de gestion et de rationalisation de l'eau. Aucun encadrement technique ou réglementaire de cette gestion ne sous-tend son utilisation.

La province dispose de 5 barrages collinaires d'une capacité totale de 4.790.000 m³ et 5 lacs collinaires d'une capacité totale de 106.800 m³, et pourtant elle n'est pas à vocation agricole.

Les objectifs assignés en la matière portent sur une rationalisation de l'eau par une meilleure utilisation et une recherche de nouvelles ressources.

1.4. Population :

La province compte 504000 habitants en 2010, et est constituée des tribus suivantes: Bni khirane, Smaâla et Ouled Bhar. C'est une province à majorité citadine de l'ordre de 65%, dépassant ainsi le taux d'urbanisation de la région Chaouia Ouardigha (43,7%) et du royaume (55,1%), contre 35% (172.470) de ruraux, soit une densité moyenne de 118 habitants /km². Foyers ouvriers de tradition, Khouribga et les centres gravitant autour (Boujniba, Boulanouar, Hattane...) attirent une population grandissante, de l'ordre de 200 000 habitants. L'OCP et ses équipements expliquent grandement cet attrait. Après des années d'accroissement, sa principale ville enregistre à partir de 1982 une baisse de sa vitalité démographique, avec, selon le R.G.P.H, un taux d'accroissement annuel des plus faibles soit seulement 0,4%, largement inférieur au taux de croissance enregistré au niveau national qui est de 2,06% pour l'ensemble du Maroc. Citadin et rural ne connaissent pas le même sort, avec pour le premier milieu une augmentation de 1% contre une baisse de 0.8 %. Cette nouvelle réalité s'explique par le recul de l'emploi minier, longtemps pourvoyeur de revenus et la persistance de la sécheresse. L'indice synthétique de la fécondité a évolué et se situe autour de 2,1 pour les citadines et 3,1 pour les rurales.

S'agissant d'une population majoritairement jeune, elle se trouve confrontée aux dures réalités du chômage et se résout à l'exode ou l'émigration et à l'économie informelle dont certaines fleurissent l'illégal. Les indices sociétaux sont faibles. La pauvreté y est manifeste, le PIB de la Province est de 133/habitant, très en dessous de la moyenne nationale (Base 100 année 1999). Le taux de chômage de la Province qui avoisine les 6,5% (6,4 % en 2008) y est inférieur à la moyenne nationale de l'ordre de 9,6%. Khouribga, longtemps terre d'immigration, devient ces dernières années, émettrice de main d'œuvre à destination d'autres villes marocaines ou vers l'Italie.

La Province de Khouribga fait partie de la région économique Chaouia-Ouardigha, et a été créée par le décret royal n° 701-66 du 10 juillet 1967. Elle s'étend sur une superficie de 4.250 km². Son Découpage Administratif regroupe trois cercles : Khouribga, Oued Zem et Bejaâd, 2 districts administratifs, 11 Annexes administratives, 7 caïdats, 5 communes urbaines et 26 communes rurales. Aux instances nationales, la Province compte 6 députés, 7

membres à la chambre des conseillers, 22 membres à l'assemblée provinciale et 439 conseillers communaux.

Les Principales villes de la Province sont : Khouribga, Oued-Zem, Bejaâd, Boujniba et Hattane. De nouveaux centres urbains se développent dont Boulanouar, Ouled Abdoune, Ouled Azzouz, Bir Mezoui et Ouled Gouaouch.

Dans la Chaouia-Ouadgha, Khouribga constitue à côté de Settat et de Berrechid un véritable pôle urbain capable de jouer le rôle de locomotive (tableau 11). Certes, pour l'heure la province évolue dans un environnement stagnant, mais à moyen et long terme de réelles perspectives sont possibles (HCP, 2017).

Tableau 11: population par agglomération urbaine est déclinée

Ville de Khouribga	166 397 habitants
Ville d'Oued Zem	83.970 habitants
Ville de Bejaâd	40.513 habitants
Ville de Boujniba	15.041 habitants
Ville de Hattane	10.284 habitants
Centre de Boulanouar	10.469 habitants

1.5. Ressources agricoles :

La province de Khouribga est certes une cité minière, mais elle peut se targuer d'une tradition agricole et d'élevage. Au dernier recensement, le secteur agricole contribue aujourd'hui à hauteur de 58% des emplois, c'est dire son importance (HCP, 2017).

Etat des lieux :

La superficie irriguée dans la Province atteint les 3 137 ha (le bour est de 210.863 ha), en hausse régulière, répartie comme suit : 39% de maraîchage, 14% de fourrages, 35% de céréales et 12% d'arboriculture

Les parcours et la forêt représentent respectivement 54.000 ha et 83.900 ha soit 38% de la superficie totale. La forêt dont les principales essences sont l'eucalyptus, les chênes et les résineux artificiels constitue une source importante dans l'alimentation du cheptel, non sans effets néfastes sur cet espace.

A l'examen de la structure de la SAU, on remarque une prédominance du Melk, avec 187394 ha, soit 87%. Le statut collectif occupe 10,7% ; le reste étant réparti entre les habous et les domaines. Ces réalités foncières constituent un goulot d'étranglement. L'absence d'immatriculation (seules 8% de la SAU sont immatriculées) et le morcellement croissant consécutif aux litiges liés à l'héritage sont autant de conditions sur lesquelles buttent l'agriculture de la Province. Il en résulte une absence de sécurisation qui n'encourage pas aux

investissements. Les sols sont ingrats, ceux se distinguant par une rétention d'eau forte représentent 30%, les 70% restant sont pauvres.

L'élevage constitue la principale activité des agriculteurs. La province compte 45.000 têtes de bovins, 560.000 têtes d'Ovins à prédominance de la race jaune de Bejaâd, 91.000 têtes de caprins et 1570 têtes d'équidés pâturent sur des parcours à couvert végétatif très dégradé. Avec la succession des sécheresses, l'entretien de ce bétail représente une contrainte majeure pour les agriculteurs. S'y ajoutent quelques exploitations modernes apicoles.

L'encadrement agricole est modeste et concerne surtout l'élevage (22 unités) et la production laitière (17 unités).

La problématique agricole de khouriga ne diffère plus de la situation nationale. Elle se caractérise par un faible recours aux techniques modernes, à peine 2% des superficies connaissent l'irrigation, qui se conjugue à une taille modeste des exploitations agricoles (le tiers des exploitations ont moins de 5 ha dont une faible partie est utile), ce qui limite considérablement les rendements. Il est admis un seuil critique de 25 ha comme norme permettant de se passer de revenus extérieurs. L'agriculture de khouribga est une agriculture vivrière, connue pour sa faible rémunération et soumise aux aléas du ciel (une pluviométrie irrégulière). Les réalités productives combinées aux caractéristiques naturelles très ingrates handicapent considérablement la province. Un tel constat affecte l'équilibre de la Province qui assiste impuissante à une effusion de ses forces vives.

Un meilleur encadrement associatif (elles sont aujourd'hui 59 associations agricoles avec 6236 adhérents) permettrait d'élever le niveau de conscience des agriculteurs et leur pouvoir de négociation pour une meilleure compréhension des mécanismes de marché. De même une diversification des productions qualifierait davantage l'agriculture de la province.

Notons enfin que la part de Khouribga dans les essences forestières, était 20,5% en 2006 contre 37 % dans les années précédentes. La forêt est un espace à valoriser en réserve naturelle comme c'est le cas des Bni zemmour.

L'activité agricole est entravée par de sérieux freins et goulots d'étranglement. Ils sont en partie largement responsables des mauvais résultats enregistrés (HCP, 2017).

1.6. Ressources minières :

La province de Khouribga s'enorgueillit d'une production phosphatière qui hisse le pays au rang de premier exportateur mondial. Véritable source de richesses, la mine a structuré la vie dans la province de khouribga. Les phosphates représentent 28 Milliard de m³, soit les 2/5 des ressources nationales et plus des 3/5 des réserves mondiales.

La zone produit actuellement environ 16 millions de tonnes de phosphates, dont plus de 95% sont exportées. Une partie de la production est valorisée dans les complexes industriels de Maroc Phosphore 3 et 4 à Jorf-Lasfar et Maroc Phosphore 5 et 6 depuis 1993, d'une capacité de transformation annuelle équivalente à 5 millions de tonnes de phosphate. Par ailleurs, On compte trois autres activités minières importantes dans la province: 14 carrières de minéraux tels que la pierre, le sable, et la chaux; l'exploitation de silices argileuses pour la fabrication des briques cuites rouges; d'importantes carrières de marbre surtout dans les cercle de Bejaâd et d'Oued Zem.

Les phosphates assurent l'emploi de 4922 personnes (3452 employés, 1318 techniciens et 152 ingénieurs), un chiffre en diminution en raison de la rationalisation des ressources humaines entamée par l'OCP. Ce dernier est l'employeur par excellence de la province, le principal investisseur dans l'immobilier et les infrastructures, le promoteur de la vie sociale et culturelle.

L'environnement international et technologique a impacté les choix de l'OCP, qui opte désormais pour une réduction des coûts. L'office chérifien se désengage, il affranchit son personnel, liquide son patrimoine immobilier et limite ses interventions. Il en résulte une atonie qui pèse lourdement sur la province. La rente phosphatière profite actuellement aux villes du littoral atlantique (HCP, 2017).

1.7. Ressources industrielles

Située à mi-chemin entre le grand Casablanca, principal centre industriel au Maroc, et le Grand Tadla, la province de Khouribga premier pôle minier du Maroc abrite une zone industrielle d'une superficie de 10 ha ainsi que des équipements adéquats qui l'élisent à un meilleur sort industriel. Cependant elle reste faiblement industrialisée et n'abrite que 65 établissements. L'emploi y est modeste avec 1058 personnes réparties à raison de 423 pour l'agroalimentaire, 291 pour le textile et le cuir, 236 pour le chimique et le para chimique et le reste pour les activités mécaniques et électriques. En 2005, l'investissement industriel a atteint à peine 4 millions dh pour une production de 490 millions dh. Ces chiffres sont certes en progression, mais ils restent modestes.

Force est de reconnaître que les mines n'ont pas induit, ni en amont ni en aval, d'activités génératrices de richesses. Les plus grands chantiers miniers étant habituellement porteurs d'intéressantes opportunités en termes de sous-traitance, d'externalisation et d'essaimage. A la différence de Settât, pourvue en foncier et desservie par des routes et un aéroport, Khouribga n'a pas fait preuve, pendant les années précédentes de volontarisme pour attirer des investissements. Cependant Khouribga fait état de nouvelles intentions en créant

des zones industrielles pouvant accueillir les futurs investisseurs. Elles sont au nombre de 4 (HCP, 2017):

1.7.1. Zone d'activité économique à Khouribga / en cours d'équipement :

- Superficie: 11 ha
- Nombre de lots: 170
- Le projet prévoit une pépinière d'une superficie de 6100 m² avec 56 lots.

1.7.2. Grande zone industrielle de Benikhlef :

- 339 ha (en cours d'étude).

1.7.3. Zone industrielle d'oued Zem :

- Superficie brute: 07 ha
- Superficie nette: 55.932 m²
- Nombre de lots: 39
- Nombre de lots attribués: 02
- Nombre de lots disponibles: 37

1.7.4. Pépinière d'entreprises de Bejaâd :

- Superficie: 1.5 ha
- -Superficie à construire: 4000 m²

1.8. Infrastructure :

Contrairement à beaucoup d'autres provinces, Khouribga a tôt jouit d'un réseau routier et ferroviaire assez dense, mais celui-ci n'a pas suivi les changements de ses environnements socioéconomiques. Son caractère de pôle minier aurait pu lui garantir davantage de réalisations.

Le réseau routier compte 900 Kms dont 699 Kms revêtus et 201 Kms en pistes ; les routes nationales représentent 37 kms, 265 kms pour les routes régionales et 397 Kms de routes provinciales. Un réseau en légère augmentation quantitative mais encore défaillant en qualité, eu égard aux besoins grandissants de sa population. Sans parler de ses nombreuses zones encore enclavées.

Ainsi Khouribga a bénéficié, dans le cadre du PNRR 1, de 335 kms de routes pour un coût global de 99 MDH, ce qui a permis de porter le taux d'accès de la population au réseau routier de 46 % en 1995 à 56% à fin 2005. Le trafic de marchandises s'élève à 2.367.936 tonnes pour un chiffre d'affaires de 29 millions dh. Des chiffres certes modestes mais bien plus élevés que ceux de sa voisine Settât, capitale de la Chaouia-Ouadigha.

Un axe autoroutier reliant Casablanca à Marrakech la longe à une centaine de kilomètres, ce qui met ses zones industrielles récemment construites à une heure de la capitale économique et de son aéroport. Une telle proximité renforce son attractivité aux yeux d'éventuels investisseurs. Tout autour, Oued-Zem et Bejaâd, à quelques kilomètres, bien desservis constituent de réels débouchés économiques. Dans cet esprit, des travaux d'élargissement et de maintenance sont programmés :

- Elargissement à 6 m et revêtement sur 14 km du C.T 1 513 qui relie Khouribga à El Kelaâ par El Brouj
- Elargissement à 6 m et revêtement sur 12 kms du C.T 1 512 reliant Khouribga à El Khatouat (Province de Settât)
- Renforcement et élargissement à 6 m, sur 90 Kms, de la liaison Khénifra-Bejaâd
- Renforcement et élargissement à 7 m sur 25 Kms, de la RS 133 qui assure la liaison avec la Province de Beni-Mellal en passant par Fkih Ben Sallah
- Elargissement à 6 m, sur 44 Kms, de la RS 131 qui assure la liaison avec la Province de Khénifra
- Renforcement de la RP 22 sur 30 Kms. Cette route assure la liaison avec les Provinces de Khémisset et de Béni-Mellal (HCP, 2017).

Géologie :

La zone d'étude s'inscrit dans la zone synclinale de "Bahira Tadla" qui comprend les deux bassins phosphatiers du Gantour (Bahira) et d'Ouled Abdoune (Tadla). Cette zone se présente sous forme d'un bassin sédimentaire comblé par des terrains secondaires représentés par le Crétacé, tertiaires et quaternaires. Le bassin phosphatier d'Ouled Abdoune, qui comprend la ville de Khouribga, sous forme d'un plateau incliné vers le sud-est, avec un ensemble de plates formes emboîtées, disséquées par l'érosion, qui correspondent chacune aux niveaux les plus résistants de la série sédimentaire (généralement des calcaires) qui s'étend du crétacé à l'éocène (tableau 12).

Tableau 12: stratigraphie du plateau des phosphates âge

	Epaisseur	Lithologie
Maestrichien et Eéocène	30 à 50m	Phosphates marneux, reposant sur des phosphates sableux à interactions calcaires et des marnes phosphatées, surmontées par une dalle calcaire détritique (dalle à therçités).
Sénonien		Marnes et marno calcaires jaunes surmontés d'une dalle

	40 à 70m	calcaire (dalle calcaire intermédiaire).
Turonien	20 à 60m	Calcaires blancs fissurés. Niveau intéressant sur le plan hydrologique par sa continuité, son extension et sa puissance.
Cénomanién	20 à 100	Alternances des marnes souvent gypseuses et de marno calcaires jaunes diaclasées
Infracénomanién	10 à 60m	Marnes bariolées, grès rouges et gypse.
Primaire	milliers	Schistes et quartzites. Affleure au nord (Massif hercynien central) et au sud-ouest Rhamna

1.9. Activités économiques :

Khouribga est une ville minière. La découverte des gisements des phosphates sur le plateau d'Ourdigha est à l'origine de sa création vers les années 1920. Les activités de la ville de Khouribga sont fortement influencées par le pôle phosphatier. L'activité minière liée aux gisements de phosphates en plus de rôle dans l'activité économique et sociale, a fortement marqué l'espace urbain et rural de la région.

Parallèlement aux activités du secteur des phosphates se sont développés d'autres activités, notamment le commerce et les services de l'Administration qui prennent de plus en plus d'importance.

1.9.1. Industrie et commerce :

Les 2/5 des gisements de phosphates du Maroc se trouvent dans la province de Khouribga et font de cette ville la capitale phosphatière du Maroc. D'autres activités industrielles se sont également développées dans la province dans les domaines de l'agro-industrie, le textile, le cuir le plastique, le bois, le marbre,...

D'autre part, une zone industrielle a été aménagée au niveau de la ville de Khouribga sur une superficie de 20 ha répartie en 28 lots. Le taux d'occupation actuel de cette zone est de 10%. L'ancienne zone industrielle de l'OCP (de 300 ha), située dans le secteur sud-est contient des ateliers, des magasins et une usine de traitement arrêté depuis 1985. Cette zone est entrain de connaître une mutation en zone de sport. Le commerce constitue une activité importance au niveau de la zone d'étude. Il s'articule autour des marchés de la ville, de l'abattoir, du souk hebdomadaire, des commerçants grossistes des boulangeries- pâtisseries (HCP, 2017),....

Ressources en eau :

Les conditions climatiques, géologiques, géomorphologiques et la nature hydraulique expliquent la rareté des ressources en eaux souterraines, elles se présentent sous forme de nappes perchées. La province arbore un milieu discontinu de schiste, d'argile, de quartz ou de basalte. Les ressources en eaux superficielles dépendent fortement des conditions climatiques.

La succession des sécheresses a abouti à une exploitation abusive de la nappe phréatique aggravant ainsi le déficit hydraulique.

Les périodes de végétation se réduisent en passant de 170 jours à 100 jours. Un potentiel en eau de surface existe mais il est faiblement exploité en raison d'un déficit d'infrastructures nécessaires à son acheminement. En outre la province ne possède pas un savoir-faire en matière de gestion et de rationalisation de l'eau. Aucun encadrement technique ou réglementaire de cette gestion ne sous-tend son utilisation.

La Province dispose de 5 barrages collinaires d'une capacité totale de 4.790.000 m³ et 5 lacs collinaires d'une capacité totale de 106.800 m³, et pourtant elle n'est pas à vocation agricole.

Les Objectifs assignés en la matière portent sur une rationalisation de l'eau par une meilleure utilisation et une recherche de nouvelles ressources (HCP, 2017).

1.9.2. Alimentation en eau potable :

La gestion du service eau potable dans la ville de Khouribga est assurée par l'ONEP.

La production en eau potable de la ville de Khouribga est assurée par l'OCP à partir du forage KT2 ter (400 l/s) situé à Ouled Abdellah près de Fkih ben Salah. L'eau est ensuite stockée dans deux réservoirs OCP (2 x 7.500 m³) puis livrée à l'ONEP par le biais de la station de pompage d'Oulad Azouz. Celle-ci refoule l'eau jusqu'au réservoir de mise en charge de Boujniba (1.000 m³) qui livre l'eau gravitairement à la ville de Khouribga, moyennant une conduite en béton armé de 500 mm de diamètre sur 13,8 km. Le stockage de l'eau est assuré par un réservoir semi-enterré de 4.500 m³. Les eaux sont refoulées dans un château d'eau de 800 m³ au moyen de trois groupes d'environ 100 l/s chacun et un quatrième de secours (HCP, 2017).

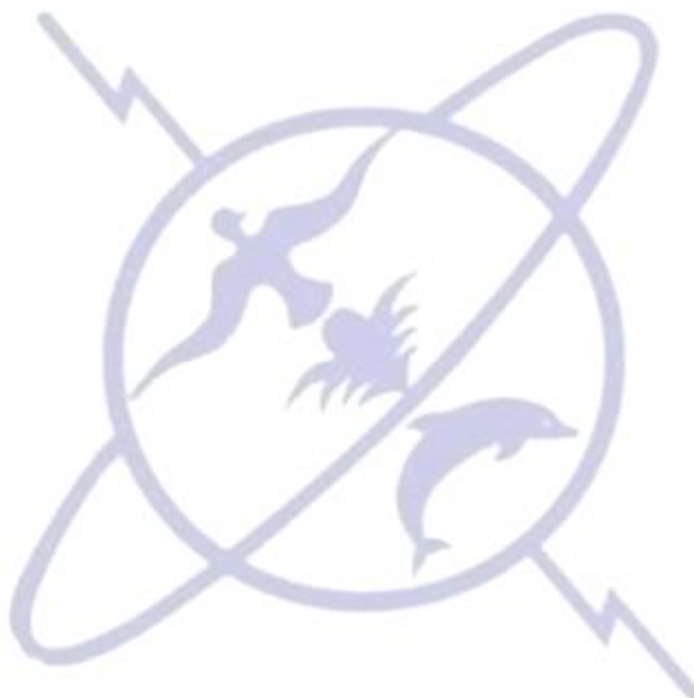
1.9.3. Réseau de distribution

Le réseau de distribution est constitué de 145,50 km de conduites en amiante ciment et de 6,3 km en polyéthylène (PE). Le taux de branchement actuel est de 92%.

La ville de Khouribga est entièrement située sur le plateau des phosphates. Là, il n'existe pas de nappe à faible profondeur de la surface sol. L'aquifère le plus important est celui du

Turonien, fortement exploité pour l'AEP des villes de Khouribga, Oued Zem et Boujaâd et des centres à voisin.

Partie III : matériel et Méthodes



Chapitre I
Qualité physico-chimique des eaux souterraines de la
région de Khouribga

Chapitre I : Analyses physico-chimiques des eaux souterraines de la région de Khouribga.

1 Protocole d'échantillonnage des eaux souterraines de la région de Khouribga

Le prélèvement d'un échantillon d'eau est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté, il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. L'échantillon doit être homogène, représentatif et obtenu sans modifier les caractéristiques physicochimiques de l'eau (Rodier, 2009).

1.1. Objectif d'échantillonnage

Réaliser de façon aseptique le prélèvement des échantillons d'eau en quantité suffisante pour savoir la qualité des eaux souterraines de la région de Khouribga on mesure la teneur en fluorure. Ces échantillons doivent être prélevés dans des bouteilles en polyéthylène (Rodier, 2009).

1.1.1. Définitions

Prélèvement: acte qui consiste à obtenir l'échantillon.

Echantillon: volume global d'eau représentatif de l'eau à contrôler, prélevé en un endroit défini selon des modalités définies et destiné à la réalisation d'analyses.

Fiche de prélèvement: document renseigné par le preleveur pour assurer la traçabilité complète des conditions de prélèvement (Rodier, 2009).

1.1.2. Mode d'échantillonnage

- Prélever en profondeur, en s'éloignant des parois du puits ou du fond de la source / rivière.
- Procéder de la même façon que pour un robinet ou une fontaine.
- Identifier les échantillons sur le flacon : noter le lieu, la date et l'heure du prélèvement (Rodier, 2009).

1.1.3. Directives à suivre pour le remplissage

- Remplir chaque bouteille ou flacon jusqu'au sommet.
- Il est impératif de ne pas laisser de bulles d'air dans les bouteilles/flacons.
- Faire attention pendant le remplissage pour éviter un débordement, car celui-ci pourrait éliminer une partie de l'agent de conservation.
- Fermer immédiatement le bouchon de la bouteille ou du flacon (Rodier, 2009).

1.1.4. Identification de l'échantillon

Apposer sur chaque bouteille une étiquette faisant mention du numéro d'identification du site (utiliser un stylo à encre à l'épreuve de l'eau ou un crayon pour l'inscription sur l'étiquette) (Rodier, 2009).

1.1.5. Stockage de l'échantillon

Le prélèvement effectué, vérifier la lisibilité de l'identification puis placer l'échantillon dans une glacière réfrigérée (Rodier, 2009).

1.1.6. Expédition au laboratoire

Elle doit être réalisée dans les meilleurs délais. Pour un délai d'acheminement inférieur à 6 heures, la glacière avec blocs réfrigérants est suffisante. L'acheminement se fait entre 6h et 18h d'acheminement, la température doit être maintenue entre 2 et 10°C maximum.

1.2. Echantillonnage

Tous les échantillons des eaux de puits sont prélevés au niveau des douars d'Ouled Abdoun, Ouled Azouz, Fassis, Fokra, Ouled Brahim, Gufaf, Lhamri, et Bni Amir », qui sont reconnues par une activité phosphatée (figure 6). 90 échantillons avec une fréquence de dix échantillons pour chacun, sont prélevés manuellement dans des flacons en polyéthylène de capacité de 1,5 litres, bien lavées avec de l'eau distillé et trois fois avec de l'eau à prélever, avec des mesures in situ du pH, Température et la Conductivité. Tous ces échantillons sont prélevés durant l'année 2017.

Les échantillons ont été transportés dans des glacières à 4°C vers le laboratoire d'Hydrologie au sien de l'Institut National d'Hygiène de Rabat pour la suite des analyses.

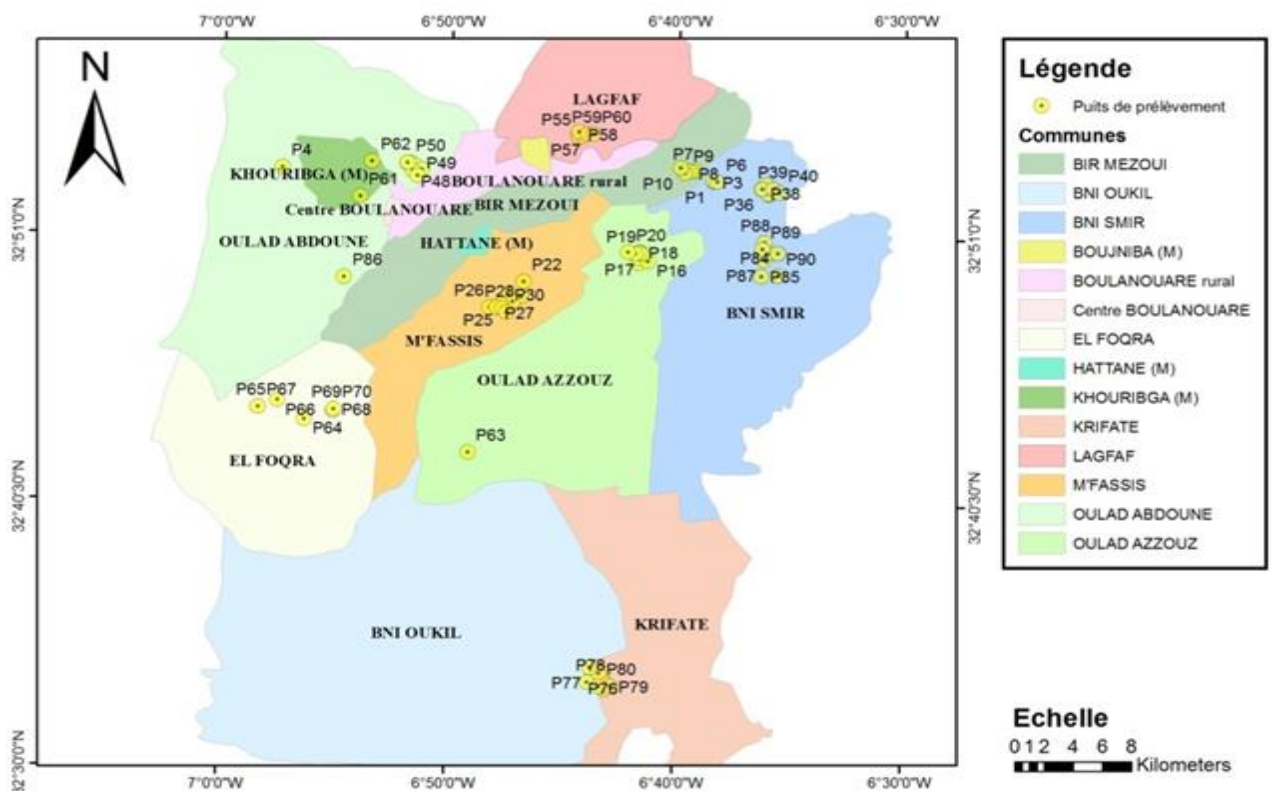


Figure 6: carte de répartition des points de Prélèvement des Eaux Souterraines « Puits »

2 Méthodes d'analyses

Avant le transport des échantillons au laboratoire, certains paramètres physico-chimiques mesurés in situ qui sont le pH, température et la conductivité. Les procédures d'analyses sont déduites des méthodes d'analyse standard. La conductivité est déterminée grâce à un conductimètre électrique qui donne directement la conductivité de l'échantillon. Le pH et la température sont mesurés par un pH-mètre qui mentionne la valeur directement.

A l'arrivée des échantillons au laboratoire pour continuer la mesure des autres paramètres physico-chimiques sont analysées (tableau 13) :

Tableau 13: méthodes d'analyses des eaux souterraines

Paramètre physico-chimique	Méthode d'analyse	Unité
pH	pH-mètre	-----
Température	pH-mètre	°C
Conductivité	Conductimètre	µs/cm
TA-TAC	Titrimétrie	mg/l
TH totale	Titrimétrie par EDTA	mg/l
Ca	Titrimétrie par EDTA	mg/l
Mg	Rapport entre TH totale et TH Ca	mg/l
Cl	Nitrate mercurique	mg/l
NO ³⁻	Spectrométrie d'absorption moléculaire	mg/l
SO ₄ ²⁻	Spectrométrie	mg/l
HCO ₃ ⁻	Rapport entre TA et TAC	mg/l

Chapitre II

Etude de fluor dans l'eau, sol et végétation

Chapitre 2 : étude de fluor dans l'eau, sol et végétaux

Le fluor fait partie des éléments abondants dans la nature, il existe sous plusieurs formes, la fluorine (CaF_2), de biotite $((\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_2(\text{K,H})(\text{SiO}_4)_2)$, de cryolithe ($\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$) et de fluoro-apatite ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$). Toutes ces éléments sont solubles dans l'eau en fonction de certains paramètres physico-chimiques qui favorisent leur dissolution comme la température et le pH, ce qui augmente la concentration des ions fluorure dans les eaux souterraines due à la consommation humaine. Cette augmentation provoque une intoxication grave pour l'homme aussi pour l'environnement (Maxime et al., 2006).

