جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم والتقنيات فاس
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE FÈS

N° d'ordre: 01/2023

Centre des Etudes Doctorales: Sciences et Techniques et Sciences Médicales Formation Doctorale: Sciences et Génie de la matières, de la terre et de vie
Discipline: Géo-ressources et Environnement
Spécialité: Eau et Environnement
Laboratoire: Ecologie et Génie de l'Environnement/ Procédés, Matériaux et Environnement

Thèse pour l'obtention de DOCTORAT

Caractérisation et suivi spatio-temporelle de la charge inorganique des ressources hydriques superficielles et souterraines de la zone urbaine et périurbaine de la ville de Fès

Préparée par: Mme BISSASSA MOUNA

Soutenue le 07/01/2023 devant le jury:

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
Abderrahim LAHRACH	PES	Ecole Nationale des Sciences Appliquées de Fès	Président
Souad HAIDA	PES	Faculté des Sciences de Kenitra	Rapporteur
Valérie MESNAGE	HDR	Université de Rouen Normandie France	Rapporteur
Lahcen BENAABIDATE	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
Hicham ZAITAN	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Examinateur
Naoual RAIS Mustapha IJJAALI	PES PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Directeurs de thèse

TABLE DES MATIERES

DÉDICACES **9**

REMERCIEMENTS **10**

RÉSUMÉ **11**

ABSTRACT **13**

INTRODUCTION GÉNÉRALE **15**

1. GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION DES MILIEUX AQUATIQUES **20**
1.1 POLLUTION DES EAUX DE SURFACE **20**
1.2 LA POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES **22**

2. LES COURS D'EAUX URBAINS **25**

3. LES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES **27**

4. LES ISOTOPES ENVIRONNEMENTAUX EN HYDROLOGIE **34**
4.1 LA DROITE DES EAUX MÉTÉORIQUES GLOBALE (DEMG) **35**
4.2 LA DROITE LOCALE DES EAUX MÉTÉORIQUE (DLEM) **36**
4.3 D-EXCESS **37**
4.4 DATATION DES EAUX **37**

CHAPITRE 2 : **39**

MATÉRIEL ET MÉTHODES **39**

1. SITE D'ÉTUDE **40**
1.1 CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE **40**
1.2 CONTEXTE GÉOLOGIQUE **42**
1.2.1 LES RIDES PRÉ-RIFAINES : 42
1.2.2 LE PLATEAU DE SAÏS 43
1.2.3 LE CAUSSE MOYENNE ATLASIQUE 43
1.3 CONTEXTE LITHOSTRATIGRAPHIQUE **43**
1.3.1 TRIAS 44
1.3.2 LIAS 44
1.3.3 DOGGER 44
1.3.4 MIOCÈNE 44
1.3.5 PLIO-QUATERNAIRE : 44
1.4 CONTEXTE HYDROGRAPHIQUE **46**
1.4.1 LES EAUX DE SURFACE 46
1.4.2 LES EAUX SOUTERRAINES 46
1.5 CONTEXTE CLIMATIQUE **48**
1.6 CONTEXTE ANTHROPIQUE **48**
1.6.1 LA POLLUTION DOMESTIQUE 48
1.6.2 LA POLLUTION INDUSTRIELLE 49
1.6.3 LA POLLUTION AGRICOLE 49
1.6.4 LA POLLUTION PAR LES DÉCHARGES 50

2. ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX ET SEDIMENTS **51**
2.1. EAUX DE SURFACE **51**
2.2. EAUX SOUTERRAINES **52**

3. TECHNIQUES ANALYTIQUES **55**

3.1. ANALYSE DES EAUX DE SURFACE....55
3.2. ANALYSE DES SÉDIMENTS....55
3.2.1. ANALYSES DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES....55
3.2.2. ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES....56
3.2.3. ANALYSE MINÉRALOGIQUE....57
3.3. ANALYSE DES EAUX SOUTERRAINES....58

4. INDICES DE POLLUTION....60
4.1. INDICES DE POLLUTION DES SÉDIMENTS....60
4.1.1. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT (FE)....60
4.1.2. INDICE DE GÉOACCUMULATION (IGÉO)....61
4.1.3. FACTEUR DE CONTAMINATION (CF)....62
4.1.4. DEGRÉ DE CONTAMINATION (CD) ET DEGRÉ DE CONTAMINATION MODIFIÉ (mCD)....62
4.1.5. POLLUTION LOAD INDEX (PLI)....63
4.1.6. ÉVALUATION DE LA POLLUTION DES SÉDIMENTS PAR LES VALEURS GUIDES SÉDIMENTAIRES (SQG)....63
4.2. INDICES DE POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES....64
4.2.1. INDICES DE QUALITÉ DES EAUX....64
4.2.2. INDICES DE POLLUTION PAR LES MÉTAUX....66
4.2.3. MOBILITÉ DES MÉTAUX DANS LES EAUX SOUTERRAINES....68

5. ANALYSE STATISTIQUE....69

CHAPITRE 3 :....70

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS....70

1. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX DE SURFACE....71

2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUE ET GÉOCHIMIQUE DES SÉDIMENTS 74
2.1. PROPRIÉTÉS MINÉRALOGIQUES DES SÉDIMENTS....74
2.2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SÉDIMENTS....77
2.3. DISTRIBUTION SPATIALE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES....78
2.4. RELATION INTER-ÉLÉMENTAIRE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES 85
2.5. BIODISPONIBILITÉ DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES....86

3. INDICES DE POLLUTION DES SEDIMENTS ET SEDIMENTS QUALITY GUIDELINES (SQG)....88
3.1. INDICES DE POLLUTION....88
3.2. LES VALEURS GUIDES SÉDIMENTAIRES (SQG)....94

4. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUE ET HYDROCHIMIQUE DES EAUX SOUTERRAINES....96
4.1. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX SOUTERRAINES DE FES....96
4.2. FACIÈS HYDROCHIMIQUES....109
4.2.1. Diagramme de Piper....109
4.2.2. Diagrammes binaires....111
4.2.3. Indice de saturation....115

5. QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES....116

6. LES MÉTAUX DANS LES EAUX SOUTERRAINES....118
6.1. DISTRIBUTION SPATIALE DES MÉTAUX....118
6.2. RELATION INTER-ÉLÉMENTAIRE DES MÉTAUX....123
6.3. MOBILITÉ DES MÉTAUX DANS LES EAUX SOUTERRAINES....124
6.4. INDICE DE POLLUTION MÉTALLIQUE DANS LES EAUX SOUTERRAINES.128

7. LES ISOTOPES STABLES 130
7.1. δ18O ET δ2H DANS LES EAUX SOUTERRAINES 131
7.2. D-EXCESS 136
7.3. 3H DANS LES EAUX SOUTERRAINES 138
CONCLUSION ET PERSPECTIVES 140
Bibliographie 147

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1:Echelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles du facteur d'enrichissement (FE), d'après Sakan et al (2000)..... 61
Tableau 2: Echelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles de l'indice de géoaccumulation (Igéo), d'après Müller (1979)..... 61
Tableau 3: Echelle d'intensité de pollution en fonction des valeurs du facteur de contamination d'après Håkanson (1980)..... 62
Tableau 4: Echelle d'intensité de pollution en fonction des valeurs du degré de contamination modifié d'après Abeahim (2005) :..... 63
Tableau 5: Le poids (wi) et le poids relatif (Wi) de chaque paramètre chimique ont été calculés sur la base des valeurs standard rapportées par l'Organisation mondiale de la santé (OMS.2011)..... 65
Tableau 6: Classification de la qualité des eaux selon WQI..... 66
Tableau 7: Classification de la qualité des eaux selon MI..... 66
Tableau 8: Valeurs standard utilisées pour le calcul des indices de pollution (en ug/L), adoptées de Rezaei et al.2017 et Rezaei et al.2019..... 67
Tableau 9: Résultats des analyses des eaux de surfaces..... 71
Tableau 10: résultats de la présente étude et celle antérieure des eaux de surface..... 73
Tableau 11: paramètres physico-chimiques des sédiments de Oued Fès et Sebou..... 78
Tableau 12: Concentrations totales des ETM dans les sédiments de Oued Fès et Oued Sebou. 79
Tableau 13 : Étude comparative des teneurs en ETM dans Oued Fès et Sebou..... 84
Tableau14: Matrice de corrélation des ETM.....**Error! Bookmark not defined.**
Tableau 15 : les valeurs des indices de pollution calculés pour les ETM étudiés..... 90
Tableau 16 : les valeurs des indices de pollution calculés pour les ETM étudiés (suite)..... 91
Tableau 17 : Étude comparative des indices de pollutions pour Oued Fès et Sebou..... 93
Tableau18: Comparaison entre les valeurs guides de qualité des sédiments (SQGs), PEL, TEL, TEC et PEC avec les valeurs moyennes des ETM dans les sédiments (unité en µg/g)..... 95
Tableau 19: Analyses physico-chimiques pour l'année 2019 des eaux souterraines..... 97
Tableau 20: Analyses physico-chimiques pour l'année 2020 des eaux souterraines..... 98
Tableau21: Analyses des cations des eaux souterraines collectées en 2019..... 104
Tableau 22: Analyses des anions des eaux souterraines collectées en 2019..... 105
Tableau 23: Analyses des cations des eaux souterraines collectées en 2020..... 106
Tableau 24: Analyses des anions des eaux souterraines collectées en 2020..... 107
Tableau 25: qualité des eaux souterraines Fès-Meknès suivant les normes de potabilité de l'OMS.2011..... 108
Tableau26 : Matrice de corrélation..... 123
Tableau 27: Classification de la mobilité relative..... 126
Tableau 28: Mobilité relative des métaux dans les eaux souterraines..... 126
Tableau 29: Classification des indices..... 129
Tableau 30: Indices de pollution métallique des eaux souterraines..... 129
Tableau 31: résultats d'analyse des isotopes stables δ18O et δ2H (2019)..... 132
Tableau 32: résultats d'analyse des isotopes stables δ18O et δ2H (2020)..... 134

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Situation géographique de la zone d'étude 41
Figure 2: Log stratigraphique de la plaine de saîs (Essahlaoui, 2001) 45
Figure 3 : Carte hydrographique de la zone d'étude 47
Figure 4: Carte d'échantillonnages. 54
Figure 5 : Composition minéralogique (%) des sédiments étudiés. 75
Figure 6: Composition argileuse des sédiments étudiés (%). 76
Figure 7: La concentration totale d'As dans les sédiments de Oued Fès et Sebou. 80
Figure 8: La concentration totale de Cd dans les sédiments de Oued Fès et Sebou. 80
Figure 9: La concentration totale de Cr dans les sédiments de Oued Fès et Sebou. 81
Figure 10: La concentration totale de Cu dans les sédiments de Oued Fès et Sebou. 81
Figure 11: La concentration totale de Pb dans les sédiments de Oued Fès et Sebou. 82
Figure 12: La concentration totale de Zn dans les sédiments de Oued Fès et Sebou. 82
Figure 13:La concentration totale de Ni dans les sédiments de Oued Fès et Sebou. 83
Figure 14: ACP des ETM dans les sédiments. 86
Figure 15: Pourcentage des ETM lessivés par l'EDTA dans les sédiments de Oued Fès et Sebou. 87
Figure 16: comparaison des teneurs en Na^+ dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020. 99
Figure 17: comparaison des teneurs en K^+ dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020. 99
Figure 18: comparaison des teneurs en Mg^{2+} dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020. 100
Figure 19: comparaison des teneurs en Ca2+ dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020. 100
Figure 20: comparaison des teneurs en HCO_3^- dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020. 101
Figure 21: comparaison des teneurs en Cl^- dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020. 102
Figure 22: comparaison des teneurs en NO_3^- dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020. 102
Figure 23: comparaison des teneurs en SO_4^{2-} dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020. 103
Figure 24: Diagramme de piper des eaux analysées en 2019 110
Figure 25: Diagramme de piper des eaux analysées en 2020 110
Figure 26: Diagramme de corrélation Anions vs Cations. 113
Figure 27: Diagramme de corrélation Na vs Cl. 114
Figure 28 : Indice de saturation des eaux souterraines 115
Figure 29: WQI des eaux souterraines pour l'année 2019 116
Figure 30: WQI des eaux souterraines pour l'année 2020. 117
Figure 31: Distribution spatiale de Ti (µg/L) dans les eaux souterraines 119
Figure 32:Distribution spatiale de Cr (µg/L) dans les eaux souterraines 119
Figure 33: Distribution spatiale de Fe (µg/L) dans les eaux souterraines 120
Figure 34:Distribution spatiale de Ni (µg/L) dans les eaux souterraines 120
Figure 35: Distribution spatiale de Pb (µg/L) dans les eaux souterraines 121
Figure 36: Distribution spatiale de Sr (µg/L) dans les eaux souterraines 122
Figure 37 : ACP des ETM dans les eaux souterraines. 124

Figure 38: δ2H vs. δ18O des eaux échantillonnés 2019 135
Figure 39: δ2H vs. δ18O des eaux échantillonnés 2020 136

LISTE DES ABREVIATIONS

BI : la Balance Ionique
CD : Contamination Degree
CE : Conducivité Eléctrique
CF : Contamination Factor
DBO5 : Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours
DEMG : Droite des Eaux Météoriques Globale
DLEM : Droite Locales des Eaux Météoriques
DRX : Diffraction des Rayons X
EDTA : Éthylene Diamine Tetraacetic Acid
ETM : Eléments Traces Métalliques
FE : Facteur d'Enrichissement
GNIP : Global Network Isotopes Precipitation
HEI : Heavy Metal Evaluation Index
HPI : Heavy Metal Pollution Index
IAEA : Agence Internationale pour l'Energie Atomique
ICP-AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
Igeo : Indice de géo-accumulation
IRMS : Spectrométrie de Masse à Rapport Isotopique
MES : Matières En Suspension
MI : Metal Index
MO : Matière Organique
MSM : Matière en Suspension Minérale
MSO : Matière en Suspension Organique
MR : Mobilité Relative
OD : Oxygène Dissous
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
ONEE : Office National de l'Electricité et de l'Eau Potable
PEC : Probable Effect Concentration
PEL : Probable Effect Level
PLI : Pollution Load Index
RADEEF : Régie autonome de distribution d'eau et d'électricité de Fès
SMOW : Standard Mean Ocean Water
STEP : Station d'Épuration des Eaux Usées
SQG : Sediment Quality Guidelines
TEC : Threshold Effect Concentration
TEL : Threshold Effect Level
UCC : Upper Continental Crust
WHO : World Heath Organization
WQI : Water Quality Index
WWTP : Wastewater Treatment Plant

DÉDICACES

Je dédie ce travail à ma maman que je remercie d'avoir soutenu et de soutenir encore aujourd'hui mes choix. Merci pour ton amour et pour tous les sacrifices que tu as faits pour moi. La fierté que je vois dans tes yeux est la plus belle des récompenses.

À Ma très chère sœur Hayat et à mon cher frère Adil en souvenir d'une enfance dont nous avons partagé les meilleurs et les plus agréables moments. Pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent, pour vos encouragements et vos soutiens considérables le long de ce parcours.

Cette thèse est le gage de ma profonde reconnaissance à ma grand-mère qui tout au long de mes études m'a assistée sur tous les plans. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, elle apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa petite fille qui a toujours priée pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

À mon conjoint qui m'a toujours soutenu afin de surmonter les moments difficiles durant la préparation de ce projet de thèse

À toute ma famille, qu'aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour leurs soutiens et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle.

REMERCIEMENTS

Mes plus vifs remerciements s'adressent à mes deux directeurs de thèse, sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour.

Je tiens à présenter mes humbles et sincères remerciements ainsi que toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à ma directrice de thèse Pr. Rais Naoual, pour toute son aide et ces précieux conseils ainsi que pour l'attention soutenue qu'elle m'a manifestée par ces encouragements incessants, et surtout pour ça patience et compréhension. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a accordée au cours de la réalisation de cette thèse.

J'adresse un remerciement particulier à mon co-directeur de thèse Pr. Ijjaali Mustapha, pour tout son dévouement lors de mon encadrement, sa rigueur scientifique, sa passion pour la recherche et ses qualités humaines ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie Pr. Lahrach Abderrahim d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse malgré ses occupations.

Je suis profondément reconnaissante à Pr. Zaitan Hicham d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également Pr. Haida Souad, qui a bien voulu rapporter ce travail, pour ses remarques et ses orientations.

J'adresse mes sincères remerciements à Dr. Mesnage Valèrie, pour l'intérêt et la considération qu'elle a portée à mes travaux en rapportant ce travail de thèse et surtout d'avoir fait le déplacement pour être présente parmi le jury de thèse.

Je remercie Pr. Benaabidate Lahcen pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de rapporter ce travail et de siéger parmi les membres du jury.

J'adresse mes remerciements à Dr. Bellarbi Meriem, pour l'accueil qu'elle m'a réservée lors de mon stage au sein du CNESTEN et pour l'honneur qu'elle m'a fait de participer au jury.

À mes compagnons d'aventure Zerrari Naoual et Bouizrou Ismail, qui m'ont présenté l'aide et le soutien lors de la réalisation des missions sur terrain et lors du traitement des données tout au long de ce travail de thèse.

Je terminerais en remerciant mes amis pour leurs encouragements et soutien infinis.

RÉSUMÉ

L'objectif principal de ce travail est de quantifier et d'évaluer l'impact des activités anthropiques sur le fonctionnement des ressources hydriques superficielles et souterraines de la zone urbaine et périurbaine de Fès, par la caractérisation physico-chimique, géochimique et isotopique des eaux de surface, des eaux souterraines et sédiment et par un suivi spatiotemporel de la charge métallique des sédiments des cours d'eaux en amont et en aval de la STEP de Fès. Pour évaluer la qualité des sédiments et des eaux d'Oued Fès, et Sebou (en amont et en aval) après la mise en service de la STEP et la mise à niveau du réseau urbain d'assainissement. Deux campagnes d'échantillonnages ont été réalisées en régime de hautes et basses eaux, et les résultats des analyses physico-chimiques, géochimiques et minéralogiques ont montré principalement que les concentrations des ETM dans les zones urbaines étaient nettement inférieures à celles enregistrées avant la mise en place de la STEP. Le principal résultat inattendu était la concentration en Cr qui a montré une décroissance très notable.

À partir des résultats obtenus, on a pu définir une abondance des ETM comme suit : Zn > Cu> Pb > Cr > As > Ni > Cd, ainsi qu'une séquence de mobilité après attaque à l'EDTA : Cr<Ni<Zn<Pb<Cu. De plus, l'analyse de corrélation entre les différents ETM analysés, a indiqué la présence d'une source anthropique commune et un comportement identique pendant le transport des métaux, sauf pour l'As et le Cd qui indiquent une source de pollution plutôt agricole.

Pour appuyer notre hypothèse concernant la réduction de la contribution nocive et polluante de l'Oued Fès sur le Sebou. L'application des indices FE, Igeo, DC, mDC et PLI a indiqué que dans l'ensemble le degré de contamination métallique montre une nette diminution dans le temps. Cependant malgré cette amélioration de qualité, la comparaison des normes de qualité des sédiments (SQG), PEL, TEL, PEC et TEC avec les valeurs moyennes des métaux dans les sédiments de l'Oued Fès et Sebou, a révélé que les concentrations d'As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn étaient susceptibles de provoquer des risques écologiques potentiels particulièrement pour Oued Fès.

Concernant la qualité chimique des eaux souterraines, l'étude hydrochimique a montré que ces eaux étaient de bonne qualité malgré l'accroissement industriel et démographique au niveau de la ville de Fès. Deux campagnes d'échantillonnages ont été réalisées couvrant un ensemble de 40 points englobant forages, réservoirs et sources, afin de pouvoir déterminer leurs propriétés physico-chimiques, hydrochimiques et isotopiques. L'approche hydro-chimique a montré l'existence de trois familles des eaux : des eaux carbonatées avec un faciès bicarbonaté calcique,

des eaux évaporitiques avec un faciès sulfaté calcique et des eaux extrêmement minéralisées avec un faciès chloruré sodique et potassique.

Les teneurs métalliques dans les eaux souterraines sont dans les limites autorisées par l'OMS pour les eaux destinée à la consommation humaine, et les valeurs de WQI pour 95% des échantillons analysés correspondent à la classe des eaux de bonne qualité. Les concentrations des métaux étudiés dans les échantillons d'eau souterraine montrent des teneurs normales inférieures aux seuils limite de tolérance, sauf pour Ti et Pb qui montrent pour certains points des teneurs au-dessus des limites recommandées. La séquence de mobilité des métaux selon l'indice de mobilité relative s'est présenté comme suit : Fe < Sr < Co < Pb < Ni < Ti < Cr < Cu < Zn. Selon les indices de pollution métallique MI, HPI et HEI, les échantillons d'eau sont propres pour être destinées à la consommation humaine et ne présente aucune contamination en ions métalliques. Les analyses isotopiques ont montré une origine météorique de l'eau, avec un long temps de résidence et un faible taux de recharge, témoignant de l'absence de nouvel apports métalliques à l'eau de l'aquifère.

Mots clés : eaux, sédiments, ETM, indices de pollution, STEP, Oued Fès, Oued Sebou, Nappe Fès-Meknès, Fès.

ABSTRACT

The main objective of this work is to quantify and to assess the impact of anthropogenic activities on the functioning of surface and groundwater resources in the urban and peri-urban area of Fez, through the physico-chemical, geochemical and isotopic characterization of surface water, groundwater and sediment and by a spatiotemporal monitoring of the metallic load of the watercourses sediments upstream and downstream WWTP of Fez.

To assess the quality of the sediments and waters of Oued Fez and Sebou (upstream and downstream) after the commissioning of the WWTP and upgrading of the sewerage system, two sampling campaigns were carried out (respectively, during high and low water regimes). The results of physico-chemical, geochemical and mineralogical analyses showed that heavy metals concentration in urban areas were significantly lower than those recorded before the commissioning of the WWTP. The main unexpected result was the Cr concentration, which showed a very significant decrease.

Seven heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) were investigated in the sediments, with a decreasing trend being identified as Zn > Cu > Pb > Cr > As > Ni > Cd, and a mobility sequence by EDTA attack as Cu > Pb > Zn > Ni > Cr.

Moreover, the correlation analysis between the different heavy metals analyzed, indicated the presence of a common anthropogenic source and an identical behavior during the transport of metals, except for As and Cd which indicate a rather agricultural pollution source.

Furthermore, The Pearson correlation, coupled with PCA, validated all the hypotheses concerning the pollution sources and correlations between the heavy metals in the Oued Fez and Sebou River sediments. Most of the heavy metals tended to originate from anthropogenic (industrial and artisanal) activities, while As and Cd aligned with an agricultural source of pollution.

To support our hypothesis concerning the reduction of the harmful and polluting contribution of the Oued Fez to the Sebou River. The application of the EF, Igeo, CD, mCD and PLI indices indicated a clear decrease over time. However, despite this improvement, comparison of the sediment quality standards (SQG), PEL, TEL, PEC and TEC with the mean values of metals in the sediments of Oued Fez and Sebou, revealed that the concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn were susceptible to cause potential ecological risks particularly for Oued Fez.

Regarding the chemical quality of groundwater, the hydrochemical study showed that the quality of the studied water was good despite the industrial and demographic growth in the

city of Fez. Two sampling campaigns were carried out covering 40 sites including boreholes, reservoirs and sources, in order to assess their physicochemical, hydrochemical and isotopic properties. The hydro-chemical approach showed three families of waters: carbonated waters with a calcic bicarbonate facies, evaporitic waters with a calcic sulphate facies and highly mineralised waters with sodium chloride and potassium facies.

The metal contents in the groundwater are within the WHO limits for water intended for human consumption, and the WQI values for 95% of the analysed samples correspond to the good quality water class. The concentrations of the studied metals in the groundwater samples show normal concentrations below the tolerance limits, except for Ti and Pb, which show levels above the recommended limits at some studied sites. The mobility sequence of the metals according to the relative mobility index was as follows Fe < Sr < Co < Pb < Ni < Ti < Cr < Cu < Zn. According to the MI, HPI and HEI metal pollution indices, the water samples are suitable clean for human consumption and have no metal ion contamination. The isotopic analyses showed a meteoric origin of the studied water, with a long residence time and a low recharge rate, indicating the absence of new metal inputs to the aquifer water.

Keywords: water, sediments, heavy metal, pollution indices, WWTP, Oued Fez, Sebou River, Fez Meknes aquifer, Fez.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours des dernières décennies, la pollution organique et inorganique des écosystèmes naturelles compte parmi les problèmes les plus importants qui préoccupent tous les pays où l'industrie et la démographie connaît un développement considérable, notamment dans les pays en voie de développement comme le Maroc (WHO. 2021). Le développement économique soutenu qu'a connu le pays a eu des répercussions importantes sur l'état de l'environnement, générant des pressions qui se sont ajoutées à celles issues de l'urbanisation, de la croissance démographique et du changement climatique. Les dernières avancées institutionnelles, règlementaires et techniques réalisées dans le domaine de la préservation de l'environnement ont été importantes, mais n'ont pas permis d'endiguer les émissions de polluants ni les exploitations non raisonnées, générant des impacts sur la disponibilité des ressources et sur le cadre de vie de la population (ONEDD. 2015).

Dans la plupart des régions arides et semi-arides du monde, la disponibilité d'une quantité suffisante d'eau douce est devenue un facteur limitant la croissance (Carreira et al. 2014 ; Hamed et al. 2018 ; Bouteraa et al.2019). Le Maroc dispose de ressources en eau relativement importantes : le potentiel hydraulique mobilisable est estimé à 21 milliards de m^3 (16 milliards de m^3 d'eaux de surfaces et 5 milliards de m^3 d'eaux souterraines) (Doukkali et al.2018). Néanmoins, ces ressources en eau sont confrontées à plusieurs défis notamment la rareté des ressources, la distribution spatiale inégale de ces dernières, ainsi que l'irrégularité des précipitations. Ces défis se sont accentués par les pressions anthropiques croissantes qui affectent la disponibilité et la qualité des ressources hydriques superficielles et souterraines.

L'espace urbain regroupe aujourd'hui plus de 60,3 % de la population marocaine (Nachoui. 2022), ce qui se traduit par la dégradation de la qualité des eaux et porte préjudice à la pérennité des usages de l'eau, dont notamment la production de l'eau en quantité suffisante, et en bonne qualité répondant aux normes de qualité des eaux. De ce fait, la conservation de la qualité des eaux dans l'espace urbain constitue un enjeu majeur de l'évaluation des risques pour la population et les écosystèmes.

Les eaux souterraines sont souvent considérées comme la source d'eau fondamentale dans les régions arides et semi-arides. Ces ressources en eau jouent un rôle important dans la gestion durable des écosystèmes et des ressources hydriques (Chafouq.2017). Le phénomène d'échange entre eaux de surface et eaux souterraines est régulier lorsqu'il existe un lien étroit entre ces deux types d'eau (Foster et al. 2015 ; Larocque et al. 2016). Par conséquent, il est indispensable de tenir compte de cette interaction lors de la gestion des ressources hydriques, de l'évaluation

de la vulnérabilité des eaux souterraines face à l'activité humaine, et de l'évaluation des impacts du changement climatique sur les quantitéś d'eaux de surface et d'eaux souterraines (Sophocleous. 2002 ; Lekouch et al. 2015 ; Larocque et al. 2016). En effet, les eaux des oueds et souvent même les eaux souterraines superficielles reçoivent de nombreux composés organiques et minéraux d'origine naturelle et industrielle, des déchets des activités humaines, ainsi que des éléments toxiques provenant de l'industrie. La pollution par les métaux causée par une combinaison de lessivage naturel et l'activité́ anthropique devient un problème environnemental important, et un danger pour la santé humaine (Zhao et al. 2014).

Malgré les efforts déployés par les gouvernements marocains, afin de résoudre la problématique liée à la gestion des eaux, la surexploitation et la mauvaise gestion des ressources en eau souterraine prévaut toujours. Avec, un volume des eaux souterraines d'environ 4 milliards de m^3, extraites annuellement, principalement allouées à l'agriculture (86%), l'industrie (5,5%), et la consommation humaine (8,5%) (Laamari et al. 2011).

L'aquifère captif de Fès-Meknès de par sa contribution à l'alimentation en eau potable des villes de Fès, Meknès et de leurs extensions périphériques, en l'absence d'une gestion rationnelle étudiée peut représenter un facteur de menace pour l'équilibre hydrique hérité de la région et compromettre son développement durable.

De plus, ces dernières années, suite à l'augmentation des demandes en eau les décideurs ont considéré les eaux usées comme une ressource en eau importante, ce qui a permis d'instaurer un programme national pour le traitement des eaux usées (El Haité. 2010). De nombreuses stations d'épuration ont été construites au niveau du royaume, dont la station d'épuration des eaux usées (STEP) de Fès. Depuis 2014, cette STEP, située à 5 km en aval de la ville de Fès, traite l'ensemble des eaux usées de la ville, qui étaient auparavant rejetées directement dans les cours d'eau naturels. Néanmoins, pendant plusieurs années, les eaux usées domestiques et industrielles non traitées produites par la ville de Fès avaient entraînées une pollution sérieusement élevée dans les Oued Fès et Sebou.

Dans ce contexte, la présente étude s'ajoute à de plus anciens travaux de recherche, et ce pour donner un aperçu scientifique sur l'état actuel des eaux dans la zone urbaine et périurbaine de la ville de Fès. La qualité des eaux de cette région a subi ces dernières années une certaine détérioration, à cause des rejets urbains non contrôlés, de l'utilisation intensive d'engrais chimiques et de fertilisants dans l'agriculture ainsi que de son exploitation désordonnée. Ces éléments modifient le chimisme de l'eau et la rendent de qualité médiocre aux usages souhaités. De plus, la région d'étude a connu, durant ces dernières années, une certaine expansion économique et particulièrement industrielle (SDAU. 2015).

C’est dans ce cadre que cette étude a été menée, afin d'étudier la qualité physico-chimique et géochimique des eaux souterraines et de surface au niveau de la zone urbaine et périurbaine de la ville de Fès.

Pour les eaux de surface, des études ont été menées sur les propriétés physico-chimiques et biologiques de l'eau et des sédiments des Oueds Fès et Sebou, principaux cours d'eaux superficiels de la zone urbaine et périurbaine de Fès (Azzaoui et al. 2002 ; Koukal et al. 2004 ; Dominik et al. 2007 ; Derwich et al. 2008 ; Hayzoun et al. 2014 ; Perrin et al. 2014 ; Hayzoun et al. 2015 ; Hassimi et al. 2016), la plupart d'entre elles ayant détectées une contamination de ces eaux de surface. La situation est apparue suite à la croissance démographique et de l'accélération du progrès dans les secteurs sociaux et économiques vitaux qui sont l'agriculture et l'industrie à Fès (Hayzoun et al. 2015).

Pour les eaux souterraines, des études ont été menées pour évaluer la contamination et la qualité environnementale des eaux souterraines au Maroc (Dindane et al.2003 ; Bouchaou et al.2009 ; Tagma et al.2009 ; Bouragba et al.2011 ; Re et al.2014 ; Rochdane et al.2014 ; Najib et al.2015 ; El Moukhayar et al. 2015 ; Chafouq et al.2017 ; Hssaisoune et al.2017 ; Karroum et al.2017 ; Bahir et al.2018 ; Zouhri et al.2019 ; Gamar et al.2020 ; El Mountassir et al.2021), la plupart d'entre elles ayant détectées une contamination des eaux souterraines et aucune de ces études n'a été menée sur la région urbaine et périurbaine de Fès.

Ce projet de thèse s’inscrit dans une thématique des domaines prioritaires de la recherche scientifique et du développement technologique. Il vise deux objectifs principaux :

1/ Quantifier et évaluer les impacts des polluants métalliques sur les différents écosystèmes naturels par l’étude du comportement des éléments traces métalliques dans les sédiments et eaux de surface et souterraines des zones urbaine et périurbaine de Fès.

2/ Evaluer les sources, les voies de passage et les interactions des masses d’eau dans la ville de Fès, en utilisant les isotopes environnementaux ce qui nous permettra de dater ces eaux, de calculer leur capacité de renouvellement et évaluer la pollution des aquifères.

Ceci nous conduira par la suite à connaître l’impact de l’urbanisation sur l’ensemble du bilan hydrique dans la zone urbaine et préurbaine de Fès.

Le plan adopté dans ce manuscrit s’articule autour de 3 chapitres :

Le premier chapitre présente l’état des connaissances sur les pollutions des milieux aquatiques. Il s’agit d’introduire les notions générales sur les types d’écosystèmes aquatiques, les sources, ainsi que les effets des contaminants qui seront étudiés sur les milieux aquatiques. Puis, les caractéristiques des sédiments, leurs origines et leurs constitutions. Ensuite les caractéristiques des éléments traces métalliques, leur origine ainsi que les processus impliqués

dans leur transferts et mobilité vers la colonne d'eau. Et enfin une introduction des isotopes environnementaux utilisés dans cette étude et leurs applications ;

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

Le troisième chapitre présente les résultats des analyses physico-chimiques, géochimiques, hydrochimiques et isotopiques des eaux et sédiments. Cette partie expose également les différents résultats d'évaluation des niveaux de pollution par le biais des indices de pollution des eaux et sédiments.

Enfin, les conclusions de ce travail et les perspectives de recherche.

CHAPITRE 1:
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1. GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION DES MILIEUX AQUATIQUES

Un milieu aquatique est soumis à l'ensemble des interactions entre les compartiments de la géosphère, biosphère et atmosphère. La pollution d'une eau naturelle est la dégradation de sa qualité en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. De nombreux travaux ont signalés les effets indésirables de ce phénomène sur les organismes vivants. Cette pollution provient de plusieurs sources d'origine anthropique, qui proviennent des activités : urbaines (eaux d'égout, eaux domestiques...), agricoles (engrais, pesticides), et industrielles (agroalimentaire, chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...).

On distingue principalement trois types de pollution affectant les eaux naturelles :

Pollution physique : c'est l'ensemble des perturbations physiques entraînées par les rejets domestiques et industriels. On distingue celles qui proviennent des particules solides apportées par les eaux industrielles et les eaux de ruissellement, issues des décharges de déchets à ciel ouvert ; celles causées généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, qui provoquent un changement de température de l'eau et a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants ; et enfin celles liées aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs.

Pollution chimique : Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générées par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc.

Pollution microbiologique : Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine.

1.1 POLLUTION DES EAUX DE SURFACE

Dans un milieu urbain et périurbain, ces trois types de pollutions sont véhiculées principalement par "l'eau usée" qui est une eau issue des activités anthropiques (domestiques, industrielles, agricoles) dont le rejet direct dans le milieu naturel représente la forme de pollution la plus dommageable pour les cours d'eau des zones urbaines.

Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes...), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs. Suivant l'origine des substances polluantes, on peut classer ces eaux usées en 3 catégorise :

- Les eaux usées domestiques : comme leur nom l'indique, elles résultent des activités humaines (les excréments humains, les eaux ménagères, etc.…). Ces eaux sont généralement chargées en matière organique, azote et phosphore ;
- Les eaux usées industrielles : Elles proviennent essentiellement des usines et des installations industrielles. Ces eaux peuvent contenir des éléments traces métalliques (As, Pb, Cr…), des solvants, des colorants ;
- Les eaux usées agricoles : Elles proviennent du lessivage des terres cultivées et traitées avec des engrais et des pesticides, l'utilisation extensive de ces produits sont à l'origine de la présence des nitrates et des éléments traces métalliques dans ces eaux.

Les eaux usées rejetées dans les milieux aquatiques superficiels sans traitement préalable peuvent entraîner des dégâts irréversibles sur la santé du vivant et sur les écosystèmes.

- Sur l'environnement : Le déversement des eaux usées directement dans l'environnement cause de nombreux dangers pour la survie des organismes vivants et l'équilibre écologique. Par exemple, la présence de quantités excessives d'azote et de phosphore engendre l'eutrophisation, qui favorise la prolifération de végétaux et diminue la quantité d'oxygène dissous, ce qui provoque à long terme la mort de nombreux organismes vivants au sein du milieu aquatique (poissons, crustacés, etc.) La présence des éléments traces métalliques comme le mercure et l'arsenic dans ces eaux peut avoir un impact négatif sur les organismes vivants les plus fragiles en raison de leur toxicité même à faibles doses, provoquant des dysfonctionnements et des troubles dans leurs fonctions physiologiques (nutrition, respiration et reproduction). La qualité de l'eau des nappes souterraines peut être également dégradée par l'infiltration des eaux usées à travers le sol, qui permet la migration des polluants présents dans ces eaux usées vers les eaux souterraines.
- Sur la santé humaine : L'eau est un élément indispensable à la vie humaine. L'insuffisance ou la mauvaise qualité de l'eau est à l'origine de nombreuses maladies dans le monde, notamment dans les pays en développement ou 80% des maladies sont dues à l'eau. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année 4 milliards de cas de de maladies, sont liés à un manque d'accès à l'eau propre pour la consommation humaine. La santé humaine est gravement touchée par les maladies liées

à l'eau, de même que par la pollution due à des rejets de produits chimiques dans l'eau issus des différentes activités humaines. D'après l'UNICEF 60% de la mortalité infantile dans le monde est due à des maladies infectieuses ou parasitaires, majoritairement liées à la pollution de l'eau (Benkadour. 2018).

1.2 LA POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES

La composition des eaux souterraines est influencée naturellement par le substrat géologique qu'elles parcourent. Mais les activités humaines, elles aussi, marquent leur qualité. Certaines nappes sont peu vulnérables aux pollutions anthropiques car elles sont bien protégées par des couches de couverture épaisses et peu perméables, tandis que d'autres subissent des détériorations de manière dramatique, qui peuvent conduire à l'abandon des ressources.

Les transferts de polluants dans les eaux souterraines se déroulent selon trois processus : physique, chimique et biologique.

Les transferts physiques : L'eau se déplace par gravité en s'infiltrant par la porosité du sol et en suivant les pentes d'écoulement préférentiel. Le temps de transfert vertical et horizontal va dépendre de deux facteurs principaux, les caractéristiques du sol et son humidité (Cosandey et Robinson. 2012) :

- Les caractéristiques du sol, englobent sa composition (proportion de sable, argile, gravier), sa perméabilité (la perméabilité entre un sable et un argile imperméable varie de 1 à 100 000), mais aussi son homogénéité. Un sol homogène présente une même porosité (macro porosité et microporosité) et par conséquent un temps de transfert unique. Un sol hétérogène du point de vue hydrodynamique, entraîne des vitesses d'écoulement très variables : la vitesse d'écoulement dans le sable est de l'ordre de un an pour 200 m, tandis que des fissures dans un sol karstique, calcaire ou volcanique, peuvent accélérer les vitesses, de 15 mn à 20 jours pour 200 m (Miquel. 2003). Mais il faut relativiser l'importance de ce premier facteur qui paraît, à l'observation, beaucoup moins important que le second qui est l'humidité des sols ;
- L'humidité des sols : à sols comparables, plus le sol est humide et plus le temps de transfert est rapide. L'eau circule d'autant plus vite et facilement qu'il existe de l'eau au départ. Ce facteur, connu sous le nom de conductivité hydrique, est plus important que la variabilité des caractéristiques pédologiques (Cosandey et Robinson. 2012). Compte tenu de cette grande variabilité, il n'y a pas de temps-type de transfert, mais seulement des échelles de temps. A polluant égal (nitrates, pesticides, métaux lourds),

le temps de transfert est donc variable entre les sols et l'épaisseur du sol non saturée. Tenant compte de l'interaction entre caractéristiques du sol et humidité, des polluants peuvent être emprisonnés dans des parties du sol imperméables puis libérées par la suite lors des fortes charges hydrauliques (BRGM. 2001).

Les transferts chimiques : Au cours de leur parcours dans le sol, les molécules peuvent subir diverses transformations chimiques, dont les deux principales sont d'une part la dissolution-précipitation et d'autre part l'oxydoréduction (Miquel. 2003).

Sous certaines conditions (rareté de l'oxygène au fur et à mesure de la descente dans le sol), les polluants peuvent s'oxyder. Le cas le plus connu de pollution des eaux souterraines par les activités agricoles est l'oxydation de l'ammonium, présent dans les engrais qui, au contact avec l'oxygène et les bactéries, se transforme en nitrates (NO^-_3).

Les nitrates, une fois formés, sont transportés par pure gravité, n'ont aucune interaction avec les solides et suivent le même parcours que l'eau d'infiltration.

La biotransformation : Contrairement au processus précèdent, abiotique, la transformation biologique implique l'action de bactéries et de micro-organismes vivants. Deux phénomènes peuvent être distingués

- La biodégradation, où la plupart des molécules chimiques apportées au sol soit sont absorbées par les systèmes racinaires des plantes, soit sont biodégradables et disparaissent sous l'action des bactéries. L'un des processus connus de biodégradation concerne la dénitrification biologique des nitrates, qui peuvent se dégrader sous certaines conditions, notamment en cas de réfaction de l'oxygène : les bactéries consomment l'oxygène présente dans les molécules des nitrates qui les retransforment en azote gazeux inerte (N_2).

  Cependant cette biodégradions peut-être limitée par un excès d'apport entraînant une persistance de molécules potentiellement polluantes pour la ressource en eau ; ou bien suite à une diminution du processus microbien au fur et à mesure que l'on descend dans le sol, car les bactéries, chiffrées par milliards dans la première couche superficielle, sont de moins en moins nombreuses en profondeur.
- Le transport colloïdal, où certaines molécules organiques ou minérales (métaux lourds) ont la capacité de se fixer aux bactéries de très petite taille. Les molécules dont la taille est inférieure à celle des argiles (de l'ordre de 2 microns) peuvent être ainsi transportées et transférées à travers des couches de sol imperméable, et rejoindre la nappe souterraine. Les virus dont la taille est de l'ordre de micron peuvent ainsi contaminer les eaux souterraines.

Les pesticides et les métaux lourds présentent cette caractéristique de se fixer sur des bactéries. Le temps de transfert dans les couches profondes est donc beaucoup plus long que celui des nitrates, qui coulent comme l'eau. Mais les pollutions qui s'ensuivent sont aussi beaucoup plus durables.

Il n'y a pas de temps-type de transfert, mais seulement des échelles de temps. A sol égal, le temps de transfert des nitrates sera plus court que celui des pesticides, qui sera lui-même plus court que celui des métaux lourds.

2. LES COURS D'EAUX URBAINS

En milieu urbain, les cours d'eau sont très souvent soumis à des rejets industriels, domestiques et agricoles entraînant l'apport d'un grand nombre de substances toxiques. Il est admis que les sédiments sont la destination finale des polluants par piégeage à la surface ou au sein des particules solides organiques et minérales des sédiments (Cyrielle et al.2018). En conditions normales, les rejets solides sont peu solubles dans l'eau. Ils prédominent comme matières en suspension organiques ou inorganiques, et dans les sédiments sous formes de particules adsorbées ou co-précipités potentiellement mobilisables lorsque les conditions physico-chimiques sont modifiées (Matias Miguel. 2008, Pierre Yves. 2008). Ces cours d'eau jouent donc un rôle prédominant dans le transport des substances minérales et organiques, sous forme soluble ou particulaire.

La composition de **la matière dissoute** d'une eau de rivière est contrôlée par l'interaction eau-roche entre les pluies et les eaux du sol chargées en acide carbonique, et les minéraux des roches continentales. La concentration en dioxyde de carbone des eaux de pluie et du sol est particulièrement importante pour les processus d'altération. La composition chimique des eaux change lorsqu'elle pénètre dans les sols, se charge ainsi de composants qui modifient sa composition initiale, pour qu'elle ruissèle par la suite vers les eaux de surface (IAEA. 2008).

Les colloïdes forment la substance liquide (en gel) qui contient en suspension des particules solides suffisamment petites pour que le mélange soit homogène, et forme une transition entre matières en solution et matières en suspension (Lefrançois. 2007).

En plus de la matière dissoute, les cours d'eau transportent des **matières particulaires**, de manière plus importante, des matières en suspension (MES). Ces matières en suspension représentent des particules minérales et organiques de faibles taille et densité qui se déplacent dans les cours d'eau avec la vitesse de l'écoulement de l'eau, sans contact avec le fond. Leur présence en fortes quantités, représente un facteur de dégradation du milieu aquatique, ceci en augmentant la turbidité de l'eau, en perturbant la vie aquatique, et aussi en véhiculant de nombreux contaminants vers le réseau hydrographique (Hayzoun. 2014).

Les sédiments résultent de l'accumulation et du dépôt des particules particulaires transportées par les rivières (Foucault et Raoult. 1980). Ces sédiments peuvent avoir une origine endogène, constituée principalement de débris organiques de macrophytes comme les plantes aquatiques, et les cadavres des microphytes ; et/ ou une origine exogène, issus de l'altération, et l'érosion de la roche mère constituant le bassin versant, c'est-à-dire sa désagrégation progressive puis sa mobilisation par l'eau (ruissellement) ou le vent (Keller. 1957 ; Whalley et Warke. 2005).

La matrice sédimentaire quant à elle est constituée d'une phase eau, une phase organique et une phase inorganique.

La phase eau des sédiments renferme, l'eau libre qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires, et l'eau interstitielle qui est liée, moins mobile dû à son adsorption sur les particules minérales. Cette dernière, dépend de la polarité de la molécule d'eau, qui devient plus importante quand les particules sont fines (Gayraud. 2001).

La phase organique composée de débris végétaux, soit de micro-organismes, ou encore de colloïdes humiques organiques (Vermeulen et al. 2003). Cette phase est constituée de polymères naturels jouant un rôle important en tant que complexant. Malgré le faible volume que la matière organique occupe dans un sédiment, elle joue un rôle très important car elle gouverne une grande partie des phénomènes d'interactions moléculaires. Elle régule la mobilité et donc la biodisponibilité d'un grand nombre de contaminants, en particulier les composés organiques non ioniques (Power et Chapman.1992). Dans les zones urbanisées, les activités anthropique (rejets agricoles, industriels et domestiques) contribuent à l'enrichissement en matière organique, en nutriments, et en micropolluants ce qui apporte des modifications de la composition du sédiment.

La phase inorganique est principalement formée de minéraux provenant de l'écorce terrestre et de débris coquilliers. Elle se compose principalement d'argiles, de carbonates et de silicates. Les hydroxydes de fer, de manganèse et les substances organiques qui enrobent les particules inorganiques, leur procurent une grande capacité d'adsorption vis-à-vis des contaminants. Les principaux minéraux constituants sa matrice sont le quartz, le feldspath, et les argiles (Dia. 2013).

Dans les systèmes aquatiques, on considère qu'une minorité de polluants reste en phase dissoute alors que la majorité sont stockés dans les sédiments (Filgueiras et al. 2004). Les éléments traces métalliques générés par les différentes activités humaines, se sont accumulés dans les sédiments au cours de longues années formant des réservoirs importants de polluants. Ainsi, dans les régions aux fortes pressions industrielles et minières, les teneurs en éléments traces métalliques rencontrées dans les sédiments peuvent alors être très élevées (Hayzoun, 2014).

3. LES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

Les éléments chimiques constituants la géosphère se subdivisent en éléments majeurs et éléments en traces selon leur teneur dans la lithosphère. Les éléments majeurs qui représentent 99% de la croûte terrestre sont l'Oxygène (O), Silicium (Si), Aluminium (Al), Fer (Fe), Calcium (Ca), Sodium (Na), Potassium (K), Magnésium (Mg), Titane (Ti), Hydrogène (H), Phosphore (P) et Manganèse (Mn). Les éléments traces dont la plupart ont une concentration inferieure à 0,1%, ceux-ci incluent les métaux (Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Chrome (Cr), Nickel (Ni), Plomb (Pb)), des métalloïdes ou des semi-métaux (Bore (B), Sélénium (Se), Arsenic (As)) ou des non-métaux (Azote (N), Fluor (F), Chlore (Cl) ou Brome (Br) (Baize. 2001).

Les éléments traces se définissent comme les constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est pour chacun d'entre eux est inférieure à 0,1 % (Baize. 1997). Leurs différents effets sur les organismes permettent de les subdiviser en deux classes : les métaux essentiels et les métaux toxiques. Les métaux essentiels sont indispensables pour de nombreux processus cellulaires et se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques, tandis que les métaux toxiques exercent une toxicité, quand ils sont présents sous des formes biodisponibles au-dessus d'un certain seuil (Gadd et al. 2012).

Les éléments trace métallique (ETM) qui arrivent dans le compartiment aquatique ont diverses origines, qui peuvent être regroupées en deux catégories : naturelles qui proviennent principalement de l'altération physique et chimique des roches, et des émissions volcaniques ; et anthropiques qui proviennent de l'exploitation des minerais (extraction), de l'industrie métallurgique (fonderies), de l'agriculture (pesticides, engrais), de la combustion des hydrocarbures, et des incinérateurs.

Les ETM peuvent être apportés au compartiment aquatique sous différentes formes, particulaire, dissoute ou colloïdale et peuvent à leur arrivée, subir diverses réactions physico-chimiques et biologiques qui vont influencer leur spéciation (Stumm et Morgan. 1996 ; Kennish. 2002).

La phase dissoute renferme des métaux sous forme d'ions hydratés, de complexes inorganiques ou organiques. Ainsi, dans cette phase dissoute, les métaux peuvent être associés à la fraction colloïdale.

Dans la phase particulaire, les ETM sont liés aux particules depuis l'adsorption jusqu'à la liaison au sein même de la matrice minérale.

La distinction entre phase dissoute et phase particulaire est arbitraire mais est traditionnellement fixée à 0,45 µm (Buffle et Van Leeuwen 1992). Néanmoins, les métaux ne restent pas figés

dans un compartiment dissous et ou particulaire. En effet, ils s'échangent entre les deux phases. Dans des conditions physico-chimiques favorables du milieu, les métaux dissous, ayant une affinité élevée pour les matières particulaires, peuvent interagir et être piégés par la suite en phase particulaire.

Les principales phases particulaires porteuses des ETM sont les silicates, les argiles, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les phosphates, les carbonates, les sulfures et la matière organique. Ces différents composants ont des propriétés de surface et de charge qui leur confèrent des capacités d'adsorption importantes, ce qui favorise aux ETM de s'y associer (Hayzoun. 2014).

La mobilité, la spéciation et la biodisponibilité sont des aspects qui doivent être pris en compte pour décrire le comportement des ETM. Les principaux processus qui contrôlent les formes chimiques des ETM et influencent leur transport sont les phénomènes d'adsorption/désorption, de précipitation/dissolution et de formation/dissociation de complexes en solution. Ces processus sont régis par des lois cinétiques et d'équilibre en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (Joubert. 2008).

La mobilité est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment, où il est retenu avec une certaine énergie, à un autre, où il est retenu avec une énergie inférieur (Baize. 1997).

La spéciation d'un élément correspond à la forme chimique sous laquelle se trouve cet élément dans un milieu donné en fonction de leurs stades d'oxydation (Bennett et al. 1984 ; Quevaulier. 1998). Dans les phases solides, la spéciation peut être définit comme la distribution, et ou la répartition des éléments dans les différentes phases solides (Nirel et Morel. 1990). Ainsi, les ETM peuvent se trouver sous forme de cations hydratés, sous formes complexées à des ligands organiques ou inorganiques, ou adsorbés sur des phases solides mobiles appelés colloïdes (Citeau. 2003).

La biodisponibilité peut se définir comme l'aptitude d'un élément trace à passer dans un compartiment sédimentaire dans lequel il sera directement assimilable par un organisme vivant (Girard et al. 2005).

Tout comme la biodisponibilité, la toxicité d'un élément est difficile à définir car elle dépend de l'organisme et de son métabolisme, mais également des paramètres extérieurs. Un contaminant pris isolément n'aura pas la même toxicité que dans un mélange de polluants (Da Cunha et Ruegg. 2003).

Les fractions solubles et échangeables sont considérées comme étant directement biodisponibles, alors que les autres fractions ne peuvent libérer partiellement les ETM qu'elles contiennent que lorsque les conditions de pH et redox changent (Zhong et al. 2011). Par ailleurs,

plusieurs facteurs contrôlent les processus de mobilité et biodisponibilité des ETM à savoir : les mécanismes géochimiques, les événements climatiques, l'activité biologique… (Kabata-Pendias. 2011).

Enfin contrairement aux contaminants organiques, les ETM ne sont pas dégradables et ils peuvent s'accumuler dans les sols et les sédiments. En revanche, leur spéciation et donc leur mobilité peuvent être radicalement modifiées par l'action des organismes vivants (Zhang et Pu. 2011 ; Zhang et al. 2011).

Les cycles biogéochimiques des éléments traces métalliques ainsi que des espèces organiques et inorganiques sont influencées à la fois par les phénomènes naturels et par les activités humaines. Contrairement aux métaux, présents naturellement et en proportions diverses dans la plupart des roches, autrement dit dans le fond géochimique (Devez. 2004).

Les principales propriétés et caractéristiques des ETM étudiés se présentent comme suit :

Le plomb (Pb) est un élément dont la concentration moyenne dans la lithosphère est de l'ordre de 13 à 16 mg/Kg (Nriagu. 1984 ; Baize. 1997 ; Kabata-Pendias. 2011 ; Callender. 2004), avec une accumulation importante dans les roches acides et les sédiments argileux, entre 10 et 40 mg/Kg (Kabata-Pendias. 2011). Cependant, Callender (2004) indique que les principales sources naturelles de Pb dans la croûte terrestre sont la galène, l'anglésite et la cérusite. Il est principalement utilisé dans les batteries et dans l'industrie métallurgique pour sa résistance à la corrosion. Dans l'environnement les principales sources du Pb sont donc issues des batteries, des combustions, des fonderies, des boues d'épuration, et de l'incinération de déchets.

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

Sa concentration dans les eaux non contaminées est très faible ne dépassant pas quelques µg/L et l'OMS fixe pour les eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire un niveau guide de 10 µg/L de Pb (OMS. 2017).

Le zinc (Zn) est un élément dont la teneur moyenne dans la croûte terrestre est comprise entre 70 et 132 mg/Kg. Le zinc est présent le plus souvent sous forme de sulfures dans des filons hydrothermaux et peut se trouver associé au plomb, au fer et au cuivre (association blende, pyrite, galène, chalcopyrite) (Baize. 1997). Le zinc ne devient toxique qu'à forte concentration au même titre que n'importe quel ETM (Joubert. 2008). Il est principalement utilisé dans les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (gouttières, galvanisation du fer, coques des bateaux, anodes sacrificielles…). Le Zn est aussi présent dans les retombées

atmosphériques provenant des combustions, les composts urbains, les piles électriques, les pigments, les matières plastiques et caoutchouc (Duchaufour. 1991 ; Baize. 1997).

Dans les eaux, le Zn se trouve sous forme ionique, complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques) ou encore associé aux colloïdes inorganiques. Dans les eaux à pH au-dessous de 8, les concentrations de Zn sous forme cationique sont plus importantes, tandis que l'espèce neutre est majoritaire dans les eaux à pH supérieur à 8 (Stumm et Morgan. 1996). Par ailleurs, Zn est complexé avec les sulfates dans les eaux à pH acide et peut précipiter sous forme de sels sulfatés dans des conditions acides extrêmes (Swedlund et Webster. 2001 ; Aranguren. 2008). Zn est un oligo-élément essentiel, mais qui devient toxique à des concentrations élevées. Le caractère phytotoxique a été reporté dans le cas de sols contaminés par Zn (Chaney. 1993). Sa concentration dans les eaux de surface et les eaux souterraines n'excèdent habituellement pas 0,01 et 0,05 mg/L, respectivement, et l'OMS fixe pour les eaux à destination humaine une limite de3 mg/L et une teneur supérieure à cette limite est considérée non acceptable pour les consommateurs (OMS. 2017).

Le chrome (Cr) se caractérise par une abondance dans la lithosphère de 69 mg/Kg (Li, 2000). Il est principalement associé aux roches ultrabasiques et basiques, avec des concentrations de l'ordre du pourcentage, tandis que sa présence dans les roches granitiques et les sédiments, est de l'ordre de trace. Le Cr est principalement présent dans les aciers et les alliages spéciaux, grâce à son pouvoir résistant à la corrosion. Le chrome se trouve principalement sous deux états d'oxydation, trivalent et hexavalent avec un fort potentiel redox. Il se présente principalement comme chromite, mais grâce à son rayon atomique il peut aussi se présenter en faibles quantités dans d'autres structures minérales (Callender. 2004 ; Kabata- Pendias. 2011). Dans l'eau, la solubilité du chrome hexavalent est importante alors que le chrome trivalent est généralement peu soluble.

Les concentrations de chrome total dans l'eau de boisson sont habituellement inférieures à 2 µg/L, et une concentration supérieure à cette limite est considérée non acceptable pour les consommateurs (OMS. 2017).

Le cuivre (Cu) se caractérise par une composition moyenne dans la croûte terrestre comprise entre 45 et 70 mg/Kg. Dans les roches, le Cu a une affinité particulière pour les sulfures où il accompagne souvent Fe, et donc les teneurs les plus élevées sont observées dans les roches magmatiques (Baize. 1997). Le Cu est un élément essentiel à la vie, à savoir que dans les plantes il intervient dans le processus photosynthétique et dans le métabolisme des protéines et des hydrates de carbone (Keller. 1991). Les apports anthropiques en Cu résultent des activités métallurgiques, des retombées atmosphériques, des fongicides, des amendements organiques,

des boues de stations d'épuration, et des composts d'ordures ménagères (Duchaufour. 1991). Dans les eaux continentales, les niveaux de base de Cu sont de 3 à 5 µg/L, principalement sous forme divalente, car sa forme monovalente n'est présente qu'à des concentrations extrêmement faibles (Cotton et wilkinson. 1989). Les concentrations de Cu dans l'eau à destination humaine varient considérablement, la principale source étant le plus souvent la corrosion à l'intérieur de l'installation de plomberie en cuivre. Les niveaux dans l'eau courante tendent à être faibles tandis que dans des échantillons d'eau stagnante, les concentrations peuvent être sensiblement plus élevées (fréquemment supérieures à 1 mg/L). Les concentrations de Cu dans l'eau traitée augmentent souvent pendant la distribution, en particulier dans des réseaux où circule une eau à pH acide ou une eau fortement carbonatée. L'OMS fixe pour les eaux destinées à la production d'eau alimentaire un niveau guide de Cu de l'ordre de 2 mg/L (OMS. 2017).

Le nickel (Ni) est un élément dont la concentration moyenne dans la lithosphère varie entre 55 et 80 mg/Kg (Callender. 2004 ; Gonnelli et Renella. 2013). Il est principalement présent dans les roches magmatiques, mais il peut se trouver aussi dans tous les autres compartiments géologiques : roches métamorphiques, roches sédimentaires, les sols et les sédiments. Il a une très large affinité géochimique, il est essentiellement considéré comme sidérophile et calcophile, où il peut être associé aux carbonates, phosphates et silicate (Gonnelli et Renella. 2013). En raison de l'altération rapide des minéraux primaires de Ni, il se trouve souvent dans des minéraux néoformés, ainsi qu'associé aux hydroxydes de fer et manganèse. Dans l'environnement les principales sources de nickel sont l'industrie minière, les boues d'épuration et la combustion fossile (Bradl. 2005).

Dans les systèmes aquatiques, le Ni forme des complexes stables et comme pour d'autres métaux dépend du Eh (Baes et Mesmer. 1976 ; Mandal et al. 2002 ; Doig et Liber. 2006).

La concentration dans l'eau de boisson est normalement inférieure à 0,02 mg/L, bien que la contribution de la libération de nickel à partir de robinets et d'accessoires puisse atteindre 1 mg/L, et l'OMS fixe une concentration limite de l'ordre de 0,07 mg/L (OMS.2017).

Le cadmium (Cd) se caractérise par une abondance naturelle dans l'écorce terrestre de 0,11 mg/Kg. À l'échelle globale, la croûte continentale est le réservoir qui contient le plus de Cd (Gonzalez et al. 2001). Il est initialement présent dans toutes les roches, mais plus abondant dans les sédiments riches en carbone, sulfures et phosphates (Baize. 1997).

Les propriétés chalcophiles du Cd favorisent son association avec Zn et Hg et dans une moindre mesure avec Pb et Cu (Joubert. 2008). La solubilité du cadmium dépend essentiellement du pH mais la nature des surfaces et des ligands présents sont également des facteurs importants (Keller. 1991).

Le Cd est un métal utilisé en aciérie et dans l'industrie des plastiques. Les composés à base de Cd sont abondamment utilisés dans les piles. Le Cd pénètre dans l'environnement par les eaux usées ; une pollution diffuse est due à la contamination par les engrais et la pollution locale de l'air. La concentration limite fixée par l'OMS est de l'ordre de 0,003 mg/L (OMS.2017).

L'arsenic (As) est un élément naturel qui représente la 20ème abondance dans la croûte terrestre, c'est donc un élément cosmopolite. Les sources anthropiques de pollution à l'As proviennent principalement de l'exploitation minière, de fonderie, de la combustion de matériaux fossiles, de l'industrie du bois, la production et utilisation de pesticides, et les dépôts et incinérations d'ordures. L'exposition aigue à de fortes concentrations d'As présentes dans les eaux est à l'origine de graves problèmes de santé publique.

La limite de quantification en pratique se situe dans l'intervalle de 1 à 10 µg/L, et l'élimination de l'arsenic à des concentrations inferieures à 10 µg/L est difficile dans de nombreuses circonstances. Compte tenu des difficultés pratiques de l'élimination d'As de l'eau de boisson, et de la limite de quantification de l'arsenic en pratique, la valeur guide de 10 µg/L est retenue et désignée comme provisoire (OMS.2017).

Le strontium (Sr) appartient à la famille des alcalino-terreux et possède des propriétés physico-chimiques comparables à celles du calcium. Le Sr est un minéral important pour les os et les dents de l'homme et n'est actuellement pas réglementé dans l'eau potable (Shin et al. 2017). Néanmoins, certaines recherches ont indiqué que l'ingestion de Sr peut constituer une menace potentielle pour la santé humaine en raison de son rôle dans le développement anormal du squelette et la calcification osseuse (Langley et al. 2009).

Le strontium sous forme ionique représente la fraction échangeable soluble dans l'eau, et pénètre principalement dans les eaux de surface par lessivage à partir du calcaire, des roches ignées et métamorphiques, notamment dans les granites et les roches sédimentaires, où il est présent sous sa forme ionique hydraté, et peut s'infiltrer par la suite dans les eaux souterraines (Malina. 2004 ; Lee. 2008 ; Heuel-Fabianek. 2014).

Le titane (Ti) est le 9ème élément métallique le plus présent dans la croute terrestre, mais grâce à sa grande affinité avec l'oxygène et d'autres éléments, le Ti n'est pas présent à l'état métallique dans la nature. Il est principalement présent dans les roches ignées et dans les sédiments produits par l'érosion de ces roches. Le cycle biogéochimique du titane dans l'environnement est encore très mal décrit (Rossano. 2014). Une fois concentré dans les sols, les boues ou les sédiments, le dioxide de titane (principale forme du titane introduit dans l'environnement) est très peu soluble. En raison de ses multiples utilisations, il existe de nombreuses sources

anthropiques de Ti dans l’environnement, et il a comme principales sources de contamination la combustion de combustibles fossiles et l'incinération de déchets contenant du Ti.

4. LES ISOTOPES ENVIRONNEMENTAUX EN HYDROLOGIE

Les isotopes d'un élément chimique se caractérisent par un même numéro atomique Z mais des nombres de nucléons N différents. Les applications des isotopes en hydrologie permettent de faciliter l'étude de divers processus hydrogéologiques à une échelle temporelle et spatiale beaucoup plus grande, par leur distribution naturelle dans un système hydrologique. Ainsi, les méthodologies des isotopes environnementaux sont uniques dans les études régionales des ressources en eau et permettent d'obtenir des informations sur les caractéristiques intégrées dans le temps et dans l'espace des systèmes d'eaux. Quant aux traceurs artificiels, ils sont généralement efficaces uniquement pour des applications locales spécifiques à un site (IAEA, 2000).

Les isotopes environnementaux, stables et radioactifs, sont présents dans l'atmosphère et dans l'hydrosphère à des concentrations variables. Les isotopes environnementaux les plus fréquemment et communément utilisés sont ceux de la molécule d'eau, l'Hydrogène (^{2}H et ^{3}H) l'Oxygène (^{18}O), ainsi que le Carbone (^{13}C et ^{14}C) présent dans l'eau comme constituants des composés inorganiques et organiques dissous du Carbone. ^{2}H, ^{13}C et ^{18}O sont des isotopes stables, tandis que ^{3}H et ^{14}C sont des isotopes radioactifs (IAEA, 2000).

Les isotopes stables de ^{18}O et ^{2}H de l'eau sont des outils couramment utilisés pour tracer le cycle de l'eau. Différentes études ont montré l'intérêt d'étudier la composition isotopique des eaux pour mieux comprendre les processus climatiques, identifier les processus d'évaporation, tracer l'origine des masses d'eau, et de quantifier les mélanges d'eau (Dansgaard. 1964 ; Fontes et Gonfiantini. 1967 ; Gourcy et al. 2000 ; Taupin et al. 2000 ; Gonfiantini et al. 2001 ; Bowen et Revenaugh. 2003 ; Goni. 2006 ; Lutzet al. 2011).

En géochimie isotopique environnementale, les données isotopiques doivent pouvoir être comparées à l'échelle mondiale ce qui demande une normalisation des mesures entre les différents laboratoires. Au cours des dernières décennies, des standards ont donc été établis comme références reconnues internationalement pour les mesures isotopiques. Pour les mesures ^{18}O et ^{2}H dans l'eau, Craig (1961) a introduit le SMOW (Standard Mean Ocean Water) qui est une eau hypothétique, qui n'a jamais existé en tant qu'échantillon réel d'eau. Par la suite, l'IAEA (Agence Internationale pour l'Energie Atomique) a préparé un standard à partir d'eau de mer distillée : le standard a été identifié comme le VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) qui correspond à la moyenne isotopique des océans et égal à 0 (Gonfiantini. 1978).

Les mesures en isotopes stables, notamment en ^{18}O et ^{2}H se font généralement de façon différentielle à l'aide du rapport d'abondance R, puis par comparaison avec VSMOW.
Les résultats d'analyse isotopique s'expriment donc en δ ou parts pour mille de différence par rapport au VSMOW.

$$R=^{18}O/^{16}O$$

$$\delta‰ = \frac{R\ échantillon}{R\ vsmow} - 1\ x\ 1000$$

- Si δ >0, l'eau est plus riche en isotopes lourds que le SMOW : on parle d'enrichissement ;
- Si δ <0, l'eau échantillonnée est plus pauvre en isotopes lourds que le SMOW : on parle d'appauvrissement.

Le principal phénomène physique responsable des variations du signal δ18O et δ2H est le fractionnement isotopique. Notamment lors des changements de phase, les isotopes lourds vont être plus ou moins séparés des isotopes légers donnant lieu à une redistribution des molécules entre les phases.
Il existe différents effets associés à ce phénomène physique :

- À l'échelle globale, l'effet de continentalité et latitudinal
- À l'échelle régionale, l'effet altitudinal, de saisonnalité et les évènements pluvieux particulier.

4.1 LA DROITE DES EAUX MÉTÉORIQUES GLOBALE (DEMG)

Dans le cycle hydrologique global, l'eau des océans s'évapore principalement dans les régions chaudes et la vapeur est transportée des basses vers les hautes latitudes. Au cours de ce cycle, différents processus font évoluer la composition isotopique de l'eau atmosphérique. Ces modifications donnent une empreinte isotopique aux eaux météoriques qui peut être ainsi exploitée dans les études climatiques. La répartition globale des compositions isotopiques peut être suivie grâce au réseau GNIP (Global Network Isotopes Precipitation). C'est un réseau mondial de stations continentales et marines mis en place au début des années 1960 par l'IAEA et l'Organisation Mondiale de la Météorologie (OMM). Les échantillons de précipitations sont collectés mensuellement et les isotopes sont analysés (^{18}O et ^{2}H et ^{3}H). Ces données permettent

d'avoir une vision de la répartition de la composition isotopique des précipitations à l'échelle mondiale.

L'étude de l'évolution isotopique des précipitations montre une très forte corrélation entre δ18O et δ2H. Les compositions isotopiques des précipitations décrivent une droite d'équation, appelée Droite des Eaux Météoriques Globale (DEMG) (Craig, 1961a). L'ordonnée à l'origine de cette relation (10) exprime les différences lors de l'ensemble des fractionnements isotopiques entre l'oxygène 18 et le deutérium. La pente 8 de cette relation est déterminée par le rapport des coefficients de fractionnement à l'équilibre pour les deux isotopes oxygène18 et le deutérium, et varie en fonction des paramètres environnementaux qui caractérisent la région source de la vapeur d'eau ainsi que le cheminement des précipitations. Cependant, la pente de 8 reflète la relation spatiale globale moyenne entre δ2H et δ18O dans les précipitations :

$$\delta 2H = 8 * \delta 18O + 10‰$$

4.2 LA DROITE LOCALE DES EAUX MÉTÉORIQUE (DLEM)

En fonction des conditions d'évaporation des surfaces de l'océan de chaque région et de ses sources d'humidité, une déviation locale par rapport à la DEMG peut avoir lieu, et par conséquent les eaux météoriques ne se situent pas sur cette droite. La droite que l'on obtient à partir de la composition des eaux météoriques d'une région donnée est appelée Droite Locales des Eaux Météoriques (DLEM).

Au Maroc, peu d'études ont été réalisées pour identifier la distribution des isotopes des eaux météoriques. Sur la base des prélèvements et analyses isotopiques de pluies mensuelles (GNIP-IAEA-MOROCCO : Global Network of Isotopes in Precipitation-International Atomic Energy Agency) recueillies sur trois ans entre 2000 et 2003 à partir de trois stations (Rabat, Beni Mellal et Taza), Ouda et al. (2005) ont signalés que les variations de la signature isotopique observées dans chaque station, sont liées aux différentes origines de la vapeur d'eau (L'océan Atlantique central ; L'Atlantique nord et la mer Méditerranée occidentale ; La Méditerranée orientale) ainsi qu'aux différentes trajectoires des masses d'air.