Plusieurs pays dans le monde souffrent des problèmes de santé causée par l'excès de fluor dans les eaux de boisson (Mazet, 2002) (Fatou, 2004). D'après plusieurs études faites à l'échelle mondiale ces problèmes n'apparaissent que dans les pays exploitent le phosphate comme le Maroc, l'Algérie, la Tunisie et le Sénégal ... (Tanouayi et al. 2016) (Mazet, 2002) (Margat, 1991) (Amelal, 2007) (Anja, 2015). L'organisation mondiale de la santé OMS a fixé la teneur en fluor dans les eaux de boisson à 1mg/l avec une valeur maximale de 1,5mg/l (OMS, 1972), qui peut être variable en fonction des paramètres climatologiques et la quantité de l'eau consommée par jour. Par exemple au Maroc cette valeur a été fixée à 0,8 mg/l (OMS, 1972).

La région de Khouribga constitue le grand bassin phosphaté au Maroc. Le bassin d'OuledAbdoun est le premier bassin exploité par l'OCP au Maroc. La majorité de sa population rurale utilise les eaux de puits comme eau de boisson, malgré tous les efforts fournis pour limiter la consommation de ces eaux souterraines par les gens de la région.

Notre travail a un but principal, est de déterminer la concentration des ions fluorures dans les eaux de puits des douars localisées au tour du bassin phosphaté, et penser à une solution sérieuse pour les traiter afin de les minimiser.

1 Région d'étude

Les échantillonnages d'eaux, de sol et de végétaux ont été prélevés dans la zone d'étude entre la ville de khouribga et la ville d'Oued-Zem en fonction de leurs disponibilités et la proximité de l'usine de l'OCP.

2 Prélèvement

2.1. Eau

Les échantillons d'eau sont réalisés dans 9 douars, 10 échantillons ont été prélevés pour chacun. Le choix des points a été fait au hasard selon l'effet de l'exploitation de l'usine de l'office chérifien de phosphate et selon aussi la propagation de la maladie de fluorose dentaire

chez la population de la région, qui s'étend généralement entre la ville de Khouribga et la ville d'ouedzem (Photo 1).



Photo 1: prélèvement des eaux de puits dans la région de Khouribga.

Tous les échantillons sont prélevés dans des flacons en polyéthylène bien lavés avec de l'eau à prélevé. Certains paramètres physico-chimiques sont mesurés in situ: le pH, la conductivité, et la température. Après ils sont transportés vers le laboratoire dans des glacières pour faire l'analyse de fluor.

2.2. Végétaux

Le choix des plantes prélevées a été fait au hasard en fonction de leur disponibilité dans la zone d'étude tout autour de l'usine, ciblant celles qui sont touchées, 11 plantes prélevées avec une quantité entre 100 g à 150 g et mises dans des sachets en plastique. Ces échantillons ont été transportés vers le laboratoire de l'institut national de la recherche agronomique de Settat et stockées individuellement jusqu'à leurs utilisations (photo2).



Photo 2: échantillons végétales

2.3. Sol

La zone qui entoure l'usine de phosphate reste la plus ciblée pour nos prélèvements. Le sol est prélevé au hasard dans des profondeurs différentes. 8 échantillons prélevés dans des sacs en plastiques, transportés vers le laboratoire et stockés jusqu'à leur utilisation.

3 Préparation des échantillons :

3.1. Eau

Les échantillons hydriques ne subissent aucune préparation avant leur analyse.

3.2. Végétaux

Les plantes prélevées dans des sacs en plastiques sont séchées et broyées pour obtenir une poudre fine et homogène, ils sont séchés à nouveau selon les étapes suivantes :

- Peser 5g de l'échantillon
- Transférer dans un creuset en Nickel de 130ml
- Ajouter 6ml de la solution hydroxyde de sodium NaOH'
- Placer l'échantillon dans le four de 150°C pendant 2heures
- Laisser refroidir et ajouter 50ml de l'eau distillé
- Filtrer avec le papier filtre Watman
- Ajouter l'acide acétique 'HCL' lentement pour neutraliser l'excès de la soude
- Ajuster le pH=5,2 sous agitation

Les échantillons sont prêts pour l'analyse.

3.3. Sol

Les échantillons du sol subissent un tamisage pour les débarrasser, des cailloux dans un premier temps, puis ils passent par les mêmes étapes que les végétaux pour qu'ils soient prêts à l'analyse.

4 Méthodes d'analyse :

Il existe plusieurs méthodes pour doser la teneur en fluor, mais pour notre cas nous nous sommes basé sur la technique de dosage par électrode spécifique aux ions fluorure, vu sa disponibilité et son efficacité. Avant le dosage de nos échantillons, il faut un étalonnage de l'électrode qui a été fait à partir d'une série de solution standards 0,1- 1- 10- 100- 1000 préparées à partir d'une solution mère de fluorure de sodium NaF (photo 3)

Puis on dose la teneur en fluor pour les quatre étalons par l'électrode spécifique, et d'après les valeurs trouvées on trace la courbe d'étalonnage dans un papier semi-logarithmique.



Photo 3: solutions étalents

4.1. Préparation de la solution tampon

Dans une fiole jaugée de 1000 ml on met 294 mg de citrate sodique, 20 ml d'HCL concentré, 100 ml d'acide acétique et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 1000ml, puis on ajuste le pH a 5,8 pour assurer une libération totale des ions fluorures.

Le but d'ajouter la solution tampon aux échantillons avant leur dosage est de complexer les éléments interférents avec le fluor ' Fe^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Br^- , Cl^- '.

4.2. Dosage des ions fluorure :

Tous les échantillons sont prêt à être analyser. On prend 20ml de l'échantillon et on ajoute 20ml de la solution tampon, après une agitation magnétique de 5 min on met l'électrode spécifique sous agitation toujours, on enregistre la valeur trouvée après stabilité et on la projeté sur la courbe d'étalonnage pour trouver la valeur en ppm des ions fluorure. Par la même méthode on dose la teneur en fluor pour les 90 échantillons d'eau, de sol et de végétaux (photo4).

Les teneurs en fluor dans les différents prélèvements sont exprimées en ppm c'est à dire mg/l pour l'eau et mg/g pour les échantillons solides (sol et végétaux).



Photo 4: échantillons des végétaux après broyage

Chapitre III

Traitement de fluor dans les eaux de boisson par l'alumine activé et le charbon actif

Chapitre 3 : traitement des ions fluorures par adsorption par l'alumine activé et le charbon actif

Le fluor est un élément fréquent dans les eaux souterraines de la région de khouribga, une étude analytique a été faite sur la concentration des ions fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine, qui résulte que ces eaux contiennent des valeurs importantes de fluor. Cette étude s'accorde avec l'apparition de la fluorose dentaire chez la population de zone d'étude (Lebrahimi et al., 2017) (Amrani, 2009)

L'eau constitue l'élément essentiel à la vie, et l'approvisionnement en eau potable a la zone rurale constitue un grand défi dans la région de Khouribga, ce rend le traitement des eaux souterraines une obligation pour faire face à ce problème. Dans de nombreux pays, plusieurs procédés de defluoration des eaux ont été retenue dont l'efficacité de ces procédés est variable selon la nature des procédés et les caractéristiques des eaux traités, sans oublier le cout des produits utilisées et leurs disponibilité (.

L'élimination des ions fluorures dans les eaux de boisson généralement et les eaux souterraines en premier temps se fait par plusieurs techniques se diffèrent l'une à l'autre selon le pourcentage d'élimination (l'efficacité) et le cout de traitement (Eljaouhari, 2015). Parmi ces techniques on se base sur la plus efficace selon plusieurs études faites, c'est la technique de l'adsorption sur le charbon actif et l'alumine activé, qui sont les plus répondus, très simples et ne demande pas beaucoup de maintenance. Les deux éléments sont les plus utilisées industriellement à cause de leurs excellentes propriétés de complication vis-à-vis a tous les polluants (Maxime et al., 2006) (Pointé et al., 2006)

Des efforts considérables sont faites pour assurer une meilleure protection de l'environnement des ressources en eaux, des recherches scientifiques s'orientent de plus en plus vers la recherche des moyens de dépollution les plus efficaces, plusieurs méthodes de traitement des eaux chargées en fluor principalement l'adsorption par l'alumine activé et le charbon actif vu leur efficacité dans l'élimination des ions fluorure dissoutes dans l'eau (Maxime et al., 2006).

Ce procédé est le bien adapté à l'élimination des ions fluorure avec une nécessité de maitriser le pH des eaux à traiter, la capacité d'adsorption dépend la surface spécifique du matériau, la nature de l'adsorbant, et le temps de contact (BenNaser, 2013, Chittour, 2008, Majlesi et al., 2017)

Pour notre cas on y choisie la technique d'adsorption par l'alumine activé et le charbon actif vu leurs disponibilités et leurs couts adéquat (Maxime et al., 2006).

1 Matériels et Méthodes

1.1. Généralité

Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de rétention entre les solutés présents dans la solution et le matériau membranaire. On distingue l'adsorption superficielle (engendrant une diminution du nombre de pores accessibles) et l'adsorption en profondeur (entraînant une diminution du diamètre moyen pores). Ce phénomène est souvent à l'origine du colmatage des membranes (BenNaser, 2014). La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui, une des technologies de séparation les plus importante (Alyasi et al., 2019).

Principe

L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation de façon plus ou moins irréversible des molécules du soluté en contact avec la surface de ce solide dont qu'il y'a des réactions chimiques entre eux. C'est un phénomène rapide qui aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant (Srimulari et al., 1998) (Agarval et al., 2003).

Adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m² g⁻¹, atteignant même quelques milliers de m² g⁻¹. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (Meenakshi et al., 2008).

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées (Maxime et al., 2006) (Maxime, 2013)

Les adsorbants industriels font aussi partie des solides qui possèdent des propriétés considérables d'adsorption ; notamment le charbon actif qui est caractérisé par une surface spécifique importante et par une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques ont aussi une grande surface spécifique. Cette catégorie de solides sont essentiellement utilisés pour adsorber les métaux lourds vu l'affinité qu'ils ont envers ces éléments (Nabbou, 2021)

L'adsorption est un phénomène rapide qui aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant (Diop, 2010).

Pour notre cas, l'adsorption des eaux préparées a été faite par l'alumine activée (oxyde d'aluminium Al_2O_3) et le charbon actif.

Alumine activée (oxyde d'aluminium Al_2O_3)

L'alumine activée (tableau 14) est constituée à 92% d' Al_2O_3 . Ce produit, très apprécié pour ces propriétés dessicatives, se présente sous la forme d'un matériau granulaire très poreux. L'efficacité de l'élimination dépend des caractéristiques chimiques de l'eau. La dureté et la présence de silice et de bore peuvent en effet interférer avec le traitement et réduire son efficacité (Raymond et al., 1997)

Elle obtenue par calcination a température inférieure à 500 °C de l'alumine hydratée $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, elle-même obtenue par attaque alcaline de la bauxite. La technique utilisée met en œuvre la percolation d'une eau chargée en ions fluorure sur un lit d'alumine activée permettant la rétention de ces ions. L'alumine activée fait partie des matériaux ayant la plus grande capacité de défluoration. Elle assure de façon fiable une élimination spécifique de l'ion fluorure (>80%) avec de plus une élimination quasi-totale du fer présent dans la solution. Elle est pratiquement insoluble dans l'eau. Son affinité pour le fluor est grande (BenNaser, 2014).

Tableau 14: principales caractéristiques de l'alumine activée utilisée.

Caractéristiques	Valeur
forme de particules	Boule
Taille des particules (mm)	0.4-1.2
Surface (minimale) (m ² / g)	310
volume de pores (cm ³ / g)	0.41
Densité (g/cm ³)	0.86
Perte sur l'attrition (maximum) (wt.%)	0.17
Perte au feu (250-1000 °C)	7

Charbon actif

Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface. C'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. La plus grande partie de la surface absorbante est située dans les pores engendrés par l'activation de charbon. Il va sans dire que le type d'impuretés adsorbées dépend de la grosseur des pores (tableau 15).

Ainsi, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par les pores trop petits par rapport à leur grosseur. On peut produire du charbon activé à partir de matériaux comme le bois, le charbon, le coke, la tourbe, la lignine, la noix de coco et les résidus du pétrole. Le charbon activé utilisé dans le traitement des eaux est surtout produit à partir du charbon efficacité (Raymond et al., 1997). Du coke ou de la lignite Charbon actif établi à partir de diverses matières premières expositions bonne capacité d'élimination du fluor de l'eau potable Le processus de sorption est très dépendant du pH et est efficace à un pH inférieur à 3,0, et il y'a peu de déménagement à pH neutre de 7,0 (Srimulari et al., 1998).

Ce matériau peut donner de bons résultats; la régénération se fait par la soude et le gaz carbonique. Il présente toutefois des restrictions, car il ne s'applique pas en milieu basique et requiert donc une très grande acidité. Ce qui fait d'ailleurs qu'il est très peu utilisé. Avec un pH de 3, le fluor peut être réduit de 8 à 1 mg/l. Cependant, la méthode peut être coûteuse puisqu'il y a une nécessité d'abaisser dans un premier temps le pH pour ensuite l'élever pour les besoins de la consommation (BenNaser, 2013).

Tableau 15: principales caractéristiques de charbon actif utilisé

Caractéristiques	Valeur
Matières premières	Shell de noix de coco
Surface (m ² /g) (basé sur BET)	1000
-Teneur en cendres (sur sec)	3,59%
-Métaux lourds	0.005%
Chlorure (Cl-)	0.01%
-Sulfate (SO ₄)	0.01%

1.2. Préparation des échantillons

Vue que les eaux souterraines de la région de Khouribga ne sont pas trop chargées en fluor, notre étude a été faite sur des échantillons reconstituées au laboratoire par l'ajout d'une quantité de fluorure de sodium (NaF) aux eaux de boisson.

D'après plusieurs études le traitement de fluor dans les eaux en générale est en fonction de trois facteurs : pH, temps de contact et la quantité de l'adsorbant utilisé (BenNaser, 2014, Véronique, 2004). Alors 18 échantillons ont été préparés pour les traiter selon les trois facteurs. 9 échantillons pour les deux adsorbants, alumine activé et le charbon actif.

1.2.1. En fonction de pH

Dans un bécher en polyéthylène on met 50ml de l'eau fluoré on ajustant le pH par le l'acide chlorhydrique (HCl) pour un pH acide et par l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour un pH basique c'était fait pour doser la concentration des ions fluorures pour les trois situations : pH=5, pH= 7 et pH= 8, enfin sous agitation et après étalonnage de l'électrode spécifique on mesure la teneur en fluor et la valeur trouvé en mv va projeté sur la courbe d'étalonnage pour qu'il soit en ppm utilisé (BenNaser, 2014, Véronique, 2004).

1.2.2. En fonction de la quantité de l'adsorbant

Pour savoir l'effet de la quantité d'adsorbant sur la rétention de fluor on a fait un lit de trois quantité différentes 3g, 6g, et 9g, de l'alumine activé et les mêmes pour le charbon actif, en fixant le temps de contact et le pH, puis on prend 50ml de l'eau fluoré et on ajoute 50ml de la solution tampon et sous agitation on mesure la concentration de fluor pour chaque quantité, après nous avons projeté les valeur trouvées sur la courbe d'étalonnage déjà tracé (BenNaser, 2014).

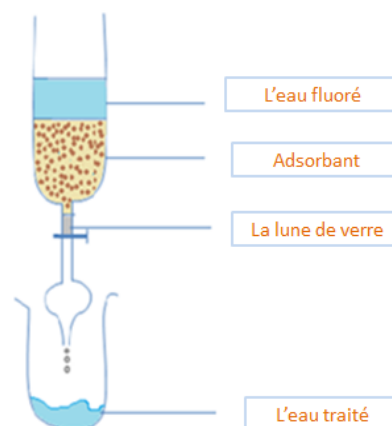


Photo 5: schéma de traitement des eaux

1.2.3. En fonction du temps de contact

La teneur en fluor varie en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'eau fluorée ou non, c'est pour cela on y fixe la quantité de l'adsorbant 3g pour l'alumine activée et 3g pour le charbon actif, avec un pH constant et on laisse l'eau fluorée en contact avec l'adsorbant des périodes différentes 30 min, 60 min et 120min, puis on mesure la teneur en fluor dans le filtrat sous agitation par l'électrode spécifique (photo 6).

Une solution a été préparée par dissolution de 150 mg de fluorure de sodium NaF 'séché' à l'étuve pendant 3h, refroidit au dessiccateur dans un litre d'eau distillé, et conservé dans un flacon en plastique. Toutes les expériences sont faites dans une température ambiante 25°C, et toutes les valeurs trouvées sont en mv converties en ppm par leur projection sur la courbe d'étalonnage déjà tracée.

Le dosage des ions fluorures se fait avant et après le traitement par l'électrode spécifique et le taux d'élimination des ions fluorures sont calculés par l'équation suivante :

$$R : (C_i - C_e) / C_i \times 100$$

Où :

- R : est le rendement d'élimination des composés chlorés (%),
- C_i : la concentration initiale (mg/l)
- C_e : la concentration d'équilibre (mg/l).

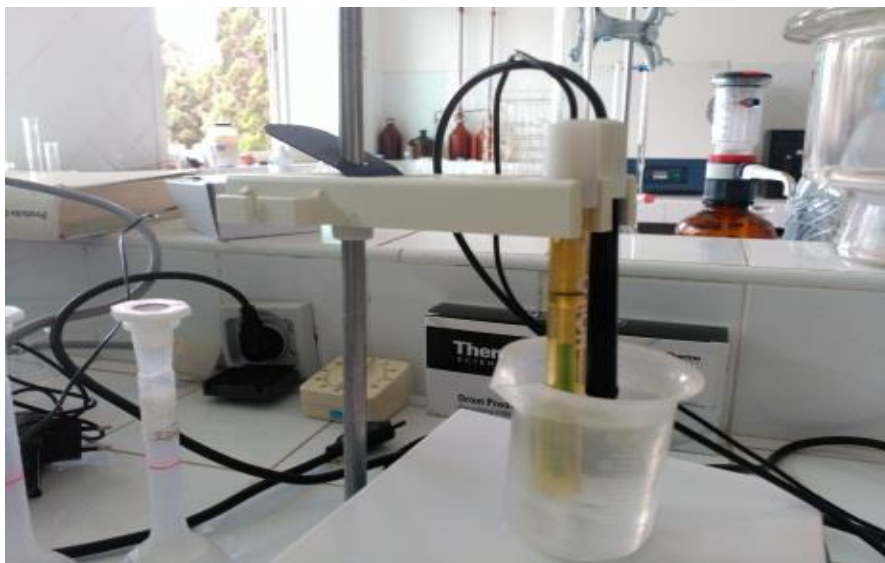
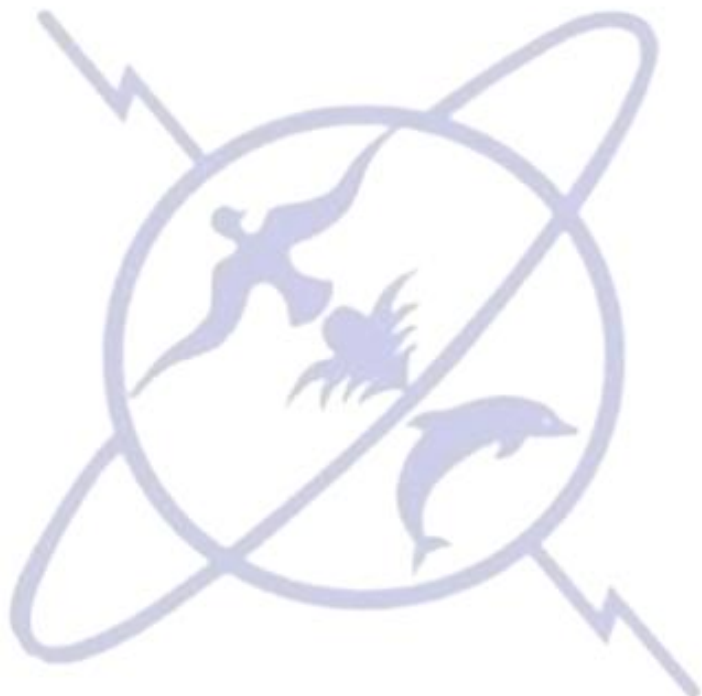


Photo 6: électrode spécifique au fluor

Partie IV

Résultats et Discussions



Chapitre I

Qualité physico-chimique des eaux souterraines de la région de Khouribga

Chapitre 1 : Analyses physico-chimiques des eaux souterraines de la région de Khouribga.

1. Résultats et discussion

D'après la réalisation des analyses au sein du laboratoire d'hydrologie à l'institut national d'hygiène de Rabat, les résultats trouvés sont notées dans le (tableau 16):

Tableau 16: résultats des analyses physico-chimiques des eaux souterraines de la région

Douar	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CL ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	MO	K ⁺	Na ⁺
Ouled brahim	46,49	59,34	70,6	49	30,45	286,7	0	1,4	36,1
	41,68	47,86	63,54	63,92	10,73	335,5	0,32	0,7	12,2
	72,14	58,36	63,54	98,34	66,48	105,2	0,32	0,9	30,6
	187,57	92,41	194,15	65,92	48	207,4	1,08	2,2	32,7
	56,11	95,33	63,54	120,71	7,14	305	1,66	9,5	60
	54,5	73,44	63,54	45,45	11,42	317,2	1,21	2,4	36,4
	84,96	67,12	112,96	85,05	10,18	262,3	1,21	2,9	47,5
	65,25	62,74	67,07	75,84	21,69	274,5	1,47	1,3	64,7
	32,06	56,42	31,77	53,34	16,58	207,4	1,28	1,3	75,3
	49,69	80,25	102,37	70,34	28,41	286,7	1,92	1,6	32,7
Ouled Azouz	64,12	51,07	67,45	59,93	20,49	305	2,43	0,4	14,7
	49,69	34,53	3,55	71,23	15,45	244	2,56	3	41,01
	110,62	73,93	142	165,46	14,82	268,4	2,3	1,5	24,6
	138,67	71,5	152,65	167,45	29,6	213,5	2,88	18,2	75,7
	131,46	65,57	173,95	150,39	27,73	305	2,36	14,2	47,9
	82,56	59,82	106,5	116,59	43,34	244	2,56	1,8	28
	53,7	67,12	134,9	43,85	36,3	274,5	2,36	9,7	37,1
	48,09	68,09	113,6	112,87	20,76	250,1	2,56	4	28,9
	50	85,12	639	37,56	29,4	268,4	2,81	0,8	13,3
	36,6	50,09	532,5	39,6	15,8	262,3	4,64	26,5	40,1
Fassiss	81,76	47,66	188,15	31,1	30,74	244	1,28	2,5	47,9
	72,14	48,64	198,8	21,71	29,6	219,6	1,92	2,6	39,2
	45,69	42,8	71	47,93	9,14	201,6	1,6	1,4	12,9

	51,3	48,64	142	38,98	10,04	183	2,3	1,4	10,4
	46,5	44,75	205,9	42,53	11,19	225,7	1,6	1,4	11,9
	43,28	35,02	106,5	19,14	10,36	231,8	1,92	1,3	10,4
	57,71	38,42	53,25	19,66	23,74	231,8	2,43	1,8	10,6
	44,09	40,37	202,35	69,1	10,28	207,4	2,05	1,4	13,1
	49,7	41,34	71	11,6	10,36	225,7	3,07	1,2	10,5
	48,1	42,8	78,1	22,15	13,43	225,7	1,54	1,4	12
El Hamri	26,45	86,09	248,5	21,4	10,37	223,3	5,12	1,1	21
	47,3	49,12	205,5	101,26	15,09	305	4,48	0,9	24
	54,5	61,48	81,65	22,11	20,17	305	4,48	1,3	34,6
	42,48	100,68	134,9	21,62	16,98	280,6	3,71	0,7	27
	44,88	65,17	113,6	74,02	3,98	274,5	4,99	1	38,6
	72,14	77,82	259,15	62,06	33,35	311,1	5,76	1,8	51,3
	152,8	19,45	649,65	97,46	10,63	372,1	6,72	1,5	43,7
	44,88	74,41	81,65	33,22	8,31	213,5	2,88	0,6	33
	78,55	73,93	223,65	58,61	5,63	298,9	5,31	0,9	28,2
	68,13	83,66	156,2	83,82	6,73	250,1	3,2	1,2	61,3
Ouled Abdoune	72,14	37,93	198,8	75,23	0,06	256,2	4,48	0,9	25,4
	96,19	31,61	340,8	53,83	0,11	311,1	5,76	1,2	63,1
	116,23	65,66	401,15	17,72	0,18	244	3,84	2	99
	100,2	78,31	408,25	11,69	0,21	256,2	3,07	3	101
	103,41	65,57	401,15	25,87	0,14	262,3	2,62	1,1	60
	112,22	63,23	294,65	25,6	0,17	274,5	5,57	0,8	62,8
	120,24	77,82	255,6	47,18	0,02	311,1	2,88	0,6	34,5
	120,24	50,1	298,2	31,81	0,01	305	3,52	0,7	53,4
	104,21	58,37	99,4	47,71	0,001	341,6	2,56	0,7	18,4
	84,17	74,93	177,5	35,88	0,007	353,8	4,67	1,1	20,8
Lgufaf	64,13	56,42	355	75,23	0,16	237,9	2,11	0,7	12,6
	168,33	68,1	156,2	53,83	0,16	427	1,47	2,7	46,5
	136,27	32,6	319,5	17,72	0,03	335,5	4,1	1,8	43,5
	104,21	63,23	166,85	11,69	0,02	420,9	1,47	2,6	32,7
	172,34	60,8	862,65	25,6	0,13	384,3	3,01	2	139

	224,49	48,64	568	47,18	0,12	366	2,37	3	144
	96,19	43,77	759,7	31,81	0,07	427	1,28	2	115
	192,38	34,05	117,15	47,71	0,01	305	0,83	1	111
	102,6	59,37	745,5	45,17	0,2	420,9	2,49	2	132
	184,37	58,37	184,8	17,72	0,02	378,2	7,23	0,4	18,1
Fokra	58,5	86,09	284	7,09	0,08	1830	3,07	0,9	45,8
	51,3	74,42	550,25	0,89	0	1342	2,37	2,5	36,2
	82,56	66,64	639	3,59	0	1738,5	3,84	6,6	18,7
	67,33	80,74	213	4,87	0	1494,5	3,39	1,4	23,9
	54,51	59,35	255,6	5,93	0	1494,5	1,73	1,4	35,5
	60,12	80,26	639	4,87	0,06	1372,5	4,48	1,9	44,6
	68,94	72,47	426	5,62	0	1555,5	3,39	7,3	28,9
	52,91	67,12	497	6,73	0,03	1708	3,07	3,2	18,4
	66,53	71,5	347,9	6,82	0	1647	2,8	4,4	51,6
	62,52	51,07	670,95	8,2	0,02	1433,5	2,75	5,1	33,2
Bni Amir	64,13	71,99	276,9	7,97	0,2395	1433,5	4,48	1,2	24,7
	156,31	120,14	568	12,85	0,1619	1708	5,12	3	43,9
	67,33	94,33	213	9,61	0,099	1769	3,2	16,7	32,6
	59,32	67,12	213	10,05	0,0739	1464,5	2,5	14,2	28,9
	56,91	72,47	149,1	5,71	0,0818	1799,5	2,56	8,3	44,3
	70,54	59,34	372,75	10,76	0,0076	1586	5,12	13,5	38,7
	60,12	84,15	330,15	3,54	0,0752	1677,5	2,88	4	18,2
	62,52	63,23	323,05	5,05	0,0464	1586	3,2	1,8	25,8
	84,17	69,06	134,9	4,52	0,1498	1799,5	2,56	15,1	31,2
	90,58	66,63	252,05	2,79	0,1149	1616,5	4,48	4	44,5
Bni Hassan	60,12	59,82	102,95	98,17	6,11	250,1	3,07	0,8	51,2
	37,67	66,15	99,4	81,33	11,94	237,9	4,03	1,1	36,3
	128,25	77,82	674,5	48,77	10,01	457,5	1,41	1	63,8
	74,55	58,37	497	5,67	11,05	1677,5	4,03	5,6	15,8
	100,2	172,67	386,95	8,02	8,01	1586	3,84	8,9	33,3
	162,72	56,9	308,85	2,62	12,6	244	3,2	6,2	35,6
	172,34	94,85	355	11,69	14,09	402,6	5,12	5,4	42,5

	204,4	97,67	710	96,54	13,32	256,2	3,42	3,7	53,7
	94,58	62,74	869,75	70,44	45,62	140,3	7,68	5,8	38,6
	51,3	29,67	124,25	31,27	23,59	256,2	5,12	7,1	29,8

D'après notre étude les résultats exposés représentent les valeurs moyennes relatives aux paramètres physico-chimiques mesurées in situ et au sein du laboratoire d'hydrologie à l'institut national d'hygiène de Rabat (tableau 17)

Tableau 17: valeurs moyennes des analyses physico-chimiques des eaux souterraines

douars	pH	Temp.	Cond.	TAC	TH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CL ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	MO	K ⁺	Na ⁺
O brahim	7,155	18,78	922,4	21,45	46,08	69,04	69,32	83,30	72,79	25,18	258,79	1,047	2,42	42,82
O azouz	7,347	16,96	1217,9	21,1	45,92	76,55	62,68	206,6	96,49	25,37	263,5	2,746	8,01	35,13
fassis	7,169	20,09	612,4	17,5	31,18	54,02	43,04	131,71	32,39	15,88	219,63	1,971	1,64	17,89
Elhamri	7,434	16,74	621,1	23,55	43,48	63,21	69,18	215,44	57,55	13,12	283,41	4,665	1,1	36,27
O abdoun	7,254	16,47	996,6	23,4	50,44	102,92	60,35	287,55	37,25	0,090	291,58	3,897	1,21	53,84
Igufaf	7,08	16,7	151,7	27,69	57,66	144,53	52,53	423,53	37,36	0,09	370,27	2,636	1,82	79,44
fokra	7,556	19,42	602,1	25,6	44,76	62,52	70,96	452,27	5,46	0,019	1561,6	3,089	3,47	79,44
bniamir	7,236	19,21	1008,9	27,05	50,36	77,19	76,84	283,29	7,28	0,105	1644	3,61	8,18	33,28
B.hassan	7,208	18,85	577,9	23,35	53,04	108,61	77,66	412,86	45,42	15,63	550,83	4,092	4,56	40,06

1.1. pH

Le pH représente le degré d'acidité et l'alcalinité de l'eau, il conditionne l'équilibre physico-chimique des eaux souterraines. Pour la région de Khouribga le pH moyenne varie entre 7,08 et 7,55, ce qui traduit une légère alcalinité, ces valeurs sont conformes à la norme marocaine de l'eau de boisson où la valeur admissible est entre 6,5 et 8,5 (NM03.7.001, 2006) (figure 7). Il diminue en présence des teneurs élevées en matière organique et augmente en période d'étiage, lorsque l'évaporation est importante (Derwich et al., 2010). Ces résultats sont compatibles avec celles trouvées dans les eaux souterraines de la region de Meknes (Belghiti et al., 2013), aussi que de la nappe phréatique M'nasra (Maroc) (Bricha et al., 2007).

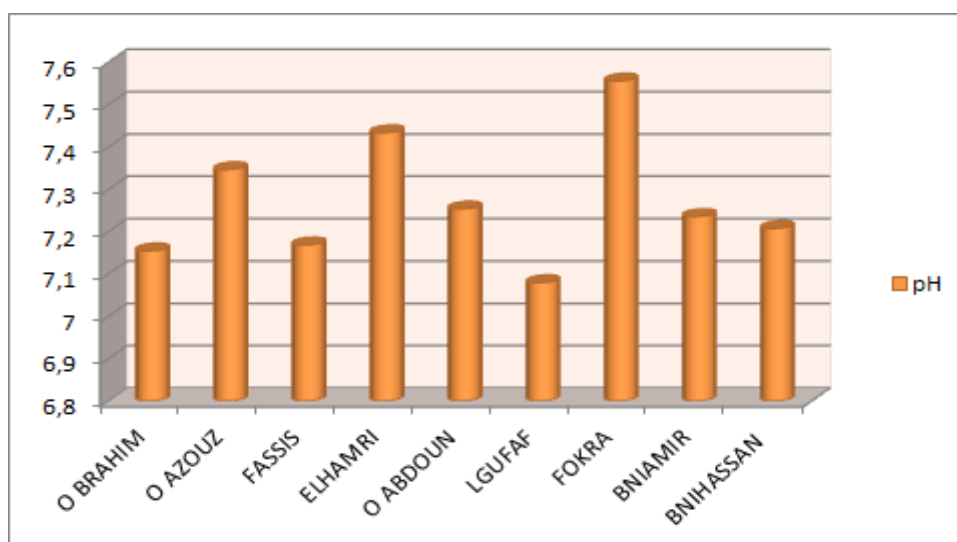


Figure 7: pH moyen des eaux souterraines de la région de Khouribga

1.2. Température

La température de l'eau est un facteur important dans l'environnement aquatique du fait qu'elle régit la presque totalité des réactions physiques, chimiques et biologiques (Nouayti et al., 2015).

Les valeurs moyennes de la température mesurées dans les eaux souterraines de la région de Khouribga Varies entre 16,45C° et 20,09 °C. Ces valeurs sont acceptables par rapport la norme marocaine des eaux de boisson (NM03.7.001, 2006) (Figure 8).

D'une façon générale, la température des eaux est influencée par l'origine dont elles proviennent (superficielles ou profondes). (Rodier ,2009).

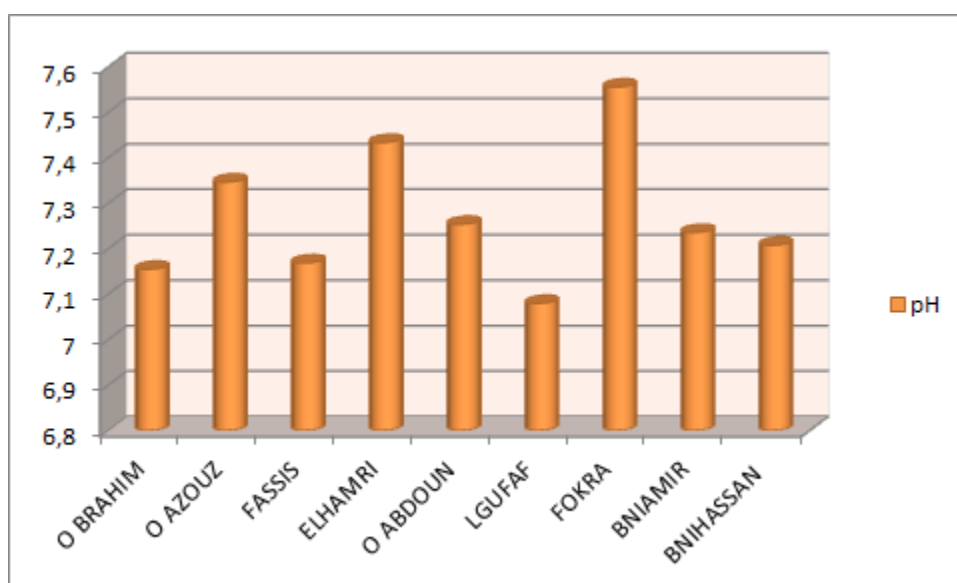


Figure 8: température moyenne des eaux souterraines de la région de Khouribga en °C.

1.3. Conductivité

La conductivité permet de savoir la quantité des sels minéraux dissous dans les eaux (Ghazali et al., 2012). La conductivité moyenne des eaux de puits de la région de Khouribga varie entre 151,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 1217,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ces valeurs sont inférieures à 2700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ fixé par la norme marocaine des eaux de boisson (NM03.7.001, 2006) (figure 9).

La conductivité électrique dépend des charges de matière organique endogène et exogène, génératrice de sels après décomposition et minéralisation et également avec le phénomène d'évaporation qui concentre ces sels dans l'eau, elle varie aussi suivant le substrat géologique traversé (Belghiti et al., 2013).

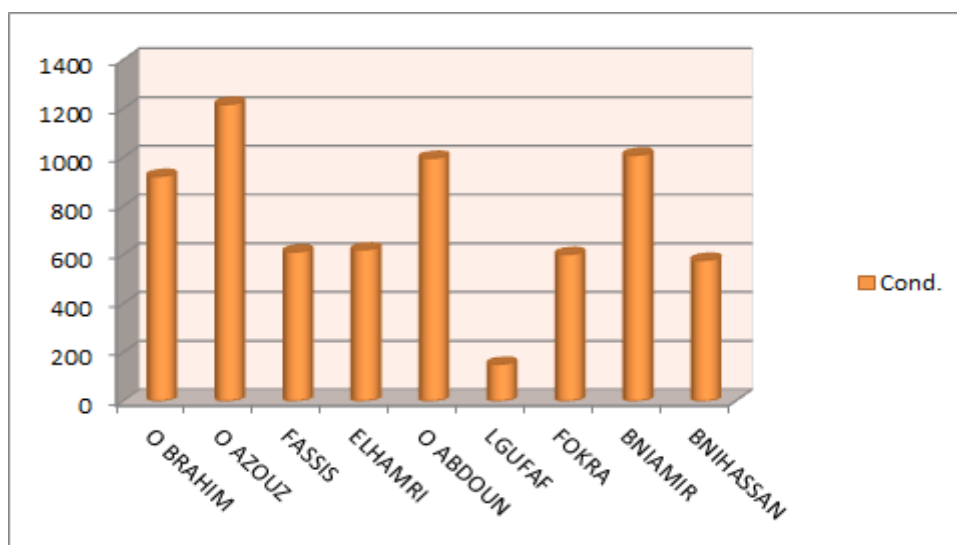


Figure 9: conductivité moyenne des eaux souterraines de la région de Khouribga en ms/cm.

1.4. Alcalinité (TAC)

L'alcalinité (Titre Alcalimétrique Complet ou T.A.C) d'une eau correspond principalement à la présence des ions bicarbonate (HCO_3^-), carbonate (CO_3^-) et hydroxyde (OH^-). L'alcalinité composite appelée aussi Titre Alcalimétrique (T.A) d'une eau permet de connaître la quantité d'alcalins libres et de carbonates alcalins caustiques (Rodier, 2009). Les valeurs moyennes de TAC enregistrées varient entre 17,5 et 27,69 mg/l (figure 10), ce qui prouve d'une dissolution des roches carbonatée.

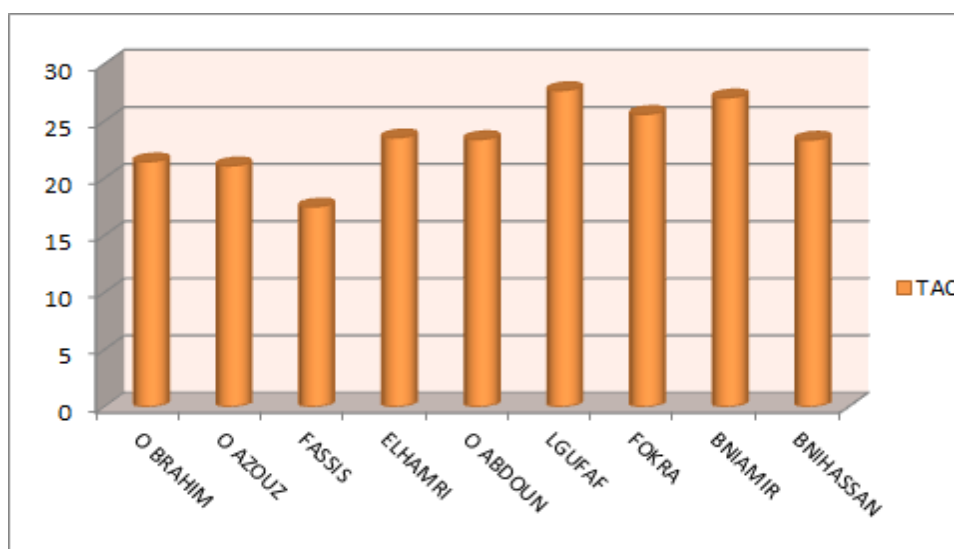


Figure 10: alcalinité (TAC) moyenne des eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l

1.5. Bicarbonates (HCO_3^-)

La concentration moyenne de bicarbonates dans les eaux de puits de la région de Khouribga varie entre 219,63 et 1644 mg/l (figure 11) (Debieche, 2002).

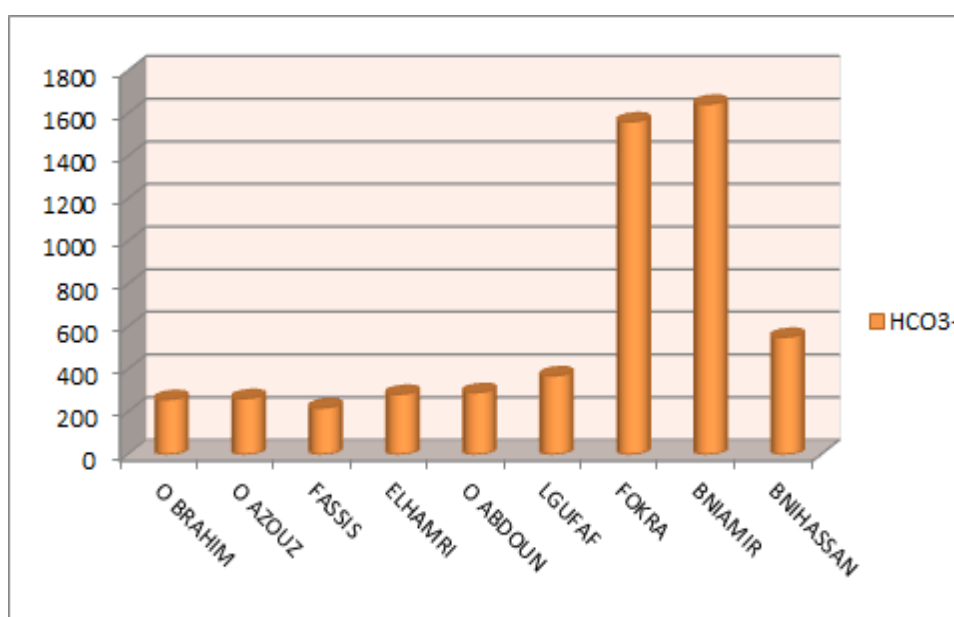


Figure 11: valeurs moyenne de bicarbonates dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l

La teneur en bicarbonates dans les eaux souterraines dépend surtout de la présence des minéraux carbonatés dans le sol et l'aquifère, ainsi que la teneur en CO_2 de l'air et du sol dans le bassin d'alimentation. La teneur en bicarbonates des eaux souterraines non soumises aux influences anthropiques, varie entre 50 et 400 mg/l (Debieche, 2002) (Nouayti et al., 2015)

1.6. Dureté totale (TH)

La dureté totale d'une eau est produite par les sels de calcium et de magnésium qu'elle contient. On distingue: une dureté carbonatée qui correspond à la teneur en carbonates et bicarbonates de Ca et Mg et une dureté non carbonatée produite par les autres sels (Belghiti et al., 2013). Les valeurs moyennes de la dureté obtenue dans les eaux souterraines de Khouribga sont comprises entre 31,18 et 57,66 mg/l (figure 12), ce qui montre la bonne minéralisation de ces eaux, il répond à la norme marocaine des eaux de boisson (NM03.7.001, 2006).

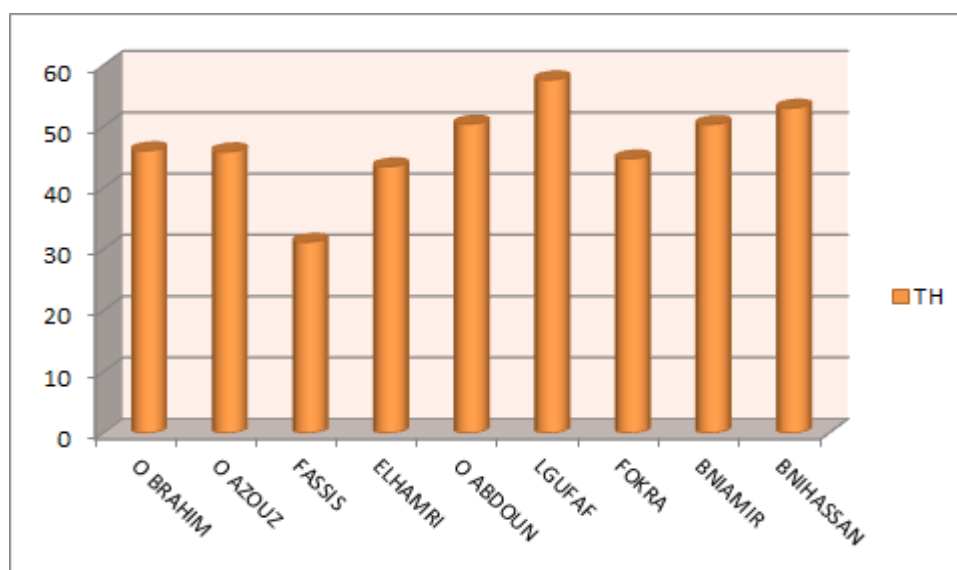


Figure 12:valeurs moyenne de la dureté totale des eaux souterraines de la région

1.7. Calcium et magnésium (Ca^{2+} et Mg^{2+})

Le calcium et le magnésium constituent des éléments significatifs de la dureté de l'eau. Les valeurs enregistrées varient entre 54,027 et 144,531 mg/l pour les ions Ca^{2+} , 43, 044 et 77,666 mg/l pour les ions Mg^{2+} (figures 13). On constate que les douars de Lgufaf, Bnihassan et Ouledabdoun sont les plus riches successivement en calcium et en magnésium. Ces deux éléments résultent principalement du contact des eaux souterraines avec les formations rocheuses : Le calcium dérive de l'attaque du CO_2 dissout par les roches calcaires (dolomies) ou de la dissolution sous forme de sulfate dans le gypse (Belghiti et al., 2013).

Les teneurs élevées en calcium pourraient être attribuées à la dissolution de la calcite ainsi que d'autres minéraux calciques tels que le gypse, et la source du magnésium semble être liée au contact des eaux avec les roches calcaires et dolomitiques constituant le réservoir aquifère (Nouayti et al., 2015).

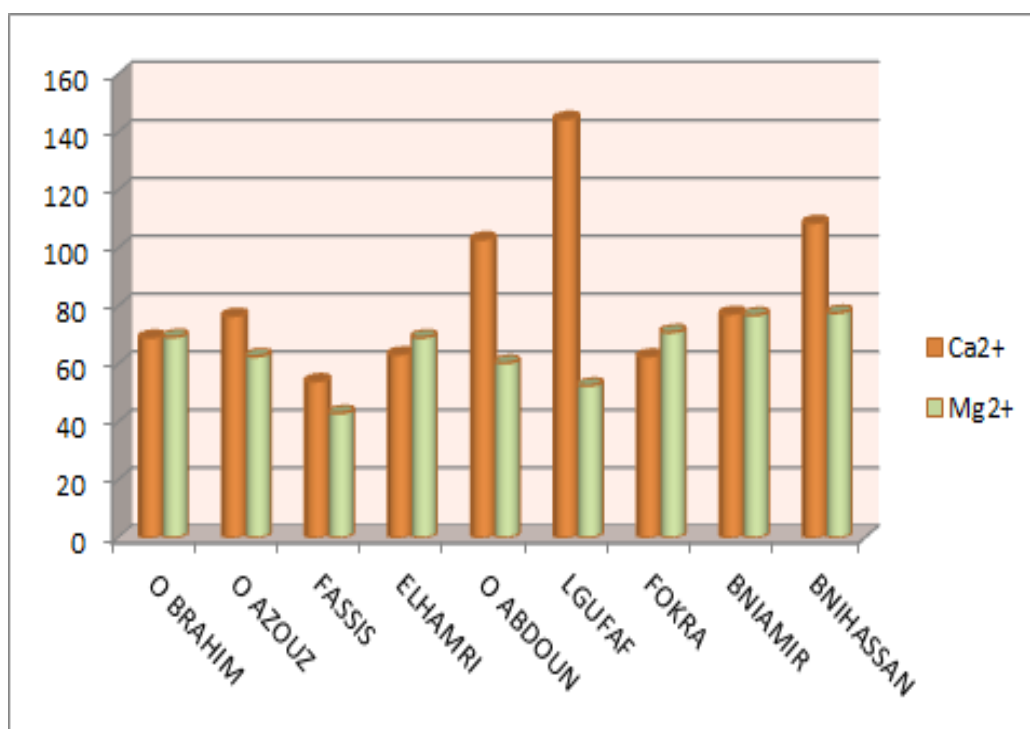


Figure 13: valeurs moyennes de de calcium et magnésium dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l

1.8. Chlorure

Les chlorures sont toujours présents dans les eaux naturelles en proportions très variables, leur présence dans l'eau souterraine résulte de la dissolution des sels naturels, par la dissolution de la sylbite (KCl) et de l'halite (NaCl) (Nouayti et al., 2015)

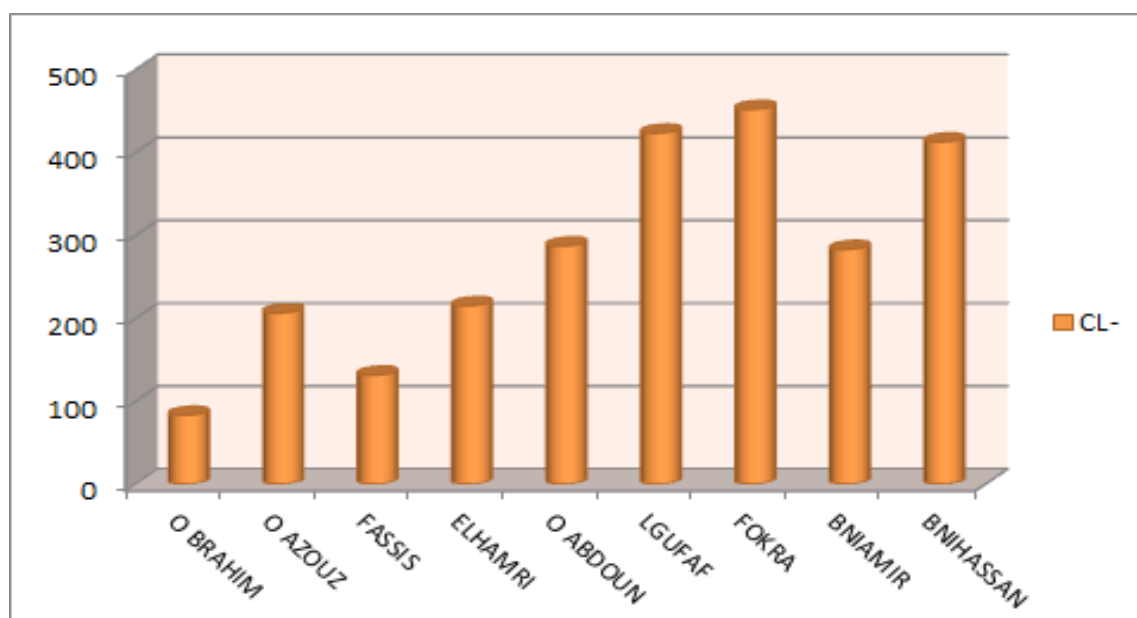


Figure 14: valeurs moyenne de chlorure dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l

Les résultats de chlorure enregistrés pour les eaux souterraines de la région de Khouribga comprises entre 83,308 et 452,27 mg/l (figure 14), ils sont conformes à la réglementation marocaine (NM.03.7.001) qui donne comme valeur limite 750mg/l en ions chlorures. Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées pour les eaux de boissons dans la région de Meknès qui sont inférieures à 200 mg/l (Belghiti et al., 2013), contrairement aux valeurs trouvée dans les eaux souterraines des nappes du Jurassique du haut bassin de Ziz Haut Atlas central au Maroc qui arrivent à 4565,7 mg/l, Ces valeurs élevées pourraient être dues au contact des eaux avec des dépôts triasiques salifères (Nouayti et al., 2015).

1.9. Nitrates

Les nitrates constituent la forme azotée la plus dominante dans les cours d'eau et dans les nappes d'eau souterraine. Ils proviennent généralement de la décomposition de la matière organique par oxydation bactérienne des nitrites et constituent ainsi l'ultime produit de la nitrification (Derwich et al., 2010) (Ghazali et al., 2012). L'activité humaine accélère le processus d'enrichissement en cet élément sur les sols subissant l'érosion, ce qui provoque l'infiltration des eaux usées, par les rejets des industries minérales et d'engrais azoté (Nouayti et al., 2015).

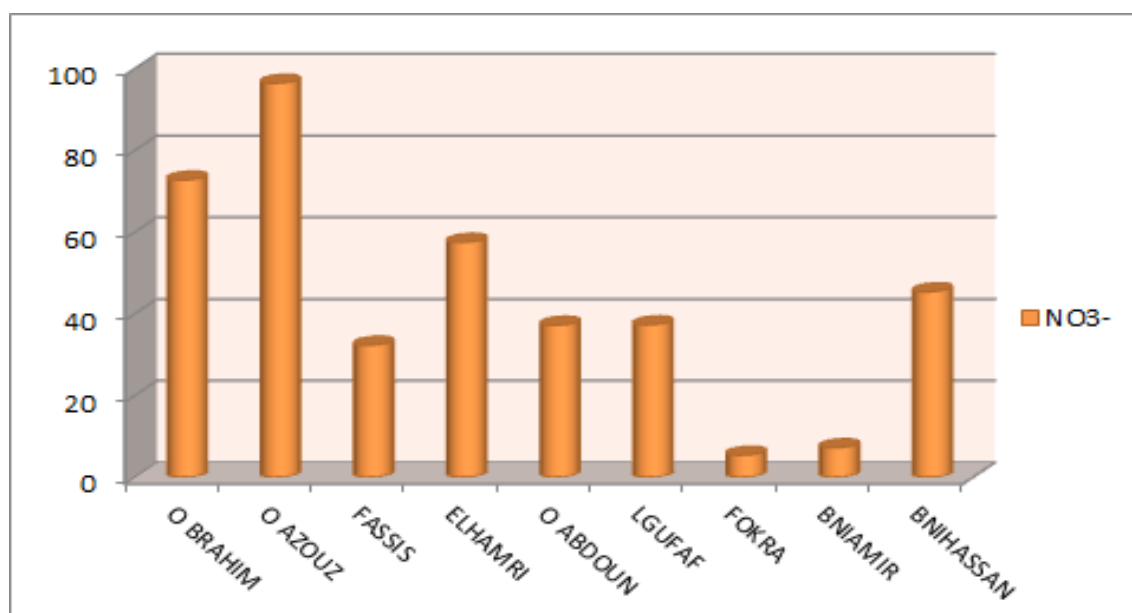


Figure 15: valeurs moyennes des nitrates dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l

Dans la région de Khouribga, les teneurs moyennes en nitrates varient 5,461 et 96,49 mg/l (figure 15). Les valeurs moyennes maximales ont été enregistrées pour les douars Ouedazouz, Ouedbrahim, Elhamri et Bnihassan. Alors s'agit un excès de nitrates est relevé

et qui dépasse la valeur maximale fixé par la norme marocaine des eaux de boisson (NM 03-7-001 (50 mg/l)). Ces résultats sont compatibles avec celles trouvées à Tadla qui fait partie à la région d'étude, zones dont les teneurs en nitrates des eaux souterraines dépassent 50 mg/l. ils sont localisées en aval des Béni Amir et en aval et à l'est des Béni Moussa Est. Le pouvoir de minéralisation élevé des sols couplé aux conditions écologiques favorables à une minéralisation intense de la matière organique native du sol, assez caractéristique des régions irriguées à climat méditerranéen, seraient en partie responsable de cette pollution (Aghzar et al., 2002).

1.10. Sulfates

Les ions sulfates donnent un gout amer, un gout médical à l'eau s'ils dépassent la concentration permises par la norme marocain des eaux de boisson (NM.03.7.001). Cela rend désagréable la consommation de l'eau.

Le soufre se combine à l'oxygène pour donner l'ion sulfate, présent dans certains minéraux: gypse, baryte... La transformation réversible des sulfates en sulfures se fait grâce au cycle du soufre (Ghazali et al., 2012). Il provient de certains minéraux en particulier du gypse ou apparait à partir de l'oxydation de minéraux sulfureux. Selon l'intolérance des consommateurs, l'excès de sulfates dans l'eau peut entraîner des troubles intestinaux (Ayad, 2017).