Une étude plus récente a été réalisée à partir de relevés isotopiques de précipitations mensuels sur deux ans pour 17 stations pluviométriques au Maroc (Ait Brahim et al., 2016), et a révélé que la distribution spatiale des isotopes stables des précipitations est influencée surtout par la topographie et la distance de la source marine. Les eaux météoriques les plus appauvries en isotopes lourds sont situées dans les montagnes du Haut Atlas (δ18O = -9.56 ‰), tandis que les

rapports isotopiques les plus enrichis sont situés dans le Sud-Ouest marocain (δ18O = -2.35 ‰). Pour notre étude la droite météorique est :

$$\mathrm{DLEM} = 8 * \delta 18O + 13{,}7‰$$

4.3 D-EXCESS

Si l'évaporation se produisait à l'équilibre, la composition isotopique de la vapeur issue de ce processus se trouverait sur une droite de pente égale à 8, coupant les axes du graphique à l'origine, c'est-à-dire passant par la valeur SMOW. Mais l'état d'équilibre n'est vrai qu'à l'interface océan-atmosphère seulement dans une fine couche où l'air est saturé. En effet, l'évaporation à la surface de l'océan est en partie un processus hors-équilibre, l'air au-dessus de l'océan est sous-saturé par rapport à la vapeur d'eau ce qui produit un effet cinétique de diffusion de la surface vers l'atmosphère. Ce processus fait apparaître l'excès en deutérium qui est défini par :

$$d = \delta D - 8 * \delta 18O$$

Pour la majorité des précipitations cet excès est de 10‰ environ.
L'excès en deutérium est utilisé comme indicateur de l'origine des masses d'air. Cet excès est dû à la différence de diffusivité entre les isotopes lourds de l'oxygène et de l'hydrogène : le fractionnement cinétique appauvrit proportionnellement moins la vapeur en ^{2}H qu'en^{18}O. L'intensité de ce processus dépend notamment de la température de l'océan, du gradient d'humidité au-dessus de la surface océanique mais également de la vitesse du vent qui détermine l'épaisseur de la couche saturée, et donc des conditions locales à l'origine de la masse d'air (Vimeux et al. 2001 ; Aouad et al. 2004).

4.4 DATATION DES EAUX

La datation des eaux est subjective dans la mesure où, dans un système naturel, le prélèvement d'eau au niveau d'une source, d'une rivière ou d'un forage représente en réalité un mélange d'eaux ayant des caractéristiques différentes dans des proportions données. En effet, au niveau des matériaux dans lesquels les eaux circulent, plusieurs types d'eaux peuvent être rencontrées (eau immobile, eau liée, eau libre) où des mécanismes de diffusion et de dispersion vont troubler le signal d'âge de l'eau. De plus, au niveau d'un point de prélèvement tels qu'une source ou d'un forage, plusieurs lignes de courant sont mobilisées simultanément. Par conséquent, l'âge d'une

eau n'est jamais une valeur discrète, mais représente une moyenne des âges des différentes eaux ou le temps de résidence moyen des eaux.

Différents traceurs chimiques, sont utilisés pour déterminer les âges moyens des eaux. Dans le cadre de cette étude, on a utilisé le ^{3}H. Le tritium qui une demi-vie de 12,32 ans apparaît comme le traceur idéal des eaux souterraines car il possède le même comportement et la même dynamique dans la mesure où il fait partie intégrante de la molécule d'eau.

Étant donné les faibles concentrations en tritium dans les milieux naturels, on les exprime en Unités Tritium (UT) :

$$1UT = \frac{3H}{1H} = 10^{-18}$$

L'origine du tritium dans l'atmosphère est double ; l'une naturelle par désintégration de l'azote par les rayons cosmiques dans la haute atmosphère ; l'autre, anthropique, est la résultante des essais nucléaires aériens qui ont relâché le tritium. Cependant, à l'heure actuelle, le tritium d'origine nucléaire est revenu à des quantités proches des teneurs naturelles, et son utilisation ne pourra donc être destinée qu'à la datation.

CHAPITRE 2 :
MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit, en plus du site d'étude, la démarche méthodologique, et les méthodes analytiques choisies dans le cadre de ce travail afin de bien suivre les variabilités spatio-temporelles géochimique et isotopique des sédiments et des eaux de la ville de Fès. En effet, Dans les milieux aquatiques urbains naturelles ou artificielles, l'hétérogénéité des sources des apports et la complexité des processus et facteurs impliqués dans le transport des polluants nécessitent une stratégie d'échantillonnage incluant des séries spatio-temporelles et des séries d'analyses suivant un schéma standardisé.

1. SITE D'ÉTUDE

1.1 CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE

La région d'étude fait partie d'une vaste dépression allongée, suivant une direction Est-Ouest, surplombée des rides prérifaines à l'extrémité septentrionale, elle correspond à la partie nord du Saïs de Fès.

De par sa situation géographique entre les coordonnées cartographiques : les abscisses sont comprises entre 515 km et 532 Km et les ordonnées sont comprises entre 370 km et 386 Km. L'altitude moyenne est de l'ordre de 400 m.

Le bassin de Saïs s'allonge d'est en ouest entre la chaine rifaine au Nord et le Moyen Atlas au Sud sur 80 km, Depuis la ville de Fès à l'Est jusqu'à l'ouest de la ville de Meknès.

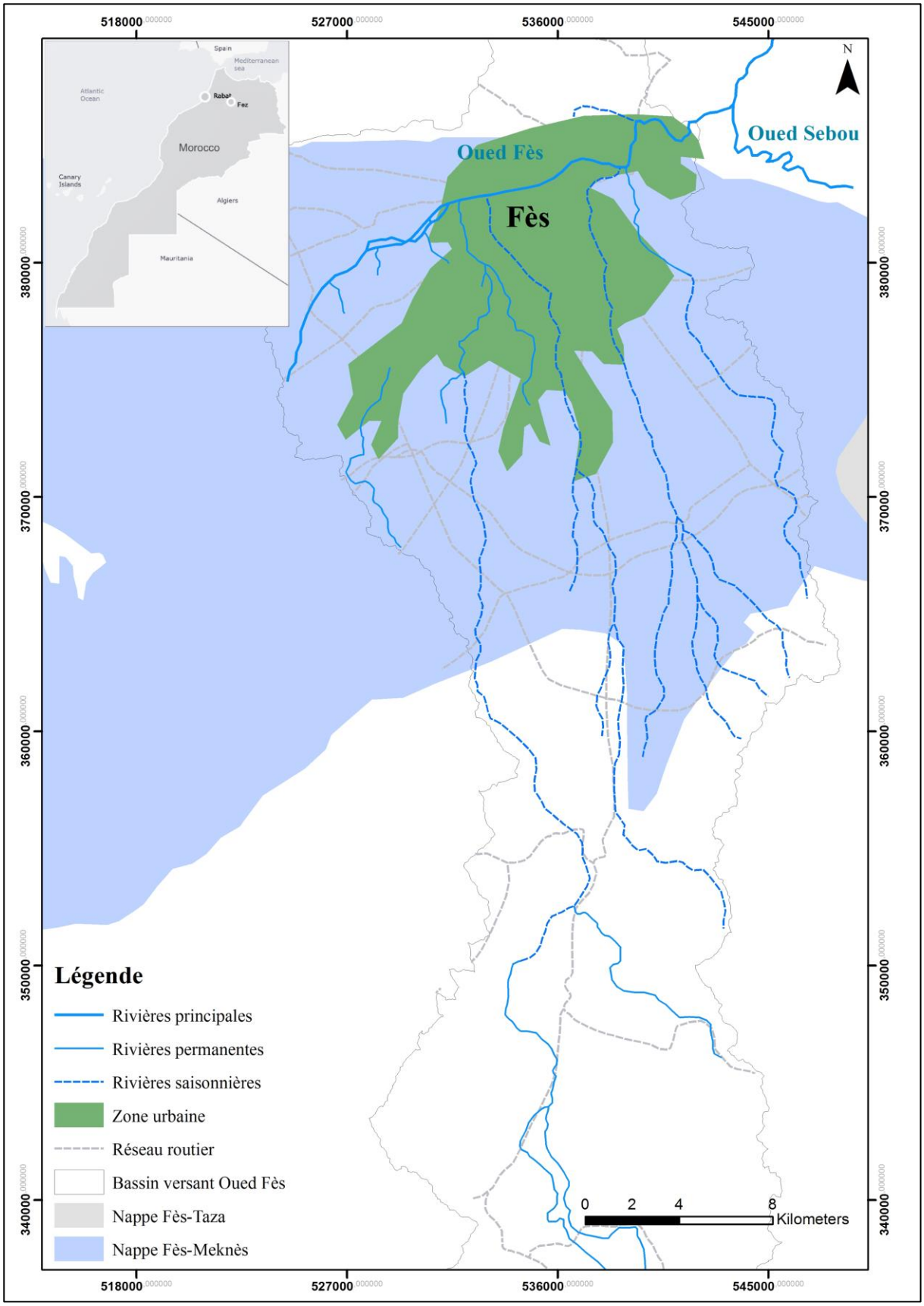


Figure 1: Situation géographique de la zone d'étude

1.2 CONTEXTE GÉOLOGIQUE

La structure géologique de la zone d'étude se caractérise par une complexité structurale importante et active, qui s'est manifestée par une activité néotectonique très prononcée et a permis d'individualiser trois unités structurales importantes allant du nord vers le sud : les rides pré-rifaines, le plateau de Saïs et le Causse moyen atlasique (Taltasse. 1953 ; Bargach et al. 2003 ; Charroud et al. 2007 ; Chalouan et al. 2014).

1.2.1 LES RIDES PRÉ-RIFAINES :

Les Rides pré-rifaines appartiennent à l'avant pays sud-rifain. Elles se situent entre le front de la chaîne rifaine au Nord, à la plaine de Saïs au Sud, la plaine du Ghareb à l'Ouest, et la vallée de l'Oued Sebou à l'Est (Haddaoui et al.1997). Cette zone montre une structuration relativement faible et tardive par rapport à l'ensemble de la chaîne du Rif, et se subdivise en deux grands groupes : un groupe occidental arqué en forme de fer à cheval et convexe vers l'ouest, et un groupe oriental, qui forme un arc moins accentué. Plus à l'Est, dans le prolongement du deuxième groupe, on trouve deux autres petites rides isolées : Jbel Tghhat et Jbel Zalagh (Cirac. 1985 ; Litto et al. 2001 ; Bargach et al.2003).

- **Jbel Tghat**

C'est une ride isolée, qui correspond à un pli anticlinal asymétrique d'orientation E-W, culminant à 800 m et légèrement arquée vers le sud à l'intérieur de la ville de Fès (Poujol. 2014). Deux accidents décrochant limitent ce massif, à l'Est une faille senestre de direction NNE-SSW, et à l'Ouest une faille dextre de direction NW-SE (Chalouan et al. 2016). L'étude des paléo-contraintes indiquent que le champ de contraintes est caractérisé par une compression N-S à NNW-SSE responsable du soulèvement de la ride et par une extension NW-SE résultant d'une compensation de la surcharge induite par le chevauchement de la ride.

- **Jbel zalagh**

C'est une ride isolée, située dans la partie N-E de la ville de Fès culminant à 900 mètres. Elle est caractérisée par une morphologie allongée de direction NE-SW, et correspond à un anticlinal affecté par une série de failles inverses qui viennent déformer et chevaucher vers le sud en contact avec le plateau de Saïs (Poujol. 2017). Cette déformation se traduit par une phase de compression qui a eu lieu au quaternaire suite à une réactivation néotectonique du front sud rifain et des flexures du Moyen Atlas qui ont provoqué une surélévation du plateau de Saïs (Charroud et al. 2007).

1.2.2 LE PLATEAU DE SAÏS

Le plateau de Saïs constitue la partie médiane du Sillon sud-rifain. C'est une dépression qui est limitée à l'Est par la vallée de l'Oued Sebou, et à l'Ouest par celle de l'Oued Beht, qui le sépare de la région des Zemmours-Mamora. Il fait environ 100 Km d'Est en Ouest et 30 Km du Nord au Sud dans la région de Meknès. Il se rétrécit nettement en allant vers l'Est pour se fermer au niveau de Taza (Boumir. 1990). Le plateau est considéré dans l'ensemble comme un vaste synclinal subsident de direction E-W, caractérisé par un régime tectonique majoritairement compressif suivant une direction N-S et NNW-SSE (Charroud et al. 2007). La partie centrale du plateau est marquée par une multitude de flexures et accidents dont les plus importants sont ceux de Ras El Ma, dans les calcaires lacustres résultantes du rejeu de failles inverses (Amraoui, 2005).

1.2.3 LE CAUSSE MOYENNE ATLASIQUE

Le Moyen-Atlas tabulaire couvre une superficie de 4750 km^2, limité au Nord par la plaine du Saïs, à l'Ouest par l'Oued Beht, au Sud le bassin versant de l'Oum-Errabi et à l'Est par les abrupts du Causse qui surplombent la boutonnière des terrains primaires de Bsabis (Bentayeb et Leclerc. 1977). Il constitue le siège d'une tectonique cassante intense, ainsi qu'une lente divergence due à la présence de failles normales dextres de direction NE-SO témoignant une tectonique distensive très active (Chalouan et al. 2014). Le Causse Moyen-Atlasique est caractérisé par une succession de plateaux étagés (causses), témoignant d'une structuration en blocs basculés, ainsi que des variations topographiques contrastées liées à son réseau hydrographique et à l'intense karstification de son substrat. Cette karstification, couplée à l'activité tectonique et à la dissolution de poches salifères triasiques, a provoqué la formation de cuvettes de tailles variées au centre desquels figurent des lacs, permanents et non permanents (Detriche. 2007).

1.3 CONTEXTE LITHOSTRATIGRAPHIQUE

Le bassin de Saïs est une large structure sédimentaire tertiaire, siège des dépôts miocène, plio-quaternaire, et dont la lithostratigraphie débute dès le Paléozoïque. Les principales variations dans le bassin sont celles des formations Plio-quaternaires qui varient selon le contexte sédimentaire local (Harmouzi. 2010).

Notre zone d'étude, appartenant au bassin contient des formations sédimentaires datant du Trias au Plio-quaternaire, et qui se présentent comme suit :

1.3.1 TRIAS

Affleurant sur la bordure S-O du bassin, il est composé essentiellement de dépôts évaporitiques qui sont les argiles gypsifères et salifères à intercalations de basaltes dolomitiques dont la puissance peut dépasser 700 m, et constitue la base de la séquence sédimentaire qui forme les rides pré-rifaines au nord du bassin (Chamayou et al.1975 ; Charrière et al.2011 ; Poujol. 2017).

1.3.2 LIAS

Représenté par des formations carbonatées formées de calcaires lités (Lias-moyen) et dolomies massives et ruiniformes (Lias-inférieur). La série liasique est formée alors de roches perméables et karstiques qui jouent un grand rôle hydrogéologique. Du Sud vers le Nord, ces formations géologiques constituent d'abord un aquifère à nappe libre sur les causses et en bordure, puis captif sous les formations marneuses imperméables du Miocène (Essahlaoui et al. 2003).

1.3.3 DOGGER

Représenté par des blocs de calcaire massif mélangés avec des marnes (Lasri. 2014). Ces formations marneuses du jurassique moyen dites marnes blanches de Tghat constituent le cœur du Jbel tghat (Faugères. 1978 ; Charroud et al. 2007).

1.3.4 MIOCÈNE

Le Miocène débute par un faciès grossier, au-dessus duquel se développe une puissante série de marnes grises, qui devient au sommet marno-sableuse (Essahlaoui et Jaidouri. 1990 ; Aît Brahim. 1991). Cette série imperméable constitue le toit de la nappe artésienne et profonde du bassin (Chamayou et al. 1975)

1.3.5 PLIO-QUATERNAIRE :

Représenté par des sables, des grès, des calcaires lacustres (Taltasse. 1953) et des conglomérats dans la partie Est du bassin ainsi qu'un complexe fluviatile (Ahmamou. 1987). Ces formations constituent le réservoir d'eau superficiel. La nappe phréatique circule principalement dans les sables, les grès, les conglomérats et localement dans les calcaires lacustres. Sa profondeur est en moyenne comprise entre 10 m et 30 m et parfois plus (Essahlaoui. 2000).

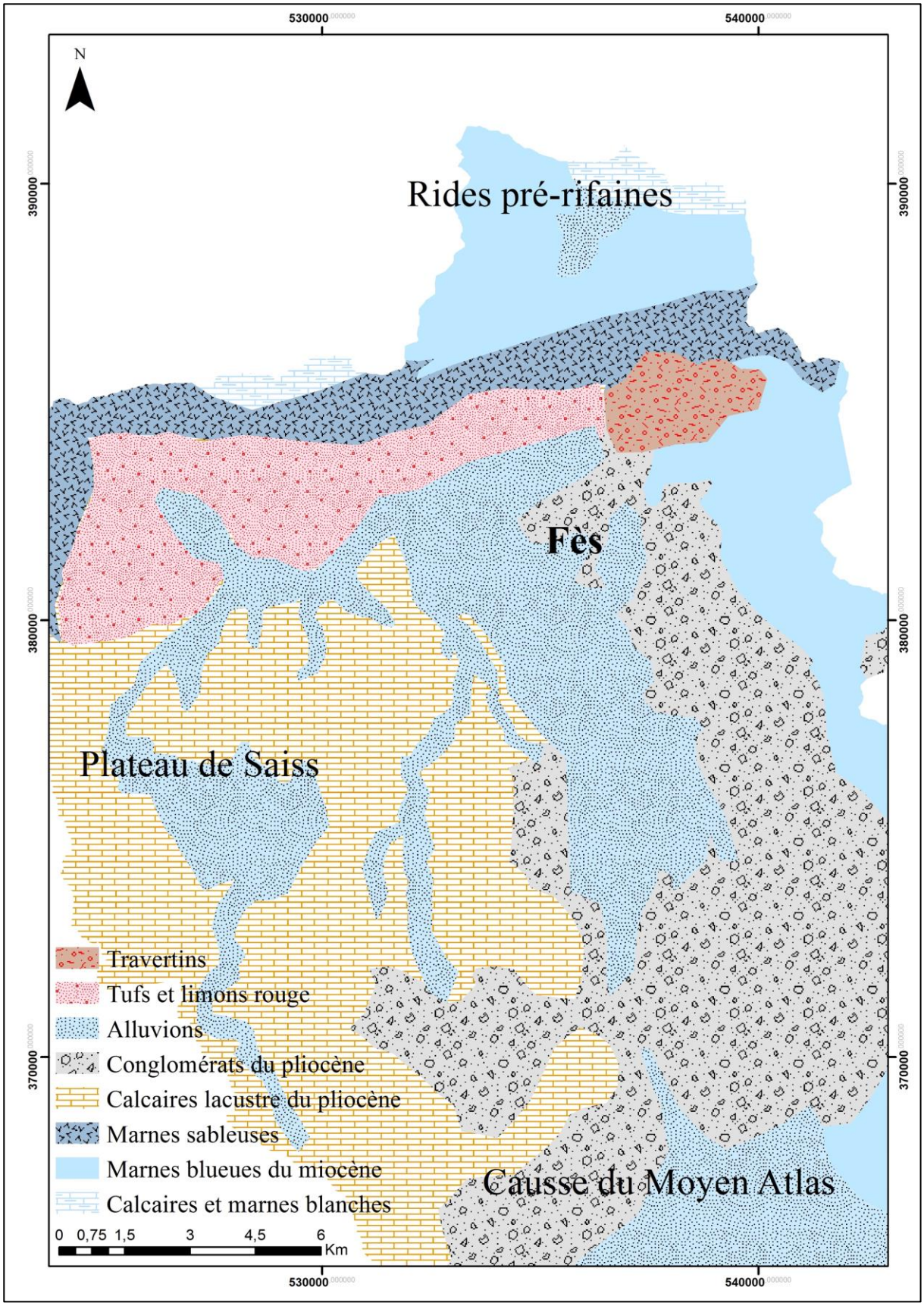


Figure 2: Carte lithostratigraphique de la zone d'étude (Bouizrou et al.2021)

1.4 CONTEXTE HYDROGRAPHIQUE

L'aire urbaine de la ville de Fès est traversée d'une part par un réseau hydrographique varié, alimenté par les pluies tombées sur la plaine du Saïs et par plusieurs sources dont les plus importantes sont celles situées dans la région de Ras El Ma (Lasri. 2015). Et d'autre part, elle est alimentée par le système aquifère du Saïs, qui constitue l'un des principaux systèmes aquifères du Maroc, et contient deux aquifères d'intérêt inégal : la nappe phréatique et la nappe profonde.

1.4.1 LES EAUX DE SURFACE

Le Sebou est l'un des plus grands fleuves du Maroc, drainant environ 40 000 km^2. Il est situé au Nord-Ouest du Maroc, entre 33-35°N et 4°15'-6°35'W. Il parcourt 600 km depuis sa source dans les montagnes du Moyen Atlas jusqu'à l'océan Atlantique (UNEP. 2005). Ce fleuve joue un rôle essentiel dans l'approvisionnement en eau de son bassin versant, destinée pour la consommation, l'irrigation et l'utilisation industrielle (Idriss. 2018).

Oued Fès, affluent du Sebou, est le principal plan d'eau de la ville de Fès. Il coule vers l'Est depuis sa source à Ras el Ma, traversant la médina de Fès, pour rejoindre le Sebou à 4 km en aval de la ville, et dont le bassin versant occupe près de 615 km^2 (Lombard-Latune. 2010). Oued Fès reçoit plusieurs affluents tout au long de son parcours vers le Sebou, dont les principaux sont Oued Mahraz et Boufekrane, qui se caractérisent par leurs débits saisonniers et intermittents.

1.4.2 LES EAUX SOUTERRAINES

La nappe superficielle du bassin de Saïs a une superficie de 2100 km^2 environ. Les formations aquifères de cette nappe sont constituées principalement par les sables, les conglomérats et localement par les calcaires lacustres (Essahlaoui. 2000). Elle est alimentée par les infiltrations des eaux pluviales. Son niveau piézométrique est variable. La profondeur du niveau aquifère dépasse 70 m dans le plateau de Meknès et elle est de l'ordre de 30 m dans la région d'Ain Taoujdate et en bordure du causse, et elle est inferieure à 10 m dans la plaine de Douyet (Essahlaoui. 2000). Noter que dans la région de Douyet, la nappe phréatique est constituée par plusieurs niveaux aquifères séparés par des argiles et marnes. La minéralisation de l'eau est faible et reste inferieure à 1 g/L. L'analyse des fluctuations piézométriques de la nappe, montre

que cette dernière est très sensible à la sécheresse. La partie Est de la nappe a connu une baisse variable de 6 m à plus de 20 m en certains endroits au cours des deux dernières décennies. L'écoulement de cette nappe est de SSE vers le NNW avec un gradient moyen de 0,5 %.

La nappe profonde appelée nappe Fès Meknès (faisant l'objet de cette étude), a pour réservoir les formations carbonatées du Lias et parfois les molasses et les conglomérats de la base du Miocène transgressif qui surmontent le Lias (Essahlaoui. 2000 ; Amraoui. 2005). Cette nappe est libre au niveau du causse moyen atlasique et s'enfonce ensuite sous les formations marneuses imperméables du Miocène, où elle y devient captive. Cette nappe est alimentée par les eaux d'infiltration au pied du Causse moyen atlasique (Essahlaoui. 2000). Elle se manifeste par différents types des sources au niveau du causse, du bassin du Saïs ainsi qu'au pied des rides sud rifaines au Nord.

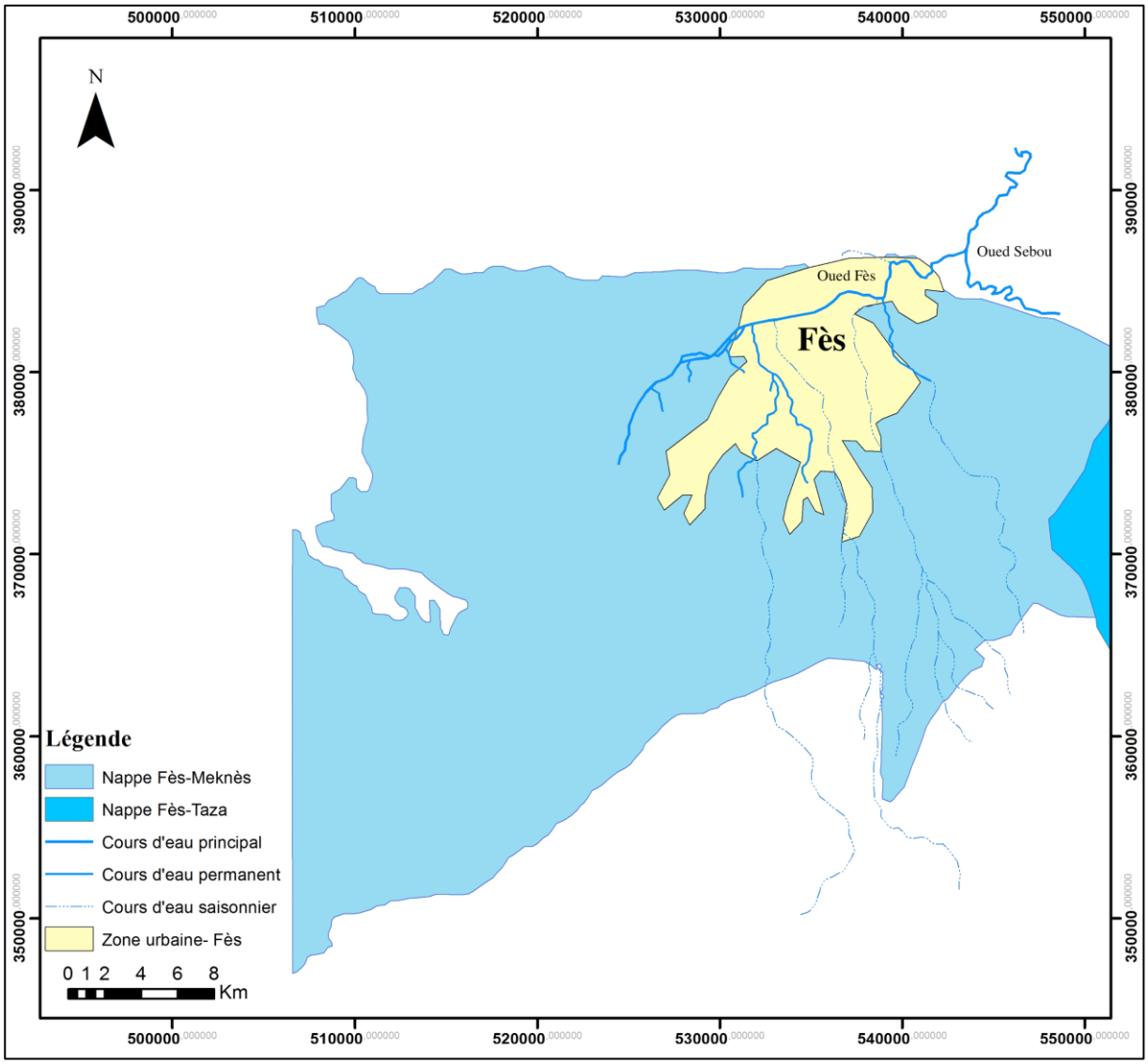


Figure 3 : Carte hydrographique de la zone d'étude

1.5 CONTEXTE CLIMATIQUE

Le climat est continental semi-aride, caractérisé par des étés chauds et secs, et des hivers froids et humides. En l'absence de précipitations moyennes journalières, nous avons utilisé les précipitations moyennes mensuelles de 1978 à 2020 (ABHS), pour estimer les précipitations moyennes annuelles, qui ont une valeur moyenne de 401,7mm. Cependant, sur la période considérée, le mois de novembre est le plus pluvieux, avec une moyenne mensuelle de 62 mm, tandis que le mois de juillet est le moins pluvieux, avec une moyenne mensuelle de 0,4mm. Pour les températures, nous avons utilisé les températures moyennes mensuelles de 1970 à 2011 (ABHS), pour estimer la température moyenne annuelle, qui a une valeur moyenne de 16,9 °C. Le mois de janvier compte les jours les plus froids de l'année, avec une moyenne mensuelle de 8,45 °C, tandis que les jours les plus chauds sont concentrés en août, avec une moyenne mensuelle de 24,94 °C (Lasri. 2015). Pour la même période, l'évapotranspiration potentielle annuelle moyenne est de 863 mm/an selon la méthode de Thornthwaite (Bouizrou et al.2021).

1.6 CONTEXTE ANTHROPIQUE

Caractérisé par une forte densité de population, la ville de Fès est la troisième plus grande ville du royaume du point de vue démographique, dépassant 1 115 581 habitants un nombre très important d'unités industrielles, et une croissance socio-économique significative (Wunderlin et al. 2001), exposant ainsi le bassin de Saïs à un ensemble de pollutions, de sources domestique, industrielle et agricole, qui risquent d'entraver le développement de plusieurs secteurs dans la région (ABHS, 2011).

1.6.1 LA POLLUTION DOMESTIQUE

Les villes du bassin rejettent un volume annuel d'eaux usées estimé à plus de 100 millions de m³, dont 86% sont déversés dans les cours d'eau. La charge totale de la pollution organique est estimée à 63647 T de DBO5 par an (SUD, 2017). Ces rejets représentent 25% du total national. Fès est la ville qui pose le plus de problèmes de pollution, ses rejets représentent 40% de l'impact total au niveau du bassin du Sebou (ABHS, 2016).

Avant la mise en place de la STEP de Fès en 2014, les eaux usées de la ville étaient rejetées directement dans les rivières Oued Fès et Sebou sans aucun traitement (Yahyi. 2010). Actuellement, la station a une capacité de traitement de 155 400 m³/jour et 64 tonnes de demande biochimique en oxygène (DBO5) par jour, ce qui entraîne une réduction considérable (> 85%) de la charge polluante générée par la ville (RADEEF. 2016).

1.6.2 LA POLLUTION INDUSTRIELLE

La zone d'étude est caractérisée par une activité dynamique et localisée principalement au niveau des centres urbains majeurs (Fès et Meknès). L'activité industrielle génère près de 20 millions d'équivalents-habitants de pollution organique à cause de l'intense utilisation des engrais et des produits phytosanitaires (SUD. 2017).

Les principales branches industrielles polluantes sont : l'agro-alimentaire, les papeteries, les tanneries, et la production d'alcool éthylique. Au niveau du la grande partie de la région, l'activité industrielle est lié au développement agricole notamment à l'oléiculture. La charge polluante rejetée par les unités industrielles provient des huileries, tanneries, dinanderies, textile, levurière, brasserie et de l'industrie des boissons gazeuses. Elle est estimée, à environ 20 milles tonnes par an en DBO5. Presque la totalité de ces rejets industriels sont rejetés dans les oueds au niveau de la ville de Fès et finissent par rejoindre Oued Sebou. Le secteur du textile et cuir occupe la deuxième position par rapport aux industries les plus polluantes. En effet, ce secteur génère environ 8% de la charge polluante globale rejetée à l'échelle de la ville, soit une charge totale de la pollution d'origine industrielle de l'ordre de 3,5 millions Eqhab (ABHS, 2007). De même, les tanneries représentent à leur tour un potentiel polluant important non seulement par la quantité de leurs rejets mais par leur toxicité qui se chiffre en 27 tonnes de Chrome par an (SUD, 2017). La majorité des secteurs présentent des émissions relativement constantes au cours de l'année, tandis que les rejets se concentrent principalement sur les mois de Décembre – Février, période de récolte des olives pour les huileries, Janvier – Juin pour le sucre de canne, et mai – Juillet pour les campagnes d'arrachage de la betterave à sucre (Chahlaoui. 1996).

1.6.3 LA POLLUTION AGRICOLE

Au niveau régional, les agriculteurs ont souvent recours aux fertilisants pour l'obtention de meilleures productions notamment dans la phase de préparation des sols avant ensemencement, ce qui conduit à une pollution diffuse dont les flux sont difficilement quantifiables. Cette pollution affecte initialement les zones agricoles irriguées concentrées dans la plaine de Saïs.

L'utilisation intense de ces engrais et fertilisants a pour résultat la contamination des eaux souterraines par des produits agrochimiques.

Les charges polluantes sont constituées essentiellement des nitrates dépassant souvent le seuil de potabilité de l'eau. Ceci rend difficile l'usage de l'eau pour l'alimentation humaine et animale mais aussi pour l'irrigation de certaines cultures notamment les cultures maraîchères.

On estime une pollution agricole de l'ordre de 9166 T/an en Azote total, 1570 T/an en Phosphates, une consommation totale Consommation totale des pesticides près de 2 kg/ha, et une quantité de pesticide consommée dans les principaux périmètres irrigués près de 20 700 kg (ABHS. 2007).

1.6.4 LA POLLUTION PAR LES DÉCHARGES

Les décharges sont également une source de pollution diffuse dont les flux sont difficilement estimables. Les lixiviats peuvent ponctuellement présenter une source de dégradation pour les eaux superficielles, surtout en période pluvieuse où les eaux ruisselant à travers les déchets, se chargent de polluants et peuvent ainsi contaminer les eaux superficielles (Lekehal et al.2017). La charge polluante en DBO5 totale lessivée issus des déchets solides ménagers est estimée à 29 960 T/an.

Le bassin se caractérise par la multiplication des décharges non contrôlées. Ces décharges sont à l'origine de la contamination des eaux superficielles et souterraines par les lixiviats, la propagation des maladies et la dégradation du paysage. Elle nuit également de façon générale au développement économique du bassin, notamment dans les secteurs touristique et agricole (ABHS. 2011).

2. ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX ET SEDIMENTS

2.1. EAUX DE SURFACE

Afin de déterminer les apports naturels et anthropiques dans le Sebou, ainsi que l'impact de l'anthropisation sur son fonctionnement ; de l'amont à l'aval de la ville de Fès, 8 sites d'échantillonnages ont été sélectionnés sur Oued Fès et ses affluents ainsi que sur le Sebou :

- FR1 : situé sur Oued Fès avant son entré dans la ville et est considéré comme une station de référence qui permettra d'étudier la signature géochimique naturelle de Oued Fès ;
- FT1 : situé sur Oued Mahraz affluent de Oued Fès ;
- FT2 : situé sur l'Oued Boufekrane affluent de Oued Fès ;
- FR2 : situé en aval de la ville de Fès, représentant la zone de convergence de tous les affluents de la ville de Fès, avant de rejoindre le Sebou (ne comprend pas les eaux usées qui sont canalisées directement vers la STEP) ;
- SR1 : situé sur le Sebou avant la confluence avec Oued Fès, qui ne reçoit pas d'eaux usées et est considéré comme une station de référence qui permettra d'étudier la signature géochimique naturelle du Sebou ;
- FR3 : situé à la confluence de Oued Fès avec le Sebou ;
- SR2 : situé après la confluence des deux oueds à 2 Km ;
- SR3 : situé sur le Sebou, à 10 km en aval de la confluence.

Deux campagnes d'échantillonnages ont été réalisées, en Mars 2016 et en Septembre 2017 (respectivement, en régime de hautes et basses eaux). Les échantillons de sédiments et d'eau ont été prélevés selon le guide d'échantillonnage des rivières (Guide technique 2016).

Une attention particulière a été accordée à la nature et à la propreté du matériel utilisé pour le stockage des échantillons afin de minimiser tout risque de contamination. Les échantillons d'eau ont été collectés dans des flacons en polyéthylène préalablement nettoyés par agitation pendant 24 h avec HNO_3 10%, suivi de trois rinçages avec de l'eau milliQ.

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

La mesure des paramètres physico-chimiques (pH, température, O_2 dissous et conductivité) a été également effectuée sur le terrain, directement en rivière à l'aide d'un appareil multisondes (HACH LANGE HQ40D) étalonné avant chaque campagne de prélèvement.

L'échantillonnage des sédiments a été réalisé sur les berges de la rivière, à l'aide d'une louche en plastique pour collecter les sédiments de surface (0-10 cm). Les échantillons ont ensuite été stockés dans des sacs en polyéthylène propres stockés par la suite dans une glacière à 5 °C jusqu'à leur traitement au laboratoire.

2.2. EAUX SOUTERRAINES

Dans notre zone d'étude, les eaux souterraines sont échantillonnés depuis la nappe profonde Fès-Meknès, ceci en prélevant les eaux des forages et des sources qui alimentent les réservoirs d'eau, qui représentent les collecteurs d'eaux brutes, qui après traitement fournissent de l'eau potable distribuée dans la ville de Fès.

En effet, l'alimentation en eau potable de la ville de Fès et des extensions périphériques est assurée à partir de :

- La production de la Régie autonome de distribution d'eau et d'électricité de Fès (RADEEF) : Les forages et les sources (24% de la production totale).
- L'Office National de l'Electricité et de l'Eau Potable de Fès (ONEE) production : Forages et eaux traitées du Sebou (76% de la production totale).

Pour notre étude, Un total de 6 réservoirs (R), 32 forages (b) et 2 sources (s) ont été échantillonnés en novembre 2019 et 2020.

Les réservoirs considérés reçoivent un mélange d'eaux comme suit :

- R01 : b01 - b10 - s01 - s02 - b11- b13 - b14- b15 - b16 - b21 - b23 - b25 - b26 ;
- R02 : b02 - b03- b04 - s01 ;
- R03 : b02 - b03- b04 - s01 ;
- R04 : b05 - b06 - b07 - b08 - b09 - b31 - b32 ;
- R05 : b17 - b18 - b19 - b20 - b24 - b32 ;
- R06 : b10 - s02.

La distribution spatiale des sites d'échantillonnage est présentée sur la Figure 6, tous les échantillons ont été prélevés de la nappe phréatique aquifère de Fès-Meknès pour suivre les chemins de l'écoulement des eaux souterraines et leur composition chimique.

Les campagnes d'échantillonnages des eaux souterraines ont été réalisées en mois de Novembre 2019 et Décembre 2020 couvrant un ensemble de 40 points englobant forages, réservoirs et sources.

Sur les points d'échantillonnage, les eaux prélevées sont brutes non traitées qui représentent la fraction d'eau la plus représentative de la ressource captée. L'échantillonnage a été réalisé sur les captages destinés à l'alimentation en eau potable en amont de tout traitement. L'objectif est l'absence de chlore dans l'échantillon, cette mesure a pour finalité d'éviter des erreurs lors de l'interprétation des résultats.

- Pour les ouvrages utilisés : l'échantillonnage s'est effectué après un fonctionnement d'environ 10 minutes de la pompe, selon le débit d'exploitation quotidien. Un piquage directement sur la colonne d'exhaure a été utilisé sans pompage de nettoyage (en utilisant un robinet).
- Pour les ouvrages non utilisés : les échantillonnages ont été effectués dans les mêmes conditions que les ouvrages utilisés, mais après stabilisation des paramètres physico-chimiques.

Les flacons à bouchon étanche ont été choisies de manière à éviter toute perte par évaporation et diffusion ou échange avec le milieu environnant, en effet, l'effet isotopique lié à l'évaporation peut être significatif : une perte de 10% de l'échantillon produit un enrichissement d'environ 10‰ en ^{2}H et 2‰ en ^{18}O (IAEA. 2008).

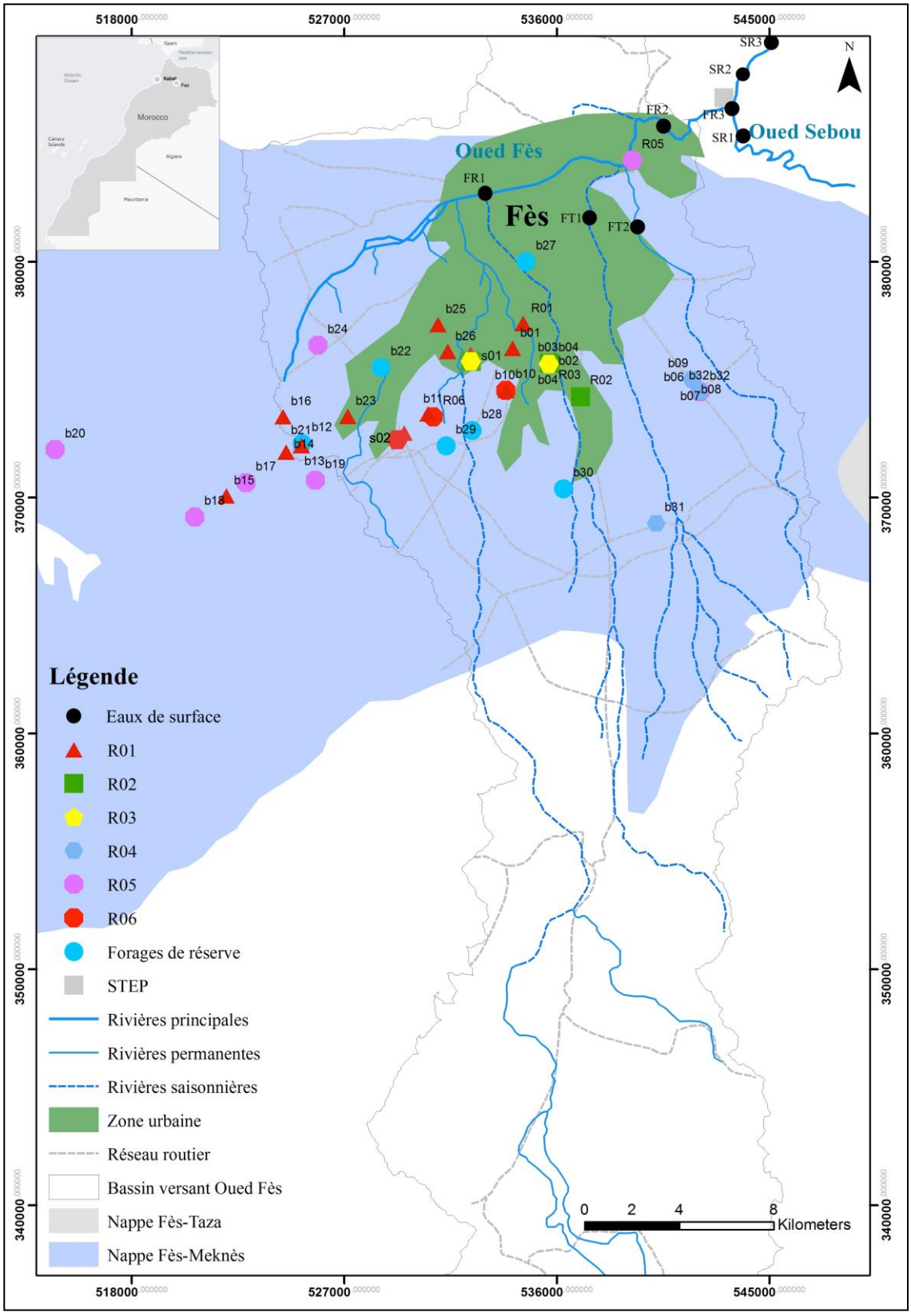


Figure 4: Carte d'échantillonnages.

3. TECHNIQUES ANALYTIQUES

3.1. ANALYSE DES EAUX DE SURFACE

Les mesures des paramètres physico-chimiques de l'eau ont été effectuées à chacune des huit stations afin de déterminer la qualité de l'eau, à l'aide de sondes reliées à un multi-paramètres Hach Lange HQ40d, la température (T°C), le pH, (EC) et l'oxygène dissous (DO) ont été mesurés. Tandis que les autres paramètres, à savoir, les matières en suspension (MES) et nutriments (nitrates, phosphore total et ammonium) ont été analysés dans les laboratoires de Géo-ressources et environnement FST-Fès, et les laboratoires de l'ONEE.

3.2. ANALYSE DES SÉDIMENTS

Précédant toute analyse de sédiments, nos échantillons ont subi un prétraitement afin d'obtenir des échantillons représentatifs dans lesquels la concentration en polluants est aussi proche que celle présente dans les sédiments d'origine. C'est souvent l'étape la plus longue et celle qui génère le plus de sources d'erreur dans la chaîne analytique. Elle comprend :

Le séchage : à une température compatible avec les caractéristiques des composants recherchés. Pour les métaux, le séchage des échantillons de sédiments est le plus souvent réalisé à l'étuve à 105°C [NF ISO 11-164].

Le quartage : homogénéisation des prélèvements et sélection d'un échantillon représentatif.

Le tamisage : pour éventuellement éliminer les gros fragments solides qui ne sont habituellement pas considérés. La fraction conservée pour analyse est généralement celle inférieure à 2 mm [NF X 31-101].

Le broyage : réduction des échantillons en poudre fine de façon à favoriser la mise en solution des éléments à analyser (augmentation de la surface spécifique du matériau).

Pour la plupart des analyses physico-chimiques réalisées on a adopté les normes AFNOR sur la qualité des sols [AFNOR. 1994]. Ce choix a été motivé par les similitudes de composition et de caractéristiques physico-chimiques entre les sols et les sédiments. Toutefois des techniques de préparation des échantillons ont été mises en œuvre en parallèle des analyses afin de concilier représentativité et préservation des sédiments.

3.2.1. ANALYSES DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES

L'humidité : Cette mesure permet de calculer la masse sèche utilisée lors des différentes analyses. Celle-ci est définie par la norme [ISO 11465]. Le principe de cette analyse est le

séchage d'une masse d'échantillon dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que la masse soit constante.

Le pH : La mesure du pH adoptée est décrite par la norme [NF ISO 10390]. Le principe de la méthode est la mise en équilibre ionique d'une certaine masse de solide avec un volume donné d'eau déminéralisée. Le ratio de la masse de sédiment au volume d'eau étant fixé à 1/2,5. La mesure de la différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence s'effectue dans la suspension aqueuse à l'équilibre.

La conductivité électrique (CE) : La conductivité électrique est une mesure qui donne une approximation de la concentration des sels solubles présents dans l'échantillon. La norme utilisée est la [NF ISO 11265] qui est basée sur l'extraction des sels d'un échantillon, solubles dans l'eau, dans des conditions bien définies et dans un rapport sédiment sec/eau égal à 1/5 (M/M) permettent de mesurer le courant conduit par les ions présents.

La matière organique (MO) : La perte au feu est une technique qui permet de mesurer directement la matière organique présente dans un sédiment. Elle se base sur le chauffage des échantillons pendant une nuit (16 heures) dans un four à moufle à 375 °C, on peut rendre ce processus plus rapide en élevant la température à 750°C et cela nous prendra uniquement 3 heures pour détruire toute la matière organique présente, mais comme on est en présence des terrains carbonatés, les températures élevées entrainent le fractionnement des carbonates présents et par la suite l'augmentation de la teneur en matière organique. C'est pour cette raison que nous avons opté pour le processus le plus lent afin d'assurer la fiabilité de notre analyse, et qui correspond à la norme [NF EN 12879].

Le taux des carbonates :la détermination de la teneur en calcaire s'est effectué selon la norme [NF ISO 10693], en mesurant le CO2 produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur une masse de terre connue, et qui nous permettra par la suite de déterminer la masse de calcaire ayant réagi et donc la teneur en calcaire de l'échantillon analysé.

3.2.2. ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

L'analyse des ETM a été réalisé selon le protocole de mise en solution totale par attaque triacide, correspondant à la norme [NF X 31-147] qui allie l'acide fluorhydrique (HF) à l'acide perchlorique ($HClO_4$) et conduisant à la détermination des "teneurs totales" en ETM.

Elle consiste en une mise en solution par les acides fluorhydrique (HF) et perchlorique ($HClO_4$) où l'utilisation de ce deuxième acide est absolument nécessaire pour éviter la précipitation du calcium sous forme de fluorure (CaF_2). Les acides fluorhydrique et perchlorique sont éliminés

par évaporation en fin de réaction ce qui a pour conséquence l'élimination de la silice sous forme d'acide fluorosilicique (H_2SiF_6).

Cette méthode a été choisie par ce qu'elle peut être considérée comme une méthode véritablement totale ne posant de ce fait aucune difficulté d'interprétation. Elle est capable de dissoudre les silicates, minéraux dominants dans la majorité des sédiments, qu'il s'agisse de minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas, ferromagnésiens) ou de minéraux secondaires résultant de l'altération des minéraux primaires (minéraux argileux). Certes, certains minéraux réfractaires comme la chromite, les grenats, la magnétite, le zircon ne sont que partiellement attaqués (Pansu et Gautheyrou. 2003) mais il s'agit là de minéraux rares présents occasionnellement et en toutes petites quantités.

La teneur totale des métaux dans les sédiments ne fournit qu'une information partielle sur les interactions possibles avec les différents constituants du sédiment. De ce fait, la détermination de la spéciation des éléments étudiés est nécessaire afin de prédire leur distribution, leur mobilité et donc leur biodisponibilité.

On considère l'EDTA (éthylene diamine tetraacetic acid) comme un réactif capable d'extraire les métaux présents dans les phases non liées à la silice, y compris les métaux complexés de manière organique, et susceptible de refléter la disponibilité du métal à la fois à court terme et à relativement long terme (Ure. 1996). L'extraction à l'EDTA à pH 7 qui fait partie de la procédure de référence en analyse des sédiments pour la détermination de la fraction mobilisable a été choisie dans cette étude (Quevauviller. 1998).

3.2.3. ANALYSE MINÉRALOGIQUE

Afin de déterminer le cortège argileux et les minéraux accessoires, l'analyse minéralogique a été réalisé par diffraction des rayons X (DRX, PANalytical Xpert Pro) sur la fraction inférieure à 2µm.

Des lames désorientées ont été préparées, et séchées dans un four à 55°C pendant une nuit.

La fraction argileuse a été mise en suspension par désagrégation ultrasonique dans de l'eau distillée. Ce composant en suspension a été séparé en trois étapes, à l'aide d'une centrifugeuse à 300, 500 puis 3500 tours/m pendant 3, 5 et 30 minutes, respectivement. Les lames orientées ont été préparées de trois façons pour l'analyse DRX : (a) par séchage à l'air, (b) par chauffage pendant 4 heures à 490°C, (c) par saturation avec de l'éthylène glycol.

Les scans DRX ont couvert la gamme 2θ de 4.00-59.98° sur un temps de pas de scan de 59.69 secondes. Les minéraux argileux ont été semi-quantifiés sur la base de l'intensité des pics DRX.

3.3. ANALYSE DES EAUX SOUTERRAINES

Les paramètres pH, température, conductivité électrique (CE) et alcalinité ont été mesurés in situ. La conductivité électrique a été mesurée en même temps que la température. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'une électrode de verre, après étalonnage avec des solutions tampons. L'alcalinité a été déterminée par titrage colorimétrique à l'acide sulfurique.

Les anions et cations : L'analyse des éléments chimiques (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, CI^{-}, SO_4^{2-}, et NO_3^{-}), a été effectuées par chromatographie ionique à l'outil du Dionex DX-120. C'est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Suite à l'injection de l'échantillon, un éluant passe à travers une colonne qui permet de séparer les divers ions (cations et anions) selon leur temps de rétention. Ces ions sont ensuite détectés par le détecteur qui permet la qualification et la quantification de chaque ion

L'analyse des isotopes : L'analyse de ^{18}O et ^{2}H de l'eau a été obtenu par équilibre de CO_2, et par spectrométrie de masse du rapport isotopique (IRMS) avec Finnigan Delta $^{+}$, et dont les résultats ont été exprimés en δ‰ par rapport à l'eau océanique moyenne standard de Vienne (V-SMOW). La reproductibilité des échantillons calculée à partir de standards systématiquement intercalés dans les lots analytiques était de ±1‰ pour δ2H et ±0,1‰ pour δ18O.

L'analyse de métaux : l'analyse de Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr et Pb a été réalisée par le Thermo Scientific X Series 2 ICP-MS (CNESTEN-Maroc).

Enfin à noter qu'une analyse de la fiabilité des résultats analytiques cationiques et anioniques est entreprise. La méthode utilisée est la Balance Ionique (BI).

Il faut rappeler qu'en théorie, une eau naturelle est électriquement neutre. De ce fait, la somme (en équivalents chimiques) des cations devrait être égale à celle des anions (en réalité incertitudes, à la présence de certains ions non dosés ou à d'éventuelles erreurs d'analyse. Ainsi, une certaine marge de déséquilibre entre anions et cations est admise

$$BI = \frac{\sum cations - \sum anions}{\sum cations + \sum anions} x100$$

D'une manière générale, des analyses chimiques sont considérées :

- Excellentes lorsque BI < 5 % ;
- Acceptable lorsque 5% <BI < 10% ;
- Douteuse lorsque BI > 10%.

Le contrôle de la qualité des analyses par la balance ionique est systématiquement appliqué à toutes les analyses. Pour notre étude, 53.19% des analyses représentent une balance ionique inférieure à 5% reflétant l'excellente qualité des analyses, tandis que les 46,81% des analyses exhibent une balance ionique comprise entre 5 et 10% représentant des analyses de qualité acceptable.

4. INDICES DE POLLUTION

4.1. INDICES DE POLLUTION DES SÉDIMENTS

L'utilisation d'indices de pollution est une approche qui permet d'évaluer le niveau de pollution des sédiments et le risque associé aux éventuels polluants métalliques sur les écosystèmes avoisinants. Ces indices sont généralement basés sur les résultats d'études ayant combiné la contamination métallique avec les réponses des organismes (Duoduo et al. 2016). Dans la présente étude, le facteur d'enrichissement (EF), l'indice de géo-accumulation (Igeo), le facteur de contamination (CF), le degré de contamination (CD), le degré de contamination modifié (mCD) et l'indice de charge polluante (PLI) ont été utilisés pour évaluer l'intensité de la pollution par les métaux lourds dans les sédiments.

4.1.1. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT (FE)

En raison de l'absence de toute donnée de fond géochimique concernant les éléments traces dans la région, et compte tenu que le fond géochimique est défini comme le niveau de métaux qui ne sont pas sous l'influence directe des activités humaines (Salminen et Gregorauskiene. 2000). Le site FR1, situé dans la partie amont de Oued Fès (Figure.4), a été utilisé comme référence du fond géochimique local en raison de son éloignement de toute activité anthropique par rapport aux autres sites étudiés.

L'aluminium (Al) a été utilisé comme élément de référence pour la normalisation géochimique, Cn étant la concentration métallique de l'élément n, comme exprimé dans l'équation FE :

$$\mathrm{FE} = \frac{\left(\frac{Cn}{Al}\right)sediment}{\left(\frac{Cn}{Al}\right)reference}$$

Où l'indice FE du sédiment est représenté par sept classes, comme suggéré par Sakan et al. (2009) :

Tableau 1:Echelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles du facteur d'enrichissement (FE), d'après Sakan et al (2000)

Classe	Valeur	Intensité de pollution
1	FE<1	Pas d'Enrichissement
2	1<FE<3	Enrichissement mineur
3	3<FE<5	Enrichissement modéré
4	5<FE<10	Enrichissement modérément sévère
5	10<FE<25	Enrichissement sévère
6	25<FE<50	Enrichissement très sévère
7	FE>50	Enrichissement extrêmement sévère

4.1.2. INDICE DE GÉOACCUMULATION (IGÉO)

L'Igéo a été défini par (Müller. 1971). Cet indice empirique compare la concentration en métal n (Cn) dans les sédiments avec le fond géochimique et un facteur de coefficient de 1,5 (Fg), qui prend en compte les variations du fond géochimique pouvant être causées par des effets lithologiques. Cet indice est défini comme suit :

$$I_{geo} = \log 2\ (\frac{Cn}{1.5 * Fg})$$

Cet indice est associé à une échelle de pollution de sept classes et est présentée dans le Tableau.2:

Tableau 2: Echelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles de l'indice de géoaccumulation (Igéo), d'après Müller (1979)

Classe	Valeur	Intensité de pollution
1	Igéo<1	Non-pollué
2	0<Igéo<1	Non-pollué à modérément pollué
3	1<Igéo<2	Modérément pollué
4	2<Igéo<3	Modérément à fortement pollué
5	3<Igéo<4	Fortement pollué
6	4<Igéo<5	Fortement à extrêmement pollué
7	Igéo>5	Extrêmement pollué

4.1.3. FACTEUR DE CONTAMINATION (CF)

Le facteur de contamination est le rapport obtenu en divisant la concentration de chaque métal (Cn) dans les sédiments par la valeur du fond géochimique (Håkanson 1980) :

$$CF = \frac{Cn}{CnBackground}$$

Pour évaluer le facteur de contamination des sédiments, Håkanson (1980) a proposé quatre niveaux de classification :

Tableau 3: Echelle d'intensité de pollution en fonction des valeurs du facteur de contamination d'après Håkanson (1980)

Classe	Valeur	Intensité de pollution
1	CF<1	Faible contamination
2	1< CF <3	Contamination modérée
3	3< CF <6	Contamination considérable
4	CF >6	Contamination très élevée

4.1.4. DEGRÉ DE CONTAMINATION (CD) ET DEGRÉ DE CONTAMINATION MODIFIÉ (mCD)

Le degré de contamination (CD) permet d'évaluer la contamination polymétallique des sédiments. Il est calculé par la sommation des valeurs du facteur de contamination :

$$CD = \sum_{n=1}^{i=n} CF$$

En ce qui concerne le CD, Håkanson (1980) a proposé quatre classes, le CD< 6 indiquant une faible contamination et le CD> 24 indiquant une forte contamination et une grave pollution anthropique.

Le mCD est le rapport obtenu en divisant le CD par le nombre d'éléments analysés (Abrahim et al. 2005) :

$$mCD = \frac{\sum_{n=1}^{i=n} CF}{n}$$

Pour classer et décrire le mCD dans les sédiments, (Abrahim et al.2005) a proposé sept classes:

Tableau 4: Echelle d'intensité de pollution en fonction des valeurs du degré de contamination modifié d'après Abeahim (2005) :

Classe	Valeur	Intensité de pollution
1	mCD<1.5	Non-pollué
2	1.5< mCD <2	Non-pollué à modérément pollué
3	2< mCD <4	Modérément pollué
4	4< mCD <8	Modérément à fortement pollué
5	8< mCD <16	Fortement pollué
6	16< mCD <32	Fortement à extrêmement pollué
7	mCD>32	Extrêmement pollué

4.1.5. POLLUTION LOAD INDEX (PLI)

L'indice de charge polluante (PLI) permet d'évaluer l'étendue du degré de pollution du métal trace dans chaque site étudié (Tomlinson et al. 1980). Le PLI est calculé comme suit :

$$PLI = \sqrt[n]{CF1 * CF2 * \dots CFn}$$

PLI < 1 indique la perfection, PLI = 1 indique que seuls des niveaux de fond de polluants sont présents, et PLI > 1 indique une détérioration de la qualité du site.

4.1.6. ÉVALUATION DE LA POLLUTION DES SÉDIMENTS PAR LES VALEURS GUIDES SÉDIMENTAIRES (SQG)

Les différents indices de pollution permettent de visualiser des informations sur l'intensité de la contamination des sédiments, mais ne renseignent pas sur la toxicité liée à chaque métal. Pour évaluer le potentiel toxique des sédiments des Oueds Fès et Sebou les valeurs guides sédimentaires « SQG » (Sediment Quality Guidelines) ont été utilisées.

Les SQGs fournissent une base pour l'interprétation de la chimie des sédiments, en identifiant les concentrations potentielles de substances qui peuvent contribuer de manière significative aux effets nocifs sur les organismes vivant dans les sédiments (MacDonald et al. 2000).

Bien que ces SQG puissent fournir des outils précieux pour déterminer les concentrations de métaux individuels dépassant les seuils de toxicité aiguë ou chronique, ils peuvent également déterminer l'étendue de la pollution des sédiments associée à un métal particulier en comparant la concentration du métal détecté dans les sédiments avec celle de références corrélatives (MacDonald et al. 2000 ; Long et al. 2006).

Ces valeurs ont été déterminées de manière empirique à partir de la compilation de nombreuses études menées in situ, en laboratoire ou via la modélisation, sur des espèces benthiques marines ou estuariennes ; ceci en étudiant les liens entre les effets toxicologiques (tests de toxicité) et les mesures chimiques (concentrations en contaminants) dans les sédiments (Geffard. 2001). Les valeurs guides de type SQG présentent des avantages et des limites qui peuvent influer leur application (Long et al. 2000). Plus précisément, il peut y avoir une variabilité dans les réponses toxicologiques des organismes à différents contaminants en raison des différences régionales, ou en fonction de la biodisponibilité des polluants (Long et al., 2000). Cependant, les auteurs ont conclu que malgré de légères variations géographiques, ces directives peuvent être utilisées de manière fiable pour estimer la toxicité des sédiments.

Pour évaluer l'écotoxicité des éléments traces métalliques dans les sédiments et les conditions de qualité des sédiments, les SQGs suivants ont été utilisés (MacDonald et al. 2000) :

- TEL (Threshold Effect Level) : représente la concentration en dessous de laquelle les effets indésirables ne devraient se produire que rarement.
- PEL (Probable Effect Level) : représente la concentration au-dessus de laquelle on s'attend à ce que des effets indésirables se produisent fréquemment.
- TEC (Threshold Effect Concentration) : correspond à une concentration en dessous de laquelle on ne se s’attend pas à observer des effets.
- PEC (Probable Effect Concentrations) : correspond à une concentration à partir de laquelle une forte probabilité d’avoir des effets est attendue.

4.2. INDICES DE POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES

4.2.1. INDICES DE QUALITÉ DES EAUX

L'indice de qualité de l'eau (WQI) est une approche simple et utile pour déterminer la qualité globale des eaux souterraines et leur aptitude à la consommation, et il a été largement utilisé dans le monde (Wagh et al. 2019). Le rapport de l'Organisation mondiale de la santé (OMS)

(2008) a souligné que le modèle WQI aide à identifier l'impact des paramètres individuels de la qualité de l'eau et de leur combinaison sur la qualité de l'eau potable.

Pour notre étude, chacun des paramètres de qualité de l'eau s'est vu attribuer un poids (wi) en fonction de son importance relative dans la qualité globale de l'eau destinée à la consommation (Tableau.5) (Srinivasamoorthy et al., 2008) :

Tableau 5: Le poids (wi) et le poids relatif (Wi) de chaque paramètre chimique ont été calculés sur la base des valeurs standard rapportées par l'Organisation mondiale de la santé (OMS.2011).

Paramétres chimiques	**Standards OMS (2011)**	**Poids (wi) (El Mountassir et al. 2021)**	**Poids relatif (Wi)**
pH	8	4	0,114
EC (us/cm)	500	4	0,114
TDS (mg/l)	500	5	0,143
Ca (mg/l)	75	2	0,057
Mg (mg/l)	50	1	0,029
Na (mg/l)	200	2	0,057
K (mg/l)	12	2	0,057
HCO3 (mg/L)	120	3	0,086
Cl^- (mg/l)	250	3	0,086
SO_4 (mg/l)	250	4	0,114
NO3 (mg/l)	45	5	0,143
		35	

Le modèle WQI peut être calculé en quatre étapes :

$$Wi = \sum \frac{wi}{\sum_{i=1}^{n} wi} \quad (1)$$

$$qi = \left(\frac{Ci}{SI}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$Si = Wi \times qi \quad (3)$$

$$WQI = \sum_{i=1}^{n} Si \quad (4)$$

Où (Wi) est le poids relatif, (wi) est le poids attribué à chaque paramètre, et n réfère au nombre de paramètres considérés. (Ci) est la concentration d'ions dans l'échantillon d'eau souterraine, et (SI) la norme OMS respective pour chaque paramètre. (Si) est le sous-indice du ième paramètre et (qi) est la notation basée sur la concentration du ième paramètre (Soleimani et al. 2018 ; Abbasnia et al.2018 ; Adimalla et al.2019).

Selon les normes de classification de WQI la qualité de l'eau peut être divisée en cinq catégories :

Tableau 6: Classification de la qualité des eaux selon WQI

Classe	Valeur	Qualité des eaux
1	WQI<50	Eau de qualité excellente
2	50.1<WQI<100	Eau de bonne qualité
3	100.1<WQI<200	Eau de qualité pauvre
4	200.1<WQI<300	Eau de qualité très pauvre
5	WQI>300.1	Inapproprié à la consommation

4.2.2. INDICES DE POLLUTION PAR LES MÉTAUX

Divers indices de qualité de l'eau ont été utilisés pour évaluer la qualité de l'eau en fonction des métaux. Les indices utilisés dans cette étude sont : l'indice de métaux (MI), l'indice de pollution par les métaux lourds (HPI), et l'indice d'évaluation des métaux lourds (HEI).

L'indice de métaux (MI) permet d'évaluer la qualité globale de l'eau potable, et il prend en compte les effets additifs possibles des métaux sur la santé humaine (Enaam Abdullah. 2013 ; Rezaei et al. 2017). Cet indice peut être exprimé par :

$$\mathrm{MI} = \frac{\mathrm{Ci}}{\mathrm{MACi}}$$

Où Ci est la concentration de chaque métal dans l'eau étudiée, MACi est la concentration maximale autorisée de chaque métal.

Plus la concentration d'un métal est élevée par rapport à sa valeur MAC respective, plus la qualité de l'eau est mauvaise (Rezaei et al. 2017). Pour classer et décrire MI, Lyulko et al. (2001) ont proposé six classes :

Tableau 7: Classification de la qualité des eaux selon MI

Classe	Valeur	Intensité de pollution
1	MI<0.3	Très pur
2	0.3< MI <1	Pur
3	1<MI<2	Modérément pur
4	2<MI<4	Pollué
5	4<MI<6	Impure
6	MI >6	Fortement impure

L'indice de pollution par les métaux lourds (HPI), considère la limite maximale souhaitable et la limite maximale admissible de chaque métal lourd pour la caractérisation de la qualité de

l'eau (Chaturvedi et al. 2019 ; Rezaei et al.2019). Dans cette indexation, les poids (Wi) sont définis comme inversement proportionnels à la norme recommandée (Si) pour chaque paramètre (Prasanna et al.,2010), (Qi) la cote de qualité, (Ci) la concentration mesurée du métal lourd du ième paramètre dans l'échantillon d'eau. (Ii) est la plus haute concentration souhaitable du ième paramètre et (Si) est la concentration maximale admissible du ième paramètre, extrait des normes de l'OMS.

Tableau 8: Valeurs standard utilisées pour le calcul des indices de pollution (en ug/L), adoptées de Rezaei et al.2017 et Rezaei et al.2019.

Metaux étudiés	Wi	Si	Ii	MAC
Ti	-	NI	NI	NI
Cr	0,10	10	-	50
Fe	0,0033	300	200	200
Co	-	NI	NI	1000
Ni	0,0143	70	20	20
Cu	0,0007	1500	50	1000
Zn	0,0001	15000	5000	5000
Sr	-	NI	NI	NI
Pb	0,02	50	10	1,5

L'indice HPI est calculé comme suit :

$$Wi = \frac{1}{Si}$$

$$\mathrm{Qi} = \sum_{i=1}^{n} \frac{|Ci - Ii|}{Si - Ii} \times 100$$

$$\mathrm{HPIi} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \mathrm{WiQi}}{\sum_{i=1}^{n} \mathrm{Wi}}$$

$$\mathrm{HPI} = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{HPIi}$$

La qualité de l'eau basée sur l'HPI peut être classée en trois classes : À risque faible (HPI< 40), à risque moyen (40 <HPI< 80) et à risque élevé (HPI > 80). La valeur critique de HPI est de 100 (Prasad et al., 2014). Pour un HPI supérieur à 100, l'eau est impropre à la consommation (Aloueimine et al. 2017).

L'indice d'évaluation des métaux lourds (HEI) est complémentaire de HPI, il donne une precision sur qualité globale de l'eau en ce qui concerne la teneur en métaux lourds, en tant

compte de la concentration maximale admissible (MAC) (Edet et Offiong. 2002 ; Prasanna et al. 2012). Le HEI est calculé comme suit :

$$\mathrm{HEI} = \frac{\mathrm{Mi}}{\mathrm{MACi}}$$

$$\mathrm{HEI}=\sum_{i=1}^{n} \mathrm{HEI}$$

Une concentration de métaux lourds supérieure à la valeur MAC indique une mauvaise qualité de l'eau. L'indice de pollution par les métaux lourds présente une relation inverse avec la qualité de l'eau : plus l'indice est élevé, plus la qualité de l'eau est mauvaise. Par conséquent, la classification HEI est la suivante : faible (HEI<10), moyenne (10 < HEI < 20) et élevé (> 20).

4.2.3. MOBILITÉ DES MÉTAUX DANS LES EAUX SOUTERRAINES

La détermination des abondances des métaux dans les eaux naturelles peut être utilisée pour suggérer leurs sources en fonction de la solubilité et de la mobilité de chaque métal et ses caractéristiques. En général, les éléments à forte solubilité sont plus susceptibles à se retrouver en forte concentration dans les eaux souterraines.

Pour définir la mobilité de chaque élément dans l'aquifère, les concentrations des métaux dans les eaux échantillonnées ont été comparées aux concentrations de la croûte continentale supérieure (UCC), normalisée à Na (Gislason et al. 1996 ; Aiuppa et al. 2000).

La mobilité relative (MR) d'un métal définit se calcul comme suit :

$$\mathrm{MR} = \frac{\left(\frac{\mathrm{Cn}}{\mathrm{Na}}\right)\text{échantillon}}{\left(\frac{\mathrm{Cn}}{\mathrm{Na}}\right)\mathrm{UCC}}$$

Pirisi et al. 2011 ont désigné la classification de la mobilité relative comme suit : très grande mobilité (MR > 1), mobilité modérée (0,01 < MR < 1) et immobilité (MR < 0,01).

5. ANALYSE STATISTIQUE

L'Analyse en composantes principales est une méthode statistique exploratoire permettant une description essentiellement graphique de l'information contenue dans des grands Tableaux de données (Gilber et al.2003). Dans la plupart des applications, il s'agit d'étudier p variables mesurées sur un ensemble de n individus. Lorsque n et p sont grands on cherche à synthétiser la masse d'informations sous une forme exploitable et compréhensible. Grâce aux outils de la statistique descriptive, il est possible d'étudier une à une ou deux à deux les variables à travers notamment des résumés graphiques ou numériques (moyenne, variance, corrélation) (Bahouayila.2016).

L'analyse en composantes principales notée ACP, est souvent considérée comme la méthode de base de l'analyse factorielle des données dont l'objectif est de déterminer des fonctions des p variables ou facteurs, qui serviront à visualiser les observations de façon simplifiée. En ramenant un grand nombre de variables souvent corrélées entre elles, à un petit nombre de composantes principales (les premières) non corrélées, l'ACP est une méthode de réduction de la dimension (Saporta et Niang. 2003).

Les paramètres de qualité des eaux et des sédiments ont des amplitudes et des échelles de mesure différentes, d'où la nécessité d'avoir des données normalisées pour adapter une distribution normale de toutes les variables (Davis. 1973 ; Fan et al. 2010 ; Mishra. 2010). Pour réduire la dimensionnalité des données, les matrices ont été évaluées par une analyse en composante principale (ACP).