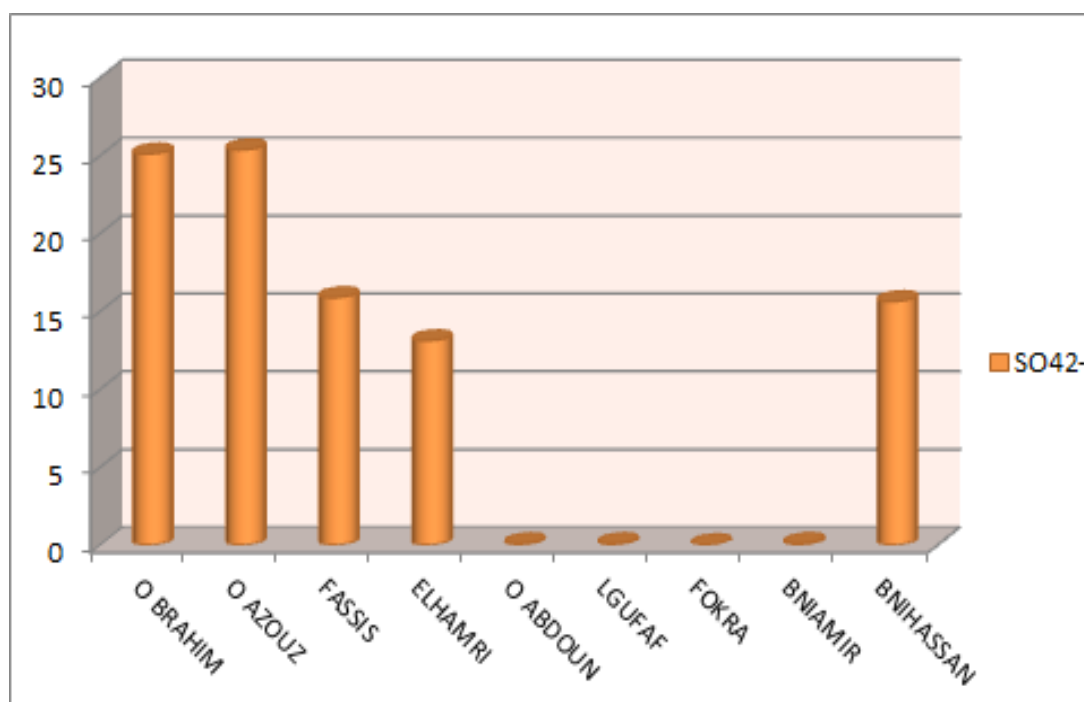


Figure 16: valeurs moyennes des sulfates dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l

D'après les résultats des échantillons analysés, les valeurs enregistrées restent inférieures à la valeur maximale fixée par la norme Marocaine des eaux de boisson ((NM.03.7.001). Ils sont entre 0,019 et 25,37 mg/l (figure 16). De ce fait et concernant ce paramètre la qualité des eaux souterraines de la région de Khouribga est excellente. Les mêmes résultats trouvées dans la région de Meknès (Belghiti et al., 2013) (Ghazali et al., 2012). Contrairement aux valeurs des sulfates dans les eaux souterraines des nappes du Jurassique du haut bassin de Ziz Haut Atlas central au Maroc, qui oscillaient entre 79,24mg/Là 1436 mg/l et confirment l'origine géologique des sulfates (Nouayti et al., 2015).

1.11. Potassium et sodium (K⁺ et Na⁺)

Le potassium et le sodium sont des éléments constants de l'eau, toutefois les concentrations peuvent être extrêmement variables (Belghiti et al., 2013). Les précipitations apportent une quantité de sodium minime dans l'eau souterraine, les teneurs anormalement élevées peuvent provenir du lessivage de sels, ou de la percolation à travers des terrains salés ou de l'infiltration d'eaux saumâtres (Nouayti et al., 2015). Les eaux très riches en sodium deviennent saumâtres, prennent un goût désagréable et ne peuvent pas être consommées (Rodier et al., 2005). Le potassium est étroitement rattaché au sodium à tel point, qu'il est rarement analysé comme un constituant à part dans les analyses de l'eau. Sa présence est très répandue dans la nature sous forme de sels (Ayad, 2017)..

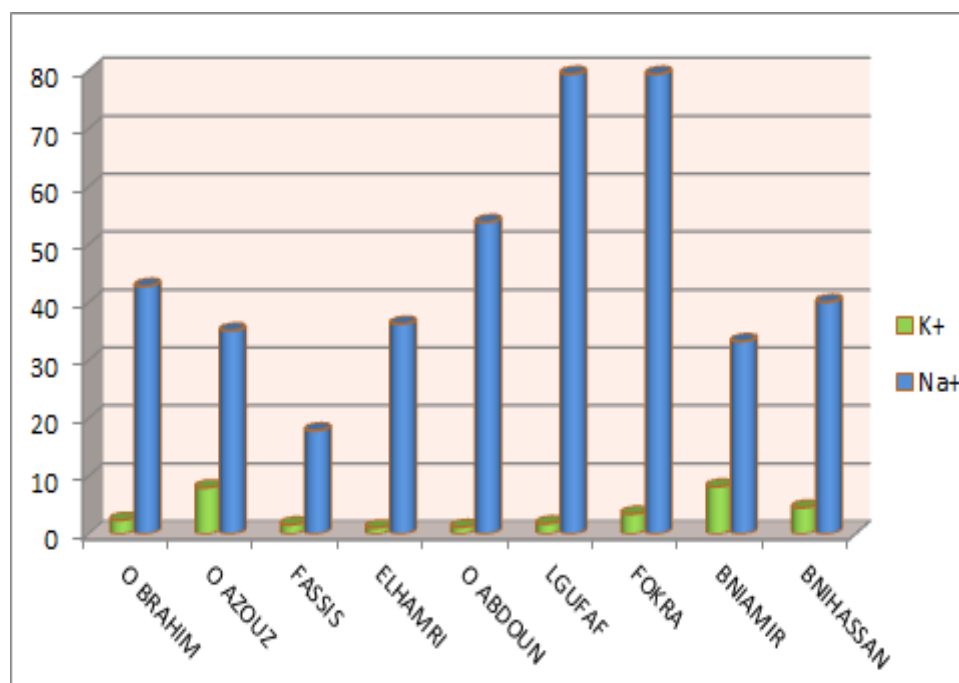


Figure 17: valeurs moyennes de potassium et sodium dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l

Les teneurs en potassium et en sodium dans les eaux souterraines de la région de Khouribga des sont compris entre 1,1 et 8,18 mg/l et entre 17,89 et 79,44 mg/l (figure17). Ces résultats les eaux analysées durant cette étude sont admissibles à la consommation.

1.12. Matière organique

Nous distinguons deux origines de la nature de ces matières : les matières organiques acides d'origine animale et les matières organiques basiques d'origine végétale.

La concentration de la matière organique varie entre 1,047 et 4,766 mg/L (figure 18). Cela veut dire que les eaux souterraines de la région de Khouribga ne sont pas trop chargées en matière organique.

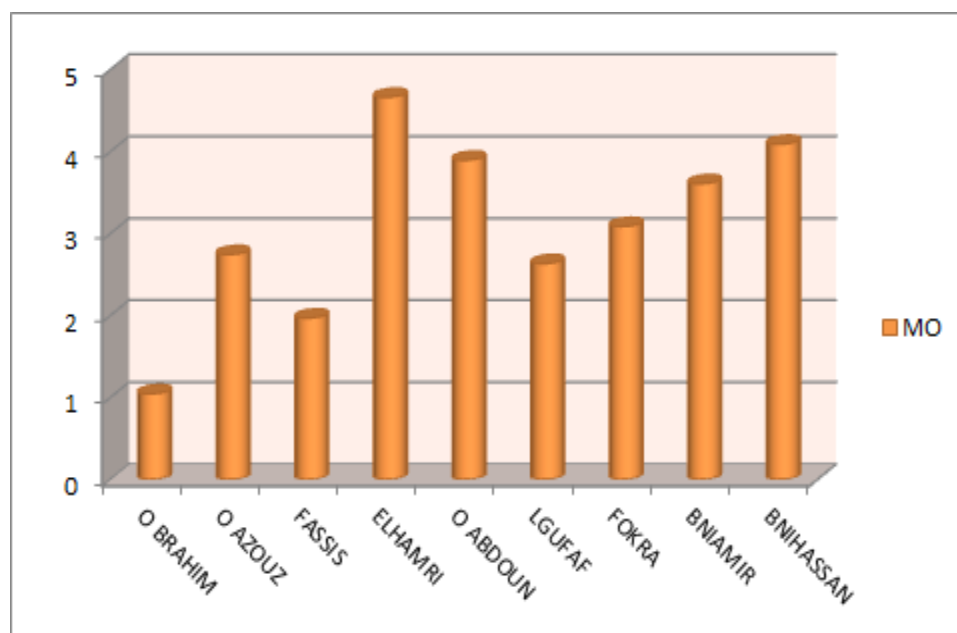


Figure 18: valeurs moyennes de matière organique dans les eaux souterraines de la région de Khouribga en mg/l

2. Signification des facies chimiques de la région de Khouribga :

Dans le but d'étudier la qualité chimique de la région et sa minéralisation, les résultats des analyses pour les éléments majeurs sont présentés sous forme des diagrammes qui autorisent une interprétation aisée, le recours de ces diagrammes est donc assez fréquent et utile en hydrochimie. Des logiciels très commodes permettant de représenter ces différents diagrammes ont été conçus par Simler (Simler, 2012).

Pour notre étude seules les deux représentations graphiques qui ont été retenues et utilisées : le diagramme de Piper et de schoeller_BerKaloff (Amadou et al., 2014).

La représentation de Piper, montre qu'il y'a deux types de facies chimiques pour la région de Khouribga : facies sulfaté classique et magnésienne pour les douars d'Ouled

Brahim, Ouled Azouz, Fassis, Elhamri, et autre bicarbonaté carbonaté calcique et magnésienne pour les douars de Fokra et BniAmir (figure 19).

Le triangle des cations indique que la majorité des eaux souterraines sont chargées en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dont le nuage des points se localise entre le pôle calcium et cel du magnésium, au contraire pour le triangle des anions s'agit une tendance vers les chlorures et les nitrates on se rapprochant du bicarbonate.

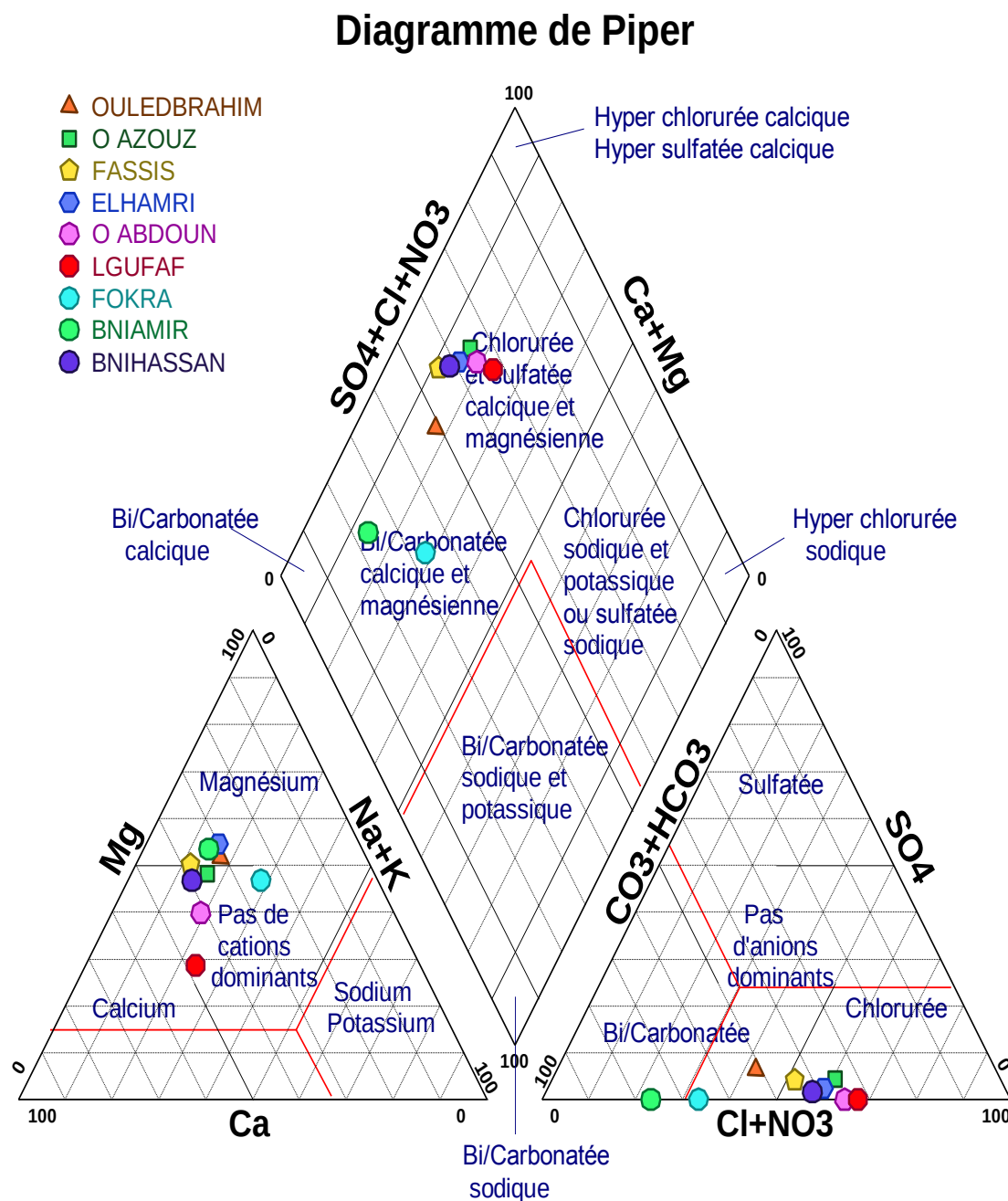


Figure 19: projection sur le diagramme de piper des analyses des eaux

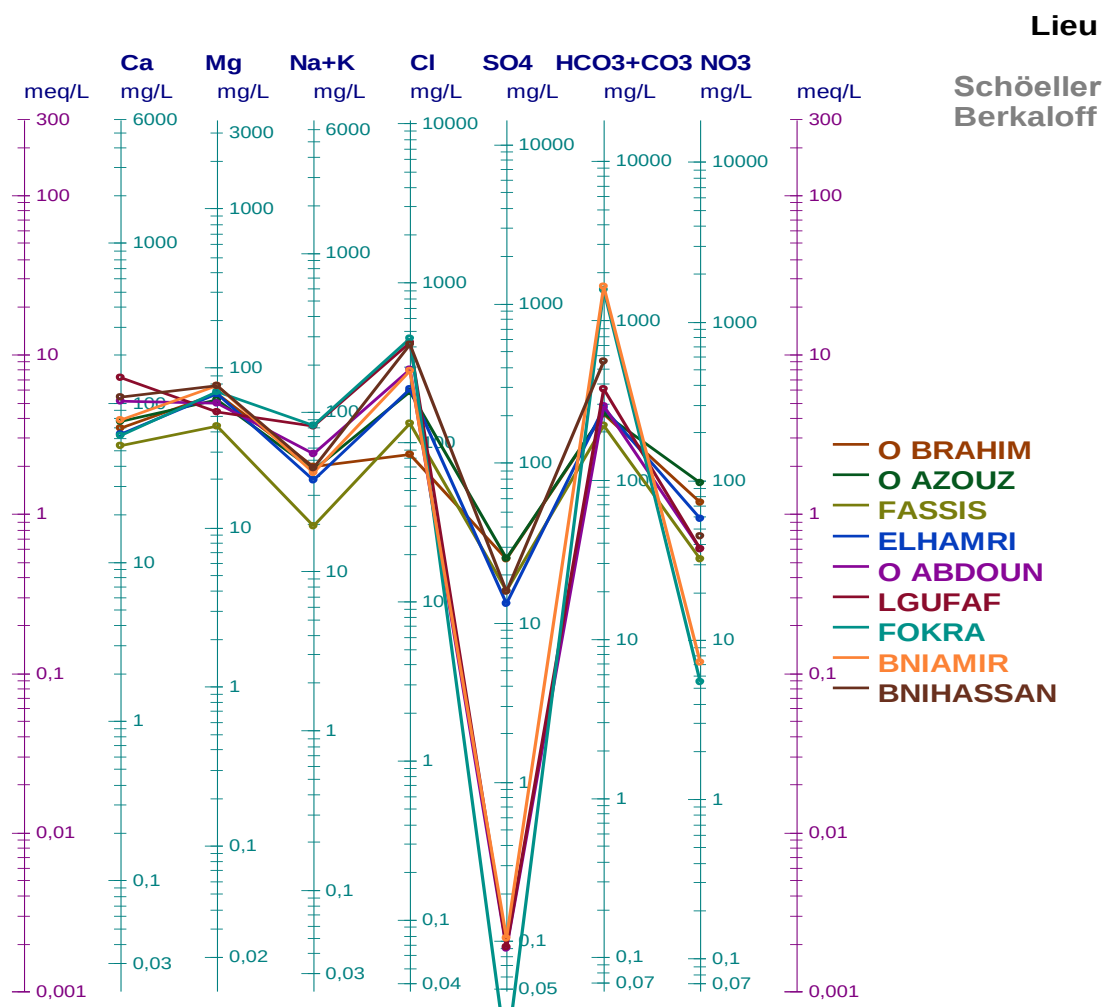


Figure 20: projection sur le diagramme de Schoeller BerKaloff des analyses des eaux

Les résultats précédents sont confirmés par la représentation de Schoeller BerKaloff, qui indique que le faciès chimique est de type chloruré et sulfaté calcique et magnésienne pour les eaux souterraines des douars de Ouledbrahim, Ouledazouz, Fassis, Elhamri, Ouledabdoun, et Bnihassan, suivie par le faciès bicarbonaté carbonaté calcique et magnésienne pour les eaux des deux douars Fokra et Bni Amir (figure 20).

3. Application de l'analyse en composantes principales :

Le traitement des données physico-chimiques par la méthode de l'ACP donne plusieurs résultats qui sont présentés dans les tableaux 18, 19 et 20. Le tableau 18 représente les valeurs propres, les variabilités et le cumul, dont les trois premiers facteurs totalisent 52,43 % et un cumul de 116,39 %. Les deux premiers axes totalisent 41,30% ils constituent les principales axes à retenir pour la projection des données étudiées. Le tableau 19 montre la contribution entre les différentes variables et les principes facteurs, et d'après les résultats donnés on trouve que F1 définie par TH ($r = 0,80$), Ca^{2+} ($r = 0,71$), Cl^- ($r = 0,66$), TAC ($r = 0,64$), et Na^+ ($r = 0,60$) ce qui lui rend le facteur le plus important.

Tableau 18: valeurs propres avec une inertie de 58,66 %

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14
Valeur propre	3,17	2,60	1,55	1,18	1,07	1,03	0,86	0,58	0,57	0,45	0,35	0,29	0,20	0,04
Variabilité (%)	22,65	18,63	11,13	8,43	7,64	7,36	6,18	4,15	4,09	3,25	2,55	2,11	1,43	0,33
% cumulé	22,65	41,29	52,43	60,86	68,50	75,87	82,06	86,21	90,30	93,56	96,11	98,22	99,66	100

Tableau 19: corrélations entre les variables et les facteurs.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14
PH	-0,060	0,268	0,240	-0,299	-0,385	0,621	0,403	-0,210	0,149	-0,040	0,112	0,007	-0,028	-0,008
Temp	-0,309	0,625	0,161	0,070	-0,177	-0,497	0,255	0,000	-0,144	-0,146	0,109	0,234	-0,176	-0,002
Cond	0,213	-0,281	0,637	-0,306	0,311	0,201	0,018	0,121	-0,385	-0,221	-0,153	0,014	-0,057	-0,025
TAC	0,640	0,251	-0,032	-0,320	0,116	-0,017	-0,335	0,044	0,453	-0,242	-0,074	0,117	-0,114	0,002
TH	0,796	-0,316	0,198	0,129	-0,356	-0,111	-0,044	-0,167	-0,114	-0,049	-0,006	-0,032	-0,017	0,155
Ca²⁺	0,711	-0,444	-0,155	0,090	-0,223	-0,233	0,067	-0,336	-0,061	-0,144	-0,001	-0,022	0,038	-0,135
Mg²⁺	0,439	0,180	0,560	0,190	-0,409	0,039	-0,278	0,273	0,020	0,308	0,039	0,005	-0,056	-0,066
CL⁻	0,656	0,127	-0,239	0,202	0,075	0,000	0,443	0,409	0,050	-0,141	0,089	-0,231	-0,059	-0,003
NO₃⁻	-0,224	-0,774	0,254	0,076	0,118	0,007	-0,115	0,092	0,109	-0,143	0,453	0,078	0,032	0,002
SO₄²⁻	-0,455	-0,468	0,331	0,335	-0,236	-0,084	0,237	0,155	0,284	-0,159	-0,284	0,093	0,118	0,001
HCO₃⁻	0,365	0,806	0,241	0,002	0,087	-0,070	-0,031	0,014	-0,044	-0,119	0,091	0,041	0,346	0,004
MO	0,315	0,119	-0,272	0,666	0,167	0,502	-0,062	-0,025	-0,113	-0,054	-0,020	0,259	-0,039	-0,002
K⁺	0,187	0,136	0,553	0,311	0,551	-0,124	0,208	-0,301	0,222	0,174	0,003	-0,086	-0,067	0,002
Na⁺	0,576	-0,399	-0,149	-0,363	0,149	-0,099	0,358	0,118	0,023	0,307	-0,009	0,284	0,067	0,009

La matrice de corrélation définit les liens entre les différentes variables physico-chimiques selon le coefficient de corrélation ($r=0,64$), il est représenté par le (tableau 20)

Tableau 20: matrice de corrélations

Variables	pH	Temp	Cond.	TAC	TH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CL ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	MO	K ⁺	Na ⁺
pH	1													
Temp	0,069	1												
Cond.	0,080	-0,225	1											
TAC	-0,010	-0,156	0,074	1										
TH	-0,055	-0,277	0,243	0,309	1									
Ca²⁺	-0,191	-0,325	0,051	0,261	0,839	1								
Mg²⁺	0,109	0,030	0,173	0,242	0,509	0,095	1							
CL⁻	-0,037	-0,068	-0,031	0,303	0,355	0,361	0,136	1						
NO₃⁻	-0,190	-0,356	0,275	-0,258	0,063	0,099	-0,098	-0,249	1					
SO₄²⁻	-0,003	0,022	0,040	-0,439	-0,077	-0,093	-0,026	-0,235	0,468	1				
HCO₃⁻	0,158	0,424	0,028	0,418	0,063	-0,114	0,361	0,275	-0,562	-0,457	1			
MO	-0,037	-0,226	-0,130	0,056	0,145	0,132	0,080	0,339	-0,147	-0,165	0,134	1		
K⁺	-0,049	0,090	0,251	0,076	0,085	-0,003	0,166	0,092	0,021	0,040	0,301	0,102	1	
Na⁺	-0,078	-0,357	0,222	0,256	0,404	0,500	-0,012	0,395	0,080	-0,175	-0,141	-0,065	0,02	1

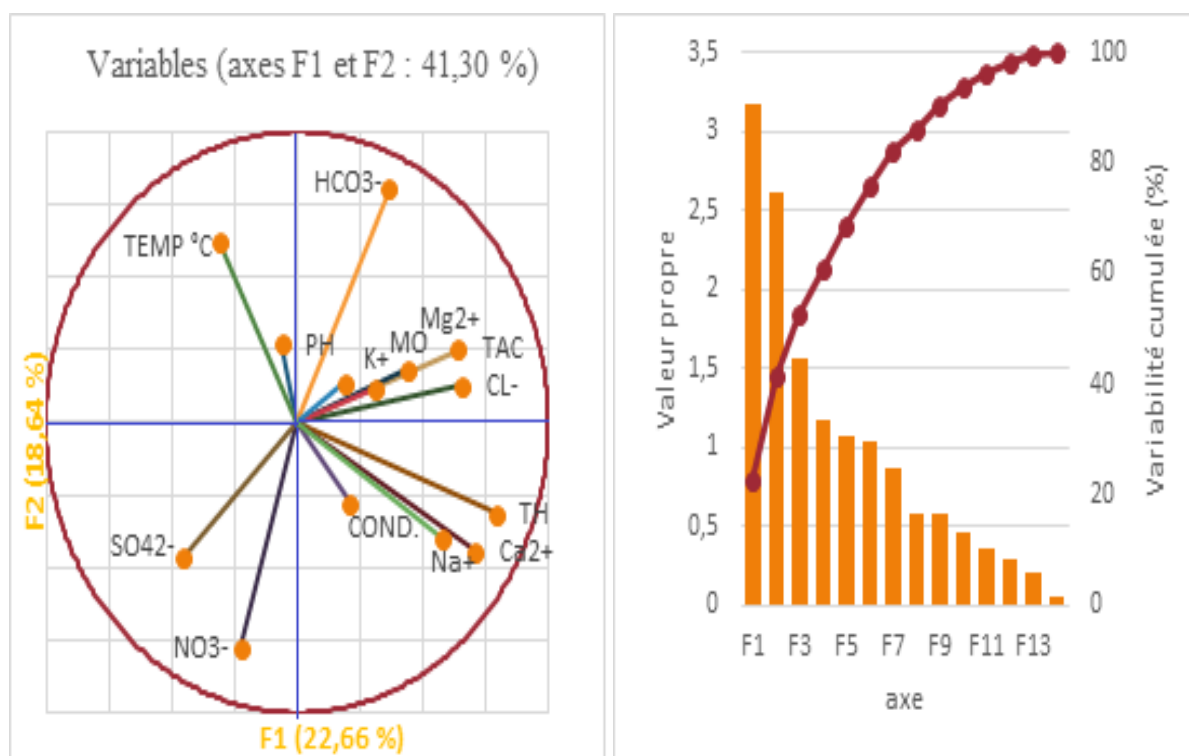


Figure 21: présentation graphique des valeurs propres avec inertie de : (41,30%).

Figure 21: projection des variables sur le plan factoriel F1 x F2 (41,30 %).

Au niveau du cercle de corrélation, on assiste à un ensemble des variables telle que la matière organique, HCO_3^- , k^+ , TAC , Cl^- , et Mg^{2+} sont corrélés positivement sur l'axe F_1 avec une variabilité de 22,66% inversement on aura une corrélation négative entre les variables SO_4^- et NO_3^- .

Sur l'axe F_2 avec une variabilité de 18,64%, on a une positive corrélation entre les variabilités de conductivité, TH , Ca^{2+} et Na^+ , à l'opposé la variable température et le pH.

La figure 21 représente la répartition des différents points de prélèvement étudiés (90 puits) dans la région de Khouribga sur le plan factoriel $F_1 \times F_2$, qui sera calé automatiquement avec celui des variables pour nous fournir une idée sur les régions les plus touchées par la matière polluante.

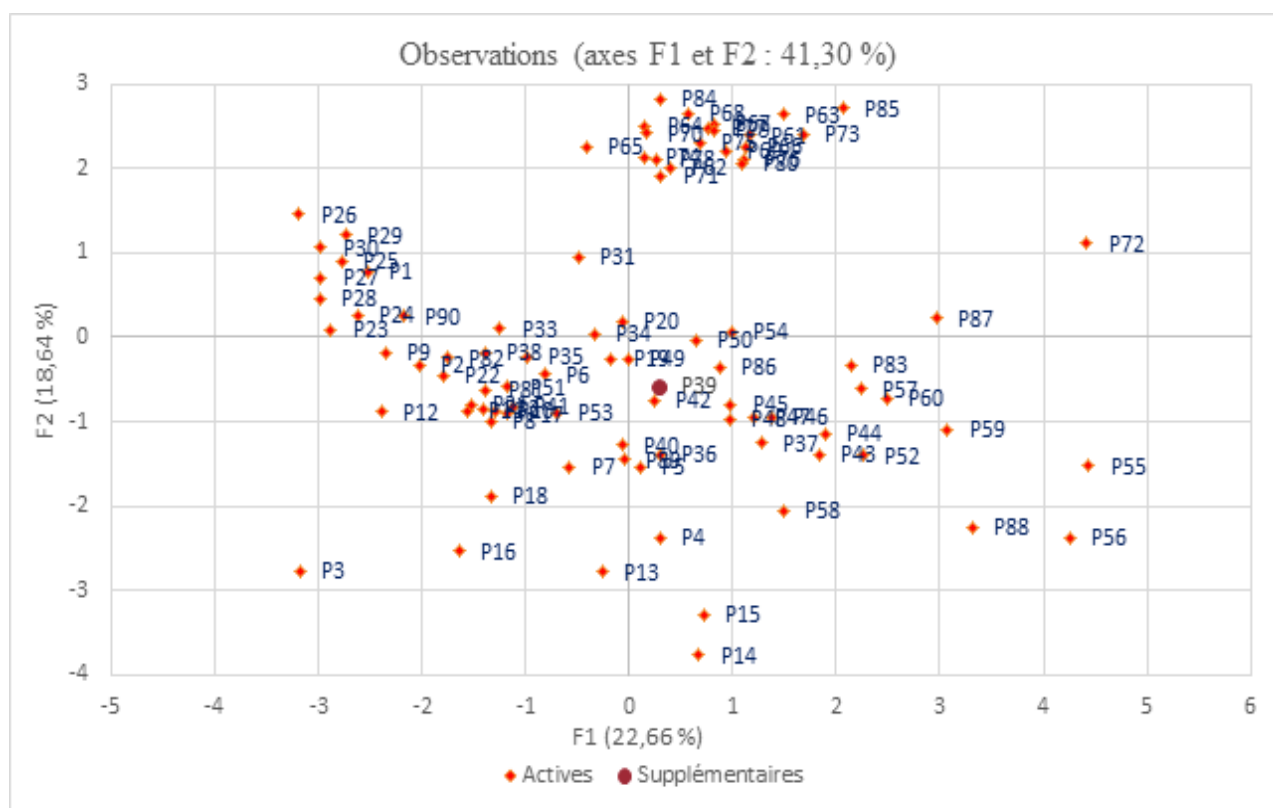


Figure 23: projection des individus sur le plan factoriel F1 x F2 (41,30 %).

Ce graphique concerne la répartition des différents sites étudiés (90) dans la région de Khouribga sur le plan factoriel F1 et F2, qui sera calé automatiquement avec celui des variables pour nous fournir une idée sur les régions les plus touchées en matière polluante.

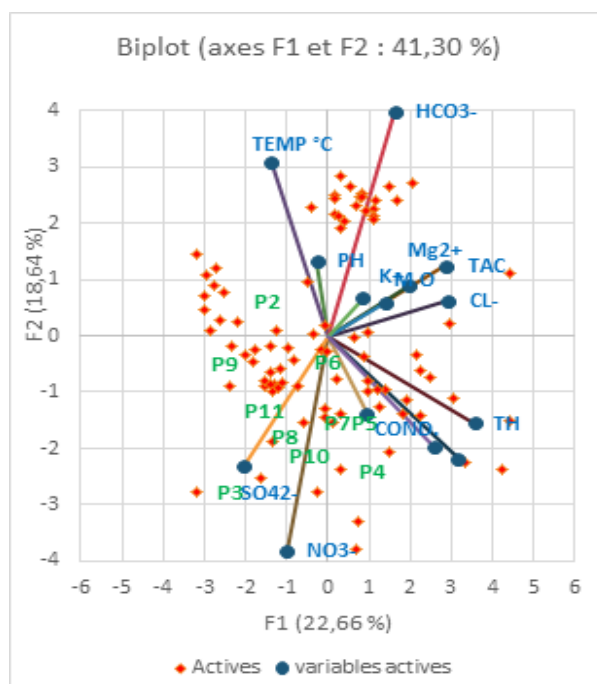


Figure 25: projection des individus d'Ouledbrahim sur le plan factoriel F1x2 (41,30%)

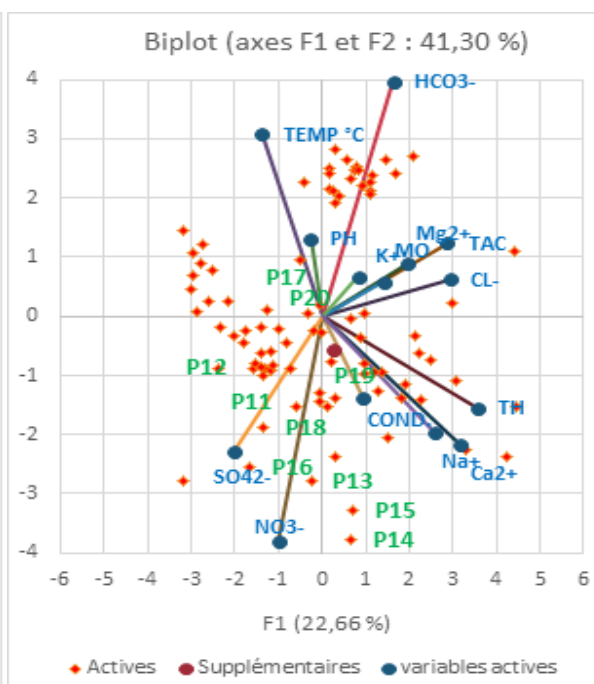


Figure 24: projection des individus d'Ouledazouz sur le plan factoriel F1x2 (41,30%)

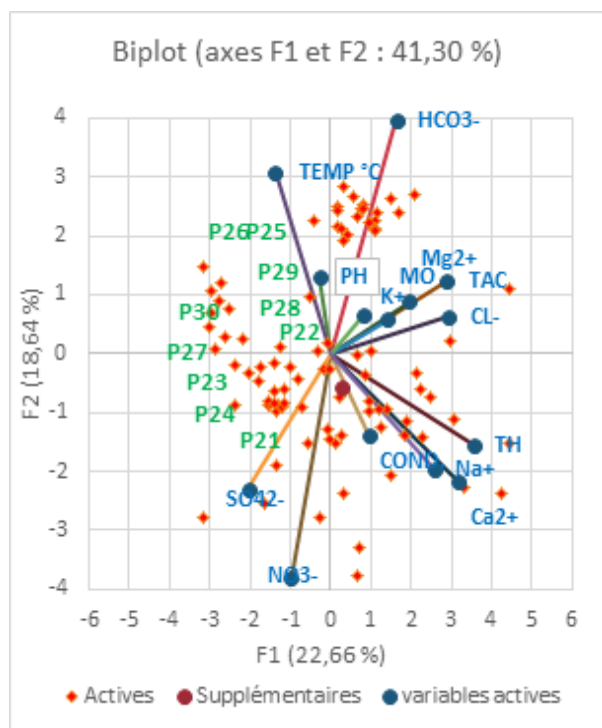


Figure 27: projection des individus de Mfassis sur le plan factoriel F1x F2 (41,30%)

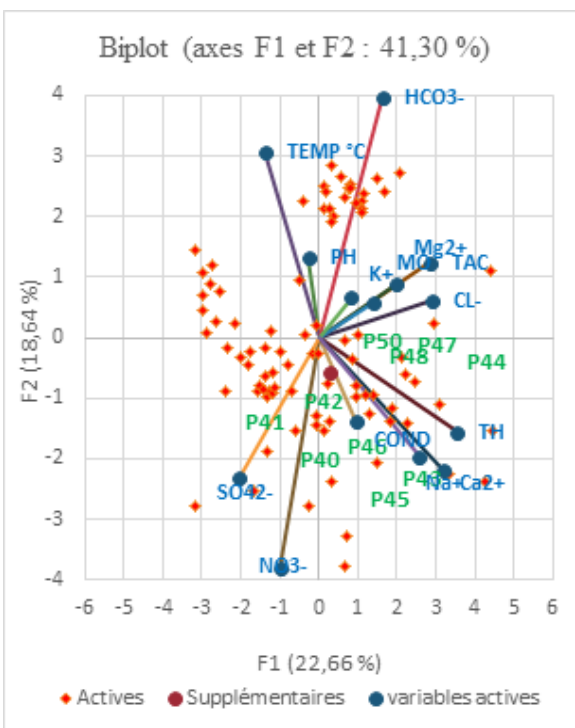


Figure 26: projection des individus De Lhamri sur le plan factoriel F1xf2 (41,30%)

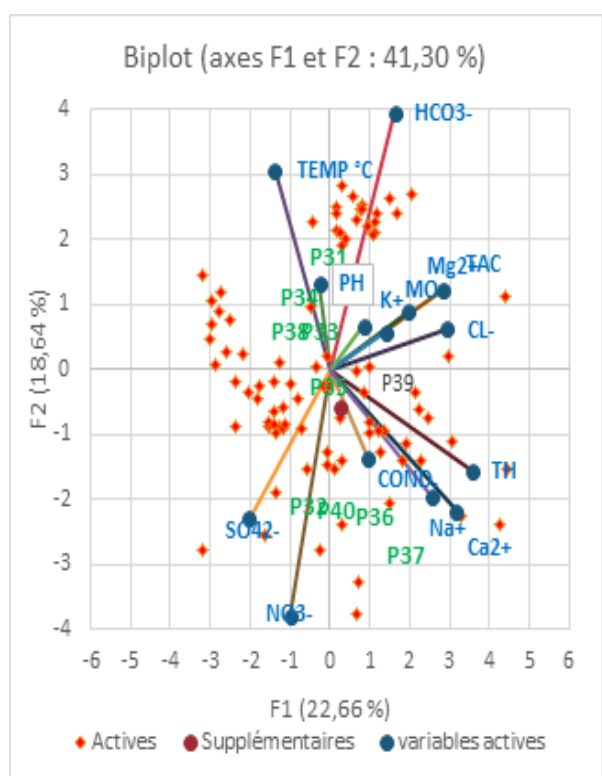


Figure 29: projection des individus de Fokra sur le plan factoriel F1x F2 (41,30%)

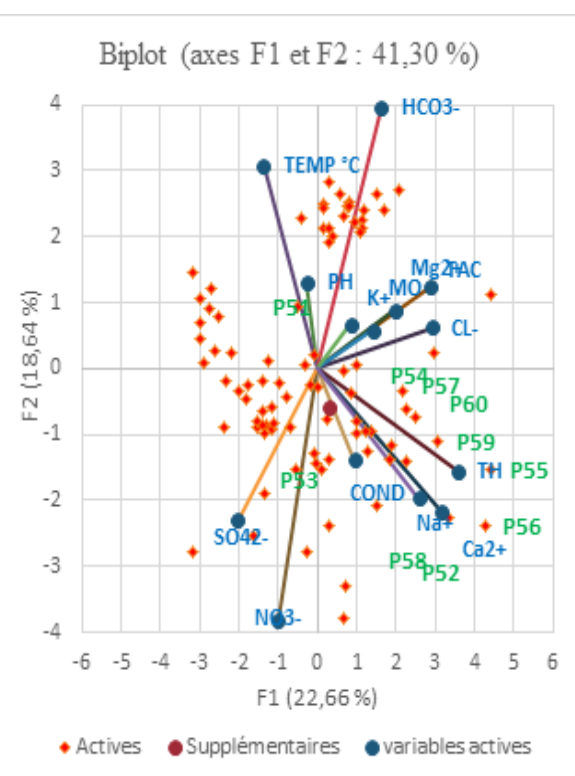


Figure 28: projection des individus de Lgufaf sur le plan factoriel F1x F2 (41,30%)

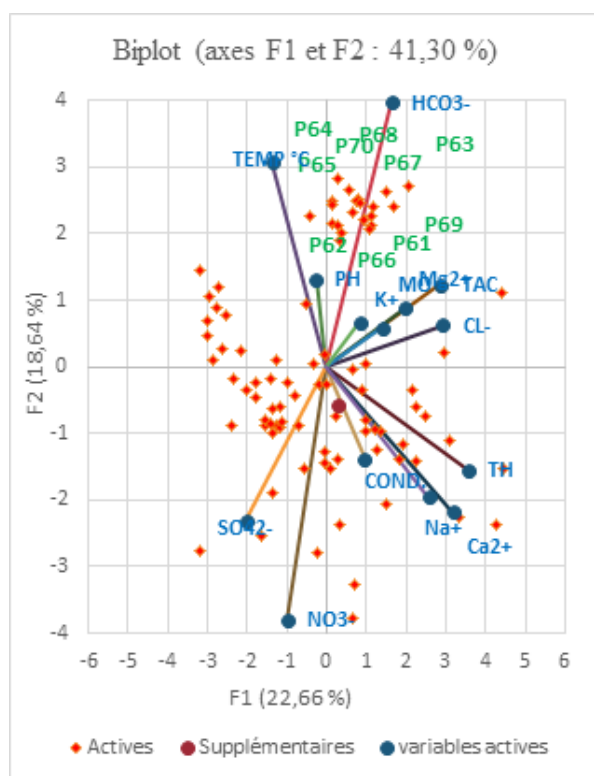


Figure 31: projection des individus de Fokra sur le plan factoriel F1xF2 (41,30%)

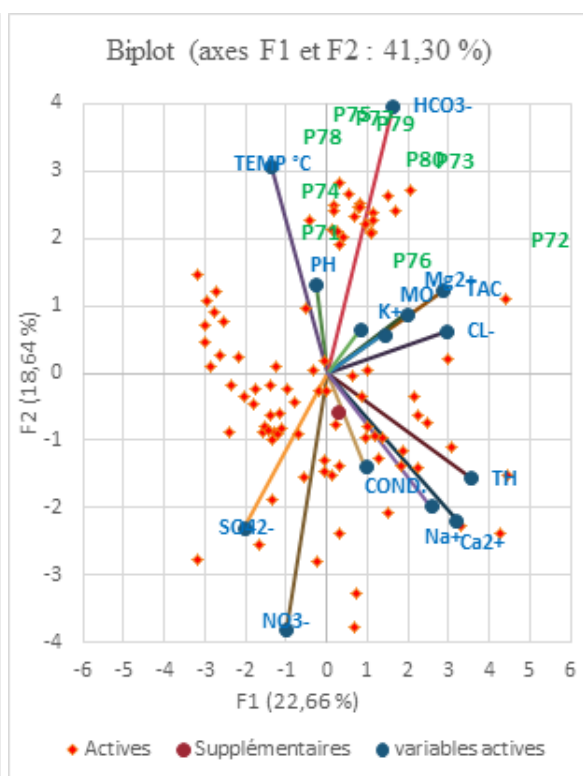


Figure 30: projection des individus de Bniimir sur le plan factoriel F1xF2 (41,30%)

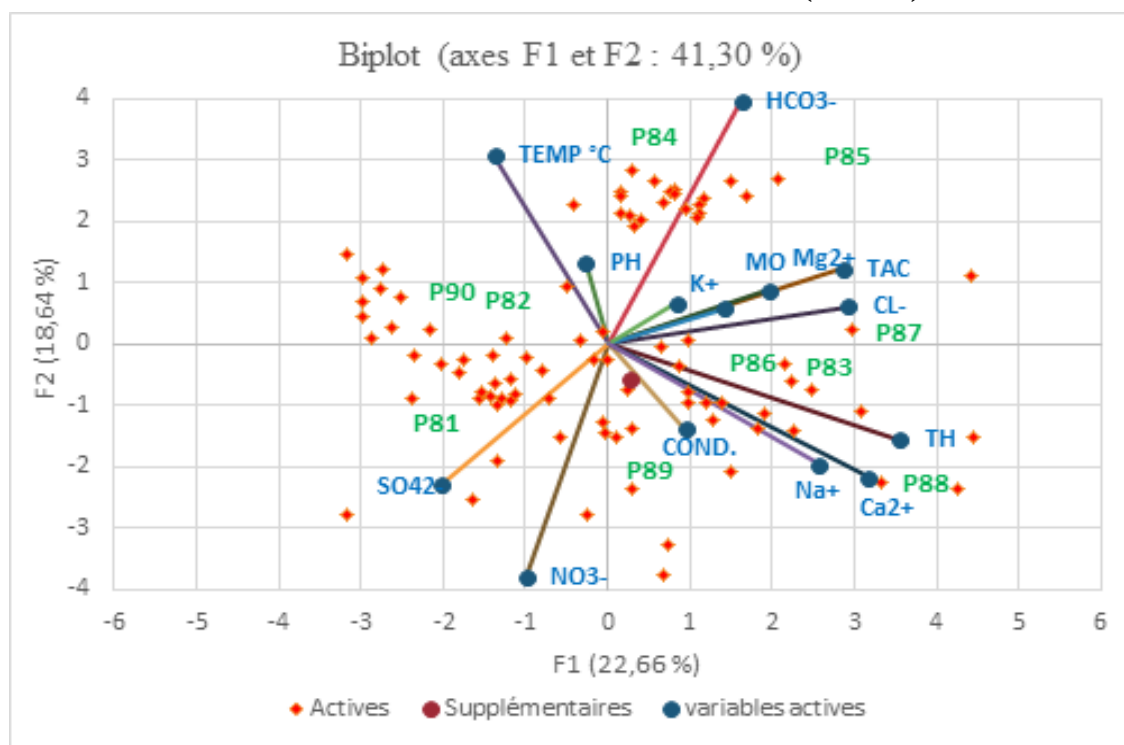


Figure 32: Figure 31: projection des individus de Bniimir sur le plan factoriel F1xF2 (41,30%)

Au niveau des graphiques (figures 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 et 30), une projection des variables et des individus sur le plan factoriel F1 x F2 de variabilité de 41,30 %, nous assistons à une progression ou évolution des concentrations des variables de la matière organique MO et la matière minérale telle que Na^+ et Cl^- dans toutes les régions sur l'axe F1 sauf le douar de Fassis qui a une faible minéralisation. Parallèlement, la concentration de la dureté (TH) assez importante dans les sites d'étude de BniHassan (I.) et Lgufaf (F). De même, les régions de O Brahim (A) et Bnihassan (I) connaissent des concentrations très élevées en sulfates SO_4^{2-} et nitrates NO_3^- par rapport aux autres sites d'étude.

Sur l'axe F2, on observe une diminution de la Température, la conductivité électrique et le pH (ça reste toujours proche de la neutralité) des régions de BniAmir (H) et Fokra (G) vers la région de Lgufaf (F), avec la même manière que pour les concentrations de Mg^{2+} , K^+ et HCO_3^- ; et vis-versa en ce qui concerne la concentration de Ca^{2+} en diminuant de bas en haut sur l'axe F2.

Les régions de Lgufaf (F) et Bnihassan (I) sont plus minéralisées, par contre que les douars de Fokra (G) et Bnihassan (I) sont les plus bicarbonatées (TAC, HCO_3^-), par rapport aux autres régions étudiées, de plus les régions de OuledBrahim (A) et OuledAzouz (B) sont plus sulfatées et nitrées que les autres régions.

Au niveau des régions Fokra (G) et BniAmir (H), on connaît une concentration élevée en HCO_3^- , Mg^{2+} , K^+ et la conductivité électrique en relation avec l'influence de la température par rapport aux autres régions d'étude.

Chapitre II

Etude de fluor dans l'eau, sol et végétation

Chapitre 2 : étude de fluor dans l'eau, sol et végétaux de la region de Khouribga

1 Résultats et discussion

1.1. Teneur en fluor dans l'eau

90 puits ont été prospectés dans les différents douars de la zone d'étude, quatre paramètres : la profondeur du puits, la température, le pH et la conductivité de chaque prélèvement ont été mesurés sur place, les résultats trouvés sont présentés dans le (tableau21):

Tableau 21: résultats de dosage des ions fluorures dans les eaux souterraines

Concentration des Ions Fluorure (F-) dans les Eaux Souterraines de Khouribga							
Douars	Ouled Brahim	Puits	Profondeur	PH	Temp °C	Cond. Us/cm	F-
		P1	25	9,95	20	942	1,9
		P2	20	6,7	18	1050	1,3
		P3	15	6,7	18	668	0,88
		P4	25	6,8	19	215	0,54
		P5	30	6,8	18	1309	0,49
		P6	26	6,8	17,8	980	1,3
		P7	10	6,8	18	1245	0,37
		P8	15	6,7	20	995	0,33
		P9	7	7,4	20	595	0,36
		P10	8	6,9	19	1225	0,25
	Ouled azouz	P11	15	7,05	16,8	930	0,34
		P12	22	7,22	17	618	0,18
		P13	16	7,47	16,9	1423	0,24
		P14	20	7,39	17	1584	0,16
		P15	9	7,06	16,6	1672	0,08
		P16	16	7,76	16,2	1117	1,93
		P17	10	7,43	17	1069	1,18
		P18	15	7,18	17	1674	0,52
		P19	12	7,86	17,6	1289	0,54
		P20	15	6,75	17,5	803	0,52
	Fassis	P21	10	7,18	18,9	1011	0,14
		P22	15	7,18	19	929	0,11

		P23	15	7,15	18,6	531	0,11
		P24	13	7,12	19	490	0,11
		P25	15	7,17	20,9	488	0,12
		P26	18	7,12	21,8	539	0,11
		P27	20	7,15	20,6	562	0,13
		P28	17	7,09	20,7	532	0,16
		P29	18	7,07	20,7	500	0,13
		P30	18	7,46	20,7	542	0,14
	Elhamri	P31	15	8,2	16,4	239	0,58
		P32	14	7,45	16,4	627	1,2
		P33	14	7,19	17,3	580	1,05
		P34	18	7,66	16,4	588	1,3
		P35	21	7,43	17,3	577	1,07
		P36	18	7,36	16,5	1114	0,94
		P37	19	7,05	16,7	236	0,16
		P38	19	7,57	166	489	1,03
		P39	15	7,19	16,8	910	1,15
		P40	18	7,24	17	851	0,16
	Ouledabdou	P41	17	6,7	16,7	705	0,63
		P42	15	6,19	16,2	1207	0,64
		P43	19	7,36	17	348	1
		P44	17	7,13	16,5	1463	0,73
		P45	14	7,38	16,7	1387	0,62
		P46	14	7,35	16,3	1251	0,61
		P47	16	7,35	16,3	952	1,15
		P48	12	7,34	16,4	1202	1,2
		P49	15	7,88	16,5	757	1,3
		P50	12	7,36	16,1	694	1,05
	Lgufaf	P51	15	7,33	16,7	547	0,09
		P52	15	7,35	16,7	816	0,25
		P53	20	7,15	16,8	264	0,16
		P54	18	6,16	16,4	1011	0,21
		P55	18	6,76	16,5	852	0,16

		P56	13	7,1	16,5	715	0,16
		P57	19	6,88	16,8	670	0,15
		P58	13	7,16	16,6	658	0,18
		P59	12	7,43	16,4	1115	0,12
		P60	16	6,25	16,5	869	0,16
	Fokra	P61	45	7,25	19,4	855	1,65
		P62	52	7,24	19,3	916	1,2
		P63	70	7,39	19,3	833	0,71
		P64	75	7,62	19,4	305	0,71
		P65	28	7,86	19,5	906	0,36
		P66	40	7,8	19,5	842	1,3
		P67	45	7,95	19,5	942	0,69
		P68	40	7,41	19,5	1041	1,4
		P69	18	7,87	19,5	1149	0,64
		P70	38	7,19	19,3	232	0,58
	Bniamir	P71	47	7,1	19,2	950	0,36
		P72	65	6,96	19,2	1185	0,66
		P73	54	7,6	19,1	1265	0,42
		P74	63	7,2	19,2	885	0,32
		P75	48	7,11	19,2	952	0,34
		P76	53	7,21	19,1	1158	0,45
		P77	35	7,25	19,3	904	0,15
		P78	63	7,13	19,3	1051	0,11
		P79	45	7,19	19,2	846	0,16
		P80	58	7,61	19,3	893	0,14
	Bnihassan	P81	15	7,27	19,2	744	0,27
		P82	18	7,52	18,5	649	0,25
		P83	14	6,18	18,5	416	0,21
		P84	14	7,87	19,3	213	0,26
		P85	15	7,18	19,3	213	0,33
		P86	20	7,57	18,9	956	0,13
		P87	16	7,3	19,1	268	0,32
		P88	15	7,11	18,6	983	0,33

	P89	17	6,9	18,6	806	0,28
	P90	15	7,18	18,5	531	0,26

Des prélèvements ont été faits avec une moyenne de 10 puits pour chaque douar. Nous nous sommes basé sur la moyenne des résultats qui sont présentées dans le tableau 22 :

Tableau 22: concentration moyenne des ions fluorure

Nom	Nbre/ Puits	pH	Temp	Cond	F-
Oueledbrahimi	10	7,155	18,78	922,4	0,772
Oueldazouz	10	7,347	16,96	1217,9	0,569
Fassis	10	7,169	20,09	612,4	0,126
Elhamri	10	7,434	16,74	621,1	0,843
Ouledabdoun	10	7,254	16,47	996,6	0,893
Lgufaf	10	7,08	16,7	151,7	0,164
Fokra	10	7,556	19,42	602,1	0,924
Bniamir	10	7,236	19,21	1008,9	0,311
Bnihassan	10	7,208	18,85	577,9	0,264

D'après l'OMS la valeur limite de fluor dans les eaux souterraines est de 1,5 mg/l dans les pays humides et de 0,7 mg/l pour les pays secs et semi arides tel que le Maroc, alors on va comparer les valeurs moyennes trouvées avec les valeurs limites (figure 33).

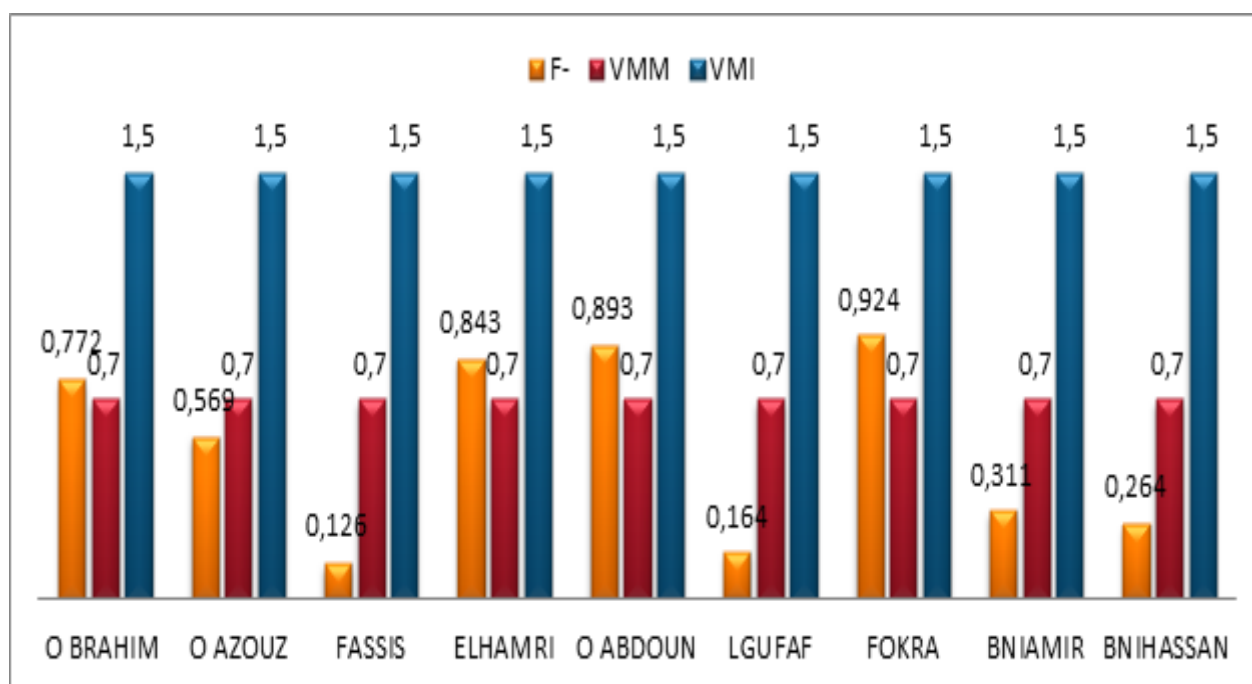


Figure 33: concentration moyenne des ions fluorure dans les eaux souterraines de la région de khouribga en mg/l en fonction des valeurs guides national et international.

On constate que la plupart des valeurs moyennes des ions fluorures sont inférieures à la valeur fixée dépasse la limite fixé par l'OMS mais elles sont supérieurs avec celle fixé par le Maroc. Les teneurs moyennes de fluor dans les eaux souterraines sont comprises entre 0,126 mg/l et 0,924 mg/l ce qui dit que les eaux souterraines de la région de Khouribga ne sont pas très riches en fluor mais les conditions climatiques sèches causent une forte consommation d'eau par jour entrainant une accumulation des ions fluorure sur les dents de la population et les animaux et provoque un changement de la couleur du blanc vers le jaune vers une couleur verdâtre à noir avec le temps. Ces resultats sont compatibles avec celles trouvées par Mountadar en 2002 qui montre que les ions fluorures ont un effet sur l'environnement de la région de Khouriobga (Mountadar et al., 2002, Bouraji et al., 2000). Cette remarque est constatée aussi par Eljaoudi dans ses études nationales sur le fluor dans les eaux souterraines du Maroc qui indique que les régions de Khouribga et Bengurir sont les plus connus par cette maladie (Eljaoudi et al., 2014).

La région de Khouribga parmi plusieurs régions phosphatées au Maroc connue par l'excès des ions fluorures tel que la région d'Elyoussoufia qui contienne des concentrations importantes en fluorures de l'ordre de 3 à 4 mg/l en moyenne (Moufti et al., 2004).

Les valeurs trouvées sont présentées dans une carte pour bien localiser les puits nous constatons une forte concentration de fluor qui sont divisées entre faibles, moyennes, fortes, et très fortes concentration (figure 34).