Pour notre étude, l'analyse statistique des données a été réalisée sur une matrice de données composée de sept variables sur 48 échantillons pour les sédiments et une matrice de données de 360 échantillons pour les eaux souterraines.

Le logiciel statistique XLSTAT a été utilisé pour le traitement des données et la création de la matrice de corrélation pour l'examen des différentes sources et associations entre les paramètres.

CHAPITRE 3 :
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

1. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX DE SURFACE

Les paramètres physico-chimiques déterminés pour la présente étude sont : pH, OD, CE, MES, MSM, MSO ainsi que le phosphore total, les nitrates et l'ammonium.

Les résultats des paramètres physico-chimiques des eaux montrent que les eaux de Oued Fès et Sebou se caractérisent par un pH alcalin qui varie légèrement entre 7,31 et 8,50. Les teneurs en OD varient entre 1,50 % et 89,10%. La CE est relativement élevée, avec des valeurs allant de 860 à 1740 µS/cm.

Concernant la MES, les valeurs varient entre 29,33 mg/L et 414 mg/L, les variations des teneurs en MSM et MSO varient respectivement entre 5,8% et 62,08%, et 38,20% et 91,10% avec une dominance de la phase organique.

Concernant les éléments nutritifs, leurs concentrations sont généralement faibles. Les concentrations de nitrate, de phosphore total et d'ammonium sont comprises entre 0,85 mg/L et 4,60 mg/L, 0,05 mg/L et 0,30 mg/L, et 0,10 mg/L et 0,60 mg/L, respectivement.

Tableau 9: Résultats des analyses des eaux de surfaces.

QUALITE DES EAUX DE SURFACE											
Année	**Sites**	**T (°C)**	**pH**	**CE (µs/cm)**	**OD (%)**	**MES (mg/L)**	**MSM (%)**	**MSO (%)**	**Nitrate (mg/L)**	**Phosphore Total (mg/L)**	**Ammonium (mg/L)**
2016	FR1	17,40	8,00	860,00	16,90	29,33	18,20	82,53	1,08	0,08	0,18
	FT1	19,90	8,08	1316,00	33,30	170,67	5,80	91,10	1,65	0,08	0,19
	FT2	21,50	7,92	1312,00	32,50	253,33	20,20	83,48	1,39	0,09	0,18
	FR2	22,10	7,50	1418,00	26,30	288,00	20,82	81,14	1,14	0,07	0,16
	SR1	21,40	8,06	1360,00	38,00	414,00	15,14	83,98	1,24	0,06	0,15
	FR3	21,50	8,50	1135,00	83,70	366,00	17,35	84,05	4,60	0,30	0,60
	SR2	21,10	7,71	1458,00	16,00	243,50	62,08	41,73	3,78	0,17	0,33
	SR3	22,30	7,58	1721,00	1,50	188,67	61,88	38,89	1,70	0,06	0,23
2017	FR1	18,90	7,31	949,00	7,00	59,33	17,90	81,36	1,11	0,05	0,11
	FT1	21,10	7,82	1325,00	42,80	26,67	15,82	87,28	1,34	0,08	0,17
	FT2	24,80	8,02	1118,00	48,10	93,33	19,41	76,89	1,21	0,08	0,14
	FR2	25,80	7,85	1543,00	0,90	361,33	19,02	79,01	0,85	0,03	0,1
	SR1	24,90	8,04	1091,00	89,10	50,00	9,86	91,01	0,95	0,05	0,12
	FR3	23,80	8,29	1423,00	35,00	72,67	18,50	80,09	3,8	0,19	0,2
	SR2	26,60	8,19	1567,00	35,00	56,67	55,19	40,98	2,21	0,11	0,31
	SR3	24,10	8,20	1740,00	39,20	88,00	61,02	38,20	1,1	0,05	0,21

Une analyse comparative entre ces données actuelles et antérieures réalisées dans la région (Perrin et al. 2014) a permis de déterminer l'impact de l'implantation de la STEP et l'amélioration du réseau d'assainissement de la ville de Fès, sur la qualité de l'eau de Oued Fès et Sebou. En effet, Depuis 2014, cette STEP, située à 5 km en aval de la ville de Fès, traite l'ensemble des eaux usées de la ville, qui étaient auparavant déversées directement dans les cours d'eau naturels, et ont conduits à une détérioration de la qualité des eaux et sédiments des Oueds Fès et Sebou (Hayzoun et al. 2014).

Dans le cadre de cette étude, les moyennes des résultats des paramètres physico-chimiques des eaux montrent que les Oued Fès et Sebou se caractérisent par un pH alcalin qui varie entre 7,66 et 8,40, en comparant ces moyennes aux valeurs guides marocaines de qualité des eaux, ces derniers correspondent aux eaux de qualité excellente. Les valeurs moyennes de l'OD varient entre 12 % et 63,60%. La CE est relativement élevée, avec des valeurs allant de 904,50 à 1730,50 µS/cm. Comparativement aux études antérieures, les valeurs de CE sont semblables à l'exception du site de confluence (FR3), où une diminution de la CE a été notée par rapport au niveau le plus élevé enregistré par Perrin et al. 2014. Comme pour la saturation en OD, la CE a évolué pour le mieux entre le site d'entrée de la STEP (FR2) et le site de confluence (FR3).

On constate globalement que les paramètres physico-chimiques des eaux de Oued Fès et Oued Sebou montrent une amélioration de leur qualité comparée à celle des eaux étudiées dans les travaux antérieurs, et ceci témoigne l'impact positif de la mise en place de la STEP sur la qualité physico-chimique des eaux d'oued Fès et Oued Sebou.

Concernant les MES, les valeurs moyennes varient entre 44,30 mg/L et 324,67 mg/L, avec une prédominance évidente de la phase organique dans les cours d'eau urbains le long de Oued Fès (> 80%), où on constate une augmentation de la charge en MES à prédominance organique de l'amont (FR1) vers l'aval (FR2).

L'analyse des éléments nutritifs, montre des concentrations faibles pour l'ensemble des sites étudiés. Les concentrations de nitrate, d'ammonium et de phosphore total sont comprises entre 1 mg/L et 4,2 mg/L, 0,13mg/L et 0,40 mg/L, et 0,05 mg/L et 0,25 mg/L, respectivement (Tableau.10). Les résultats des analyses des éléments nutritifs nous ont permis de classer la qualité des eaux d'Oued Fès et de Sebou comme excellente à bonne.

Avant l'installation de la STEP, les mesures d'azote total et de phosphore total étaient plus élevées dans les sites urbains sous l'influence des rejets d'eaux usées (FT2, FR2 et FR3) par rapport aux autres sites (Perrin et al. 2014). Actuellement, à l'exception du site situé au confluent de Oued Fès et Sebou (FR3), les sites de la zone urbaine (FR1, FT1, FT2 et FR2) le

long de Oued Fès et ses affluents présentent des concentrations en nitrates, ammonium et phosphore total très faibles.

Cette diminution évidente de la teneur en nutriments est très probablement due à l'efficacité du réseau d'assainissement de la ville de Fès et de la STEP.

Tableau 10: résultats de la présente étude et celle antérieure des eaux de surface

	QUALITÉ DES EAUX									
	Échantillons	**pH**	**OD (%)**	**CE (µS/cm)**	**MES (mg/L)**	**MSM (%)**	**MSO (%)**	**Nitrate (mg/L)**	**Phosphore totale (mg/L)**	**Ammonium (mg/L)**
La présente étude	FR1	7,66	12	904,5	44,33	18,05	81,95	1,1	0,07	0,15
	FT1	7,95	38,1	1320,5	98,67	10,81	89,19	1,5	0,08	0,18
	FT2	7,97	40,3	1215	173,33	19,81	80,19	1,3	0,09	0,16
	FR2	7,68	13,6	1480,5	324,67	19,92	80,08	1	0,05	0,13
	SR1	8,05	63,6	1225,5	232	12,5	87,5	1,1	0,06	0,14
	FR3	8,4	59,4	1279	219,33	17,93	82,07	4,2	0,25	0,4
	SR2	7,95	26	1512,5	150,08	58,64	41,36	3	0,14	0,32
	SR3	7,89	20,4	1730,5	138,33	61,45	38,55	1,4	0,06	0,22
Perrin et al. 2014	FR1	7,97	68	803	-	-	-	2,4	0,2	0,1
	FT1	8,18	97	965	-	-	-	2,7	0,6	0,1
	FT2	7,99	57	1502	-	-	-	3,5	4,6	23,1
	FR2	7,97	80	1727	-	-	-	2,5	5,2	18,3
	SR1	8,2	98	1062	-	-	-	2,3	0,2	0
	FR3	7,7	14	1851	-	-	-	1,5	4,3	17,2
	SR2	7,86	39	1436	-	-	-	1,2	2,7	10,1
	SR3	7,74	19	1232	-	-	-	1,1	1,8	8,4
Lignes directives marocaines sur les eaux de surface (S.E.E.E 2007)	Excellente	6,5 - 8,5	> 84,72	100 - 750				< 10,0	< 0,1	< 0,1
	Bon	6,5 - 8,5	84,72 - 60,52	750 - 1300				10 - 25	0,1 - 0,3	0,1 - 0,5
	Modérément polluée	6,5 - 9,2	60,52 - 36,31	1300 - 2700				25 - 50	0,3 - 0,5	0,5 - 2
	Polluée	< 6,5 - > 9,2	36,31 - 12,1	2700 - 3000				> 50,0	0,5 - 3	2 - 8
	Très polluée		< 12,1	> 3000					> 3,0	> 8,0
Normes de qualité de l'eau destinée à l'irrigation (S.E.E.E 2007)		6,5 - 8,4		12000	100 - 200			30		

2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUE ET GÉOCHIMIQUE DES SÉDIMENTS

2.1. PROPRIÉTÉS MINÉRALOGIQUES DES SÉDIMENTS

L'étude minéralogique entamée dans le cadre de cette étude a pour but de déterminer la composition minéralogique des sédiments de Oued Fès et Sebou. Les mesures ont été réalisées selon la méthode des lames orientées et désorientées, ce qui nous a permis de réaliser une analyse qualitative des minéraux présents dans les sédiments.

Les résultats des estimations semi quantitatives des minéraux dominants sont illustrés sur la Figure.5. Chaque cercle représente la moyenne des minéraux présents dans les sédiments de Oued Fès et Sebou. L'analyse DRX des lames désorientées a montré que les phases cristallines des échantillons étudiés sont dominées par les minéraux carbonatés, initialement la calcite avec un pourcentage allant de 55 à 70%, suivi des minéraux silicatés et aluminosilicatés qui sont représentés par le quartz, avec un pourcentage allant de 10 à 30%, puis de la dolomite avec un pourcentage qui varie entre 10 et 15%, et puis en moindre quantité les argiles avec un pourcentage allant de 5 à 10% (Figure. 5).

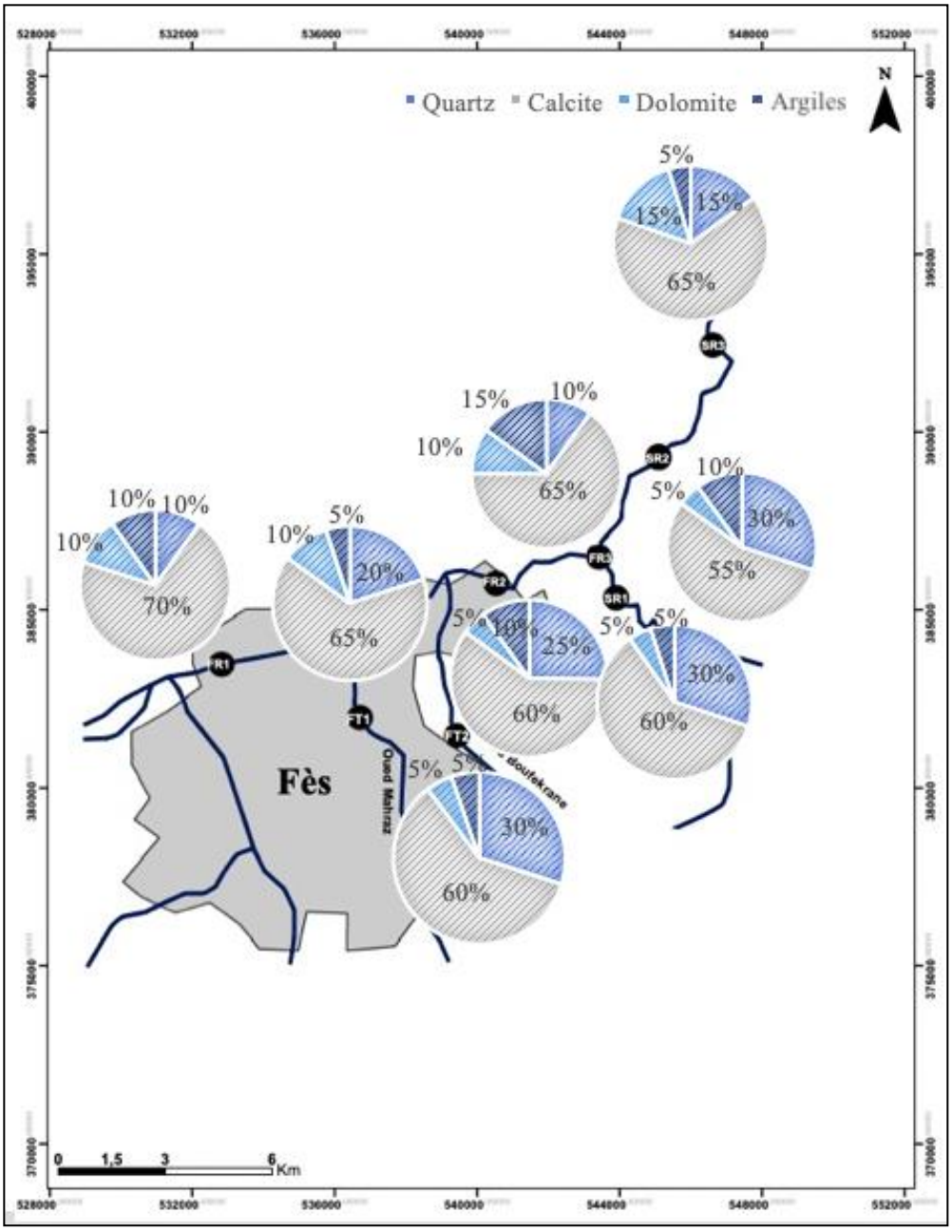


Figure 5 : Composition minéralogique (%) des sédiments étudiés.

La composition minéralogique des fractions fines des sédiments de Oued Fès et Oued Sebou sont comparables. En effet, la fraction argileuse est dominée par les minéraux non gonflants à savoir l'illite avec un pourcentage allant de 20 à 50%, de la kaolinite avec un pourcentage entre 10 et 30% et le chlorite avec un pourcentage de10 à 30%, comparativement aux minéraux gonflants smectitiques avec un pourcentage allant de 10 à 45% (Figure. 6).

Ceci montre que les sédiments de l'Oued Fès et de l'Oued Sebou ont une fraction minérale argileuse dominée principalement par des argiles à capacité d'absorption faible à modérée.

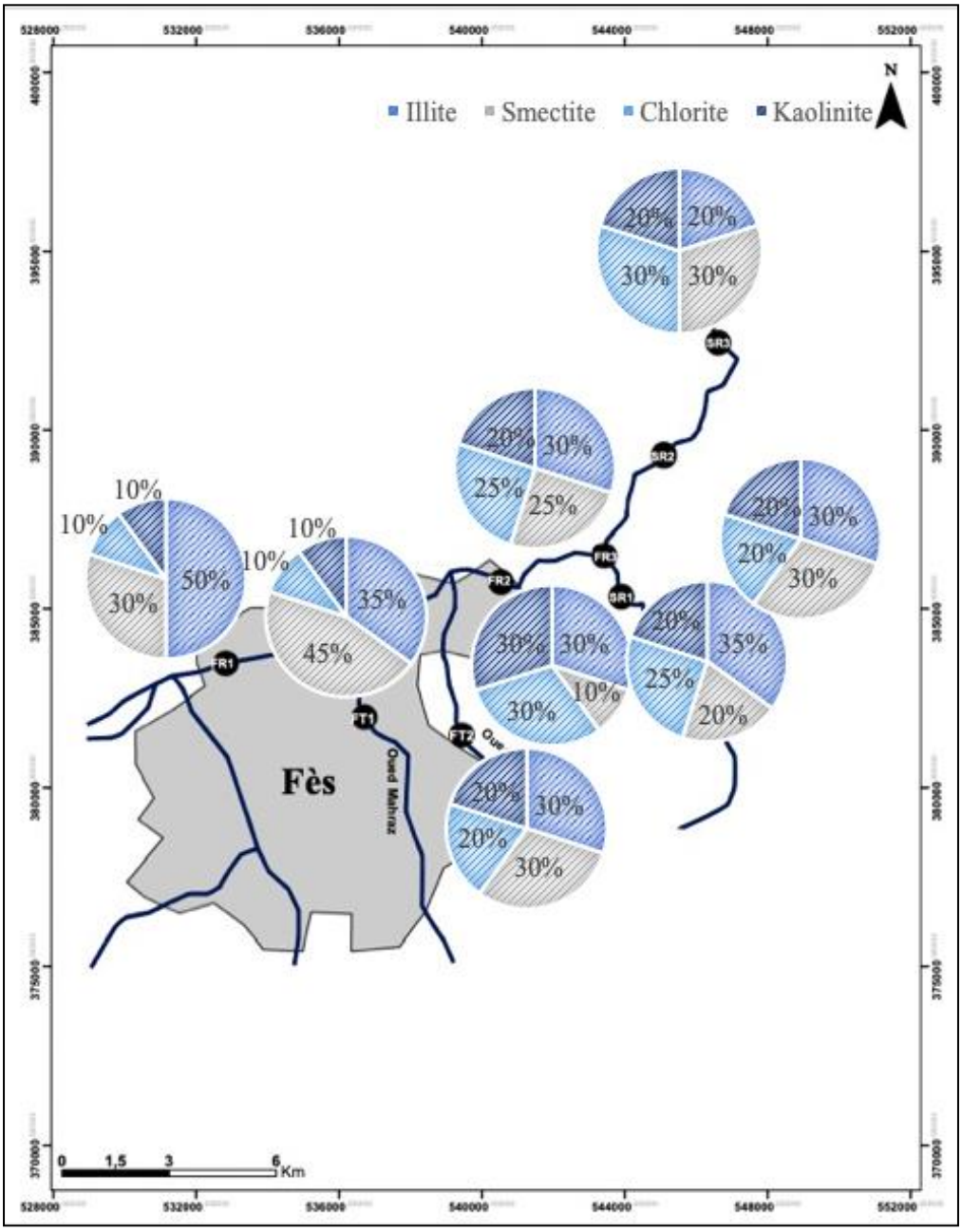


Figure 6: Composition argileuse des sédiments étudiés (%).

Cette étude minéralogique de la roche totale et de la fraction fine des sédiments de Oued Fès et Sebou montre que leurs compositions minéralogiques comprennent un assemblage de différents types de particules, reflétant les types de roches et les conditions d'altération des sources.

Deux bassins versants ont été distingués dans la zone d'étude, et se caractérisent par les formations lithologiques comme décrit ci-dessous :

- Dans le bassin versant de Oued Fès, tel que déterminé par Dridri et al. (2001) et Lasri (2015) on note une dominance des roches carbonatées et de moindre mesure des roches volcaniques, où on retrouve :

- Des marnes sableuses jaunâtres du Miocène, situées dans les pentes surplombant la vallée de Oued Fès amont ;
- Des calcaires lacustres du Pliocène, présents dans la partie occidentale du Saïs de Fès ;
- Des tufs et limons rouges, recouvrant en grande partie la rive nord de Oued Fès ;
- Des travertins, situés au niveau de la Médina de Fès et de ses bordures ;
- Des calcaires massifs et marnes blanches, situés aux sommets des Jbels Tghat et Zalagh.

- Le Sebou, tire sa signature lithologique du drainage du Moyen Atlas. Ainsi, les matériaux qui alimentent ses eaux ont une origine géologique dominée par les formations carbonatées liasiques.

2.2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SÉDIMENTS

Comme le montre le Tableau.11, les valeurs du pH, sont comprises entre 7,47 et 8,22, majoritairement alcalines, en raison de la lithologie carbonatée qui prévaut dans les bassins versants de Oued Fès et Sebou. En effet, les sédiments étudiés sont riches en $CaCO_3$, dont la teneur varie de 26,7 à 90%, avec une concentration maximale dans certains effluents de Oued Fès à 90%, pour ces mêmes sites, l'étude par DRX des sédiments montre des teneurs nettement plus faibles en minéraux calciques bien cristallisés (Figure.5) d'origine probablement géogène, ce qui plaide en une présence dans ces sites FR2 et FR3 de calcaire d'origine aussi anthropique, principalement associée aux lixiviats des décharges et à l'activité industrielle (Hammes et al. 2003).

Les valeurs de MO mesurées varient de 0,52 à 20,48%. Plusieurs études ont souligné la grande variation des valeurs de la MO qui se produit dans différents sédiments d'eau douce, comme les lacs, les rivières et les réservoirs (Poté et al. 2008 ; Haller et al. 2009 ; Mubedi et al. 2013 ; Deverajan et al. 2015 ; Mwanammoki et al. 2015 ; Kayembe. 2018). Ils ont estimé qu'une gamme de MO de 0,1 à 6,0 % est présente dans les sédiments d'eau douce non contaminés. Plus de 6 % est considéré comme une contamination par la MO, ainsi, lorsque la MO atteint plus de 30 % dans les sédiments ces derniers sont considérés contaminés (Poté et al. 2008 ; Haller et al. 2011). Dans cette étude, tous les sédiments se sont avérés non contaminés par la MO, à l'exception de FT2, FR2 et FR3.

La CE la plus élevée est au niveau de Oued Fès, avec une valeur maximale de 257 µS/cm à FR2, et une valeur minimale de 109 µS/cm à SR1 au niveau du Sebou amont.

Tableau 11: paramètres physico-chimiques des sédiments de Oued Fès et Sebou.

Échantillons		MO%	MM (mg/L)	CE (µs/cm)	pH	CaCO3 (%)
FR1 (N=6)	min-max	0,71 - 4,98	4,00 - 20,00	138,00 - 166,20	7,47 - 8,17	56,70-60,00
	moyenne	2,85	11,00	149,62	7,84	58,90
FT1 (N=6)	min-max	0,55- 3,97	2,00 - 66,00	110,50 - 198,00	7,78 - 8,20	56,70-73,30
	moyenne	2,95	23,67	141,37	7,99	66,67
FT2 (N=6)	min-max	5,55 - 8,05	18,00 - 168,00	118,30- 136,70	7,67 - 8,17	26,70-46,70
	moyenne	6,04	107,00	125,13	7,92	40,03
FR2 (N=6)	min-max	16,85 -20,48	104,00 - 212,00	168,10 - 257,00	7,54 - 7,76	80,00-90,00
	moyenne	14,84	151,67	217,10	7,66	84,43
SR1 (N=6)	min-max	3,44 - 5,75	2,00 - 246,00	109,30 - 125,70	7,80 - 8,22	60,00-8330
	moyenne	3,48	115,00	116,12	8,03	60,00
FR3 (N=6)	min-max	6,33 - 9,82	6,00 - 340,00	217,00 - 250,00	7,68 - 7,78	83,30-90,00
	moyenne	8,01	157,33	223,10	7,73	86,67
SR2 (N=6)	min-max	1,27 - 5,06	14,00 - 36,00	176,30 - 222,00	7,76- 7,86	56,70-61,70
	moyenne	3,81	27,00	196,98	7,80	58,90
SR3 (N=6)	min-max	0,52-2,46	0,00 - 36,00	147,70 - 247,00	7,73- 7,97	53,02-57,66
	moyenne	1,67	17,33	209,92	7,85	55,54

2.3. DISTRIBUTION SPATIALE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

Afin de définir les teneurs en éléments traces métalliques, leurs distributions spatiales et leurs sources dans les sédiments, les résultats géochimiques sont présentés dans le Tableau.12. Et afin d'établir une étude comparative des concentrations moyennes en métaux lourds du fond géochimique local, de la croûte continentale supérieure (UCC) (Hans-Wedepoh 1995), et des Shale (Turekian et al. 1961), ainsi que les normes françaises pour les seuils de qualité (Arrêté du 9 août 2006) sont aussi illustrées.

Comme le montre le Tableau.12, les concentrations en métaux des sédiments échantillonnés de Oued Fès et Oued Sebou sont : As 21,68-80,72 µg/g ; Cd 0,62-2,72 µg/g ; Cr 2,66-469 µg/g ; Cu 7,14-957,1 µg/g ; Ni 4,50-65,3 µg/g ; Pb 10,88-929,67 µg/g ; et Zn 10,52-1251,16 µg/g.

Tableau 12: Concentrations totales des ETM dans les sédiments de Oued Fès et Oued Sebou.

	Échantillons		As (µg/g)	Cd (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
La présente étude	FR1 (N=6)	Min - Max	21,68 - 40,10	0,72 - 1,36	23,29 - 57,05	7,14 - 78,56	10,32 - 28,23	10,88 - 34,08	25,77 - 75,97
		Moyenne	28,61	0,95	42,73	48,45	21,73	20,66	54,45
	FT1 (N=6)	Min - Max	46,84 - 46,84	1,42 - 1,42	27,35 - 207,50	160,14 - 957,10	15,76 - 35,75	76,48 - 929,67	90,60 - 632,22
		Moyenne	46,84	1,42	106,29	488,07	25,73	447,73	349,76
	FT2 (N=6)	Min - Max	22,34 - 27,62	0,62 - 0,86	2,66 - 197,62	14,72 - 136,03	4,50 - 40,81	14,90 - 56,63	16,26 - 271,79
		Moyenne	24,41	0,75	75,44	58,60	18,66	28,10	122,16
	FR2 (N=6)	Min - Max	66,92 - 79,30	2,24 - 2,72	14,88 - 268,31	38,88 - 210,34	8,54 - 39,41	28,48 - 91,59	132,08 - 428,41
		Moyenne	74,59	2,49	139,22	117,97	23,05	57,05	265,14
	SR1 (N=6)	Min - Max	41,02 - 67,44	1,38 - 2,20	31,70 - 76,96	9,80 - 482,18	8,10 - 30,75	112,59 - 222,77	10,52 - 819,44
		Moyenne	50,75	1,66	51,96	242,38	20,19	165,69	378,53
	FR3 (N=6)	Min - Max	23,62 - 46,46	0,82 - 1,00	153,81 - 469,00	21,16 - 350,62	26,38 - 65,30	199,92 - 269,70	80,33 - 1251,16
		Moyenne	32,59	0,91	230,01	173,52	37,17	227,85	537,64
	SR2 (N=6)	Min - Max	68,86 - 80,72	2,13 - 2,35	38,91 - 338,28	32,98 - 206,52	20,16 - 49,56	19,49 - 196,42	126,27 - 539,70
		Moyenne	76,60	2,24	134,47	121,68	35,47	107,24	328,85
	SR3 (N=6)	Min - Max	40,48 - 89,36	1,52 - 1,89	41,37 - 156,52	37,23 - 79,40	21,50 - 41,78	48,07 - 69,69	101,63 - 257,86
		Moyenne	64,92	1,70	90,61	61,07	32,52	55,69	165,98
Fond géochimique local			28,61	0,95	42,73	48,45	21,73	20,66	54,45
UCC (Wedepohl,1995)			2,00	0,10	35,00	14,30	18,60	17,00	52,00
Shale (Turkian and Wedepohl, 1961)			13,00	0,30	90,00	45,00	68,00	20,00	95,00
Seuils de qualité S1 (standards français)			30,00	2,00	150,00	100,00	50,00	100,00	300,00

Les concentrations les plus élevées en As ont été enregistrées au niveau de SR2 (89,36 µg/g) et SR3 (80,72 µ/g), qui dépassent les normes de l'UCC (2 µg/g) et Shale (13 µg/g). Ces concentrations peuvent s'expliquer par la proximité de ces endroits avec des sols agricoles (Mateo-Sagasta et al. 2017), qui, par lessivage, enrichissent les sédiments en As ;

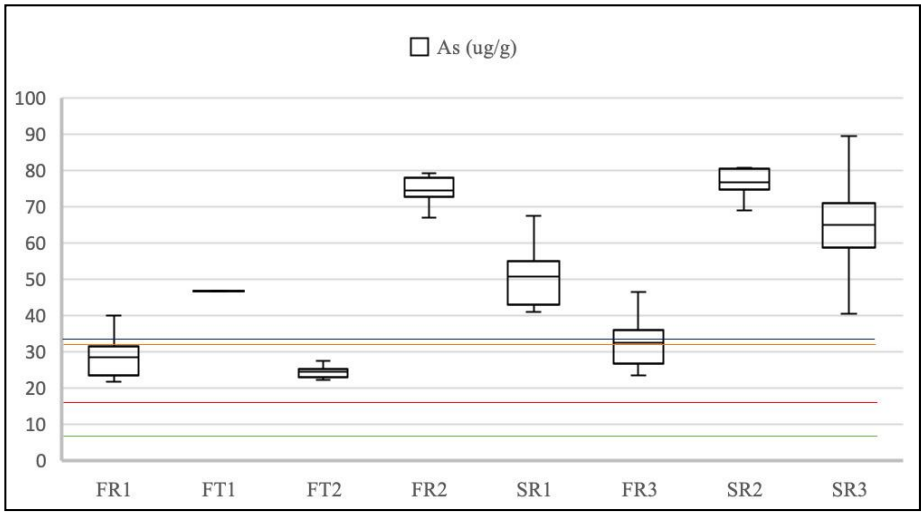


Figure 7: La concentration totale d'As dans les sédiments de Oued Fès et Sebou.

La distribution spatiale du Cd présente une tendance similaire à celle de l'As, et peut s'expliquer par une origine anthropique commune ;

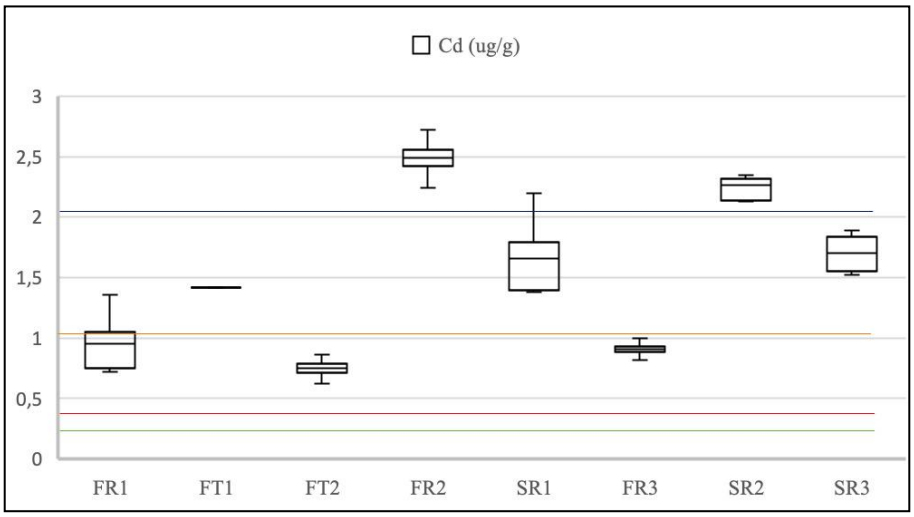


Figure 8: La concentration totale de Cd dans les sédiments de Oued Fès et Sebou.

Des niveaux élevés de Cr dans les sédiments sont fréquemment associés aux tanneries, aux fonderies et aux métallurgies (Berry et al. 2004). Le Cr à Oued Fès culmine à une concentration maximale de 469 µg/g (à FR3), avec un minimum de 42,73 µg/g à FR1. L'augmentation de la teneur de FR1 à FR3 corrobore les résultats d'études précédentes, dans lesquelles il a été signalé que la pollution augmentait de l'amont à l'aval de Oued Fès (Perrin et al. 2014 ; Hayzoun et al. 2015 ; Hassimi et al. 2016) ;

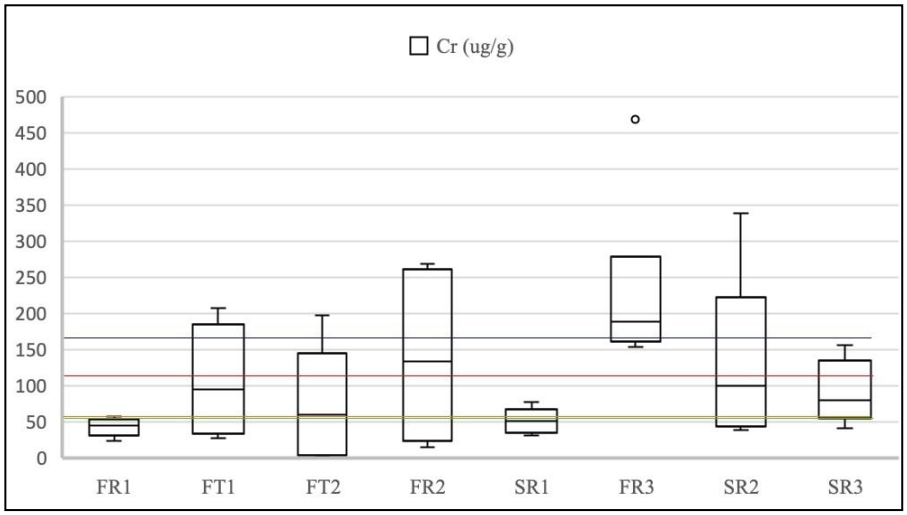


Figure 9: La concentration totale de Cr dans les sédiments de Oued Fès et Sebou.

La teneur en Cu des sédiments a été caractérisée par des concentrations de 7,13 µg/g à FR1 au minimum, et de 957,09 µg/g à FT1 au maximum, ces dernières dépassant les valeurs standard de l'UCC (14,30 µg/g) et Shale (45 µg/g). Cette très forte teneur en Cu à FT1 conforte l'hypothèse d'une origine non agricole et urbaine de ce métal ;

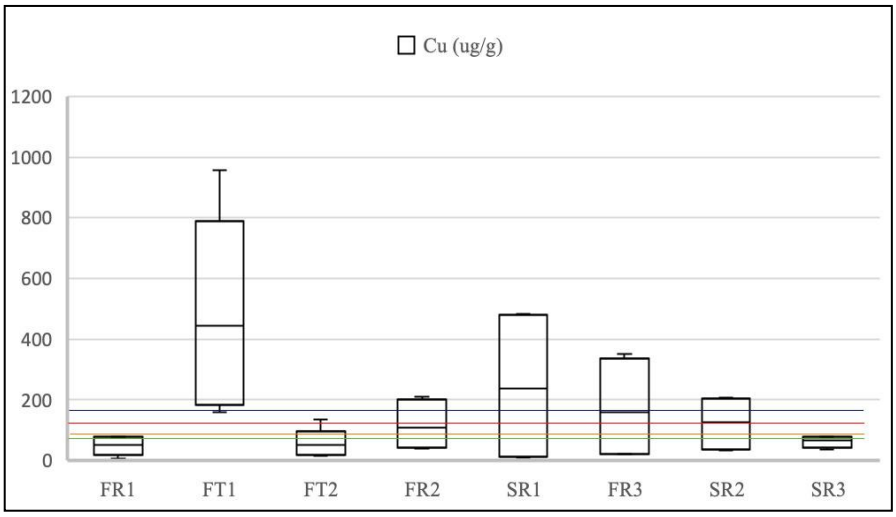


Figure 10: La concentration totale de Cu dans les sédiments de Oued Fès et Sebou.