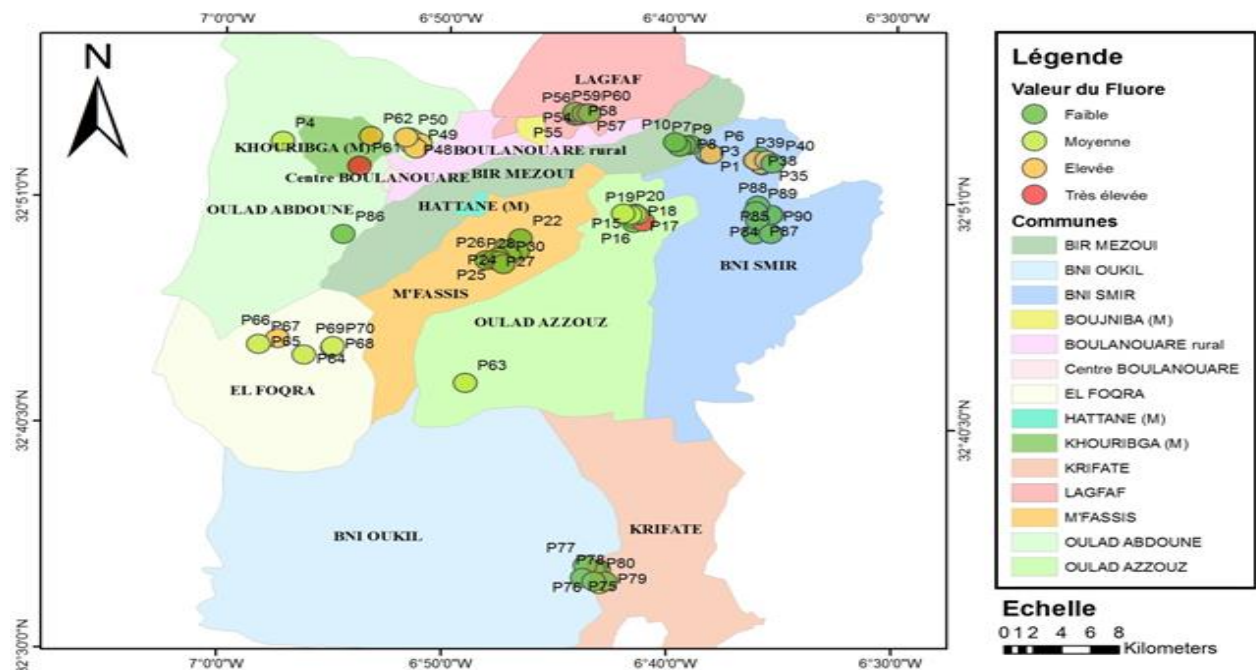


Figure 34: répartition des puits en fonction de la concentration des ions fluorure F⁻ dans les puits de la région de Khouribga en mg/l

D'après la carte, nous constatons que la plupart des puits des douars contiennent des valeurs entre faible et moyennes sauf les douars Benismir, Oueledazouz et Oueledabdoun où il y'a des puits qui contiennent des valeurs élevées à très élevées, ce qui reflète l'attaque intense de la population de ces douars par la maladie de fluorose dentaire sans oublier les animaux atteints par une maladie commune à la fluorose s'appelle 'Daghammouss'.

Parmi les études réalisées au Maroc sur la problématique de l'excès des ions fluorure dans les eaux de boisson, on trouve celle de Mountadar et al. sur la contamination des eaux souterraines et des soies par les fluorures et leur impact à proximité des mines et d'usines d'exploitation des phosphates (Maroc) qui montre que les teneurs en fluorures sont beaucoup plus importantes que celles existant dans l'eau, ceci est dû à l'accumulation des poussières fluorées d'origine phosphatière, d'une année à l'autre (Mountadar et al. 2000). Autre étude réalisée par Eljaoudi sur la teneur en fluorures des eaux de puits des régions rurales au Maroc, qui montre que les teneurs en ions F⁻ varie d'une région à une autre dans le Maroc 0,58 mg/l et 0,68 mg/l comme valeurs minimales pour les régions de Taza et Tanger et 7,76 mg/l et 8,95 mg/l comme valeurs maximales pour les régions de Khouribga et Bengrurir, ces deux dernières régions sont les plus atteintes par la maladie de la fluorose dentaire (Eljaoudi et al., 2014). Ces résultats sont compatibles avec le travail de Hakeil sur les différents composants de la région de Khouribga « eau, sol et végétation », qui dit que les eaux souterraines de la même région contiennent du fluor avec une variation d'un douar à un autre, 1,5mg/l pour Fokra et 0,43 mg/l pour Bnikhlef. Tous ces travaux sont compatibles avec notre étude sur les eaux de puits de la région rurale de Khouribga dont la valeur moyenne 0,92 mg/l pour Fokra et 0,13 mg/l pour Fassis. Ces résultats confirment que la présence des ions F⁻ dans les eaux de boisson est liée à la présence du phosphate dans la région (Hakeil et al., 1986).

À l'échelle nationale des études réalisées sur la problématique de la fluorose industrielle, on trouve principalement les travaux de Amelal dans la région d'Eljorf lasfar et l'étude de Amrani dans la région de Khouribga (Amrani, 2009). Les deux régions sont connues par l'exploitation du phosphate, ils montrent que l'eau de la région contient des teneurs assez importantes des ions fluorure ce qui conduit à une attaque par la fluorose dentaire avec le temps chez la population de la zone.

À l'échelle internationale plusieurs études ont été réalisées dans ce sens. Au Sénégal une étude montre que la concentration de F⁻ varie entre 0,1 mg/l et 7,4 mg/l, et que la prévalence de la fluorose dentaire n'attaque que les régions qui contiennent plus de 4mg/l de fluor et la fluorose osseuse chez les adultes entre 40 et 60 ans dans ceux qui dépassent 7,4 mg/l.

Ethiopie et Tanzanie sont les plus attaquées par la fluorose dentaire et osseuse avec une teneur proche à 10 mg/l et à 21 mg/l (Mazet, 2002) (Fatou, 2004)

La prévalence de la fluorose dentaire et osseuse dépend non seulement de la présence des ions F⁻ dans les eaux de boisson mais peut être à sa présence dans les aliments et la végétation à cause de la poussière dégagée par les usines de phosphate (Amrani, 2009) sans oublier le sol et la végétation de la zone (hakeil et al., 1986).

1.2. Teneur en fluor dans les végétaux de la région de Khouribga

Les résultats trouvés après le dosage des ions fluorures, pour les 11 échantillons végétaux prélevés, sont présentés dans le tableau 23:

Tableau 23: teneur en F⁻ mg/l dans les végétaux de la région de Khouribga

Végétaux	pH	F ⁻ (mg/l)
Chiba	8,8	25,9
Slawi	5,3	25,1
Citron	6,9	25
Menthe	0,354	25,6
Pomme	0,99	26,1
Petit pois	1,34	26
Olive	0,64	25
Courgette	1,33	26
Pêche	2,51	26
Luzerne	0,361	25,7
Abricots	0,223	25,8

D'après les résultats nous constatons que la majorité des végétaux prélevés contiennent une teneur assez importante de fluor qui varie d'un végétal à un autre. Comprises généralement entre 25 mg/g et 26,1 mg/g.

La présence des ions fluorure dans les plantes de la zone du en premier lieu, à la poussière dissoute sur leur surface qui proviennent des dégagements des cheminées pendant l'exploitation du phosphate, et en deuxième lieu aux eaux souterraines utilisées dans l'irrigation de ces plantes. Ce changement est fait en fonction de pH, par ordre successif : l'arbre de citron et l'olive avec 25mg/g, la plante de slawi avec 25,1 mg/g, la menthe avec 25,6 mg/g, luzerne avec 25,7 mg/g, l'abricot avec 25,8 mg/g, chiba avec 25,9 mg/g, la pêche et le petit pois avec 26 mg/g, et enfin les pommes avec 26,1 mg/g. Plusieurs études ont été faites dans le même sens, le dosage des ions fluorures dans les végétaux c'est le cas pour

l'étude de Amelal qui a fait une comparaison entre la teneur en fluor dans une zone 'zone témoin' très loin de la zone où il y'a une exploitation du phosphate qui montre aussi que les plantes qui existe à proximité de l'usine contiennent des valeurs supérieurs à celle qui sont loin. De même les végétaux contiennent une teneur importante en fluor due à la pollution atmosphérique, 129 ppm pour le maïs et 41 ppm pour la paille varient en fonction de la situation géographique par rapport à l'usine (Amelal, 2007).

1.3. Teneur en fluor dans le sol de la région de Khouribga

Après l'analyse des échantillons de sol prélevés des valeurs en fluor ont été notées dans le (tableau 24) :

Tableau 24: teneur en F- (mg/l) dans le sol

Echantillon	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Prof (m)	0	3	6	9	12	15	18	21
F- mg/l	0,97	1,33	2,18	3,26	3,5	3,61	20,1	28,3

D'après les résultats enregistrés on constate que la teneur en fluor augmente avec la profondeur, et il est presque nul en surface 0,97mg/g. Lorsque la profondeur est de 3m on retrouve 1,33 mg/g et ainsi de suite jusqu'à une profondeur de 21m pour laquelle on a 28,3 mg/g de fluor.

Plusieurs études faites pour savoir la concentration des ions fluorure dans le sol, à l'échelle nationale on trouve l'étude d'Amelal à Eljorflasfar qui dit que la teneur en fluor pour le sol est variable en fonction de la distance qui sépare le point de prélèvement à l'usine, ce qui influence directement ou indirectement sur l'homme et l'environnement de la zone.

Conclusion

Depuis la création de l'usine de l'office chérifien de phosphate à Khouribga l'Homme et l'animal souffrent de la maladie de fluorose surtout dentaire, sans oublier la végétation de la région est touchée.

Les analyses faites confirment que la teneur en fluor dans les eaux souterraines consommées par la population et les animaux en générale comprises entre des valeurs moyennes a élevées, et vu la consommation intense des eaux dans la région de Khouribga à cause des conditions climatiques sèches ce qui provoque une accumulation des ions fluorure avec le temps. Ce qui reflète la souffrance des gens de la région par la maladie de fluorose dentaire.

La végétation et le sol de la région subissent des analyses au laboratoire, montré qu'ils contiennent des teneurs importantes des ions fluorure varient en fonction de la situation géographique par rapport à l'usine. Il est à noter que les feuilles des plantes dont la majorité si on ne dit pas tous les végétaux au tour de l'usine sont brûlées. Ce qui provoque des intoxications intenses pour l'Homme et l'animal de la région de Khouribga.

La problématique de l'excès des ions fluorures dans les trois compartiments l'eau, sol et végétation est la cause principale de la souffrance de la population de Khouribga par la fluorose dentaire depuis des années. Il constitue un problème grave pour l'Homme et l'environnement. Ce qui nous pousse à chercher des solutions sérieuses et convenables pour faire face à ce problème.

Chapitre III

Traitement de fluor par l'alumine activé et le charbon actif

Chapitre 3 : traitement des ions fluorures par adsorption par l'alumine activé et le charbon actif

1. Résultats et discussion

Le temps de contact, le pH et la quantité de l'adsorbant, les principaux facteurs qui influence sur le taux de rendement d'élimination des ions fluorures dans les eaux.

Vu les expériences faites pour les trois situations, on a trouvé des teneurs variables pour les deux adsorbants en fonction des trois paramètres. Ces résultats sont présentés dans le tableau 25 :

Tableau 25: concentration des ions fluorure dans les eaux fluorées.

		Alumine activé (ppm)	Charbon actif (ppm)	Avant le traitement	pH fixe	Quantité fixe
Temps	30 min	34,4	36,8	74	6,1	3
	60 min	24,4	32,3			
	120 min	20,6	28,5			
		Alumine activé (ppm)	Charbon actif (ppm)	Avant le traitement	pH fixe	Temps fixe
Quantité d'adsorbant	3 g	32,5	60	74	6,1	temps de filtration
	6 g	19,7	49,7			
	9 g	12,8	40,2			
		Alumine activé (ppm)	Charbon actif (ppm)	Avant le traitement	Quantité fixe	Temps fixe
pH	5	18	38,1	74	6,1	temps de filtration
	8	39	43,4			

Le tableau 25 représente la teneur en fluor avant et après le traitement par l'alumine activé et le charbon actif, et selon les trois paramètres temps de contact, quantité d'adsorption et le pH. Le taux de rétention des ions fluorures pour les trois facteurs est présenté dans les figures 33 et 34.

1.1. En fonction du temps de contact

Les essais d'adsorption en fonction de temps de contact pour l'alumine activé et le charbon actif montre que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de temps jusqu'à un moment donné dans laquelle se rapproche à une valeur constante qui indique le

point d'équilibre entre l'eau traité et l'adsorbant. Selon cette expérience la procédure de traitement d'élimination des ions fluorure passe par trois phases (figures 36 et 35):

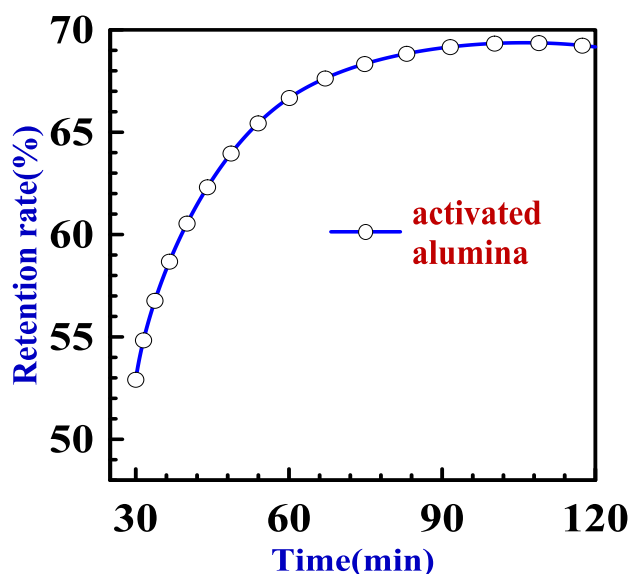


Figure 36: rétention rate % (alumine activé)

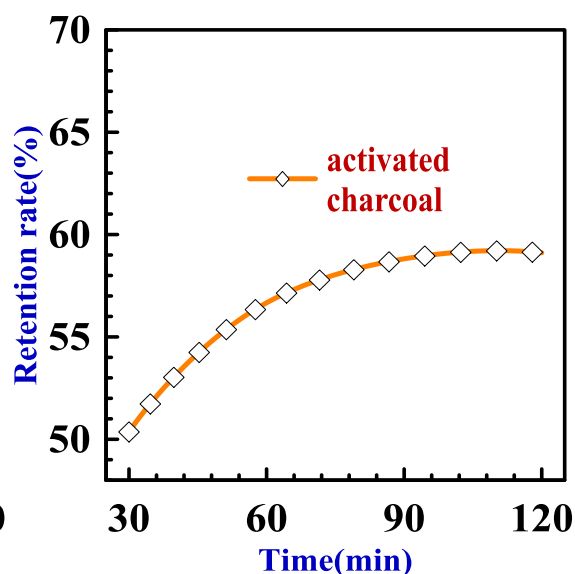


Figure 35: rétention rate % (charbon actif)

La 1ere c'était avant 30 min de contact dont le taux de rétention est rapide 53,51% pour l'alumine activé et 50,27%, cette rapidité du a l'affinité de la surface d'adsorbant et la force d'entraînement et de diffusion dans le milieu poreux (figures 35 et 36).

La 2eme c'est entre 30 min et 60 min qui consistent la migration des ions fluorures vers les pores internes de l'adsorbant, dont le taux de rétention est de 67% pour l'alumine actif et 56,35% pour le charbon actif (figures 35 et 36).

La 3eme phase lorsqu'on dépasse les 60 min dont le taux de rétention est presque constant 69,46 % pour l'alumine activé et 58,78 % pour le charbon actif (figures 35 et 36).

Les résultats trouvés sont en accord avec celles de BenNaser trouvées pour ces travaux concernant l'élimination des ions fluorures par les différents procédés de traitement, aussi avec les résultats trouvées par fan et al, qui fixe le temps nécessaire pour une bonne rétention de ces ions inférieur de 60 min (BenNaser, 2014).

1.2. En fonction de la quantité d'adsorbant

Des essais d'adsorption des ions fluorures dans les eaux ont été réalisées en faisant varier la quantité d'adsorbant de 3g, 6g et 9g ce qui influence sur le taux de rétention (figure 35 et 36):

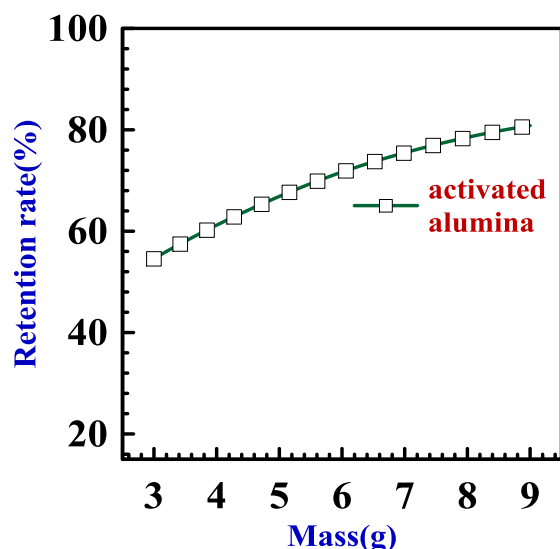


Figure 37: rétention rate % (alumina activé)

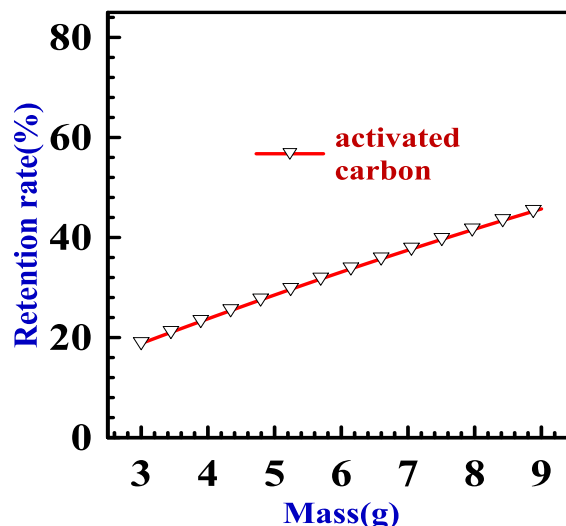


Figure 38: rétention rate % (charbon actif)

Les résultats montrent que le taux de rétention augmente avec la quantité de l'adsorbant de 56% à 73,37 % pour l'alumine activé et de 18% à 32,83% pour le charbon actif. Lorsqu'on passe d'une quantité de 3g à 9g et un taux de rétention de 82,7% pour l'alumine activé et 45,67% pour le charbon actif, ce qui indique que le taux d'élimination des ions fluorures augmente avec l'augmentation de la surface d'adsorption (figure 18 et 19). Tunuer et al, Anis Bennaser ont trouvé que le taux de rétention est de 96% et 89% pour une quantité inférieure ou égale à 15g/L-1 (BenNaser, 2014).

1.3. En fonction de pH :

Le pH des eaux préparées est de 6,1, pour cette raison et pour savoir l'effet de pH sur le taux de rétention des ions fluorures, on ajuste le pH par l'ajout de HCL 0,1 pour qu'il devienne acide 5 et NaOH pour qu'il devienne basique 11.

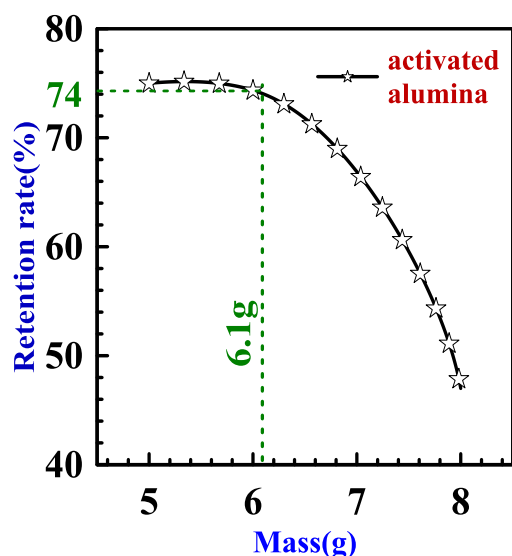


Figure 40: rétention rate % (alumina activé)

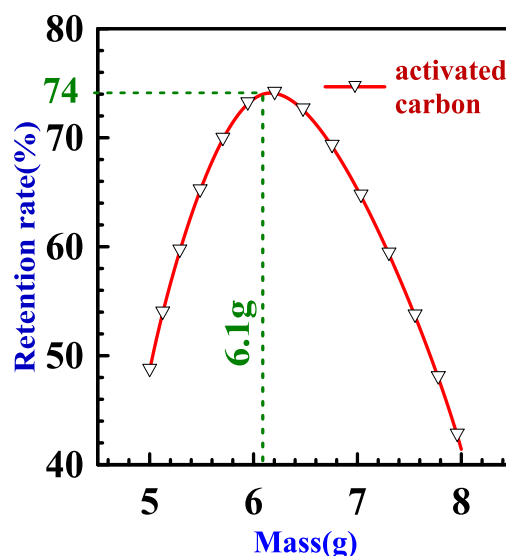


Figure 39: rétention rate % (charbon actif)

Le pH de l' eau préparée est 6.1, et afin de savoir l'effet du pH sur le taux de rétention des ions fluorure, le pH a été ajusté en ajoutant HCL 0,1 pour qu'il devienne acide (pH5) et NaOH pour qu'il devienne basique (pH 11).

Les résultats obtenus après la détermination des ions fluorure dans ces eaux dans les deux cas, montrent que le taux de rétention dans le milieu acide (pH = 5) est de 75,67% pour l'alumine activée et 48,35% pour le charbon actif. Cependant dans le milieu de base (pH=8) nous avons obtenu un taux de rétention de 47,3% pour l'alumine et 41,35% pour le charbon actif (Figure 39 et 40). Par conséquent, il semble que le pH du milieu considérablement influence le taux de rétention de fluorure dans l'eau. Ces résultats sont presque compatibles avec ceux trouvés BenNasr (BenNaser, 2014). Ces résultats montrent que le pourcentage d' élimination de ions fluorure pour une eau acide est supérieure à une eau basique pour l'alumine activée et l'inverse pour le charbon actif ce qui fait remarquer que le pourcentage de fixation varie selon la nature de pH, ils concluent donc que ce dernier a un effet sur la rétention des ions fluorures selon l'adsorbant choisi.

Conclusion

Les eaux souterraines dans la région de Khouribga constituent une ressource importante pour la population, comme eau de boisson, pour l'irrigation et pour les animaux. Ce qui oblige de faire des essais pour éliminer le plus possible l'excès des ions fluorure dissoutes dans ces eaux, et pour cette raison on y a essayé par la technique de l'adsorption sur des lits d'alumine activé et des lits de charbon actif.

Le taux de rétention des ions fluorures varie en fonction du temps de contact, la quantité de l'adsorbant et le pH. La rétention est de 67% avec l'alumine activé et 56,35% avec le charbon actif la durée de contact est entre 30 min et 60min pour les deux adsorbants. De 96% avec l'alumine activé et 89% avec le charbon actif quand la quantité des adsorbants est de 9g. Et de 76,67% avec l'alumine activé et 48,35% avec le charbon actif quand le pH est acide (pH=5).

Par conséquent les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption sur les deux adsorbants constitue un procédé d'élimination des ions fluorure très efficace et adaptable vu leur pourcentage d'élimination, leur coût adéquat et leur disponibilité. Et entre les deux on remarque que l'alumine activé est plus efficace que le charbon actif.

Conclusion générale et perspectives



Conclusion générale et perspectives

Les eaux souterraines constituent les principales ressources pour les besoins de la consommation humaine dans beaucoup de pays, notamment, ceux en développement. Ces eaux souterraines sont très souvent contaminées par des éléments chimiques, tel que le fluor.

Le fluor est un élément minéral très répandu dans la croûte terrestre, il est présent aussi bien dans l'air, les sols, les aliments que dans les eaux naturelles et son excès dans l'eau de boisson engendrent des difficultés, telles que la fluorose dentaire, osseuse.

La région de Khouribga constitue la zone la plus connue par l'exploitation du phosphate depuis longtemps. Cette exploitation cause plusieurs impacts néfastes sur la population et l'environnement de la région dont principalement le problème de l'excès des ions fluorure dans les eaux souterraines « puits », c'est le problème de fluorose dentaire d'une manière intense.

L'objectif de ce travail est l'étude de la défluoration des eaux de boisson de la région, accompagnée avec une étude de la qualité physicochimique des eaux souterraines de la région de Khouribga (TA, TAC, TH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , MO et HCO_3^-).

La problématique d'élimination des ions fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine, peut être réalisé par plusieurs procédés de traitement. Mais pour notre étude nous avons choisi le procédé de l'adsorption par l'alumine activé et le charbon actif, grâce à leurs couts et leurs disponibilités au Maroc.

Pour cela nous avons fait un prélèvement de 90 puits reparti dans les douars proches à la zone d'exploitation du phosphate, avec une fréquence de 10 puits pour chaque douar, 11 échantillons pour les végétaux et 8 échantillons pour le sol.

Selon les résultats des analyses effectuées. Les eaux souterraines de la région de Khouribga ont une bonne qualité organoleptique et physicochimique conforme aux normes nationale et mondiale. Nous avons enregistré des valeurs élevées pour le nitrate. Selon les représentations de Piper et Berkloff ces eaux sont caractérisées par la présence de deux types de facies hydro-chimiques (sulfaté calcique et magnésienne) pour tous les douars sauf Fokra et Bniamir qui ont un facies (bicarbonaté carbonaté calcique magnésienne).

Les résultats de dosage des ions fluorures dans les eaux de puits de la région de Khouribga montrent que la teneur en fluor varie entre 0,08 mg/l et 1,93 mg/l pour les eaux de puits, entre 25,1 mg/g et 26,1 mg/l pour les végétaux et entre 0,97 mg/g en surface 28,3 mg/g en profondeur pour le sol. Tous ces résultats sont supérieurs à la norme fixée par l'OMS 1,5 mg/l pour les zones humides et 0,8 mg/l pour les zones semi-arides.

D'où vient l'importance de la défluorisation des eaux de boisson pour protéger la population future contre le problème de fluorose dentaire causé par les fortes teneurs en fluor dans les différents composants de l'environnement. L'adsorption par alumine activé et le charbon actif a été effectué en fonction de trois paramètres : pH, temps de contact et la quantité de l'adsorption.

Les résultats montrent que le taux de rétention des ions fluorures varie en fonction du temps de contact, la quantité de l'adsorbant et le pH. La rétention est de 67% avec l'alumine activé et 56,35% avec le charbon actif la durée de contact est entre 30 min et 60min pour les deux adsorbants. De 96% avec l'alumine activé et 89% avec le charbon actif quand la quantité des adsorbants est de 9g. Et de 76,67% avec l'alumine activé et 48,35% avec le charbon actif quand le pH est acide (pH = 5).

Par conséquent les résultats obtenus mettent en évidence que l'adoption sur les deux adsorbants constitue un procédé d'élimination des ions fluorure très efficace et adaptable vu leur pourcentage d'élimination, leur cout adéquat et leur disponibilité. Et entre les deux on remarque que l'alumine activé est le premier adsorbant qui élimine une grande partie de fluor.

Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives relatives à la problématique de l'excès de fluor dans l'eau, le sol et la végétation pour protéger les générations futures dans la région de Khouribga et tous le Maroc contre ce problème. Alors il est important de:

- Sensibiliser la population de la région sur la gravité du problème de l'excès des ions fluorures dans l'eau.
- Utilisation les eaux embouteillés surtout pour les nouveaux nées.
- Brancher les douars avec des réseaux publics d'alimentation en eau potable.
- Traiter les eaux de puits.
- Tester d'autres matériaux.
- Tester les modalités d'un mélange entre deux matériaux
- Etudier l'élimination des autres polluants en eaux.
- Evaluer de la faisabilité économique du procédé de l'adsorption.
- Réaliser le traitement par alumine et le charbon.
- Penser sérieusement au problème.

Références Bibliographiques



- A -

- **Abdallaoui A. (1990).** Contribution à l'étude de la pollution des cours d'eau marocaines par les métaux lourds cas de l'oued Boufekrane (Maroc). D.E.S. Fac. Sci. Meknès. 281p.
- **Achour S. (1990).** La qualité des eaux du sahara septentrional en algérie. etude de l'excès en fluor.tribune de l'eau, cebedeau, 42 (542), 53-57.
- **Agarval M. Rai k. Shrivastav R. Dass S. (2003).** Defluoridation of water using amended clay, j. cleaner produc, pp 11 439.
- **Agency for toxic substances and disease registry (1993),** toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride and fluorine.
- **Aghzar N. Berdai H. Bellouti A. Soudi B. (2002).** Pollution nitrique des eaux souterraines au Tadla (Maroc), revue des sciences de l'eau / journal of water science, vol. 15, n° 2, p. 459-492.
- **Aidaoui CH., (2018).** Recherches phréatobiologiques dans la région du nord constantinois, université larbi ben m'hidi oum el bouaghi. These de doctorat. Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie, Algérie.
- **Ait boughrous. (2007).** Biodiversité, écologie et qualité des eaux souterraines de deux régions arides du maroc : le tafilalet et la région de marrakech, thèse à hydrobiologie souterraine, université cadi ayyad, faculté des sciences semlalia marrakech. Maroc.
- **Alyasi H. Mackey H. R. Mckay G. (2019.)** Removal of cadmium from waters by adsorption using nanochitosan. energy and environment. 1–18.
- **Amadou H. Sani Laouali M. Manzola A. S. (2014).** Caractérisation hydro chimique des eaux souterraines de la région de tahoua (niger). journal of applied biosciences 80:7161 – 7172.
- **Amlal M. (2007).** Contribution à l'étude analytique et toxicologique de la fluorose industrielle dans la région de jorf lasfar, thèse de doctorat, institut agronomique et vétérinaire hassan II Rabat
- **Amoras C. Petts G.E. (1993).** Hydrosystèmes fluviaux, collection écologie no 24, masson, paris,
- **Amouzig M. (1978).** Contribution à l'étude de la corrélation sol-eau-plante en région phosphatière. Thèse doctorat. Institut vétérinaire. IAV Hassan II Rabat Maroc.
- **Aroua A. (1981).** Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en algérie, semaine sur la déminéralisation de l'eau potable, alger, 14-19
- **Assimi B. (1980).** Contribution à l'étude de la fluorose industrielle dans la région de safi Thèse doctorat, Institut vétérinaire. IAV Hassan II Rabat Maroc.
- **Asta. J. (1980).** Etude de l'accumulation du fluor dans les lichens d'une vallée alpine polluée. environmental pollution (series a) 21 267-286
- **Ayad W. (2016).** Evaluation de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux souterraines : cas des puits de la région d'el-harrouch (wilaya de skikda), thèse de doctorat. Universite badji mokhtar – Faculté des sciences – Annaba.

- B -

- **Babayoko R. Kattie A.L. Roux H. Agneroh-eboi G. Koffi A. Guinan J.C. Die-kacou H. (1996).** Le fluor chez l'enfant ivoirien pourquoi et comment, revue odonto-stomatologie tropicale, tome xxx, n°3 septembre, p. 107-110
- **Baker A., Tierney D. P. et Peters C. (2002).** Land use and water quality. Hydrol. Proc. 17 (12), 2499–2501.
- **Beauchamp J. (2006).** Qualité et pollution des eaux souterraines. Université de Picardie Jules Verne.
- **Beaudet R. (1999).** Les eaux souterraines, document de soutien à l'atelier de travail de la commission. québec.
- **Belfakih a. (1986).** Contribution à l'étude comparative de la fluorose hydrotéllurique et industrielle : aspects épidémiologiques et perturbations biochimiques. Thèse doctorat, Institut vétérinaire. IAV Hassan II Rabat Maroc.
- **Belghiti M.L. Chahlaoui A. Bengoumi D. El moustaine R. (2013).** Etude de la qualité physico -chimique et bacteriologique des eaux souterraines de la nappe plio-quaternaire dans la région de meknès (maroc), larhyss journal, pp. 21-36
- **Belmehdi N. (2014).** Elimination du phosphore sous la forme des phosphates par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifiée au fer- fhmd .
- **Ben Nasr. (2014).** Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes. Thèse de doctorat, Université de sfax, Faculté des sciences, Tunisie
- **Benadela L. Bekkoussa B. (2017).** Application des méthodes d'analyses statistiques multivariees a l'etude de la mineralisation des eaux du systeme aquifere de la plaine de ghriss (nord- ouest algerien) application of multivariate statistical analysis methods to the study of the mineralization of the aquifer system waters the plain of ghriss (north west algeria) march. l'élimination du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine.
- **Benmasseoud F. (2007).** Qualité physico-chimique, métallique et bactériologique des eaux de l'estuaire du Bou Regrag et impact sur la biologie et la démographie de *Venerupis decussata* (Linne, 1758) et *Cardium edule* (Linne, 1767). Thèse de doctorat d'état. Université Mohammed V – Agdal, Faculté des sciences Rabat. N° d'ordre : 2367. 306p.
- **BenNaser A. Walha K. Puel F. Mangin D. Ben Amar R. Charcosset C. (2014).** Precipitation and adsorption during fluoride removal from water by calcite in the presence of acetic acid. Dessalement et traitement de l'eau . Volume 52. Numéro 10-12
- **BenNasser L., Fekhaoui M., Benoit-Guyoud J. L. and Merlin G. (1997).** Influence of tide on water quality of lower Sebou polluted by Gharb plain wastes (Morocco)., Wat. Res. 31, 4, 867– 867.
- **Blanco C. Giraldez F. J. Prieto N. Moran L. Andres S. Benavides J. Tejido M. L. Bodas R. (2014).** Effects of dietary inclusion of sunflower soap stocks on nutrient digestibility, growth performance, and ruminal and blood metabolites of light fattening lambs. j. anim. sci. 92: 4086-4094.
- **Boeghin J.C.(2001).** Techniques d'ingénieur, environnement. edition : techniques d'ingénieur, paris. pp : 110 – 111.

- **Boisvert M. M.(2009).** Impacts des fortes concentrations en fluorures dans les eaux souterraines du centre du vietnam problématique et solutions proposées. Thèse de doctorat. Centre universitaire de formation en environnement université de sherbrooke, Canada
- **Bosca C. (2002).** Groundwater law and administration of sustainable development, mediterranean magazine, science training and technology, n° 2, pp : 13-17.
- **Boubia Y. (2003).** Contribution à l'étude de la fluorose industrielle dans la région de eljorf lasfar, maroc, thèse de doctorat, institut agronomique et vétérinaire hassan ii rabat,
- **Bouchahm N. Achour S. (2005).** Qualité des eaux souterraines des aquifères de la région orientale du sahara septentrional algérien, journal algérien des régions arides, Larhyss Journal.
- **Bouchemal F. Achour S. (2015).** Qualité physico-chimique et paramètres de pollution des eaux souterraines de la région de biskra, larhyss journal, issn 1112-3680, pp. 197-212,
- **Bouhdich R. (2005).** Contribution à l'étude des aspects cliniques, épidémiologiques et socio-économiques de la fluorose industrielle dans la zone de safi maroc, thèse de doctorat, institut agronomique et vétérinaire hassan ii rabat.
- **Bouraji a. garmes h. mountadar m. (2000).** Contamination des eaux souterraines et des sols par les fluorures et leur impact à proximité des mines et d'usines d'exploitation des phosphates (maroc) , oiseau, pp. 61-70.
- **Bouroche J. M. et Saporta G. (1980).** L'Analyse des données, que sais-je, Presses universitaires de France, 127p.
- Boutin C. Coineau N. (1990). "régression model" "modèle biphasé d'évolution" et origine des microorganismes interstitiels continentaux. revue de micropaléontologie, 33,3-4: 303-322.
- **Boutin C. Boulanouar.M. (1983).** Méthodes de capture de la faune stygobies. expérimentation de différents types de pièges appâtés dans les puits de marrakech (maroc occidental).bull .fac .sci.marrackech, section sci . de la vie ,2 :5-21.
- **Boutin C. Messouli M Coinean. (1992).** Phylogénie et biogéographie évolutive d'un groupe de metacrangonyctidae, crustacés amphipodes stygobies du maroc. ii - cladistique et pale biogéographie. stygologia, 7(3):159–177.
- **Bretzler A. Annette J. C. (2015).** The geogenic contamination handbook: addressing arsenic and fluoride in drinking water. agc. 1- 5.
- **Bricha S. Ounine Kh. Oulkheir S. El haloui N., Attarassi E. (2007).** Etude de la qualité physicochimique et bactériologique de la nappe phréatique m'nasra (maroc). afrique science, pp 391 – 404
- **Brière F. G. (2000.).**Distribution et collecte des eaux. pp. 399
- Brouwer I.D. Dirks O.B. Bruin A. Hautvast J.G. (2006). Defluoridation of water, lancet. . 8579: 223-5.
- **Burkhalter R.A. Mix T.J. Mccall M.F. Provost D.O. (1984).** "assessing cyanide contamination from an aluminum smelter." environmental sampling for hazardous wastes. american chemical society, washington: p 15-26.

- C -

- **Chaker H. K., Slimani A., (2014).** Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux d'abreuvements des ruminants dans la zone semi-aride d'Oum El Bouaghi : Nord-est de l'Algérie, thèse de doctorat. Institut des sciences agronomiques, université d'El Tarf, Algérie, 10p.
- **Chan J.T. Coh S.T. (1996).** Fluoride content in cafeianted, decaffeinated and herbal teas. cariesres. 30 (1) : 88-92
- **Chavassieux P. Meunier P.J. (1995).** Bénéfique et risque des apports fluorés. Arch pédiatre. pp. 568-572.
- **Cheggour M., (1988).** Contribution à la l'étude d'un milieu paralique : l'estuaire du Bou-Regrag (côte atlantique Marocaine); conditions écologiques globales : Etude de la contamination métallique. Thèse de troisième cycle E.N.S. Takadoum. Rabat, 337p.
- **Chittour C.E. (2008).** Physicochimie des surface : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, pp. 415-17.
- **Collin J.J. (2004).** Les eaux souterraines. edition belin, pp : 56 -59.
- **Creuzé des Châtelliers M. Dole-olivier. (1991).** Limites d'utilisation du sondage de type bou-rouch pour la capture de la faune interstitielle. (i) traçage chimique au chlorure de sodium-c.r. acad. sci. paris, 671-676.

- D -

- **D.D.A.S.S. (2000).** D'île de france,service santé-environnement.
- **Danielopol D. LD. Pospisil P. Rouch R. (2003).** Biodiversity in groundwater : a large-scale view. trends in ecology and evolutions, 15(6):223–224,
- **Danielopol, D. L., J. Gibert, C. Griebler, A. Gunatilaka, H. J. Hahn, G. Messana, J. Notenboom, B. Sket. (2004).** Incorporating ecological perspectives in european groundwater management policy. environmental conservation 31:1–5
- **Daubrée A. (1887).** Les eaux souterraines à l'époque actuelle, leur régime, leur température, leur composition, au point de vue du rôle qui leur revient dans l'économie de l'écorce terrestre, tome 1.
- **Debieche. T.H. (2002).** Evolution de la qualité des eaux (salinite, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté.
- **Degremont G. (2005).** Technique de l'eau, tome 1, 10ème édition, edit. tec et doc, pp: 3-38,
- **Derwich E. Benaabidate L. Zian A. Sadki O. Belghity D. (2010).** Caracterisation physico-chimique des eaux de la nappe alluviale du haut sebou en aval de sa confluence avec oued fes, larhyss journal, pp. 101-112
- **Desjardins R. (1997).** Le traitement des eaux , edition de l'école polytechnique de montréal, pp; 182-238.
- **Diawara C. K. (2004).** Contribution à l'étude de la rétention du fluor et de métaux lourds en solution par des procédés membranaires de nanofiltration et d'ultrafiltration. Application

- à des eaux de boisson de France et du Sénégal et à des solutions de métaux lourds », Th. doet., Sénégal, UEAD, Fac. Sciences Tech. pp.75-83.
- **Diawara C.K. Essi-tome H. Ihassani A. Pontie M. Buisson H. (2004).** Filtrations membranaires et qualité de l'eau de boisson en Afrique : Cas du fluor au Sénégal,
 - **Diop S. N. (2010).** Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile, thèse de doctorat. Faculté des Sciences et Techniques. Dakar.
 - **Dissanayake C.B. (2007).** Le problème du fluorure dans les eaux souterraines du Sri Lanka -Gestion environnementale et santé. Journal international d'études environnementales. Volume 38, 1991 - Numéro 2-3.
 - **Djelloul Z. Djelloul A. Bedjaoui A. KaidOomar Z. Attar A. Daudon M. Addou A. (2006).** Lithiase urinaire dans l'ouest algérien, étude de la composition de 1354 calculs urinaires en relation avec leur localisation anatomique, l'âge et le sexe des patients, progrès en urologie. 16, p.328-335.
 - **Djilani. R. Zaghdoudi. F. Djazi. B. Boucekima. (2012).** Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif, revue des énergies renouvelables vol. 15 p 407 – 415.

- E -

- **El hasnaoui B., garmes H., younsi A., mountadar M., et mouhab I. (2006).** Impacts négatifs d'une zone industrielle sur les eaux souterraines et sur le cheptel (Cas du Jorf Lasfar, Maroc) : approches pluridisciplinaires. lodel.irevues.inist. 53: 20-21.
- **El jaoudi R. Ait el cadi. M. Bouslimane. Y. Fekhaoui. M. (2014).** Teneur en fluorures des eaux de puits des régions rurales au maroc, tropical dental journal vol. 37.
- **Elhasnaoui B. Yousni A. Mountadar M. Garmes H. Mouhab M. (2010).** L'impact négatif d'une zone industrielle sur les eaux souterraines et sur le cheptel (cas du jorf lasfar, maroc) : approches pluridisciplinaires.
- **Environnement Canada (2001).** canada water quality, guidelines for the protection of aquatic life:inorganic fluorides, science- based solution n°1-1, national guidelines and standards office, envirenneemental quality branch, environnement canada.
- **Evens E. Pierre N. Régine L. Gérard-alain M, (2002).** Détermination de la dose optimale de fluor de l'eau destinée à la consommation humaine de la région hydrographique centre sud de la république d'haïti, cahiers d'études et de recherches francophones / santé, volume12, n°2, 241.

- F -

- **Farooqi A. Masuda H. Nousheen F. (2007).** Toxic fluoride and arsenic contaminated groundwater in the lahore and kasur districts, punjab, pakistan and possible contaminant sources. Environmental pollution.145: 839 – 849.

- G -

- **Gaciri S.J. Davies T.C. (1993).** The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of kenya. hydrological sciences journal, vol. 143, p. 395-412
- **Genin B., Chauvin C. et Menard F. (2007).** Cours d'eau et indices biologiques Pollutions Méthodes, IBGN. ENESAD – CNERTA (éd.), ISBN 2-11-090285-X, 202 p
- **Ghazali D. Zaid A. (2012).** Caractérisation physico-chimique des eaux de la source ain salama-jerri (région de Meknes),
- **Ghazali D. Zaid A. (2012).** Caractérisation physico-chimique des eaux de la source ain salama-jerri (région de meknes), sciencelib editions mersenne : volume 4 , issn 2111-4706,
- **Ghesquière O. (2015).** Caractérisation de la géochimie des eaux souterraines et des facteurs la contrôlant dans les régions de charlevoix et de la haute-côte-nord, université du québec à chicoutimi,
- **Gibert J., Danielopol D. L. Stanford J. A., (1994).** Ground water ecology. Academic Press. San Diego: 571p
- **Gibert J., Mathieu J. Fournier F. (2004).** Life In the Subsurface (PASCALIS) : overview and main results. Dans J. Gibert, 'editeur, Proceedings on symposium on World Subterranean Biodiversity, France. University Claude Bernard Lyon 1.
- **Gristen N.P. Miller G.W. Schumatkov G.G. (1995).** Correlation among heavy metals and fluoride in soil, air and plants in relation to environmental damage. revue ,28, p. 180 188.
- Guide des analyses physico-chimiques des eaux destinées à la consommation humaine, institut national d'hygiène, version 2019.
- **Guimard G. (2002).** La fluorose dentaire : données actuelles et évaluation », thèse de doctorat, Université de nancy 1, France.
- **Gunnar J. Prosun B. Vikas C. Singh K.P. (2005).** Genesis of high-F groundwaters, southern India. Applied geochemistry. 20: 221–228

- H -

- **Haikel Y. Voegel J. C. Frank R. M. (1986).** fluoride content of water, dust, soils and cereals in the endemic dental fluorosis area of khouribga (morocco). archs oral bid. vol. 31, no. 5, pp. 279-286, 1986.
- **Haikel Y. Voegel J. C. Frank. R. M. (1986).** Fluoride content of water, dust, soils and cereals in the endemic dental fluorosis area of khouribga, morocco. archs.oral biol. 1986 ; 31 : 279-86.
- **Harch-Rass A., El Kharrim K. et Belghyti D. (2012).** Analyses Physico-chimiques des eaux du site RAMSAR Sidi Boughaba (Maroc). ScienceLib Editions Mersenne : Volume 4, N ° 120607 ISSN 2111-4706.
- **Haut-Commissariat au Plan (2017).** Monographie de la province de Khouribga,

- **Hébert S. et Légaré S. (2000).** Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, envirodoq No ENV-2001-0141, rapport n° QE-123, 24 p.
- **Hountondji B. Codo F. P. Aina M.P. Lanmandjekpogni P.M.(2019).** Evaluation des potentialités en eau souterraine de l'aquifère poreux de monzoungoudo au Bénin, *larhyss journal*, pp. 77-92
- **Humphreys W.F. Relict F. T. Derivation. Wilkens H. Culver D.C. (2000).** Subterranean ecosystems. *ecosystems of the world* 30, Elsevier, Amsterdam, 417-432.

- J -

- **Juberthie C. Ginet R. France. I. Juberthie C. V. (1994).** *Encyclopaedia biospeologica*, Société de biospéologie, Moulis-Bucarest, n° 1, p. 665-692.

- K -

- **Karrouch L. et Chahlaoui A. (2007).** Évaluation de la qualité biologique des eaux de l'oued Boufekrane (Meknès, Maroc). 2ème Colloque International sur l'Eau et l'Environnement : Sidi Fredj les 30 et 31 janvier : 224-235.
- **Karthikeyan.G., S.Meenakshi and B.V. Apparao. (1994).** Defluoridation technology based on activated alumina. Concept paper of UN on affordable water supply and sanitation, 278-280.
- **Kessabi M. Assimi B. (1984).** The effects of fluoride on animals and plants in the south safi zone. *The science of the total environment*. pp 63--68
- **Kosmala N. (1998).** Évaluation ecotoxicologique de l'impact des effluents de stations d'épuration sur les cours d'eau : intérêt d'une approche intégrée. Thèse de doctorat, Uni. De Metz, 189p.
- **Kourradi R. (2007).** Évaluation du degré de la pollution anthropique de l'estuaire de Bou Regrag et impact sur la biologie et dynamique de *Scrobicularia plana* (Linné, 1758) et *Solen marginatus* (Linné, 1767). Thèse d'Etat, Université Mohammed V- Agdal, Faculté des sciences, Rabat. 300 p.

- L -

- **Laabd M. El jaouhari A. Chafai H. Aarab N. Bazzaoui M. Albourine A. (2015).** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline (titel) », *Journal of materials and environmental science*, pp. 1049-1059.
- **Lachouri A. (2009).** Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments : évaluation du risque de la fluorose dans deux communautés du sud-est algérien (Ouargla et El-Oued). Thèse de doctorat, Université d'Ouargla.

- M -

- **Majlesi M. Hashempour Y. (2017).** Removal of 4-chlorophenol from aqueous solution by granular activated carbon/nanoscale zero valent iron based on response surface modeling, *Archives of environmental protection*, vol. 43 no. 4 pp. 13–25.

- **Makhoukh M., Sbaa M., Berrahou A. et Clooster M. V. (2011).** Contribution à l'étude physico-chimique des eaux superficielles de l'oued Moulouya (Maroc Oriental). Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 09, pp. 149-169.
- **Malaki A. el mahmouhi N. (2015).** Hydrochimie et vulnérabilité des aquifères souterrains.
- **Malard F. Gibert, J. Laurent R. (1997).** L'aquifère de la source du lez : un réservoir d'eau...et de biodiversité. karstologia 30: 49-54.
- **Margat J. (1991)** les eaux souterraines dans le monde, brgm, service sol et sous-sol, département de l'eau,
- **Matini L. Moutou J.M. Kongo-mantono M.S. (2009).** Évaluation hydro-chimique des eaux souterraines en milieu urbain au Sud-Ouest de Brazzaville, Congo. Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie. Vol. 05 : 82 – 98.
- **Maxime P. Jean-christophe S. Abdelhadi L. Courfia k. d., (2006).** Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, élimination domestique et industrielle du fluor en excès, fluor et environnement, l'actualité chimique - octobre-novembre. n° 301-302.
- **Maxime P., Michel R., Mariama N., Codou M. (1996).** Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, cahiers santé 6. Pp. 27-36
- **Mazet, p. (2002).** Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde. dea. science de l'eau dans l'environnement continental. Rapport , Université sciences et technique de montpellier.
- **Meenakshi S. Maheshwari R.C. (2006).** Fluoride in drinking water and its removal, journal of hazardous materials b137, 456–463
- **Meenakshi S. Sundaram C. S. Sukumar R. (2008).** Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. journal of hazardous materials, 2008 pp : 164-172.
- **Meenakshi. Maheshwari R.C. (2006).** Fluoride in drinking water and its removal. journal of hazardous materials. P 456–463.
- **Méthodes d'analyse (2014).** Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation, -12-12 (révision 3).
- **Mokeddem I. Abcdef I. Belhachemi M. Merzougui A N. Nabbou1, S. Lachache. (2018),** hydrochemical assessment and groundwater pollution parameters in arid zone: case of the turonian aquifer in béchar region, southwestern algeria, journal of water and land development, no. 39 (x–xii): 109–117.
- **Moufti A Jemjami S. Mountadar M. Hamdani A. (2004).** Défluoruration des eaux d'exhaure de youssoufia (maroc) par percolation sur les cendres volantes de charbon ». revue des sciences de l'eau / journal of water science, vol. 17, n° 4, p. 463-470,.
- **Moufti A. Jemjami S., Hamdani A. Mountadar M. (2004).** Qualité des eaux souterraines du phosphate noir de youssoufia et leur influence sur la nappe phréatique, cahier du symposium doctoral national, biologie, santé & environnement.
- **Mountadar M. Garmes H. Bouraji A. Yousrani K. (2000).** Contamination des eaux souterraines et des sols par les fluorures et leur impact à proximité des mines et d'usines d'exploitation des phosphates (maroc)=fluoride contamination of groundwater and soils

and their impact proximity of mine and works exploitation of naturel phosphate (Morocco), european journal of water quality - journal européen d'hydrologie 61-70

- **Mustapha M.C. (2013).** Spectrochimie et méthodes d'analyse, étude de la résistance au colmatage et de la rétention des composés toxiques par membranes », thèse de doctorat, université de tlemcen, algérie,

- N -

- **Nabbou N. (2021).** Défluoruration des eaux de boisson du sud algérien par adsorption et filtration, these de doctorat, universite abou-bekr belkaid – tlemcen,
- **Newman J.R. Yu M.H. (1976).** Fluorosis in black-tailed deer. j wildl dis, 12: 39–41
- **Nezli I. Achour S. Baelhadj A. (2009).** Approche hydrogéochimique a l'étude de la fluoration des eaux de la nappe du complexe terminal de la basse vallée de l'oued m'ya (ouargla). courrier du savoir. pp.57-62.
- **Norme Marocaine nm 03.7.001, qualité des eaux d'alimentation humaine,**
- **Nouayti N. Khattach D. Hilali M. (2015).** Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux souterraines des nappes du jurassique du haut bassin de ziz (haut atlas central, maroc) assessment of physico-chemical quality of groundwater of the jurassic aquifers in high basin of ziz (central high atlas, morocco), j. mater. environ. sci. 6 (4), 1068-1081
- **Nourou Diop S. (2010).** Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argiles », thèse de doctorat, université de dakar, sénégal.

- O -

- **O.M.S. (1972).** Fluor et santé, série de monographie, genève, 59.
- **O.M.S. (1994).** Fluorures et santé bucco-dentaire, série de rapports techniques 846., genève.
- **OMS. (1979).** Organisation mondiale de la santé. Sodium, chlorure et conductivité dans l'eau potable. Rapport d'un groupe de travail de l'OMS. EURO rapports et étude 2, bureau régional pour l'Europe, Copenhague.
- **Orghidan T. (1955).** Un non doumeniu de viata acvatica subterrana : "biotopul hiporheic". bull. sec. biologie si sti. agronon., si sect. géol. géologia. acad., 7, 3: 657-676.

- P -

-
- **Painchaud J. (1997).** La qualité de l'eau des rivières du Québec : état et tendances, ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction des écosystèmes aquatiques, Québec, 58 p.
- **Parinet B., Lhote A. and Legubeb B. (2005).** Principal component analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management- application to a tropical lake system. Ecological Modeling 178, 295-311.
- **Pierre M. (2002).** Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde. DEA Sciences de l'eau dans l'environnement continental. Université des Sciences et Technologies Montpellier II.

- **Pontié M. Schrotter Jean-C. Lhassani A. Diawara C. K. (2006).** Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, élimination domestique et industrielle du fluor en excès. l'actualité chimique. n° 301-302.
- **Pontié M., Diawara C. Gonidec A. Stricot L. Lhassani A. Dach H. Bourseau P. Jaouen P. (2010).** Défluoruration des eaux par nanofiltration à grande échelle : Thiadiaye (Sénégal), une première mondiale Journées Informations Eaux. 28-30. Poitiers. France.

- R -

- **Ramsar. (2010).** Gestion des eaux souterraines ; lignes directrices pour la gestion des eaux souterraines en vue de maintenir les caractéristiques écologiques des zones humides, 4ème édition, switzerland, pp : 12-13.
- **Rango T. Kravchenko J. Atlaw B. Mccornick P.G. Jeuland M. Merola B. Vengosh A. (2012).** La qualité des eaux souterraines et son impact sur la santé: une évaluation de la fluorose dentaire chez les habitants ruraux du principal rift éthiopien. Environ int. 43: 37-47.
- **Raymond D. (1997).** Le traitement des eaux ,édition de l'école polytechnique de montréal, p.182-238.
- **Rejsek F. (2002).** Analyse des eaux. aspects réglementaires et techniques. série science et techniques de l'environnement ed. scérén. france. pp : 138-142.
- **Rodier J. (1984).** L'analyse de l'eau, eau naturelle, eau résiduaire, eau de mer, ed. bordas, paris. 228 p.
- **Rodier J. (1996).** L'analyse de l'eau ; eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8ème édition, ed. dunod, paris.
- **Rodier J. (2005).** L'analyse de l'eau. eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer. 8ème édition dunod, paris. 275 p.
- **Rodier J. Legube B. Coll. (2016).** L'analyse de l'eau dunod, 10ème édition
- **Rodier J. Legube B. Merlet N. Brunet R. (2009).** L'analyse de l'eau. 9ème édition, ed. dunod, paris.
- **Romain T. (2017).** Le fluor : action, toxicités et sources », thèse de doctorat, université de poitiers, france,
- **Rouch R. Danielopol D.L. (1987).** L'origine de la faune aquatique souterraine, entre le paradigme du refuge et le modèle de la colonisation active. stygologia, n° 3: 345-372.
- **Roux J.C., (1995).** Traitement des eaux. éditions. brgm, orléans, france. pp : 8 – 16

- S -

- **Safer M.C. (2006.).** Le fluorure dans les eaux souterraines du sud est algérien. bilan chimique, problèmes engendrés et procédé de défluorisation. Thèse de doctorat, Université d' Ouargla,
- **Samb F. (2004).** Problématique du fluor dans l'alimentation en eau potable du sénégal analyse de la situation- proposition de solutions», mémoire d'ingénieur de conception, université de dakar, sénégal.

- **Santé Canada (2002).** Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada (résumé préparé par le comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du comité fédéral-provincial-territorial de l'hygiène du milieu et du travail).
- **Shupe J.L. Peterson H.B. Olson A.E. (1984).** Fluoride toxicosis in wild ungulates of the western United States. Utah. Agricultural Experiment Station, Journal Paper No. 2203. P 253-265
- **Srimurali M., Pragathi A. Karthikeyan J. (1998)** A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, Environ Pollut, pp. 99-285.
- **Srimurali M. Karthikeyan J. (2008).** Activated alumina: defluoridation of water and household application. Twelfth International Water Technology Conference. Substrates Solides Innovants. pp. 191-200.
- **Srimurali M. Pragathi A. Karthikeyan J. (1998).** A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. Environmental Pollution. Pp. 285-289.

- T -

- **Tanouayi G. Gnandi K. Ouro-sama K. Aduayi-akué A.A. Ahoudi H. Nyametso a.y.A.Y. (2016).** Distribution of fluoride in the phosphorite mining area of Hahotoe-Kpogame (Togo). Journal of Health & Pollution. pp : 84-94.
- **Tanouayi G. Gnandi K. Ouro-sama K. Aduayi-akué A.A. Ahoudi H. Nyametso a.y.A.Y. (2016).** Distribution of fluoride in the phosphorite mining area of Hahotoe-Kpogame (Togo). Journal of Health & Pollution. pp : 84-94.
- **Taylor S. R. (1964).** Geochim. Cosmochim. Acta, vol.28: p.1273-1285
- **Taylor S.R. (1964),** Geochim Cosmochim. Acta. pp. 1273-1285.
- **Thomson R.J. McMullen T.B. Morgan G.D. (1971).** Fluoride concentrations in the ambient air pollutant control association. pp.484-487.
- **Tisseuil R. (2017).** Le fluor : action, toxicités et sources. Thèse de doctorat. Faculté de Médecine et de Pharmacie. Université de Poitiers.
- **Triller M., Soomerlater J. Clergean-guerithault S. (1992).** Fluor et prévention de la carie dentaire. Ed, Masson, Paris

- V -

- **Véronique L. (2004).** Élimination de l'arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des matériaux Madagascar. Thèse de doctorat. Politique de la qualité de l'eau. Université de Limoges École Doctorale Sciences – Technologie – Santé Faculté des Sciences et Techniques de Limoges.
- **Viland M. Montiel A. (2001).** Guide pratique pour les intervenants en milieu rural africain, eau et santé, programme solidarité eau, Éditions du GREC, France, Mars.