Les concentrations de Pb sont caractérisées par un minimum de 10,88 µg/g (au FT1) et un maximum de 929,67 µg/g (au FT2), ce dernier dépassant les valeurs standard de l'UCC (17 µg/g) et Shale (20 µg/g). Comme pour le Cu, les concentrations élevées de Pb à FT2 semblent être en partie liées à l'important trafic routier. Le Pb utilisé comme agent antidétonant dans les carburants des moteurs des véhicules est rejeté directement dans l'atmosphère par les pots d'échappement. Cette contamination est probablement liée directement aux dépôts

atmosphériques, ou indirectement au lessivage des routes par les eaux de pluie (Luoma et al. 2008) ;

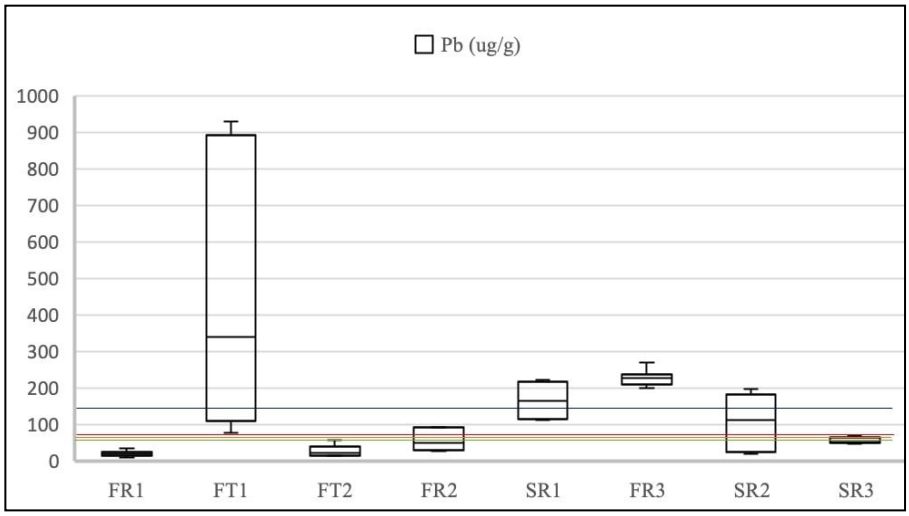


Figure 11: La concentration totale de Pb dans les sédiments de Oued Fès et Sebou.

Les teneurs en Zn étaient très élevées, atteignant 1251,16 µg/g à FR3, dépassant les valeurs de l'UCC (52 µg/g) et Shale (95 µg/g), mais pas sur le site amont de Oued Fès (FR1). Sur les sites urbains (Oued Fès et ses affluents) et ruraux (Sebou), les teneurs en Zn étaient du même ordre de grandeur (Fig. 4), ce qui suggère des origines différentes pour le Zn. En effet, l'activité anthropique, y compris les rejets d'eaux usées municipales et les processus de fabrication impliquant des métaux, et les retombées atmosphériques sont les principales sources de pollution par le Zn (Luoma et al. 2008), et celles-ci existent en grande partie dans la ville de Fès. Les sols contribuent aux concentrations de Zn par le lessivage des engrais utilisés en agriculture (Derwich et al. 2010).

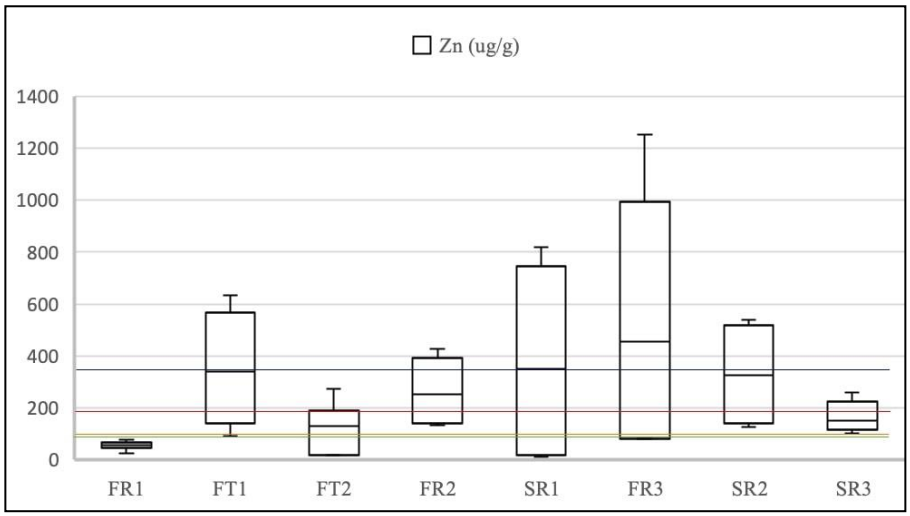


Figure 12: La concentration totale de Zn dans les sédiments de Oued Fès et Sebou.

Les variations de la teneur en Ni ont été marquées par des concentrations moyennes maximales et minimales d'environ 4,5 et 65,3 µg/g, ces valeurs étant proches de celles des normes UCC (18,60 µg/g) et Shale (68 µg/g), et représentant donc les concentrations naturelles attendues pour ces sédiments.

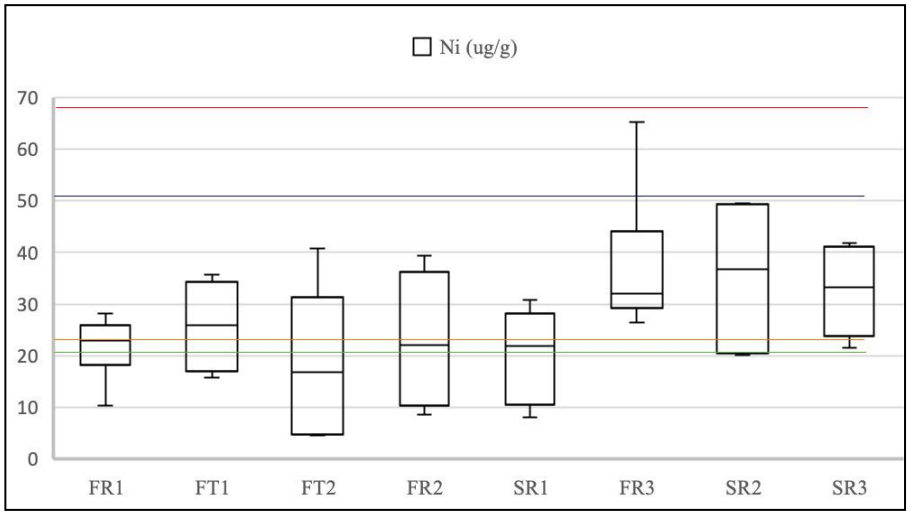


Figure 13:La concentration totale de Ni dans les sédiments de Oued Fès et Sebou.

A l'exception du Ni, les éléments traces métalliques ont généralement des concentrations qui dépassent celles de la norme de Shale, ce qui suggère une contamination par les ETM dans les sédiments de surface.

Dans les zones urbaines, de l'amont à l'aval de Oued Fès, la charge polluante des sédiments a augmenté en raison de l'apport croissant en métaux, principalement par l'affluent de Oued Fès (FT2). Dans les zones rurales, de l'amont à l'aval du Sebou, la charge polluante des sédiments a diminué en raison de l'autoépuration. Enfin, il est important de signaler que le site FR1, considéré comme fond géochimique local de référence vu sa position amont et son éloignement des activités anthropiques urbaines, présente les plus faibles valeurs en ETM (Tableau.12).

En résumé, les teneurs en ETM et leurs distributions spatiales reflètent principalement l'impact de l'activité anthropique, telle que les processus industriels et artisanaux, l'irrigation, la fertilisation et l'utilisation de pesticides, sur la qualité des sédiments.

Comme illustré sur les paragraphes précédents, on constate que l'installation de la STEP de Fès et l'amélioration du réseau d'assainissement ont probablement améliorés la qualité des eaux de surface et des sédiments de Oued Fès et Oued Sebou. Afin d'évaluer cette amélioration, une étude comparative a été réalisée entre les teneurs en ETM dans les sédiments de la présente

étude et celles des études précédentes réalisées avant l'installation de la STEP (Hayzoun et al. 2014).

Dans la présente étude, on constate que dans la partie aval de l'Oued Fès (FR2), une diminution des concentrations de tous les ETM a été notée, surtout en ce qui concerne le Cu, avec une diminution de 47%, soulignant une réduction de la contribution nocive et polluante de Oued Fès sur le Sebou. Cependant, au niveau de l'oued Sebou (SR1 en amont, SR2 en aval), les résultats indiquent des teneurs élevées en ETM dans les sédiments de surface actuels, en particulier pour le Zn, le Cu et le Pb, ce qui fait du Sebou un cours d'eau potentiellement polluant, contredisant les résultats des études précédentes qui ont représentés Oued Fès comme le principal cours d'eau pollué et polluant de la région.

Tableau 13 : Étude comparative des teneurs en ETM dans Oued Fès et Sebou.

	Échantillons		**Cr (µg/g)**	**Cu (µg/g)**	**Ni (µg/g)**	**Pb (µg/g)**	**Zn (µg/g)**
La présente étude	FR2	min-max	14,88 - 268,31	38,88 - 210,34	8,54 - 39,41	28,48 - 91,59	132,08 - 428,41
		moyenne	139,22	117,97	23,05	57,05	265,14
	SR1	min-max	31,70 - 76,96	9,80 - 482,18	8,10 - 30,75	112,59 - 222,77	10,52 - 819,44
		moyenne	51,96	242,38	20,19	165,69	378,53
	SR2	min-max	38,91 - 338,28	32,98 - 206,52	20,16 - 49,56	19,49 - 196,42	126,27 - 539,70
		moyenne	134,47	121,68	35,47	107,24	328,85
Hayzoun et al. 2014	FR2	min-max	98,4 - 1,110	117 - 294	24,6 - 237	127 - 402	150 - 389
		moyenne	404,00	174,00	85,00	196,00	243,00
	SR1	min-max	19,6 - 57,4	9,2 - 15,6	10,9 - 28,3	9,8 - 21,5	31,2 - 115
		moyenne	44,00	12,50	20,70	12,50	67,60
	SR2	min-max	51 - 579	85 - 217	20,1 - 73,1	57,7 - 133	139 - 361
		moyenne	136,00	126,00	43,00	96,00	206,00

2.4. RELATION INTER-ÉLÉMENTAIRE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

Afin de déterminer les associations possibles entre les ETM, une matrice de corrélation de Pearson et une ACP ont été réalisées. Les sources possibles des ETM ont été élaborées en utilisant les coefficients de corrélation de Pearson entre les ETM mesurés sur tous les sites d'échantillonnage.

Le Tableau.14 montre une corrélation significative entre l'As et le Cd ($R = 0,971$, $p < 0,0001$), indiquant que ces deux métaux peuvent avoir des sources anthropiques similaires. Le Cr a une corrélation significative avec le Ni ($R = 0,738$, $p < 0,037$) et le Zn ($R = 0,735$, $p < 0,038$). Pb a une corrélation positive significative avec Cu ($R = 0,966$, $p < 0,0001$).

Ces résultats suggèrent que les sédiments de Oued Fès et Sebou ont reçu divers polluants provenant de sources similaires, ou de sources d'émission spatialement similaires.

Tableau 14: Matrice de corrélation des ETM

Variables	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb
Ti	**1**								
Cr	0,488	**1**							
Fe	0,489	0,650	**1**						
Co	0,503	0,985	0,665	**1**					
Ni	0,499	0,980	0,692	0,981	**1**				
Cu	0,404	0,798	0,539	0,793	0,802	**1**			
Zn	0,355	0,742	0,745	0,738	0,751	0,676	**1**		
Sr	-0,070	0,085	0,115	0,096	0,050	0,059	0,086	**1**	
Pb	0,365	0,767	0,760	0,765	0,774	0,672	0,995	0,091	**1**

L'ACP a été utilisée pour identifier les sources potentielles de contamination. Les résultats ont été affinés en appliquant une rotation varimax (Figure.14) afin de réduire le nombre de métaux lourds ayant une charge élevée sur chaque facteur (Zhang et al. 2018). La première composante majeure (F1) représente 43,41 % de la variance totale, et est fortement associée avec Cr, Pb et Zn, mais pas à Cu et Ni, qui présentent des corrélations faibles à moyennes.

F1 a tendance à provenir d'activités anthropiques (industrielles et artisanales).

F2 représente 29,50% de la variance totale, et est fortement associé à As et Cd, ce qui corrobore avec l'analyse de corrélation de Pearson. La coexistence d'As et de Cd indique une source de pollution agricole.

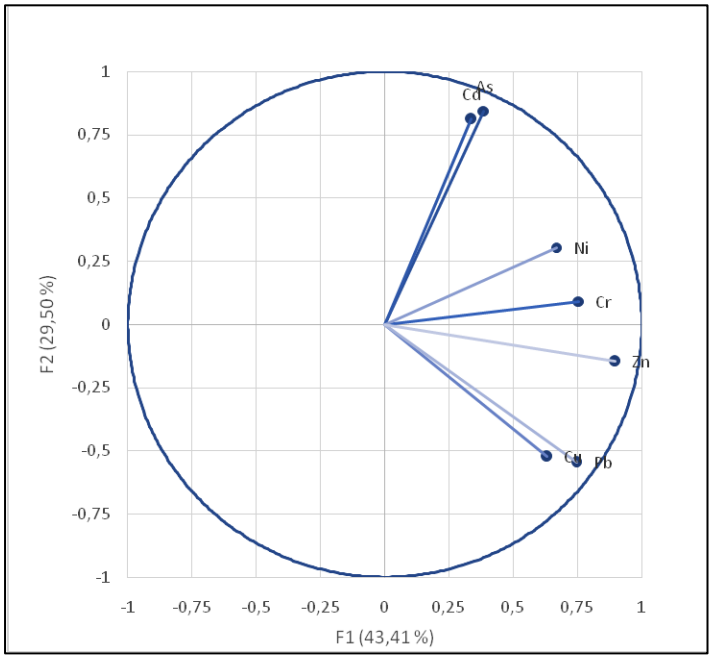


Figure 14: ACP des ETM dans les sédiments.

2.5. BIODISPONIBILITÉ DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

La Figure.15 présente les résultats de l'extraction de la fraction disponible de Cr, Cu, Ni, Pb et Zn par l'EDTA. On constate une tendance modérée à la mobilisation des métaux, avec une extraction moyenne < 25%. En effet, les taux d'extraction du Cr (0,06-0,28%) et du Ni (1,84-12,58%) sont assez faibles, tandis que ceux du Pb (0,13-27,61%), du Zn (5,44-27,91%) et du Cu (4,58-44,31%) sont plus remarquables.

Ces résultats indiquent que Cr et Ni sont les métaux les moins mobiles, tandis que Zn, Pb et Cu représentent les métaux les plus mobiles, la séquence de mobilité pour tous les sédiments étant : Cr < Ni < Zn < Pb < Cu.

En outre, deux groupes de métaux lourds ont été identifiés comme étant liés par leur comportement de disponibilité : Cr et Ni, représentent un groupe qui se mobilise très faiblement, et donc probablement d'origine géogénique (surtout Ni), tandis que Zn, Pb et Cu, représentent un groupe plus facilement mobilisable, et plus probablement d'origine anthropique.

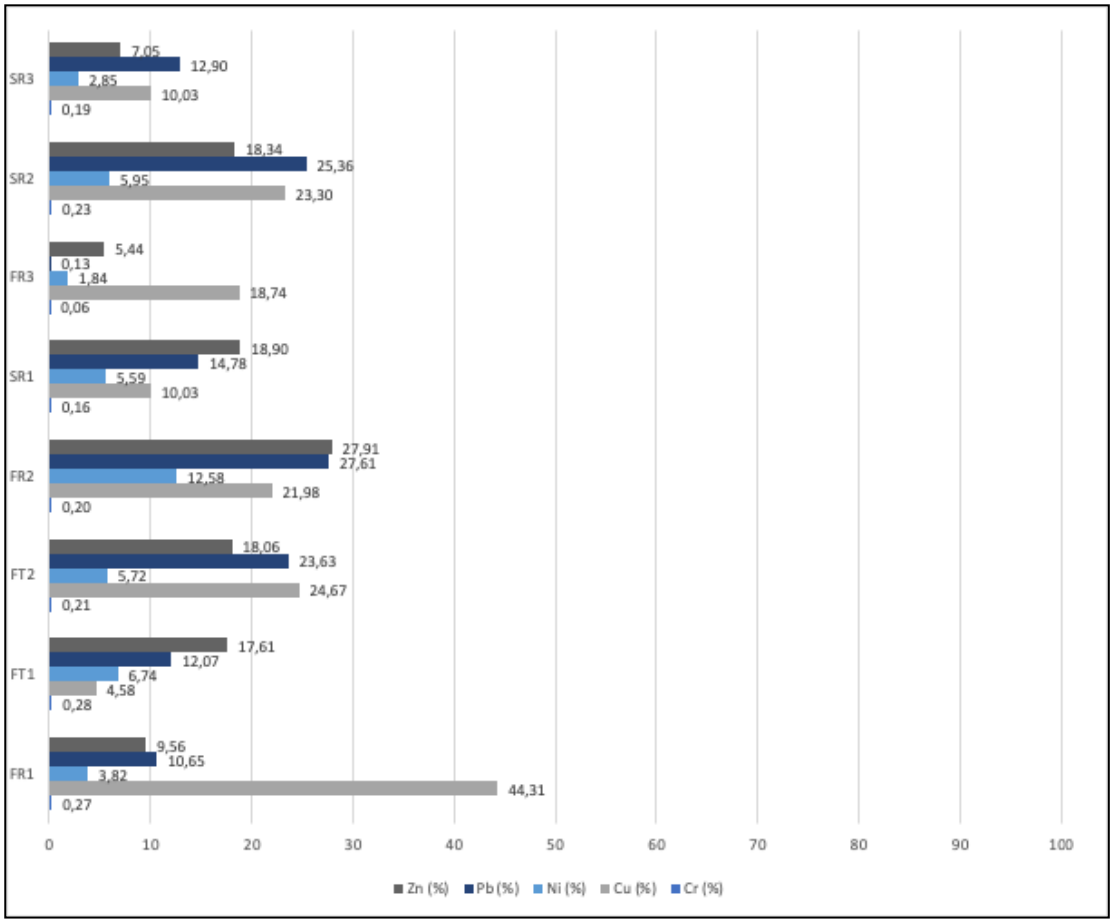


Figure 15: Pourcentage des ETM lessivés par l'EDTA dans les sédiments de Oued Fès et Sebou.

3. INDICES DE POLLUTION DES SEDIMENTS ET SEDIMENTS QUALITY GUIDELINES (SQG)

3.1. INDICES DE POLLUTION

Les Tableaux.15 et 16 illustrent les valeurs des indices de pollution (FE, Igeo, FC, DC, mDC et PLI) calculés pour les ETM étudiés (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn).

Concernant l'indice FE, les valeurs moyennes sont comprises entre 1,0 et 3,94 (Ni) ; 1,0 et 4,99 (Cd) ; 1,0 et 5,45 (As) ; 1,0 et 8,60 (Cr) ; 1,0 et 21,36 (Zn) ; 1,0 et 33,48 (Cu) et 1,0 et 72,09 (Pb), indiquant que Ni, Cd et As sont modérément enrichis (1 <FE < 5), contrairement aux autres ETM : Cr, Cu, Zn et Pb, qui sont significativement enrichis (5 < FE < 20).

Pour chaque site, et selon les classifications de FE, la partie amont de Oued Fès (FR1) n'a enregistré aucun enrichissement significatif en ETM étudiés (FE = 1), tandis que l'affluent de Oued Fès (FT1) montre l'enrichissement le plus élevé en ETM, notamment en Zn (FE = 21,36), Cu (FE = 33,48) et Pb (FE = 72,09).

Pour les autres sites, les sédiments se caractérisent par un enrichissement modéré à significatif, spécialement en Cu, Zn et Pb.

L'Igeo a été utilisé pour estimer l'étendue de la pollution par les ETM (Tableau.13). Les valeurs moyennes d'Igeo varient de -1,33 à 0,12 (Ni), -0,94 à 0,80 (Cd), -0,82 à 0,83 (As), -1,40 à 1,73 (Cr), -0,66 à 1,81 (Zn), -1,01 à 2,42 (Cu) et -0,67 à 3,23 (Pb). Comme pour l'indice FE, les valeurs Igeo sont plus faibles pour Ni, As et Cd et plus élevées pour Cr, Cu, Zn et Pb, ce qui nous permet de supposer que les sédiments sont non pollués à faiblement pollués par Ni, Cd et As, et faiblement à modérément pollués par Cr, Cu, Zn et Pb.

Pour chaque site, et selon les classification Igeo, FR1 et FT2 représentent les sites non pollués, tandis que FT1 et FR3 présentent une pollution modérée par, respectivement, Zn, Cu et Pb, et Cr.

Les résultats de CF pour les sept ETM étudiés sur chaque site sont présentés dans les tableaux.13 et 14. Les valeurs moyennes des CF sont de 0,86-1,71 (Ni) ; 0,85-2,68 (As) ; 0,79-2,63 (Cd) ; 1,00-5,38 (Cr) ; 1,00-9,87 (Zn) ; 1,00-10,07 (Cu) et 1,00-21,67 (Pb), indiquant une fois de plus que, les sédiments de Oued Fès et Sebou sont contaminés à des niveaux faibles à modérés par Ni, Cd et As. En revanche, ces sédiments sont plus fortement contaminés par le Cr, le Cu, le Zn et le Pb, notamment au niveau des sites FT1 et FR3.

Les résultats des indices de pollution multi-métallique (CD, mCD et PLI) sont présentés dans le Tableau.16, qui met en évidence les principaux constats suivants :

- Tous les sites, à l'exception de FR1 où les sédiments sont non pollués (PLI moyen = 0,93, mDC = 0,98, DC = 6,00), sont moyennement à très fortement contaminés, notamment FT1 qui est le plus pollué (PLI moyen = 4,19, mCD = 8,09, CD = 43,41) ;
- Au niveau de Oued Fès, de l'amont (FR1) à l'aval (FR3) (PLI moyen = 3,1, mCD = 5,18, CD = 32,63), les sédiments sont de plus en plus contaminés, probablement en raison de l'apport de polluants urbains ;
- Dans le Sebou, une découverte inattendue a été faite, les sédiments du site amont (SR1) se manifestent contaminés par des ETM (PLI moyen = 2,91, mCD = 4,46, CD = 23,88). De plus, de l'amont à l'aval du Sebou, la contamination diminue progressivement par autoépuration (SR2 : PLI moyen = 2,76, mCD = 3,06, CD = 21,15 ; SR3 : PLI moyen = 1,90, mCD = 2,13, CD = 12,40).

Échantillons			FR1		FT1		FT2		FR2		SR1		FR3		SR2		SR3	
			moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max
Métaux individuels	Igeo	As	-0,64	-0,99 - -0,1	0,13	0,13 - 0,13	-0,82	-0,94 - -0,64	0,79	0,64 - 0,89	0,21	-0,07 - 0,65	-0,46	-0,86 - 0,11	0,83	0,68 - 0,91	0,52	-0,08 - 1,06
	FE		1,0	0,78 - 1,40	5,45	5,37 - 5,52	2,93	2,69 - 3,25	3,66	3,26 - 3,95	1,74	1,23 - 2,48	1,82	1,26 - 2,82	3,57	3,15 - 3,82	3,22	2,01 - 4,44
	Cf		1,00	0,76 - 1,40	1,64	1,64 - 1,64	0,85	0,78 - 0,97	2,61	2,34 - 2,77	1,77	1,43 - 2,36	1,14	0,83 - 1,62	2,68	2,41 - 2,82	2,27	1,41 - 3,12
	Igeo	Cd	-0,65	-0,98 – -0,06	0,10	0 - 0,09	-0,94	-1,20 – -0,72	0,80	0,66 - 0,94	0,19	-0,04 - 0,63	-0,65	-0,79 - -0,51	0,65	0,59 - 0,70	0,28	0,14 - 0,41
	FE		1,00	0,74 - 1,43	4,99	4,92 - 5,06	2,71	2,26 - 3,05	3,69	3,30 - 3,92	1,71	1,25 - 2,45	1,50	1,32 - 1,67	3,14	3,07 - 3,19	2,56	2,34 - 2,84
	Cf		1,00	0,76 - 1,44	1,50	1,50- 1,50	0,79	0,65 - 0,91	2,63	2,37 - 2,87	1,75	1,46 - 2,32	0,96	0,87 - 1,06	2,36	2,25 - 2,44	1,83	1,65 - 1,99
	Igeo	Cr	-0,65	-1,46 - -0,17	0,31	-1,23 - 1,70	-1,40	-4,59 - 1,62	0,37	-2,11 - 2,07	-0,37	-1,02 - 0,26	1,73	1,26 - 2,87	0,58	-0,72 - 2,40	0,35	-0,63 - 1,29
	FE		1,00	0,56 - 1,33	8,27	2,13 - 16,15	6,11	0,21 - 16,29	4,56	0,51 - 8,56	1,17	0,78 - 1,76	8,60	5,48 - 19,03	4,17	1,21 - 10,35	3,01	1,36 - 5,20
	Cf		1,00	0,54 - 1,34	2,49	0,64 - 4,86	1,7700	0,06 - 4,62	3,2600	0,35 - 6,28	1,2200	0,74 - 1,80	5,3800	3,60 - 10,97	3,15	0,91 - 7,92	2,12	0,97 - 3,66
	Igeo	Cu	-1,01	-3,35 - 0,11	2,42	1,14 - 3,72	-0,81	-2,30 - 0,90	0,13	-0,90 - 1,53	0,08	-2,89 - 2,73	0,23	-1,78 - 2,27	0,29	-1,14 - 1,51	-0,31	-0,97 - 0,13
	FE		1,00	0,15 - 1,62	33,48	10,99 - 64,85	4,18	1,05 - 9,89	3,41	1,17 - 5,92	4,81	0,21 - 9,90	5,58	0,69 - 10,47	3,34	0,90 - 5,62	1,79	1,08 - 2,33
	Cf		1,00	0,15 - 1,62	10,07	3,31 – 19,75	1,21	0,30 - 2,81	2,44	0,80 - 4,34	5,00	0,20 - 9,95	3,58	0,44 - 7,24	2,51	0,68 - 4,26	1,26	0,77 - 1,64

Tableau 15 : les valeurs des indices de pollution calculés pour les ETM étudiés

Tableau 16 : les valeurs des indices de pollution calculés pour les ETM étudiés (suite)

Échantillons			FR1		FT1		FT2		FR2		SR1		FR3		SR2		SR3	
			moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max	moy	min-max
Métaux individuels	Igeo	Ni	-0,65	-1,66 - -0,21	-0,41	-1,05 - 0,13	-1,33	-2,86 - 0,32	-0,77	-1,93 - 0,27	-0,85	-2,01 - -0,08	0,12	-0,31 - 1,00	0,01	-0,69 - 0,60	-0,05	-0,60 - 0,36
	FE		1,00	0,49 - 1,30	3,94	2,38 - 5,40	2,96	0,73 - 6,62	1,49	0,57 - 2,47	0,89	0,39 - 1,31	2,72	1,85 - 5,21	2,17	1,23 - 3,09	2,12	1,39 - 2,73
	Cf		1,00	0,48 - 1,30	1,18	0,73 - 1,65	0,86	0,21 - 1,88	1,06	0,39 - 1,81	0,93	0,37 - 1,42	1,71	1,21 - 3,01	1,63	0,93 - 2,28	1,47	1,00 - 1,92
	Igeo	Pb	-0,67	-1,51 - 0,14	3,23	1,30 - 4,91	-0,31	-1,06 - 0,87	0,71	-0,12 - 1,56	2,35	1,86 - 2,85	2,87	2,69 - 3,12	1,25	-0,67 - 2,66	0,83	0,63 - 1,17
	FE		1,00	0,51 - 1,65	72,09	12,32 - 147,73	4,70	2,54 - 9,66	3,87	1,88 - 6,19	7,72	4,81 - 10,97	17,37	14,75 - 22,64	6,91	1,25 - 12,59	3,82	3,30 - 4,75
	Cf		1,00	0,53 - 1,65	21,67	3,70 - 44,99	1,36	0,72 - 2,74	2,76	1,38 - 4,43	8,02	5,45 - 10,78	11,03	9,68 - 13,05	5,19	0,94 - 9,51	2,7	2,33 - 3,37
	Igeo	Zn	-0,66	-1,66 - -0,10	1,77	0,15 - 2,95	-0,04	-2,33 - 1,73	1,53	0,69 - 2,39	0,55	-2,96 - 3,33	1,81	-0,02 - 3,94	1,74	0,63 - 2,72	0,95	0,32 - 1,66
	FE		1,00	0,49 - 1,39	21,36	5,54 - 38,12	7,73	1,03 - 17,58	6,83	3,39 - 10,72	6,65	0,17 - 12,93	15,67	2,30 - 39,86	8,04	3,16 - 13,52	4,33	2,65 - 6,73
	Cf		1,00	0,47 - 1,40	6,424	1,66 - 11,61	2,24	0,30 - 4,99	4,87	2,43 - 7,87	6,95	0,19 - 15,05	9,87	1,48 - 22,98	6,04	2,32 - 9,91	3,05	1,87 - 4,74
Multi-métaux	Dc		6,00	2,64 - 8,92	43,41	17,46 - 79,20	8,26	3,24 - 17,04	17,00	11,38 - 24,72	23,88	10,67 - 37,86	32,63	17,80 - 58,64	21,15	6,10 - 36,95	12,4	8,23 - 17,80
	mCd		0,98	0,53 - 1,27	8,09	2,49 - 15,84	1,53	0,46 - 3,41	3,07	1,63 - 4,94	4,46	1,52 - 7,57	5,18	3,56 - 8,38	3,06	1,22 - 6,16	2,13	1,65 - 2,66
	PLI		0,93	0,45 - 1,23	4,19	2,12 - 7,27	1,39	0,35 - 3,20	2,68	1,22 - 4,44	2,91	0,91 - 5,02	3,1	2,01 - 5,13	2,76	1,07 - 4,46	1,9	1,43 - 2,38

Afin d'appuyer les précédents constats à propos de l'amélioration de la qualité des sédiments en comparants les teneurs en ETM dans des études précédentes et celles de la présente étude, une étude comparative entre les différents indices de pollution a été entreprises également pour décerner cette amélioration.

Dans la présente étude, on constate que dans la partie aval de l'Oued Fès (FR2), une diminution des indices de pollution, notamment pour Cu, renforçant le précédent constat en ce qui concerne la réduction de la contribution nocive et polluante de Oued Fès sur le Sebou. Cependant, au niveau de l'oued Sebou (SR1 en amont, SR2 en aval), les résultats des indices de pollution indiquent des valeurs supérieures comparativement aux résultats de Hayzoun et al.2014, notamment en pour Zn, Cu et Pb, ce qui confirme que le Sebou est potentiellement polluant.

Tableau 17 : Étude comparative des indices de pollutions pour Oued Fès et Sebou.

Échantillons				Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
La présente étude	FR2	Igeo	Min - Max	-2,11 - 2,07	-0,9 - 1,53	-1,93 - 0,27	-0,12 - 1,56	0,69 - 2,39
			moyenne	0,37	0,13	-0,77	0,71	1,53
		FE	Min - Max	0,51 - 8,56	1,17 - 5,92	0,57 - 2,47	1,88 - 6,19	3,39 - 10,72
			moyenne	4,56	3,41	1,49	3,87	6,83
	SR1	Igeo	Min - Max	-1,02 - 0,26	-2,89 - 2,73	-2,01 - 0,08	1,86 - 2,85	-2,96 - 3,33
			moyenne	-0,37	0,08	-0,85	2,35	0,55
		FE	Min - Max	0,78 - 1,76	0,21 - 9,9	0,39 - 1,31	4,81 - 10,97	0,17 - 12,93
			moyenne	1,17	4,81	0,89	7,72	6,65
	SR2	Igeo	Min - Max	-0,72 - 2,4	-1,14 - 1,51	-0,70 - 0,61	-0,67 - 2,66	0,63 - 2,72
			moyenne	0,58	0,29	0,01	1,25	1,74
		FE	Min - Max	1,21 - 10,35	0,9 - 5,62	1,23 - 3,09	1,25 - 12,59	3,16 - 13,52
			moyenne	4,17	3,34	2,17	6,91	8,04
Hayzoun et al.2014	FR2	Igeo	Min - Max	1,3 - 4,8	3,1 - 4,4	0,3 - 3,6	2,5 - 4,7	1,5 - 2,9
			moyenne	2,8	3,6	1,8	3,5	2,1
		FE	Min - Max	7,3 - 80,8	28,7 - 68,6	3,5 - 30,4	28,7 - 117	5,1 - 13
			moyenne	30,5	42,9	11,8	56,8	8,3
	SR1	Igeo	Min - Max	-1 - 0,5	-0,6 - 0,2	-0,90 - 0,8	-0,70 - 0,5	-0,70 - 1,2
			moyenne	0,1	-0,2	0,03	-0,3	0,3
		FE	Min - Max	0,9 - 3,3	0,9 - 2,6	1 - 2,7	0,9 - 4	0,6 - 2,9
			moyenne	1,7	1,6	1,5	2,1	1,2
	SR2	Igeo	Min - Max	0,4 - 3,9	2,6 - 3,9	0,3 - 1,9	1,8 - 3,1	0,6 - 1,9
			moyenne	1,47	3,1	0,9	2,5	1,1
		FE	Min - Max	1,4 - 35,6	7,2 - 28,3	1 - 7,5	6,7 - 27,9	2 - 6,2
			moyenne	5,6	14,7	3	13,5	3,2
SQG			TEL	37,3	35,7	18	35	123
			PEL	90	197	36	91,3	315

3.2. LES VALEURS GUIDES SÉDIMENTAIRES (SQG)

Pour évaluer l'impact écotoxicologique des ETM sur la faune sédimentaire de Oued Fès et du Sebou, les teneurs en ETM ont été comparées aux valeurs SQG (TEL, PEL, TEC et PEC) (Tableau.18). De manière générale, deux scénarios peuvent être repérés : lorsque les concentrations en ETM sont inférieures aux valeurs TEL et TEC, il n'y a pas d'effets néfastes sur la faune sédimentaire, mais lorsque les concentrations sont supérieures aux valeurs PEL et PEC, on peut s'attendre à des effets néfastes fréquents.

Le Tableau.18 présente les résultats de tous les sites, indiquant que les concentrations de ETM, à l'exception d'As, sont inférieures aux niveaux TEL et TEC.

Environ 40 % des valeurs mesurées de Cd, 63 % de Cu, 70 % de Cr, Zn et Pb, et 75 % de Ni, étant inférieures à leur effet de seuil. Par conséquent, 40 à 75 % des métaux ne présentent aucun risque écologique.

En revanche, 100% d'As dépasse les niveaux PEL et PEC, et 25% du Cr, 23% du Pb, 19% du Cu, 17% du Ni et 13% du Zn, à l'exception du Cd, dont aucune valeur ne dépasse son niveau d'effet probable.

Par conséquent, c'est As qui constitue le métal le plus préoccupant sur le plan toxicologique, et le Cd qui l'est le moins. Quant aux autres métaux, environ 13 à 25 % des sédiments analysés présentaient un risque écologique significatif, la séquence étant comme suit : Cr > Pb > Cu > Ni > Zn.

L'analyse des SQGs a également mis en évidence qu'aucun risque d'écotoxicité n'est présent dans les sédiments de Oued Fès à FR1 et FT2, tandis qu'au niveau de FT1 et FR3, les risques écologiques sont évidents, en particulier ceux liés au Pb et au Cu à FT1, et au Cr et au Zn à FR3.

Au niveau du Sebou, les sédiments de surface amont à SR1 sont, de manière inhabituelle, les plus exposés au risque écologique, en particulier pour le Zn, le Cu et le Pb.

Tableau18: Comparaison entre les valeurs guides de qualité des sédiments (SQGs), PEL, TEL, TEC et PEC avec les valeurs moyennes des ETM dans les sédiments (unité en µg/g)

Échantillons N= 48			Sediment quality guidelines (SQGs)			
Metal	Min - Max	Moyenne	Threshold effect concentrations		Sediment quality assessmentguidline	
			PEL	TEL	TEC	PEC
As	21,68 - 89,36	49,92	17,00	5,90	9,79	33,00
Cd	0,62 - 2,72	1,36	3,53	0,60	0,99	4,98
Cr	14,88 - 469,00	108,84	90,00	37,30	43,40	111,00
Cu	7,14 - 957,10	110,17	197,00	35,70	31,60	149,00
Ni	4,50 - 65,30	26,81	36,00	18,00	22,70	48,60
Pb	10,88 - 929,67	138,75	91,30	35,00	35,80	128,00
Zn	10,52 - 1251,16	275,31	315,00	123,00	121,00	459,00

		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Valeurs mesurées	Min	21,68	0,62	14,88	7,14	4,50	10,88	10,52
	Max	89,36	2,72	469,00	957,10	65,30	929,67	1251,16
	Moyenne	49,92	1,36	108,84	110,17	26,81	138,75	275,31
SQG (%)	Éch< TEC	0	39	69	63	77	69	69
	Éch> PEC	71	0	23	19	6	15	13
	Éch < TEL	0	0	67	63	73	69	71
	Éch > PEL	100	0	25	15	17	23	13

4. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUE ET HYDROCHIMIQUE DES EAUX SOUTERRAINES

4.1. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX SOUTERRAINES DE FES

Le chimisme des eaux souterraines est rapporté sur les tableaux 18 et 19.

La plupart des échantillons d'eau analysés ont des valeurs de pH alcalin entre 7,16 et 8,24, ce qui indique une légère alcalinité de l'environnement. Les températures varient entre 17,3 °C et 35,5 °C, cette variabilité des températures est attribuée au moment de collecte des échantillons à l'exception du site b10 qui enregistre des hautes températures (38 °C) qui s'expliquent par sa proximité des sources thermales de la région.

La CE des échantillons d'eau varie dans un large intervalle de 475µS/cm à 1101µS/cm ce qui indique que la minéralisation de ces eaux est dans l'ensemble modérée à élever. Sauf pour le forage de réserve b27 qui présente une conductivité élevée d'environ 1101 µS/cm en 2019 et qui s'est élevée à 3890 µS/cm en 2020. Rao et al. (2002) ont classés les CE en 3 types : type I, si les enrichissements en sels sont faibles (CE < 1500 µS/cm) ; type II, si les enrichissements en sels sont moyens (CE : 1500 et 3000 µS/cm) ; et type III, si les enrichissements en sels sont élevés (CE > 3000 µS/cm). Selon cette classification, la majorité des échantillons d'eau souterraine sont de type I (faible enrichissement en sels), à l'exception de R05 qui fait partie du type II (enrichissement moyen en sels), et de b27 qui fait partie du type III (fort enrichissement en sels).

Les valeurs de TDS varient entre 445mg/L et 649 mg/L à l'exception de b27 qui présente un taux de TDS de 896 mg/L en 2019 et de 2557 mg/L en 2020, soit une teneur 3 fois supérieure à celle mesurée en 2019.

Pour l'alcalinité, les points de virage du titrage se situent entre 5,10 et 7,50, témoignant une l'alcalinité assez basse, et n'affectant pas le pH du milieu.

Tableau 19: Analyses physico-chimiques pour l'année 2019 des eaux souterraines

	Réservoirs	Forages	T (°C) Réservoirs	T (°C) Forages	pH Réservoirs	pH Forages	CE (µS/cm) Réservoirs	CE (µS/cm) Forages	TDS (mg/L) Réservoirs	TDS (mg/L) Forages	Alcalinité Réservoirs	Alcalinité Forages
2019	R01	b01	17,3	25,00	8,1	7,95	610	575,00	565	576	5,4	5,90
		b10		38,00		7,94		671,00		591		5,10
		b11		26,00		7,93		567,00		524		5,50
		b13		28,40		8,01		525,00		500		5,30
		b14		27,30		7,94		588,00		553		5,20
		b15		23,70		7,95		532,00		474		5,30
		b16		27,70		7,82		541,00		459		5,20
		b21		27,90		7,95		555,00		475		5,25
		b23		29,20		7,98		588,00		578		5,70
		b25		23,50		7,95		586,00		535		5,30
		b26		29,50		8,24		568,00		531		5,30
		s01		20,30		7,83		739,00		649		5,90
		s02		19,70		7,89		555,00		564		5,55
	R02	b02	17,6	24,80	8	7,93	668	548,00	572	546	6	5,95
		b03		23,70		7,91		552,00		548		5,90
		b04		24,10		7,94		548,00		563		5,85
		s01		20,30		7,83		739,00		649		5,90
	R03	b02	21,8	24,80	7,84	7,93	615	548,00	561	546	5,9	5,95
		b03		23,70		7,91		552,00		548		5,90
		b04		24,10		7,94		548,00		563		5,85
		s01		20,30		7,83		739,00		649		5,90
	R04	b05	21,3	20,80	8,11	8,15	564	556,00	534	568	6	6,10
		b06		22,90		7,99		523,00		504		5,95
		b07		19,50		7,84		555,00		558		6,00
		b08		24,90		7,85		556,00		547		5,70
		b09		22,20		7,92		550,00		531		6,15
		b31		19,00		7,91		633,00		595		6,15
		b32		18,10		7,87		581,00		578		6,15
	R05	b17	17,8	23,22	8,15	7,84	1005	543,00	824	445	5,3	5,50
		b18		22,40		7,79		545,00		481		5,80
		b19		21,70		7,89		545,00		483		5,45
		b20		22,20		7,71		583,00		503		5,45
		b24		25,00		7,99		546,00		514		5,40
		b32		18,10		7,87		581,00		578		6,15
	R06	b10	19,3	38,00	7,98	7,94	548	671,00	542	591	5,6	5,10
		s02		19,70		7,89		555,00		564		5,55
	Forages de réserve	b12	27,90		8,02		553,00		532		5,50	
		b22	29,10		7,87		570,00		573		5,50	
		b27	25,50		8,01		1115,00		896		5,60	
		b28	30,30		7,98		600,00		568		5,87	
		b29	28,80		8,00		690,00		630		5,70	
		b30	23,00		7,91		603,00		601		5,90	

Tableau 20: Analyses physico-chimiques pour l'année 2020 des eaux souterraines

	Réservoirs	Forages	T (°C) Réservoirs	T (°C) Forages	pH Réservoirs	pH Forages	CE (µS/cm) Réservoirs	CE (µS/cm) Forages	TDS (mg/L) Réservoirs	TDS (mg/L) Forages	Alcalinité Réservoirs	Alcalinité Forages
2020	R01	b01	24,1	19,40	7,46	7,55	607	908,00	489	561	5,5	6,60
		b10		33,00		7,91		729,00		585		5,70
		b11		25,30		7,85		574,00		540		6,40
		b13		27,10		7,16		499,00		481		5,90
		b14		26,70		7,90		593,00		554		6,30
		b15		20,80		7,82		481,00		470		5,90
		b16		27,10		7,77		486,00		480		6,20
		b21		24,70		7,79		508,00		515		6,90
		b23		28,40		7,72		570,00		547		6,70
		b25		28,40		7,93		588,00		548		6,20
		b26		28,40		7,99		536,00		512		6,05
		s01		19,60		7,70		677,00		535		7,05
		s02		19,10		7,89		556,00		487		6,20
	R02	b02	22,1	23,90	7,4	7,72	601	558,00	514	564	7,1	7,50
		b03		22,80		7,48		542,00		473		7,15
		b04		24,20		7,41		499,00		447		7,00
		s01		19,60		7,70		677,00		535		7,05
	R03	b02	21,4	23,90	7,79	7,72	586	558,00	462	564	7,1	7,50
		b03		22,80		7,48		542,00		473		7,15
		b04		24,20		7,41		499,00		447		7,00
		s01		19,60		7,70		677,00		535		7,05
	R04	b05	20	22,50	7,81	7,59	556	573,00	486	496	7,2	7,20
		b06		21,20		7,63		551,00		489		6,95
		b07		19,10		7,62		558,00		506		7,30
		b08		25,20		7,62		559,00		519		7,00
		b09		21,80		7,71		555,00		496		7,20
		b31		16,40		7,84		647,00		603		7,00
		b32		17,00		7,90		574,00		554		6,80
	R05	b17	12,8	23,60	7,99	7,79	1064	482,00	790	481	6,4	6,20
		b18		22,00		7,69		496,00		483		6,20
		b19		20,20		8,03		431,00		445		6,10
		b20		21,80		7,83		524,00		508		6,00
		b24		26,10		8,01		491,00		478		6,00
		b32		17,00		7,90		574,00		554		6,80
	R06	b10	24,6	33,00	7,82	7,91	556	729,00	464	585	6,5	5,70
		s02		19,10		7,89		556,00		487		6,20
	Forages de réserve	b12	27,80		7,74		548,00		525		6,50	
		b22	27,00		7,91		570,00		535		6,20	
		b27	31,80		7,88		3790,00		2557		6,50	
		b28	29,50		7,90		613,00		590		7,00	
		b29	28,10		7,93		718,00		591		6,70	
		b30	23,30		7,96		609,00		587		7,00	

Les résultats des analyses des cations et anions sur les deux années marquent des augmentations mais aussi des abaissements pour tous les sites étudiés.

En effet, pour Na^+ on constate de légères variations pour les sites étudiés à l'exception du forage b27 où les teneurs ont passées de 179,52 mg/L en 2019 à 759,83 mg/L en 2020. Selon les valeurs guides de l'OMS les concentrations supérieures à 200 mg/L en Na^+ peuvent conférer un goût inacceptable, ceci implique le forage b27 dont les teneurs en 2020 dépassent les valeurs limites de tolérance.

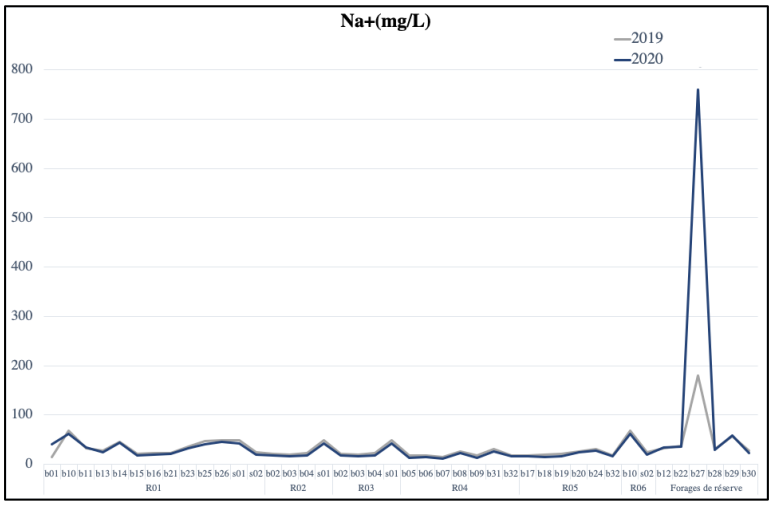


Figure 16: comparaison des teneurs en Na^+ dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020.

En comparant les teneurs en K^+ pour les années 2019 et 2020 on remarque une légère augmentation pour tous les sites étudiés à l'exception du forage b27 où les teneurs ont connu une hausse remarquable en passant de 1,95 mg/L en 2019 à 19,04 mg/L en 2020.

Actuellement, l'OMS n'a pas défini une valeur guide relative aux risques liée à la présence du potassium dans l'eau de boisson.

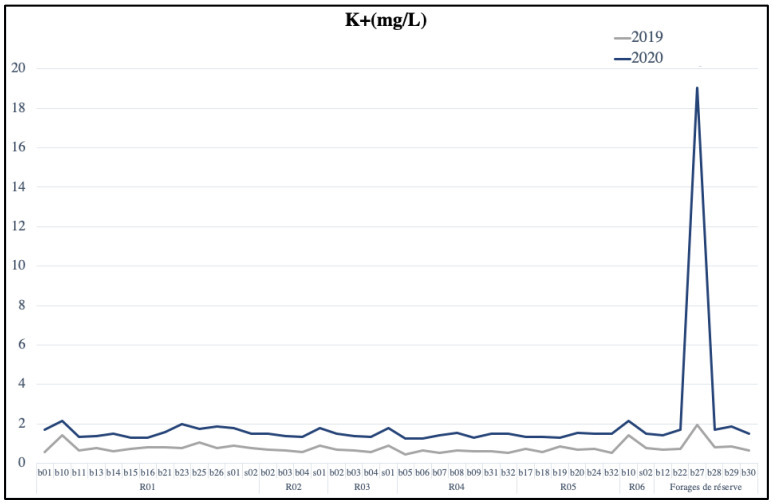


Figure 17: comparaison des teneurs en K^+ dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020.

Contrairement au cations précédemment cités, Mg^{2+} a connu un abaissement depuis 2019 à 2020 à l'exception du site b27 dont la concentration a connu une hausse allant de 35,84 mg/L à 44,95 mg/L. La concentration de l'eau en Mg^{2+} n'est soumise à aucune norme minimum légale Cependant, elle est limitée à 50 mg/l au maximum. Les teneurs en Mg^{2+} dans toutes les eaux étudiées sont inférieurs à cette limite.

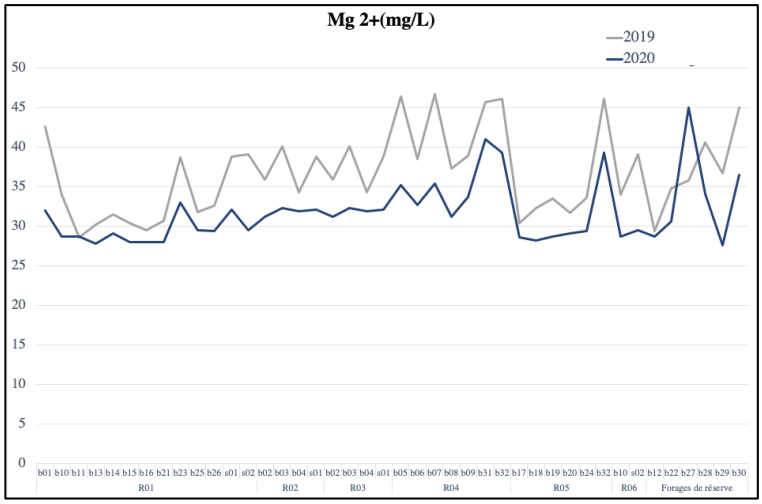


Figure 18: comparaison des teneurs en Mg^{2+} dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020.

De la même manière évolutive que Mg^{2+}, Ca^{2+} a connu un abaissement depuis 2019 à 2020 à l'exception du site b27 dont la concentration a connu une hausse allant de 35,84 mg/L à 44,95 mg/L. Aucune valeur guide n'a déterminé les limites maximales de la présence du Ca^{2+} dans l'eau.

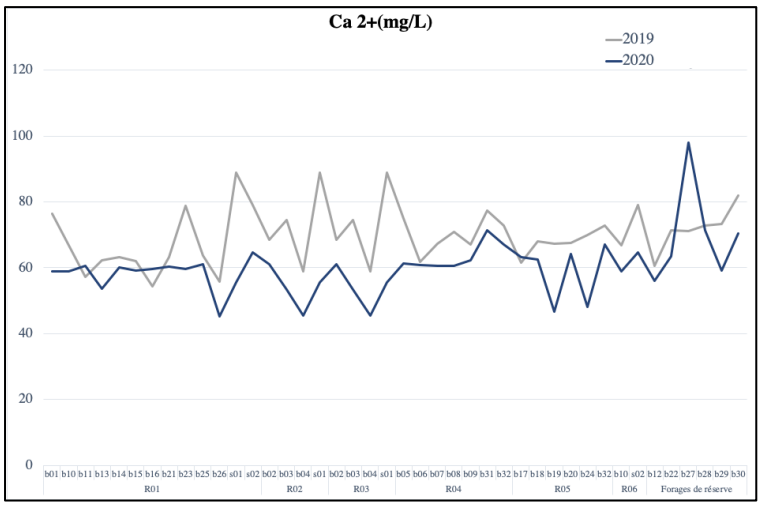


Figure 19: comparaison des teneurs en Ca2+ dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020.

D’une manière générale, la comparaison des analyses des cations a été marquée dans l’ensemble par une diminution des teneurs en 2020.

La comparaison des analyses de l’anion HCO_3^- pour les années 2019 et 2022 a montré des diminutions et des accroissements des concentrations, et dont les plus remarquables sont : le forage b21 où on trouve des teneurs de 320,91mg/L en 2019 et 357,52 mg/L en 2020, de même pour le forage 27 où les teneurs sont passées de 347,76 mg/L en 2019 et 337,39 mg/L en 2020, et le forage b28 où on constate une amplification de 357,52 mg/L en 2019 et 384,97 mg/L en 2020, et enfin le forage b30, dont les teneurs sont passées de 385,58 mg/L en 2019 et 392,9 mg/L en 2020. Sans effet nocif pour la santé, le HCO_3^- n’est soumis à aucune norme légale.

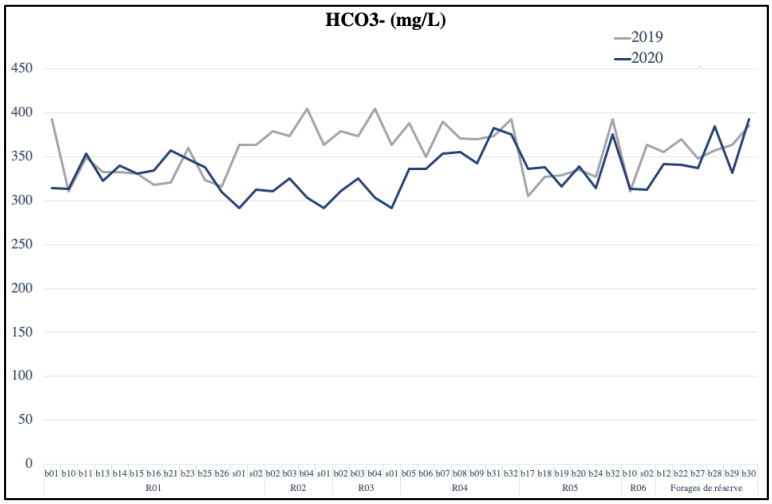


Figure 20: comparaison des teneurs en HCO_3^- dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020.

Pour Cl^- on constate de légères variations pour les sites étudiés à l’exception du forage b27 où les teneurs ont passées de 226,57mg/L en 2019 à 1213,9 mg/L en 2020. Aucune valeur guide reposant sur des arguments sanitaires n’a été proposée par l’OMS pour le Cl^- dans l’eau de boisson. Cependant des concentrations supérieures à environ 250 mg/L peuvent lui donner un goût détectable, ceci implique le forage b27 dont les teneurs en 2020 dépassent les valeurs limites de tolérance.

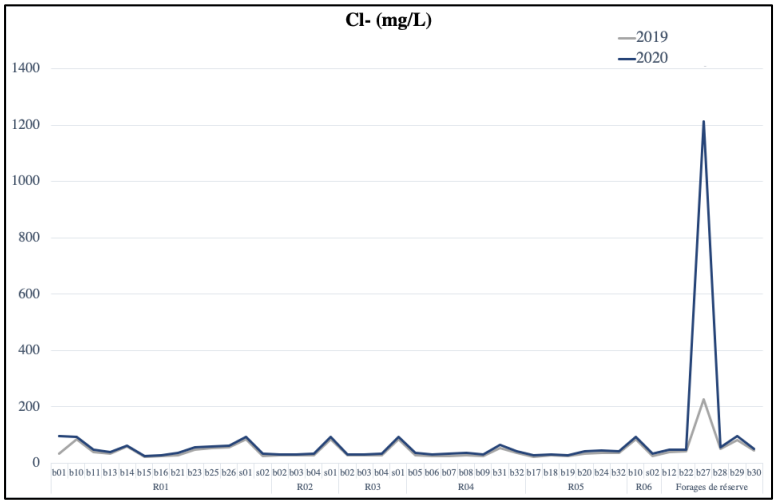


Figure 21: comparaison des teneurs en Cl^- dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020.

Contrairement au cations précédemment cités, NO_3^- a connu un abaissement depuis 2019 à 2020 à l'exception des forages b01 et b27 dont la concentration a connu une hausse, respectivement, allant de 8,01 mg/L en 2019 à 11,71 mg/L en 2020, et de 4,80 mg/L en 2019 à 9,14 mg/L en 2020. L'OMS a fixé la concentration maximale de nitrate dans l'eau à 50 mg/L, des teneurs inférieures ou égales à cette norme ne présentent aucun danger. Les teneurs en NO_3^- dans toutes les eaux étudiées sont inférieurs à cette limite.

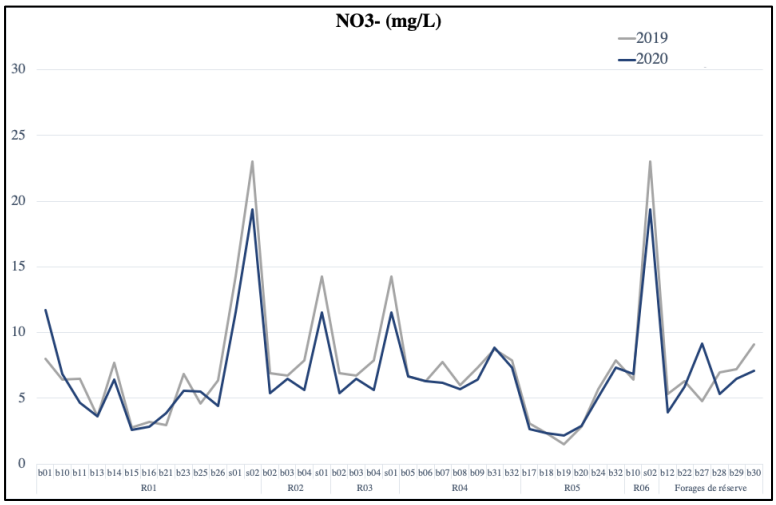


Figure 22: comparaison des teneurs en NO_3^- dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020.

En comparant les teneurs en SO_4^{2-} pour les années 2019 et 2022 on perçoit des diminutions et des accroissements des concentrations, et dont les plus remarquables concerne le forage b26 où on trouve des teneurs de 13,83 mg/L en 2019 et 28,5 mg/L en 2020, de même pour le forage 27 où les teneurs sont passées de 28,5 mg/L en 2019 et 75,09 mg/L en 2020,

Aucune valeur guide reposant sur des arguments sanitaires n'est proposée pour les sulfates par l'OMS. Cependant, la présence de sulfates dans l'eau de boisson ne doit pas dépasser des concentrations supérieures à 500 mg/L. Car une teneur plus élevé que celle de la limite maximale peut conférer un goût perceptible à l'eau et contribue à la corrosion des systèmes de distribution. Les teneurs en SO_4^{2-} dans toutes les eaux étudiées sont inférieurs à cette limite.

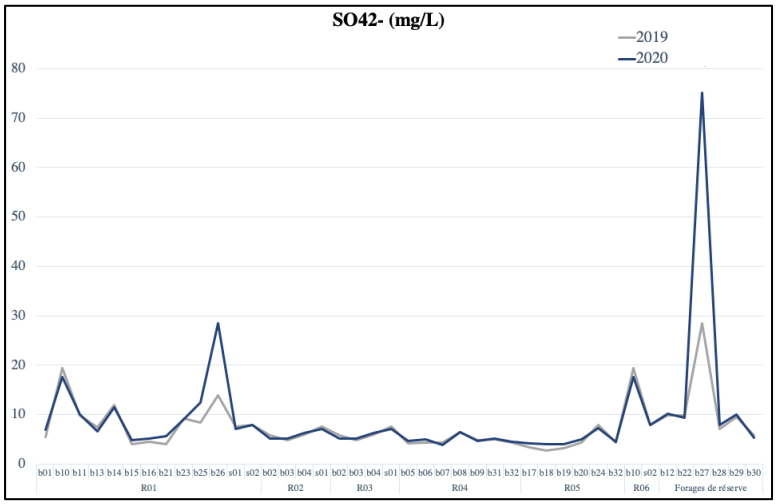


Figure 23: comparaison des teneurs en SO_4^{2-} dans les eaux souterraines pour les années 2019 et 2020.

Les résultats des analyses des cations et des anions majeurs dans les échantillons d'eau analysés (tableaux 21, 22, 23 et 24), pour les années 2019 et 2020 montrent que les eaux étudiées sont fortement dominées par les bicarbonates (HCO^-_3) et le calcium (Ca^{2+}). Les concentrations de ces deux éléments varient respectivement de 291,63 à 405,11 mg/L et de 45,16 à 98,04 mg/L.

Pour les cations majeurs, on trouve une dominance de Ca^{2+} à 45,56% de la totalité des cations, puis Na^+ représentant en moyenne 29,25% de la somme des cations, et enfin Mg^{2+} et K^+ représentant respectivement en moyenne 24,21% et 0,98% des cations totaux.

De même, pour les anions majeurs, on trouve une dominance de HCO^-_3 à 80,74%, suivit de Cl^- représentant en moyenne 15,42% de la somme des anions, et enfin SO_4^{2-} et NO_3^-qui sont mineurs avec en moyenne 2,18% et 1,66% respectivement.

Tableau21: Analyses des cations des eaux souterraines collectées en 2019

Cations										
	Réservoirs	Forages	Na^+ (mg/L) Réservoirs	Na^+ (mg/L) Forages	K^+ (mg/L) Réservoirs	K^+ (mg/L) Forages	Mg^{2+} (mg/L) Réservoirs	Mg^{2+} (mg/L) Forages	Ca^{2+} (mg/L) Réservoirs	Ca^{2+} (mg/L) Forages
2019	R01	b01	32,25	15,33	0,64	0,58	35,88	42,65	73,97	76,40
		b10		67,45		1,41		34,02		66,92
		b11		31,85		0,66		28,58		57,32
		b13		27,20		0,78		30,20		62,38
		b14		45,53		0,60		31,46		63,34
		b15		20,58		0,74		30,46		62,13
		b16		23,18		0,83		29,51		54,47
		b21		23,46		0,81		30,69		63,19
		b23		34,92		0,76		38,70		78,81
		b25		46,82		1,05		31,76		63,74
		b26		49,11		0,76		32,60		55,81
		s01		48,68		0,89		38,82		88,87
		s02		23,64		0,78		39,08		79,10
	R02	b02	25,7	20,39	0,61	0,68	40,28	35,94	74,67	68,39
		b03		19,90		0,64		40,09		74,59
		b04		22,66		0,56		34,27		58,94
		s01		48,68		0,89		38,82		88,87
	R03	b02	37,3	20,39	0,62	0,68	39,34	35,94	64,66	68,39
		b03		19,90		0,64		40,09		74,59
		b04		22,66		0,56		34,27		58,94
		s01		48,68		0,89		38,82		88,87
	R04	b05	18,25	17,61	0,55	0,46	41,98	46,44	74,94	74,90
		b06		17,80		0,64		38,52		61,87
		b07		14,64		0,54		46,72		67,40
		b08		25,33		0,65		37,33		70,85
		b09		18,27		0,59		38,89		67,03
		b31		30,09		0,59		45,68		77,42
		b32		17,61		0,51		46,10		72,83
	R05	b17	129,6	18,09	2,83	0,72	43,29	30,41	71,42	61,58
		b18		19,89		0,57		32,29		67,99
		b19		21,06		0,86		33,49		67,39
		b20		25,47		0,68		31,67		67,45
		b24		30,80		0,74		33,57		69,85
		b32		17,61		0,51		46,10		72,83
	R06	b10	22,59	67,45	0,87	1,41	35,89	34,02	73,1	66,92
		s02		23,64		0,78		39,08		79,10
	Forages de réserve	b12	32,10		0,67		29,39		60,62	
		b22	38,02		0,71		34,82		71,31	
		b27	179,52		1,95		35,84		71,18	
		b28	31,31		0,79		40,63		72,83	
		b29	56,34		0,84		36,74		73,4	
		b30	27,76		0,64		44,98		81,97	

Tableau 22: Analyses des anions des eaux souterraines collectées en 2019

Anions										
	Réservoirs	**Forages**	**HCO_3^- (mg/L) Réservoirs**	**HCO_3^- (mg/L) Forages**	**Cl^- (mg/L) Réservoirs**	**Cl^- (mg/L) Forages**	**NO_3^- (mg/L) Réservoirs**	**NO_3^- (mg/L) Forages**	**SO_4^{2-} (mg/L) Réservoirs**	**SO_4^{2-} (mg/L) Forages**
2019	R01	b01	351,42	392,90	53,21	34,45	8,67	8,01	8,94	5,45
		b10		311,15		84,02		6,43		19,41
		b11		348,98		40,07		6,48		9,90
		b13		333,11		34,96		3,60		7,43
		b14		333,11		59,31		7,68		11,86
		b15		330,67		22,49		2,77		3,93
		b16		318,47		24,43		3,17		4,47
		b21		320,91		28,88		2,93		4,00
		b23		359,96		48,75		6,86		9,18
		b25		323,35		54,98		4,59		8,41
		b26		316,03		56,33		6,33		13,83
		s01		363,62		85,88		14,24		7,59
		s02		363,62		26,49		23,03		7,90
	R02	b02	368,5	379,48	46,4	28,34	10,07	6,90	6,14	5,84
		b03		373,38		28,09		6,71		4,75
		b04		405,11		27,96		7,87		6,01
		s01		363,62		85,88		14,24		7,59
	R03	b02	339,22	379,48	61,89	28,34	11,27	6,90	6,85	5,84
		b03		373,38		28,09		6,71		4,75
		b04		405,11		27,96		7,87		6,01
		s01		363,62		85,88		14,24		7,59
	R04	b05	348,98	388,02	34,05	29,68	8,47	6,64	6,65	4,16
		b06		350,20		24,62		6,31		4,36
		b07		390,46		26,42		7,77		4,30
		b08		370,94		29,22		5,97		6,50
		b09		369,72		24,88		7,36		4,74
		b31		373,38		54,49		8,70		5,01
		b32		392,90		36,09		7,89		4,29
	R05	b17	330,67	305,05	183,16	22,84	13,29	3,05	50,11	3,40
		b18		327,01		28,25		2,32		2,74
		b19		329,45		25,93		1,52		3,24
		b20		335,56		34,73		2,81		4,28
		b24		327,01		37,95		5,67		7,90
		b32		392,90		36,09		7,89		4,29
	R06	b10	347,76	311,15	28,89	84,02	25,41	6,43	7,57	19,41
		s02		363,62		26,49		23,03		7,90
	Forages de réserve	b12	355,08		38,95		5,35		9,76	
		b22	369,72		42,06		6,32		9,89	
		b27	347,76		226,57		4,80		28,5	
		b28	357,52		50,99		6,96		7,1	
		b29	363,62		82,12		7,23		9,54	
		b30	385,58		44,73		9,07		5,79	

Tableau 23: Analyses des cations des eaux souterraines collectées en 2020

Cations										
	Réservoirs	**Forages**	**Na^+ (mg/L) Réservoirs**	**Na^+ (mg/L) Forages**	**K^+ (mg/L) Réservoirs**	**K^+ (mg/L) Forages**	**Mg^{2+} (mg/L) Réservoirs**	**Mg^{2+} (mg/L) Forages**	**Ca^{2+} (mg/L) Réservoirs**	**Ca^{2+} (mg/L) Forages**
2020	R01	b01	31,1	40,09	1,33	1,70	25,56	31,98	51,96	58,82
		b10		62,27		2,15		28,75		58,96
		b11		33,30		1,35		28,67		60,62
		b13		24,92		1,36		27,78		53,66
		b14		43,16		1,50		29,08		60,20
		b15		17,11		1,28		28,03		59,18
		b16		20,25		1,31		28,02		59,65
		b21		21,71		1,59		27,98		60,25
		b23		32,31		1,97		33,01		59,63
		b25		41,06		1,76		29,49		61,16
		b26		45,46		1,85		29,41		45,16
		s01		42,01		1,77		32,09		55,58
		s02		18,78		1,48		29,55		64,58
	R02	b02	22,24	18,08	1,32	1,48	34,24	31,25	58,99	61,09
		b03		16,64		1,39		32,26		53,44
		b04		18,48		1,35		31,89		45,46
		s01		42,01		1,77		32,09		55,58
	R03	b02	28,82	18,08	1,23	1,48	29,93	31,25	43,3	61,09
		b03		16,64		1,39		32,26		53,44
		b04		18,48		1,35		31,89		45,46
		s01		42,01		1,77		32,09		55,58
	R04	b05	13,93	13,47	1,34	1,24	34,88	35,25	57,71	61,39
		b06		15,01		1,27		32,72		60,86
		b07		11,94		1,40		35,39		60,58
		b08		21,99		1,54		31,18		60,61
		b09		13,07		1,31		33,74		62,16
		b31		25,85		1,50		41,04		71,40
		b32		15,69		1,50		39,29		66,98
	R05	b17	120,06	16,21	2,89	1,34	39,59	28,66	56,59	63,13
		b18		14,92		1,32		28,18		62,55
		b19		15,49		1,28		28,74		46,74
		b20		23,84		1,53		29,11		64,19
		b24		27,47		1,49		29,39		48,08
		b32		15,69		1,50		39,29		66,98
	R06	b10	31,41	62,27	1,78	2,15	28,35	28,75	51,63	58,96
		s02		18,78		1,48		29,55		64,58
	Forages de réserve	b12	34,33		1,42		28,75		56,13	
		b22	35,61		1,70		30,60		63,42	
		b27	759,83		19,04		44,95		98,04	
		b28	28,55		1,72		34,11		71,3	
		b29	57,80		1,88		27,65		59,16	
		b30	23,34		1,49		36,47		70,42	

Tableau 24: Analyses des anions des eaux souterraines collectées en 2020

Anions										
	Réservoirs	**Forages**	**HCO_3^- (mg/L) Réservoirs**	**HCO_3^- (mg/L) Forages**	**Cl^-(mg/L) Réservoirs**	**Cl^- (mg/L) Forages**	**NO_3^- (mg/L) Réservoirs**	**NO_3^- (mg/L) Forages**	**SO_4^{2-} (mg/L) Réservoirs**	**SO_4^{2-} (mg/L) Forages**
2020	R01	b01	309,93	314,81	54,04	95,09	6,1	11,71	9,01	6,98
		b10		313,59		94,89		6,86		17,58
		b11		353,86		47,30		4,63		9,99
		b13		322,74		40,66		3,60		6,57
		b14		339,83		61,95		6,40		11,44
		b15		330,67		26,05		2,62		4,74
		b16		334,33		28,72		2,86		5,17
		b21		357,52		36,29		3,87		5,69
		b23		347,15		58,08		5,56		8,98
		b25		338,61		58,15		5,49		12,38
		b26		310,24		61,63		4,44		28,50
		s01		291,63		92,93		11,52		7,09
		s02		312,37		32,88		19,36		7,92
	R02	b02	335,56	311,15	47,83	30,21	8,26	5,39	5,6	5,07
		b03		325,79		32,28		6,47		5,07
		b04		303,83		34,31		5,63		6,27
		s01		291,63		92,93		11,52		7,09
	R03	b02	274,55	311,15	67,03	30,21	10,17	5,39	7	5,07
		b03		325,79		32,28		6,47		5,07
		b04		303,83		34,31		5,63		6,27
		s01		291,63		92,93		11,52		7,09
	R04	b05	333,11	336,78	34,58	36,74	6,55	6,65	4,29	4,59
		b06		336,17		31,29		6,30		4,97
		b07		353,86		33,25		6,19		3,86
		b08		355,08		36,05		5,71		6,41
		b09		342,88		31,67		6,40		4,62
		b31		382,53		66,15		8,86		5,19
		b32		375,21		43,23		7,32		4,45
	R05	b17	286,75	336,78	223,43	27,71	11,98	2,68	49,12	4,15
		b18		338,61		31,21		2,37		4,03
		b19		316,64		29,44		2,18		4,04
		b20		339,22		42,24		2,89		5,02
		b24		314,20		45,34		5,09		7,16
		b32		375,21		43,23		7,32		4,45
	R06	b10	275,77	313,59	52,67	94,89	11,77	6,86	10,34	17,58
		s02		312,37		32,88		19,36		7,92
	Forages de réserve	b12	341,66		48,42		3,93		10,08	
		b22	341,05		47,60		5,87		9,42	
		b27	337,39		1213,90		9,14		75,09	
		b28	384,97		56,18		5,32		7,86	
		b29	331,89		95,56		6,50		10,06	
		b30	392,90		50,20		7,08		5,24	

La comparaison des concentrations moyennes des éléments majeurs dans les eaux de l'aquifère Fès-Meknès avec les seuils de l'OMS (OMS.2011) pour les eaux destiner à la consommation humaine est illustrée sur le Tableau.25. Ce dernier montre que les eaux souterraines de la zone d'étude dépassent les limites admissibles pour HCO_3^-, ceci est dû à la nature marno-calcaire de l'encaissant. Le carbone minéral présent dans la calcite et la dolomite de l'aquifère contribuerait à la moitié des ions bicarbonate, et peut également provenir de l'altération des minéraux silicatés (Gastmans et al. 2010). Les teneurs moyennes en Na^+, K^+ et Cl^- ne dépassent les limites recommandées que pour b27. Par conséquent, l'utilisation du forage de réserve b27 à des fins domestiques nécessite un traitement préalable.