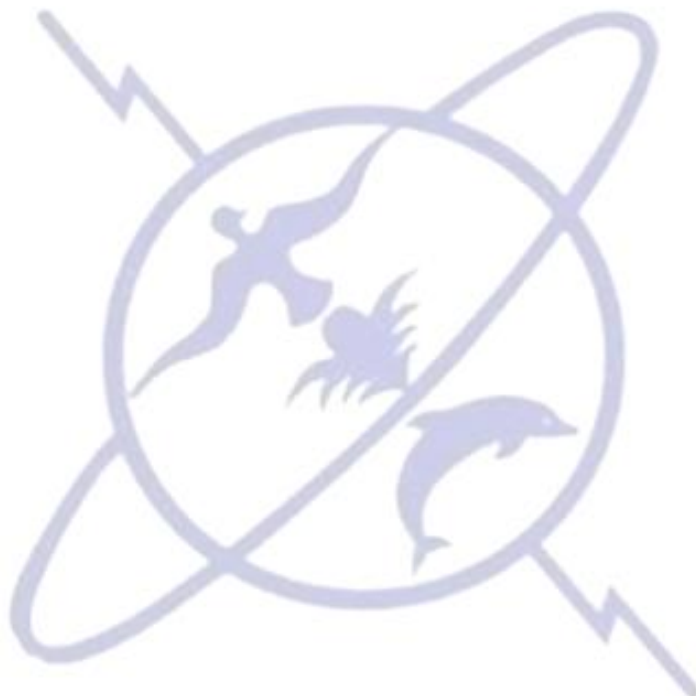
- W -

- **Wedepohl, K. H. (1974).** "Hand-book of geochemistry." Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, vol.11-4: p.9k-1

- **WHO (2006).** Fluoride in drinking water, iwa publishing, london,
- **WHO . (2006).** Fluoride in drinking water, iwa publishing, london,.

William G. K. William R. M. Dolors M. Malvits. Kerak. Shaddix. (2001).
Recommendation for using fluoride to prevent and control dental caries in the united states recommendation and reports, centre for disease control and prevention, vol.50, ,
n°rr-14

Annexes



Fiche de prélèvement d'analyse d'eau

1- Objectif de prélèvement :

.....

2- Nom du

préleveur :

3- Informations sur le site de prélèvement :

- ✓ Lieu d'échantillonnage :
- ✓ Adresse :
- ✓ Localité :
- ✓ Conditions météorologiques :

4- Renseignements concernant l'échantillon :

- Date et heure d'échantillonnage :
- Origine d'échantillonnage :
- Numéro de puits :
- Profondeur de puits :
- Diamètre de puits :
- Niveau d'eau :
- Volume retiré :
- Coloration : Incolore Légèrement coloré Très colorée

☐
☐
☐
- Limpidité : Limpide Légèrement limpide Trouble

☐
☐
☐
- Odeur : Sans Légère Forte

☐
☐
☐
- Aspect des abords : Propre Sal

☐
☐
- Relevé des mesures :

Paramètres	Valeurs relevées
pH	
Température de l'eau	
Conductivité	
Température de l'air	

METHODES D'ANALYSES DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

Détermination de l'alcalinité (TA-TAC) par titrimétrie

Dosage volumétrique par addition de solution diluée d'acide chlorhydrique, en présence d'indicateur colore, nécessaire pour neutraliser le volume d'eau à analyser.

Matériels

- Burette de 25 ml
- Matériels courant de laboratoire (erlenmeyer, éprouvette de 100 ml, pipettes)
- Une pissette d'eau distillée

Réactifs

- Acide chlorhydrique ou sulfurique 0,02 N.
- Solution phénophtaléine dans l'alcool à 0,5%.
- Solution de vert de bromocresol et de rouge de méthyle
- Vert de bromocresol.....0.2g.
- Rouge de méthyle.....0. 015 g.
- Ethanol a 90%.....q.s.p.....100 ml.
- Eau d'ionisée exempte d'anhydride carbonique libre (par ébullition de 15min)

Mode opératoire :

Détermination du T.A

Mode opératoire :

Détermination du T.A

- Prélever 100ml d'eau à analyser dans une fiole;
- Ajouter 1 à 2 gouttes de phénophtaléine, une coloration rose doit alors se développer.
- Dans le cas contraire, absence de coloration rose, le TA est nul;
- Verser ensuite doucement l'acide dans la fiole à l'aide d'une burette, en, agitant
- Constamment, et ceci jusqu'à décoloration complète de la solution.
- Soit V1 le volume (en ml) d'acide verse pour obtenir le virage.

Détermination du TAC

- Utiliser l'échantillon traité précédemment ou le prélèvement primitif s'il n'y a pas eu de coloration
- Ajouter 2 gouttes de la solution verte de bromocresol et de rouge d'éthyle
- Titrer avec HCl 0,02N jusqu'à disparition de la coloration bleu verdâtre et apparition de la couleur rose.
- Soit V_2 le volume (en ml) d'acide versé depuis le début du dosage.

Détermination de la dureté totale par titrimétrie à l'EDTA :

Les alcalinoterreux présents dans l'eau sont amenés à former un complexe du type chélate par le sel disodique de l'acide éthylène diamine tetracétique. La disparition des dernières traces d'éléments libres à doser est décelée par le virage d'un indicateur spécifique, le noir d'eriochrome. En milieu convenablement tamponné pour empêcher la précipitation du magnésium, la méthode permet de doser la somme des ions calcium et magnésium.

Matériels

- Burette de 25 ml
- Matériels courants de laboratoire (erlenmeyer, éprouvette de 100 ml, fioles, pipettes)

Réactifs

- Solution d'EDTA
- Sel disodique de l'acide éthylène diamine tetracétique..... 3,725 g
- Eau déionisée.....q.s.p.....1000ml Analyse
- Solution de noir d'eriochrome T à 0.5% :
- Noir d'eriochrome T.....0.5g
- Triéthanolamine.....q.s.p.....100ml
- Solution tampon pH=10:
- Chlorure d'ammonium(NH_4Cl)67.5 g
- Ammoniaque concentrée ($d=0.925$).....570ml
- Sel disodique de magnésium de l'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$).....5g
- Eau déionisée.....q.s.p.....1000 ml

Mode opératoire

- Mesurer 50ml d'eau à analyser une fiole conique,

- Ajouter 4 ml de Tampon,
- Ajouter 3 gouttes de la solution d'indicateur d'eriochrome T, la solution se colore en rouge foncé ou violet
- Titrer avec la solution EDTA, en maintenant une agitation, jusqu'à ce que la teinte vire au bleu.

Dosage du calcium par méthode titrimétrique à l'EDTA :

Le principe est identique à celui de la méthode titrimétrique décrite pour la dureté totale. Toutefois, comme le dosage se fait à un pH élevé, le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'intervient pas par ailleurs, l'indicateur choisi l'acide calcine carboxylique, ne se combine qu'avec le calcium pour former un complexe rouge.

Matériel

- Burette de 25 ml
- Matériel courant de laboratoire (erlenmeyer, éprouvette de 100 ml, pipette)

Réactifs

- Solution d'EDTA 0,02N (0.01M)
- Sel disodique de l'acide ethylene diamine tetracétique (cristallise, $2H_2O$)3,721g.
- Eau desionisée.....q.s.p.....1000ml.
- Solution d'hydroxyde de sodium 2N.
- Indicateur : acide calcine carboxylique :
- Acide [hydroxy-2-(hydroxyl-2-sulfo-4-naphtyl-azo-1)-1naphtalene carboxylique] ou .0.2g.
- Chlorure de sodium ou sulfate de sodium.....100g.

Mode Opératoire

- Introduire 50ml d'eau à analyser dans fiole conique de 250 ml.
- Ajouter un 2ml de solution d'hydroxyde de sodium.
- Ajouter 0.2 g d'indicateur.
- Titrer par la solution EDTA jusqu'au virage au bleu.
- Effectuer le dosage une deuxième fois. Prendre la moyenne des deux résultats. Soit V le volume ainsi déterminé.

Détermination de Magnésium :

La quantité des ions magnésium est définie par la différence entre le TH total et le TH calcique.

Détermination des chlorures par la méthode au nitrate mercurique :

Les chlorures sont dosés en milieu acide par le nitrate mercurique en présence d'un indicateur le diphenylcarbazone.

Matériels

- Matériel courant du laboratoire
- Burette 25 ml.

Réactifs

Indicateur de pH :

- Diphenylcarbazone.....0,5 g.
- Bleudebromophenol.....0,05g.
- Alcool a 950 q.s.p.....100ml.
- Peser la diphenylcarbazone, puis le bleu de bromophenol. Les introduire dans un ballon jauge de 100 ml
- Ajouter 80 ml a 90 ml d'alcool à 95° en utilisant un entonnoir
- Agiter jusqu'à dissolution complète.
- Laisser la fiole un quart d'heure à la température du laboratoire pour atteindre l'équilibre thermique, compléter au trait de jauge, mélange avec soin. Conserver cette solution alcoolique dans un flacon brun. La solution est stable au moins six mois.
- Solution d'acide nitrique environ N/3.
- Mesurer 977 ml d'eau distillée dans une éprouvette graduée de 1 litre.
- Ajouter ensuite peu à peu, en agitant 23 ml d'acide nitrique concentré
- Mesurer à l'éprouvette de 50 ml. La solution ainsi obtenue est environ N/3.
- Solution étalon de chlorure de sodium (NaCl) N/10.
- Chlorure de sodium anhydre.....5,85 g.
- Eau distillée q.s.p.....1000 ml.
- Peser le chlorure de sodium, l'introduire dans un ballon jauge de 1000 ml en utilisant un entonnoir.
- Solution de nitrate mercurique N/10

- Nitrate mercurique ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, H_2O).....17,13 g.
- Eau distillée.....50 ml.
- Acide nitrique concentré.....1 ml.
- Peser le nitrate mercurique, l'introduire dans une fiole jaugée de 1000 ml, ajouter 50 ml d'eau distillée et 1 ml d'acide nitrique concentré.
- Agiter jusqu'à la dissolution du nitrate mercurique. Quand la solution est limpide, ajouter environ 900 ml d'eau. Laisser un quart d'heure et compléter au trait de jauge. Mélanger avec soin. Contrôler cette solution à l'aide de la solution de chlorure de sodium étalon.
- Pour cela, introduire successivement dans un erlenmeyer de 250 ml.
- Solution de chlorure de sodium étalon10 ml.
- Eau distillée q.s.p.....100 ml.
- Indicateur de pH.....0,5 ml.
- Acide nitrique N/3.....0,5 ml.
- Titrer au nitrate mercurique jusqu'au virage du jaune au violet. Ajuster la solution au titre convenu, si nécessaire.

Mode opératoire

- Introduire 100 ml eau à analyser dans un erlenmeyer 0,5 ml d'indicateur de pH
- Ajouter de l'acide nitrique N/3 goutte à goutte jusqu'à obtention d'une couleur jaune fonce (pH=3,6)
- Ajouter un excès de 3 gouttes d'acide nitrique N/3.
- Titrer au nitrate mercurique jusqu'à apparition de la première teinte violet fonce persistant ; Quelques gouttes avant le virage, la teinte franchement jaune devient orange, titrer alors lentement en agitant vigoureusement.

Détermination des nitrates par spectrométrie d'absorption moléculaire :

En présence de salicylate de sodium, les ions nitrates donnent du paranitro-salicylate de sodium, colore en jaune et susceptible d'un dosage spectrométrique.

Matériel

- Capsules de 60ml environ,
- Bain marie ou étuve
- Verrerie : fioles (1000 ml, 50 ml), pipettes (2ml, 5ml, 10ml), béchers 100 ml.

Remarque : Toute la verrerie doit être soigneusement lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol/l et rincée abondamment à l'eau distillée.

Réactifs

- Solution de salicylate de sodium a 10g/l (à renouveler toutes les 24h),
- Acide sulfurique concentré ($d=1.84$),
- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de tartrate double de sodium et de potassium : NaOH.....200g.
- Sel disodique de l'acide éthylène diamine tetracétique.....50g.
- Eau desioniséeq.s.p.....1000ml.
- Faire dissoudre les sels dans de l'eau desionisée. Laisser refroidir et compléter à 1000ml et conserver cette solution dans un flacon en polyethylene
- Solution d'azoture de sodium :
- Azoture de sodium.....50mg.
- Eau deionisée.....q.s.p.....100 ml.
- Solution mère étalon d'Azote nitrique a 0,1 g/l :
- Nitrate de potassium anhydre.....722mg.
- Eau distillée.....q.s.p.....1000 ml.
- A renouveler tous les deux mois.
- Solution fille étalon d'Azote nitrique a 0,005 g/l :
- Amener 50ml de solution mère a 1000ml avec de l'eau deionisée.

Mode opératoire

- Introduire 10ml d'eau à analyser dans une capsule de 60mL ou becher.
- Alcaliniser faiblement avec la solution de NaOH.
- 0.5ml de la solution d'azoture de sodium.
- 0.2ml d'acide acétique.
- Ajouter 1ml de solution de salicylate de sodium,
- Evaporer à sec (étuve a 75-80°C ou au bain-marie), laisser refroidir,
- Reprendre le résidu par 1ml d'acide sulfurique concentré,
- Attendre 10min ajoute 15ml d'eau deionisée puis 15ml de la solution d'hydroxyde

de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium, Effectuer la lecture au spectromètre à $\lambda = 415 \text{ nm}$. Pour avoir la teneur en azote nitrique exprimée en mg/l d'eau,

- Préparer de la même façon un témoin avec 10ml d'eau d'ionisée.

Détermination des ions sulfate par méthode spectrométrique :

Les ions sulfate (SO_4^{2-}) sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de tween 20 ou de polyvinylpyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre.

Matériel

- Verrerie : fioles (1000 ml, 50 ml), pipettes (2ml, 5ml, 10ml), béchers

Réactifs

- Solution d'acide chlorhydrique au 1/10.
- Solution de polyvinyl-pyrrolidone ou de Tween 20 à 25%.
- Solution de chlorure de baryum stabilisée :
- Solution de Tween 20.....20ml.
 - Ou 5ml de solution polyvinyl-pyrrolidone (PVP).
 - Eau d'ionisée.....q.s.p.....100 ml.
- Solution étalon de sulfate de sodium à 150 mg /l de SO_4^{2-} :
 - Sulfate de Sodium anhydre..... 0,221g.
 - Eau deionisée.....q.s.p.....1000ml.

Mode opératoire

Introduire dans un tube à essai :

- Mesurer 50 ml Eau.
- 1ml acide chlorhydrique au 1/10.
- 5ml solution de chlorure de baryum stabilisée.

Préparer dans les mêmes conditions un tube témoin en remplaçant l'eau à analyser par de l'eau deionisée.

- Agiter énergiquement et laisser reposer 15 min.
- Agiter de nouveau et faire les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 650nm.
- Tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe de l'étalonnage.



Assessment of groundwater quality in Khouribga region, Morocco

H. Lebrahimi¹, M. Fekhaoui¹, A. Bellaouchou², M. Elabidi³, L. Tahri³

1. Department of Zoology and Animal Ecology, Laboratory of Zoology, Scientific Institute, Avenue Ibn Battouta, B.P. 703 Agdal, 10090, Rabat, Morocco

2. Department of Chemistry, Faculty of Sciences Rabat, 4 Avenue Ibn Battouta, B.P. 1014 Agdal, Rabat, Morocco

3. Department of Toxicology, National Institute of Hygiene, 27, Avenue Ibn Battouta, B.P. 769 Agdal, Rabat, Morocco

Received 08Jun 2017,
Revised 28Aug 2017,
Accepted 31 Aug 2017

Keywords:

- ✓ Water quality
- ✓ Groundwater
- ✓ physico-chemical analysis
- ✓ Piper and Berkallouf diagram
- ✓ analysis by main component
- ✓ Phosphate region.

[Habibazaidlebrahimi@gmail.com](mailto:habibazaidlebrahimi@gmail.com)

Phone: (+212)762567494

Abstract

The Khouribga region is world widely known by the activity of OCP Group. The first phosphate basin is the "Basin of OuledAbdoun" which can be the source of groundwater contamination of the "wells" in the region and especially the douars located near the factory. This contamination causes health problems for the population, animals and the environment degradation as a whole for the region. The region is constituted by several Douars. But, this study was done only in the areas near the locations of OuledAbdoun phosphate exploitation, Ouled Azouz, Fassis, Fokra, Ouled Brahim, Gufaf, Lhamri, and BNI Amir[®], where the dwellers of these douars use wells water as the main drinking water. In a physico-chemical quality control of the groundwater in the region of Khouribga. Multiple analyzes were performed on 14 elements of each of the 90 samples collected from the 90 wells, 10 wells for each Douar. These analyzes are carried out at the laboratory of Hydrology in National Institute of Hygiene of Rabat (NIHR). These analyzes have been treated by the chemical Hydro method which uses Piper and Scholer-Berkallouf diagram to determine the type of facies that exists in the region, and by the ACP statistical method using the software XLSTAT to know the level of correlation between the different elements dissolved in the studied groundwater. The groundwater of this region are characterized by heterogeneity of hydro-chemical facies. The diagram of Piper shows the dominance of two types of chemical facies, a calcium sulfate magnesian and another calcium bicarbonate magnesian. The principal components analysis (PCA) has allowed corroborating the results obtained by the physico-chemical analysis.

1. Introduction:

Water is the basic element for the life of all living beings in the planet. Thus, it plays a very important role for the development of the world countries. [1]. Ground water is one of many water sources, it is a renewable resource due to rain precipitation to ensure an aquatic equilibrium, from where comes the obligation to preserve their quality as well as their renewal. [2]

The quantity and quality of available water resources currently pose problems of more and more complex and difficult to resolve particularly in the under-developed countries. [3]

The groundwater is of capital importance in most regions of the world. However, this resource that was once of good quality, is currently threatened by a variety of point and nonpoint sources of contamination. [4]

Morocco is part of many developing countries characterized by an arid climate, with an excessive exploitation of its aquatic water (less than 1 000 m³/hab/year) [4], which could lead to a serious shortage of water especially after the year 2025 (less than 500 m³/hab/year). Where the importance to preserve and control groundwater becomes vital and should be our main concern. [4. 7. 8. 9]

In Morocco, groundwater is the main source of water supply for inhabitants and especially in the rural areas [2. 5], it is the case for the region of Khouribga that contains the Great Phosphate Basin in Morocco, which can threaten the quality of these groundwater.

To know the quality of groundwater and the types of facies in the region of Khouribga, a physico-chemical study was performed on 90 samples collected from the various wells distributed across the area where there is a phosphate exploitation. Physico-chemical analysis according to experimental methods were done on the 90 samples. These methods are used by several researchers: Haoua Amadou, Mahaman Sani Laouali for the Characterization chemical hydro of groundwater in the region of Tahoua (Niger) [4], and Mr. Ben Abbou, Mr. El Haji In their study on the determination of groundwater table quality in the province of Taza (Morocco) [5].



Removal of Fluoride Ions from Drinking Water by Activated Alumina and Activated Charcoal

Habiba Lebrahimi^{1*}, Mohammed Fekhaoui², Abdelkadir Bellaouchou³.

¹Department of Zoology and Animal Ecology, Laboratory of Zoology, Scientific Institute, Mohamed V University, Avenue Ibn Battouta, Agdal, 10090, Rabat, Morocco

²Department of Toxicology, National Institute of Hygiene, 27, Avenue Ibn Battouta, 769 Agdal, Rabat, Morocco

³Department of Chemistry, Faculty of Sciences Rabat, Mohamed V University, 4 Avenue Ibn Battouta, 1014 Agdal, Rabat, Morocco

Abstract

The pollution of drinking waters by ions fluorides caused by industrial and natural activities, causes major problems for human health, what imposes to think seriously of the treatment of these waters. Experiments are carried out in the laboratory to remove fluoride ions in water, based on the adsorption process by activated alumina and activated carbon with a change in different parameters influencing the retention rate such as pH, amount of adsorbent and contact time. Good defluorination requires a contact time between 30 min and 60 min with a retention rate of 53.51% and 67% for activated alumina, 50.27% and 56.35% for activated carbon. The retention rate for 3g adsorbent is 56% for activated alumina and 18.91% for activated carbon, this value increases with increasing adsorbent quantity for acid pH. According to these experiments the retention rate of fluoride ions by activated alumina is higher than that of activated carbon, which makes activated alumina treatment the most responsive for the removal of fluoride ions in water. In this work they try to find an appropriate method to eliminate the excess of ions fluorides in underground water after a study made on these ions in waters of the region of Khouribga in Morocco as phosphate region the presence of ions of which results points out fluoride with a broad broadcasting of the illness of fluorosis to the population. According to tries made in the laboratory one there found that alumina speeded up and activated charcoal is very efficient for this action.

Keywords: Fluoride, Activated alumina, Activated carbon, Water treatment, Defluorination, Adsorption

1 Introduction

Fluoride (F⁻) contamination in groundwater has been recognized as one of the serious problems worldwide. Fluoride is classified as one of the contaminants of water for human consumption by the World Health Organization (WHO), in addition to arsenic and nitrate, which cause large-scale health problems [1]. The fluorine as most part of the chemical elements (iron, manganese ...) effects of which their excess in Drinking Water causes failure for water and environment [2]. The quality of waters of drink is an obligation for everybody what obliges a strict treatment [3]. the classical techniques used for the treatment of waters of drinks are several categories among which in most cases the adsorption with activated charcoal, alumina speeded up and loam, the techniques of haste, physicochemical techniques (separation on membrane, oxidation / discount) and other biological techniques (biosorption, phytoextraction) [4]. The pollutions of underground waters of the region of Khouribga are a strict problem, because it causes an endemic illness to the population, what makes think seriously of the treatment of waters intended for human consumption. Everything results acquired from the physicochemical analyses of underground water of the region of Khouribga are has norm except the content of fluorine which was superior has norm in several wells of the region. [5].

The removal of fluoride ions from groundwater is done by several techniques which differ from each other depending on the removal percentage (efficiency) and treatment cost. According to several studies [6], among these techniques, one

is based on the adsorption technique on activated carbon and alumina, which are the most responsive, effective, very simple and do not require much maintenance. Both elements are the most used industrially because of their excellent decontamination properties against the majority of pollutants. Considerable efforts are made to ensure a better protection of the environment of water resources. Scientific research is increasingly oriented towards the selection of the most effective means of depollution. Several methods of treatment of water containing fluorine, mainly adsorption by activated alumina and activated carbon, have given their effectiveness in removing fluoride ions dissolved in water [7]. This process is well suited to the elimination of fluoride ions with a need to control the ions but the pH of the treated water need to be control. The adsorption capacity depends on the specific surface of the material, the nature of the adsorbent, and the contact time. For our study one there chosen the treatment by the adsorption by alumina speeded up and activated charcoal seen that their fastness and their effectiveness according to results found without forgotten availability of this two adsorbants in Morocco as developing country [8]. The objective of fluoride removal meant the treatment of contaminated water in order to bring down fluoride concentration to acceptable limits. The defluorination techniques are generally classified into 2 classes, specifically membrane and surface assimilation techniques. No study was made in this sense in Morocco contrary has the ladder international or they find many people work on this problem,

Corresponding author: Habiba Lebrahimi, Department of Zoology and Animal Ecology, Laboratory of Zoology, Scientific Institute, Mohamed V University, Avenue Ibn Battouta, Agdal, 10090, Rabat, Morocco, +212762567494, zaidhabibalebrahimi@gmail.com.

1054



ISSN 0975-413X
CODEN (USA): PCHHAX

Der Pharma Chemica, 2017, 9(8):133-138
(<http://www.derpharmachemica.com/archive.html>)

Determination of the Fluoride Ions in the Groundwater in the Region of Khouribga (Morocco)

Lebrahimi H^{1,2}, Fekhaoui M², Bellaouchou MA², Elabidi M³, Tahri L³

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences Rabat, B.P 1014 Agdal, Rabat, Morocco

²Department of Toxicology, National Institute of Hygiene, B.P. 769 Agdal, Rabat, Morocco

³Department of Zoology and Animal Ecology, Laboratory of Zoology, Scientific Institute, Avenue Ibn Battouta, 10090, Rabat, Morocco

ABSTRACT

The objective of this work is to measure the fluoride ions in the groundwater in the region of Khouribga. The Great Basin phosphated in Morocco constitutes the basin of Ouled Abdoun and known of its effect on the groundwater table of Tadia which feeds the whole region.

All the samples have been extracted in an area where there is an activity of the Phosphate Plant, which extends from the city of Khouribga up to the city of Oued-Zem. Ninety samples have been collected from the different douars that exist in this area. These samples have been selected because of the activity of the OCP, and also as a function of the population that has been affected and show signs of fluorosis; the dental disease caused mainly by the excess of fluoride ion in the waters of drink. After the transport of samples to the laboratory of Hydrology within the National Institute of Hygiene of Rabat, the measurement of fluoride ions has been made by the specific electrical to ions F⁻. The values found vary from 0.08 mg/L to 1.93 mg/L, and their standard deviation is 0.34 mg/L $\pm$ 0.45 mg/L, which indicates that some samples are loaded with fluorine. Thus, we conclude the emergence of fluorosis among the population that uses the groundwater as a drinking water.

Keywords: Fluoride, Fluorosis, Groundwater, Phosphate region

INTRODUCTION

Fluorine is one of the elements that exist in abundance in nature. It comes under several forms: The fluorite (CaF₂), biotite ((Mg, Fe)₂Al₂(K,H)(SiO₄)₂), cryolite (Na₃(AlF₆)) and fluoro-apatite (Ca₁₀F₂(PO₄)₆). All these elements dissolve in water by some Physico-chemical parameters that help their dissolution like the temperature and the pH, which increases the concentration of fluoride ion in groundwater. This increase causes a severe intoxication for humans, animals and for the environment.

Fluorine as all trace elements, is beneficial to the human body but at low concentrations, and very toxic at high concentrations. It causes serious poisoning and its excess is the main cause of the disease of skeletal fluorosis. First to be affected with spots are teeth if the level is under (0.7 mg/l) but if the increases go beyond (0.7-1.5 mg/l) it will become a serious disease that may affect the bones and teeth (fluorosis). The Moroccan and the worldwide studies have concluded that whenever a phosphate activity is present there is a presence of the dental fluorosis disease [1-16].

The discovery of many areas affected by the dental and bone fluorosis have raised interests and researches since the beginning of the century with the presence of fluorine in natural waters. A reasonable rate of fluorine can reduce dental caries. Fluorine can quickly settle on bones that are the reason why it has been used to treat individuals suffering of osteoporosis (WHO).

But the excessive intake of fluoride in some regions has shown that this beneficial use may have a reverse effect to public health. In our case, dental fluorosis and more severely skeletal fluorosis [17]. In Algeria, the northern Sahara and the eastern zone are the most exposed regions to fluorite risk [3,4].

Résumé

La population rurale de la région de Khouribga utilise les eaux de puits comme eaux de boisson pour l'Homme et l'animal, ce qui rend ces eaux sources principale à la propagation de la fluorose dentaire.

L'objectif de notre étude est de défluorer les eaux de boisson par la technique de l'adsorption sur l'alumine activé et le charbon actif. Tous les échantillons ont été pris une seule fois durant les années 2017 et 2018, entre la ville de Khouribga et celle d'Oued-Zem.

Les résultats des analyses physico-chimiques montrent les eaux de puits de la région sont de bonne qualité avec un excès de nitrates.

Le dosage des ions fluorure montrent que sa teneur dans les eaux de puits est comprise entre 0,08 mg/l et 1,93 mg/l pour l'eau de puit, entre 25,1mg/g et 26,1 mg/g pour les végétaux, et entre 0,97 mg/g en surface et 28,3 mg/g en profondeur pour le sol.

L'adsorption sur alumine activé et charbon actif en fonction de trois facteurs le pH, le temps de contact et la quantité de l'adsorbant. D'après les essais faites au laboratoire, l'adsorption sur alumine activé est de 53,51%, 67% et 69,46% pour les trois facteurs cités et de 50,21%, 56,35% et 58,78% sur le charbon actif.

Mots-clefs (5) : Eaux Souterraines – Fluor – Adsorption – Alumine Activé – Charbon Actif – Région de Khouribga – Maroc.

Abstract

The rural population of the Khouribga region uses well water as drinking water for humans and animals, which makes it the main source of the spread of dental fluorosis.

The objective of our study is to defluorine drinking water by the technique of adsorption on activated alumina and activated carbon. All the samples were taken only once during the years 2017 and 2018, between the city of Khouribga and that of Oued-Zem.

The result of the physic-chemical analyzes show the well water in the region to be of good quality with an excess of nitrates.

The determination of fluoride ions show that its content in well water is between 0.08 mg / l and 1.93 mg / l for well water, between 25.1 mg / g and 26.1 mg / g for plants, and between 0.97 mg / g at the surface and 28.3 mg / g at depth for the soil.

The adsorption on activated alumina and activated carbon is a function of three factors: pH, contact time and the amount of the adsorbent. According to laboratory tests, the adsorption on activated alumina is 53.51%, 67% and 69.46% for the three factors mentioned and 50.21%, 56.35% and 58.78% on activated carbon.

Key Words (5): Underground water – Fluorine – Adsorption – Alumina activated – Activated charcoal – Region of Khouribga – Morocco.