Tableau 25: qualité des eaux souterraines Fès-Meknès suivant les normes de potabilité de l'OMS.2011

Paramètres chimiques	Min-Max	Moyenne	OMS (2011)	Échantillons dépassant les limites de l'OMS
pH	7,16 - 8,24	7,85	8	**2019**: b05- b12- b13- b26- b27- b29- R01- R02- R04- R05 **2020**: b19- b24
EC (s/cm)	431 - 3790	627,62	500	**2019:** Toutes les eaux étudiées **2020**: b01- b02- b03- b05- b06- b07- b08- b09- b10- b11- b12- b14- b20- b21- b22- b23- b25- b26- b27- b28- b29- b30- b31- b32- s01- s02-R01 -R02 -R03 -R04 -R05 - R06
TDS (mg/L)	445 - 2557	566,4	1000	**2020:** b27
Ca (mg/L)	43,30 - 98,04	64,66	75	**2019**: b01-b23-b30- s01- s02- R01-R02-R04-R05-R06 **2020**: b27
Mg (mg/L)	25,56 - 46,72	33,92	50	-
Na (mg/L)	11,94 - 759,83	41,07	200	**2020:** b27
K (mg/L)	0,46 - 19,04	1,4	12	**2020:** b27
HCO3 (mg/L)	274,55 - 405,11	345,28	120	**2019:**Toutes les eaux étudiées **2020:** Toutes les eaux étudiées
Cl (mg/L)	22,49 - 1213,9	63,88	250	**2020:** b27
SO4 (mg/L)	2,74 - 75,09	8,33	250	-
NO3 (mg/L)	1,52 - 25,41	6,33	45	-

4.2. FACIÈS HYDROCHIMIQUES

4.2.1. Diagramme de Piper

Afin de déterminer les faciès hydrochimiques et obtenir une indication des aspects qualitatifs des eaux souterraines, les données hydrochimiques ont été traitées à l'aide du diagramme de Piper avec le logiciel DIAGRAMMES « avignon, Version 2011 ». Le diagramme de Piper permet de créer une représentation des anions et des cations sur deux triangles spécifiques dont les côtés expriment les teneurs relatives (%) de chaque ion majeur par rapport au total de ces ions (meq/l). La position de l'échantillon étudié dans le losange permet de préciser le faciès chimique total (Simler. 2004). Il est important de souligner que ce diagramme ne représente pas la minéralisation totale de l'eau étudiée, mais seulement la distribution des ions dissous.

Le diagramme de Piper des eaux analysées en 2019, expose trois familles des eaux (les codes couleur utilisés sont ceux présenter sur la Figure.4 pour la présentation du réseau d'échantillonnage), à savoir :

- Une famille des eaux carbonatées avec un faciès bicarbonaté calcique représentant la grande partie de l'ensemble des prélèvements. Ces eaux sont un mélange de réservoirs, forages et sources ;
- Une famille des eaux évaporitiques dont le faciès caractéristique est sulfaté calcique, et comporte un seul réservoir qui est bien le R05 ;
- Une famille des eaux extrêmement minéralisée et qui correspondent au faciès chloruré sodique et potassique/ sulfatée sodique, et qui comporte un seul réservoir qui le forage b27.

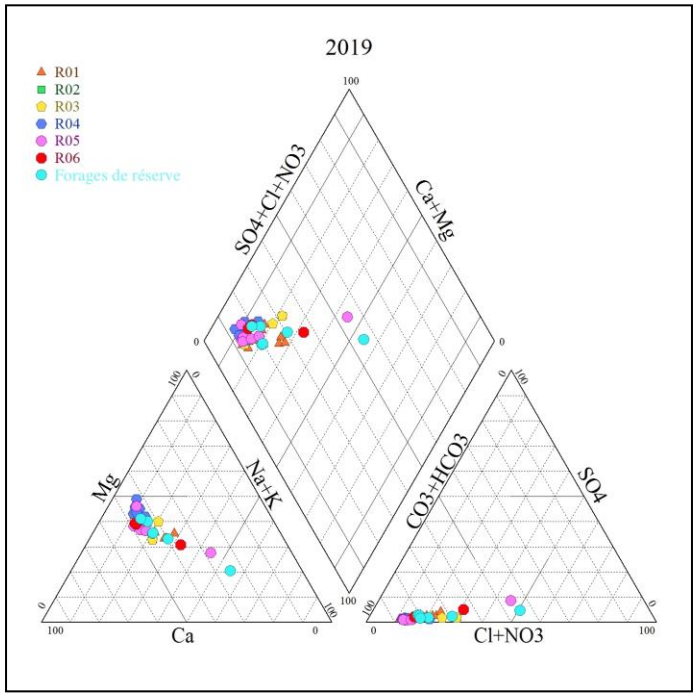


Figure 24: Diagramme de piper des eaux analysées en 2019

La projection des analyses des eaux pour l'année 2020 sur le diagramme de Piper, n'a pas marquée une grande variation comparativement à 2019, à l'exception du forage b27 où on constate une migration vers le faciès hyper chlorurée sodique.

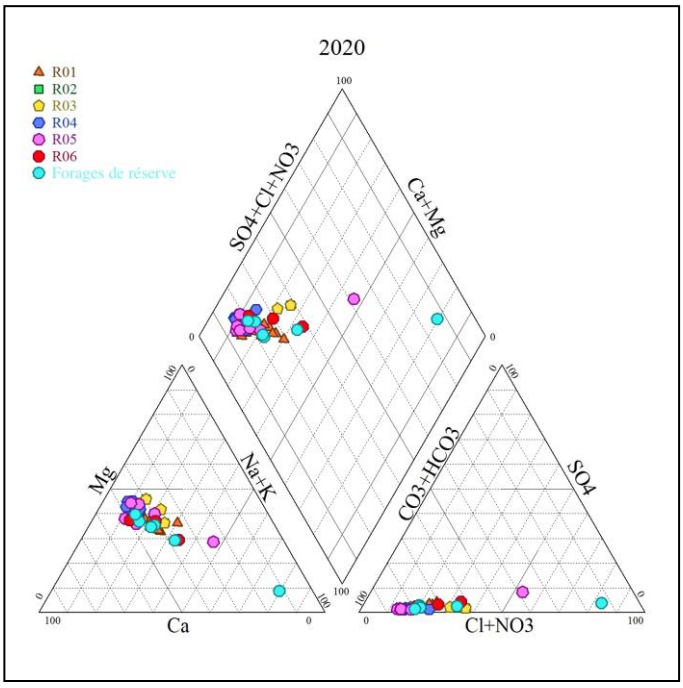


Figure 25: Diagramme de piper des eaux analysées en 2020

Ces diagrammes mettent en évidence l'incite de la géologie sur la qualité des eaux, et montrent que tous les échantillons présentent une dominance du faciès bicarbonate de calcium et de magnésium pour toutes les eaux étudiées, avec une légère tendance à migrer vers les faciès chlorure et sulfate pour deux sites. Cette évolution atteste d'une origine commune résultant de la dissolution des calcaires. On note que la tendance cationique dans tous les échantillons est de l'ordre de Ca^{2+}> Na^{+}> Mg^{2+}> K^{+} avec le calcium comme cation dominant, et la tendance anionique est de l'ordre de HCO_3^-> Cl^-> SO_4^{2-}> NO_3^-, avec les bicarbonates comme anion dominant.

Cependant, pour les sites faisant l'exception, les deux appartiennent à deux faciès différents :

Le forage b27 appartient au faciès chloruré et sulfaté calcique et magnésien, dont l'enrichissement peut être attribué aux apports des eaux provenant de l'atlas qui subissent une acquisition de la minéralisation pendant leur chemin, et ceci à travers les interactions avec les calcaires dolomitiques du Lias inférieur et moyen ainsi que les calcaires lacustres de Quaternaire.

Le réservoirs R05 appartient au faciès chloruré sodique et sulfaté-potassique, et se caractérise par une dominance des cations de sodium, du potassium et l'anion chlore. Ce réservoir reçoit un mélange de différents forages, sauf que les forages en question se caractérisent par des teneurs normales en chlore, sodium et potassium. Cette différence de concentrations peut être liée à des apports anthropiques/ extérieurs relatifs à l'emplacement de ce réservoir.

D'une manière générale on constate que cette transition d'un faciès à un autre souligne la complexité des processus hydrogéochimiques qui gouvernent la nappe Fès-Meknès.

Afin de mettre en évidence les différents mécanismes qui contribuent à la minéralisation des eaux souterraines, les relations entre les éléments majeurs ont été étudiées dans des diagrammes binaires tracés.

Au cours de leur parcours en profondeur, les eaux issues des infiltrations des roches carbonatées présentent un faciès carbonaté calcique et magnésien, tandis que les eaux qui s'écoulent près des plans de faille avec des injections d'évaporites argileuses triasiques présentent un faciès chloruré, sulfaté (Amrani et Hinaje. 2014).

4.2.2. Diagrammes binaires

Les diagrammes binaires déterminent la relation des ions majeurs, afin de pouvoir expliquer les processus d'évolution hydrochimiques et les mécanismes qui contrôlent les eaux souterraines.

En effet, la détermination de rapports entre des éléments chimiques permet de mettre en évidence le mélange d'eaux d'origines différentes, et comprendre le processus d'interactions eau-roche dans la zone d'étude (Zhang et al.2020). Plusieurs études (Bahir et al.2018 ; Zouhri et al.2019 ; Gamar et al.2020 ; El Mountassir et al.2021), ont défini des rapports ioniques pour identifier l'origine de la salinisation de l'eau tels que Cl^-/Br^-, Na^+/Cl^-, Na^+/K^+... Ces rapports peuvent être représentés sous forme de graphiques d'un élément par rapport à l'autre. Lorsque le mélange est consécutif, les eaux du mélange se répartissent graphiquement le long d'une droite reliant les deux eaux originelles. Les points écartés de la droite indiquent quant à eux une origine différente ou multiple.

Sur les diagrammes de concentration anions/ cations, pour les année 2019 et 2020, on remarque que tous les points s'alignent autour de la droite 1:1 à l'exception du forage b27 et le réservoir R05 qui se démarquent de l'ensemble, avec un enrichissement plus marqué pour le réservoir R05 au cours de l'année 2020 (les codes couleur utilisés sont ceux présenter sur la Figure.4 pour la présentation du réseau d'échantillonnage).

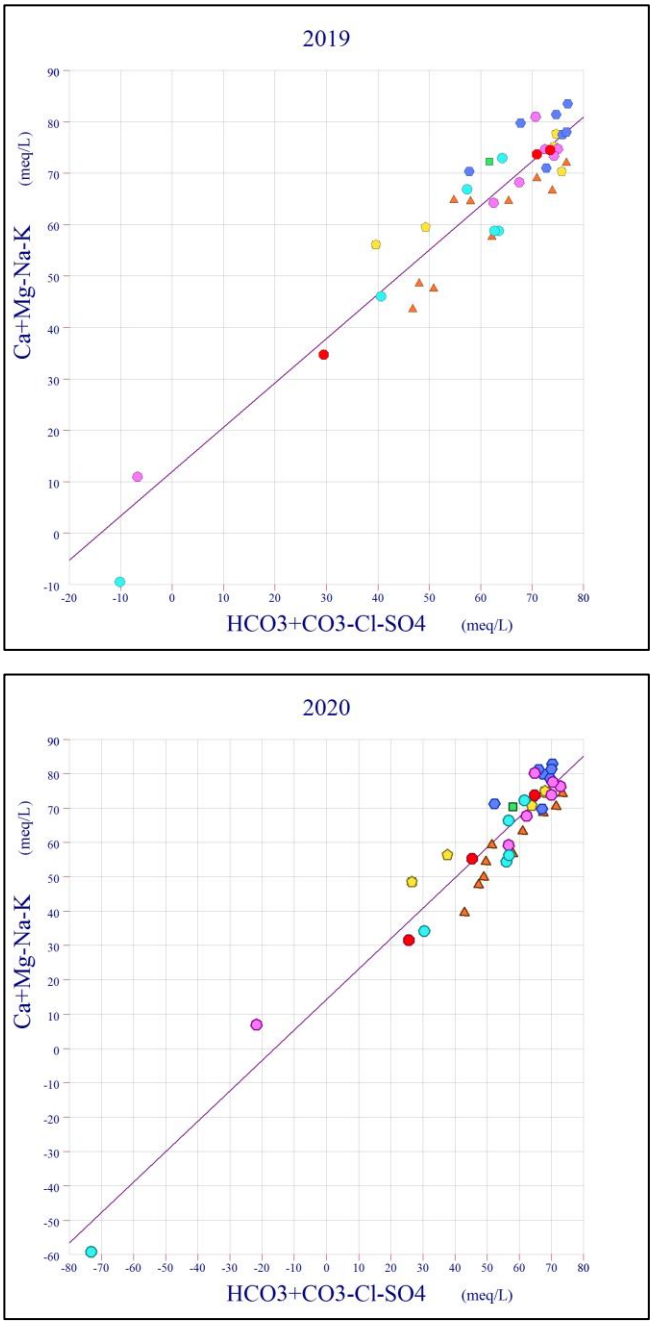


Figure 26: Diagramme de corrélation Anions vs Cations.

Le diagramme de la concentration en sodium en fonction du chlorure (Figure.27) montre que tous les points s'alignent sur une même droite avec un groupement des points dans un nuage de points bien délimité sauf pour deux points qui se démarquent pour les deux années 2019 et 2020 avec un enrichissement en Na^+ et Cl^- plus marquée en 2020, il s'agit bien du réservoir R05, et le forage b27.

Une corrélation positive avec un taux de corrélation de $R^2 = 0,95$ (2019) et 1(2020) est établie, suggérant que ces deux éléments ont la même origine sans réaction d'échange d'ions. La relation

Na/Cl a souvent été utilisée pour identifier les mécanismes d'acquisition de la minéralisation dans les régions arides et semi-arides (Dixon et Chiswell. 1992). La bonne corrélation observée entre Na/Cl (Figure.26) dans le système aquifère indique une dissolution probable de l'halite (NaCl) par les eaux souterraines. Ceci se traduit par des teneurs élevées en Na^{+} et Cl^{-} et surtout par un rapport Na/Cl proche de 1.

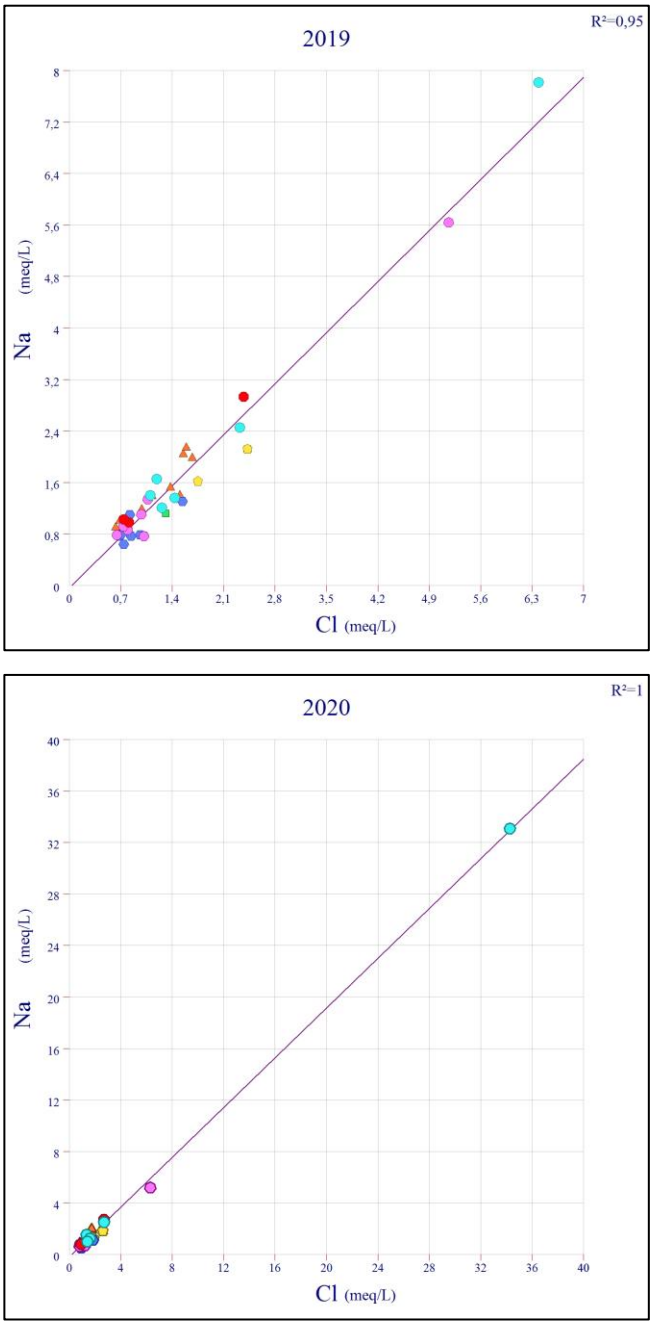


Figure 27: Diagramme de corrélation Na vs Cl.

4.2.3. Indice de saturation

L'équilibre chimique pour une espèce minérale particulière peut être examiné en calculant l'indice de saturation. Pour notre étude, le programme PHREEQC a été utilisé pour calculer les indices de saturation des minéraux pour les échantillons d'eau souterraine.

Des indices de saturation positifs indiquent une sursaturation par rapport à un minéral particulier, tandis que des valeurs négatives indiquent une sous-saturation.

- Les minéraux carbonatés : La plupart des eaux souterraines sont saturées en dolomite, calcite et aragonite (Figure.28), ce qui indique que les minéraux carbonatés ont pu influencer la composition chimique des eaux souterraines. Ces données suggèrent également une longue résidence de l'eau dans l'encaissant de nature carbonatée.
- Les minéraux évaporitiques : Toutes les eaux souterraines étudiées sont sous-saturées en ce qui concerne l'halite, l'anhydrite et le gypse (Figure.28).

Le calcul des indices de saturation des eaux souterraines indique que les minéraux carbonatés définissent une tendance permettant la précipitation de la dolomite.

Ceci suggère probablement aussi que pour les eaux souterraines notamment le R05 et b27 très enrichis Na et Cl, l'origine anthropique pour ces deux ions est très probable.

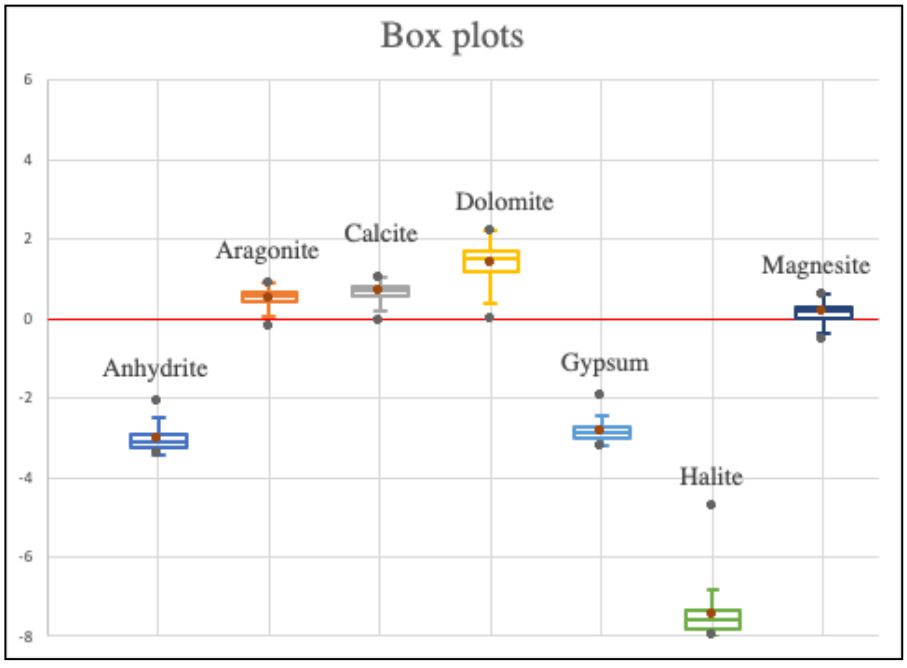


Figure 28 : Indice de saturation des eaux souterraines

5. QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES

Les valeurs de l'indice de qualité de l'eau (WQI) des échantillons d'eau souterraine calculées dans la zone d'étude sont considérées comme étant généralement de bonne qualité (les codes couleur utilisés sont ceux présenter sur la Figure.4 pour la présentation du réseau d'échantillonnage). En effet, les valeurs de WQI pour 95% des échantillons analysés correspondent à la classe des eaux de bonne qualité, tandis que 5% des échantillons correspondent à la classe des eaux de mauvaise qualité.

Le calcul de l'indice WQI pour l'année 2019 a déterminé des valeurs inférieures à 100 pour la grande majorité des échantillons à l'exception du forage b27 où une valeur de 110,819 a été déterminée qualifiant les eaux de ce forage de qualité pauvre, ainsi que le réservoir R05 avec une valeur de 106,85 qualifiant les eaux de ce réservoir de qualité pauvre également.

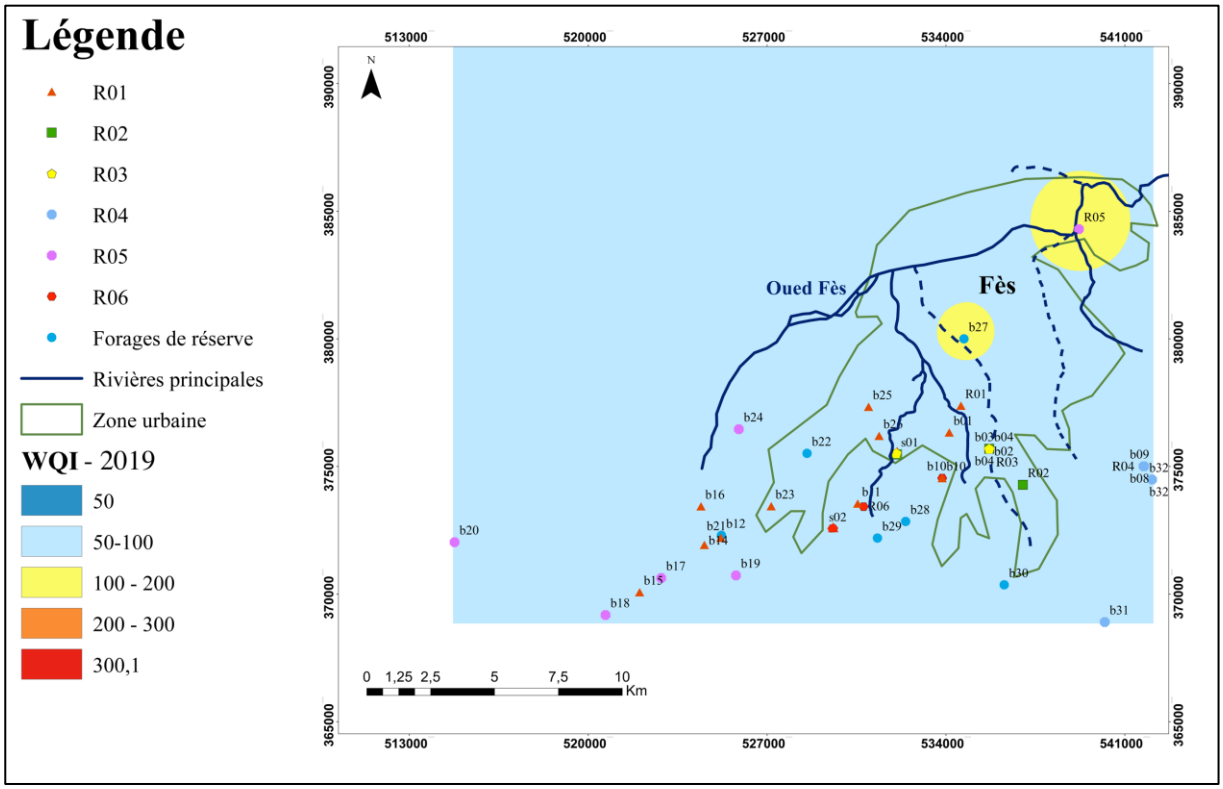


Figure 29: WQI des eaux souterraines pour l'année 2019

Le calcul de l'indice WQI pour l'année 2020 a déterminé des valeurs inférieures à la limite des eaux de bonne qualité à l'exception du forage b27 où on retrouve une valeur de l'ordre 283,15 correspondant à la classe des eaux de qualité très pauvre, de même pour le réservoir R05 qui enregistre une valeur de 103,21 qualifiant les eaux de ce réservoir de qualité pauvre.

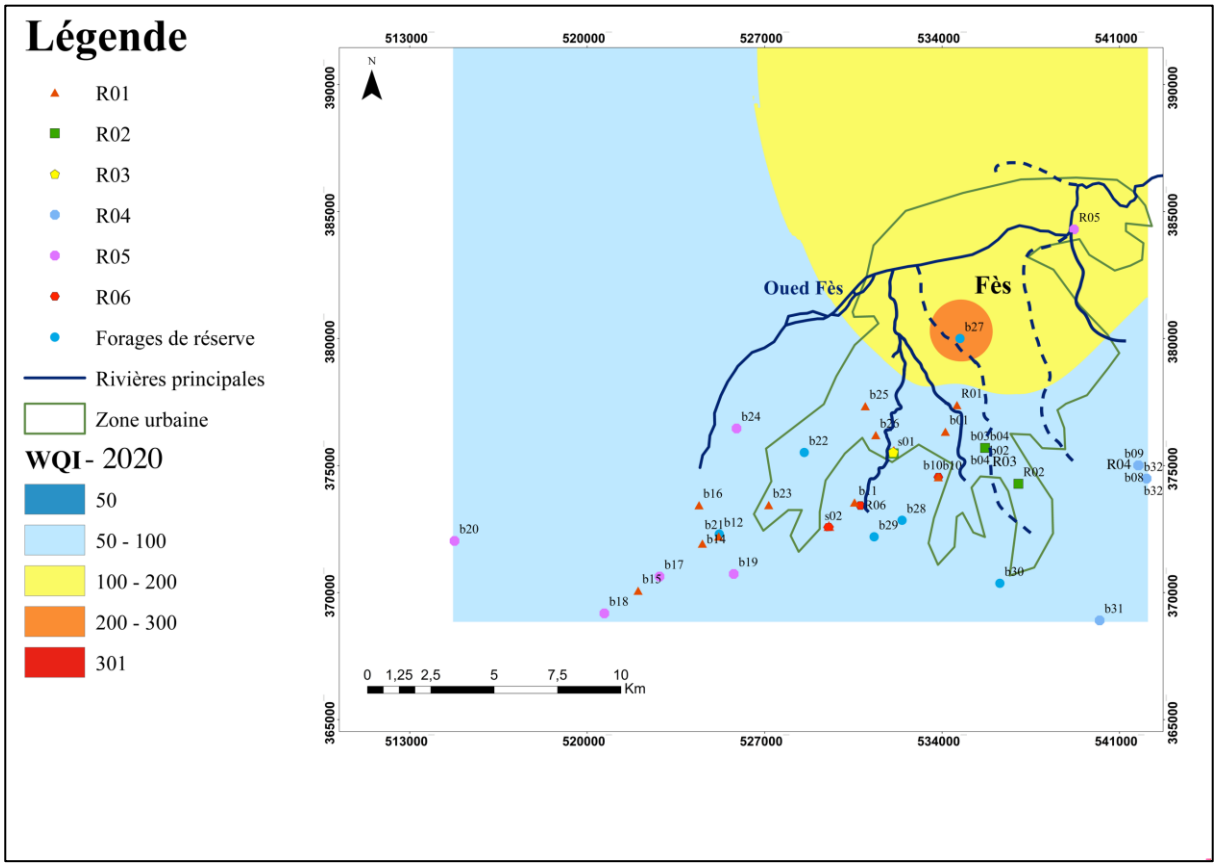


Figure 30: WQI des eaux souterraines pour l'année 2020.

En comparant les valeurs des deux années, on constate de légères variations pour la majorité des échantillons à l'exception du forage b27 où on retrouve une augmentation affolante, et où les eaux de ce forage sont passé d'une pauvre qualité à une très pauvre qualité, et se caractérisent par des concentrations élevées en sodium, chlorures et potassium.

Les échantillons b27 et R05 sont classés comme étant des eaux de mauvaise qualité, en raison de leur emplacement dans la partie centrale de la zone d'étude où se produisent de fortes interactions entre la roche et l'eau, ainsi que les apports anthropiques par le biais de l'infiltration. Néanmoins, comme l'année 2020 été marquée par de faibles précipitations comparativement à 2019 (Bouizrou. 2021), les eaux de l'aquifère n'ont pas été rechargées ce qui ne laisse pas place au phénomène d'autoépuration et dilution avoir lieu.

6. LES MÉTAUX DANS LES EAUX SOUTERRAINES

6.1. DISTRIBUTION SPATIALE DES MÉTAUX

La présence des éléments métalliques dans les eaux souterraines est l'un des aspects environnementaux et de santé publique les plus sensibles, en particulier dans de nombreux pays et régions où les eaux souterraines sont la seule source d'eau potable, agricole et domestique (Mukherjee et al. 2019). Plusieurs études ont signalées une détérioration de la qualité des eaux souterraines en raison de la présence des métaux dans les régions proches des activités industrielles (Rawat et al. 2008 ; Cai et al. 2019).

Les contextes géologiques locaux composés de roches ignées et de roches sédimentaires ont également été identifiés comme des sources importantes de plusieurs métaux dans le sol et les eaux souterraines (Nath et al.2018 ; Rai et al. 2019).

Dans cette étude, on a représenté les teneurs métalliques suivant une distribution spatiale afin de mieux localiser les sites à teneur anormale pour chaque métal étudié dans la zone d'étude (les codes couleur utilisés sont ceux présenter sur la Figure.4 pour la présentation du réseau d'échantillonnage).

- Pour le Ti (Figure. 31) : Les concentrations du Ti varient de 1 à14 µg/L avec des teneurs les plus élevées localisées préférentiellement dans les parties S et SSW de la ville de Fès. Du point de vue qualitatif, en prenant la teneur de 15 µg/L (OMS, 1982) comme seuil de tolérance du Ti pour les eaux destinées à la consommation humaine. Des concentrations dépassant ce seuil de tolérance ont été trouvées dans plusieurs sites : R01 : 28(µg/L), R03 :74(µg/L) et R04 : 30(µg/L), b08 :55(µg/L), b11 : 20(µg/L), b13 :16(µg/L), b14 :71(µg/L), b16 :57(µg/L), b17 : 29(µg/L), et s 01 : 17(µg/L).

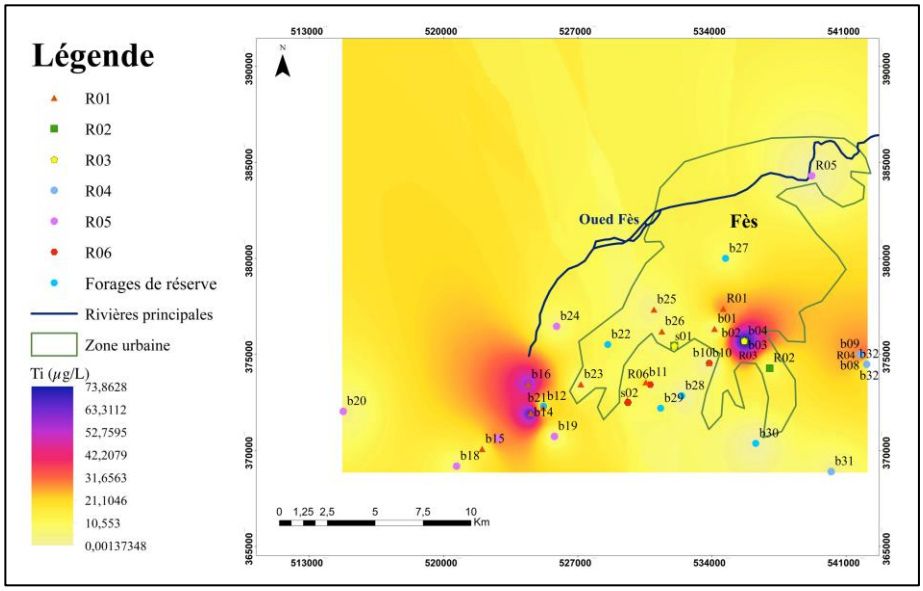


Figure 31: Distribution spatiale de Ti (µg/L) dans les eaux souterraines

- Pour le Cr (Figure.32) : les concentrations observées dans la zone d'étude varient de 1 à 92 µg/L, et sont inférieures aux normes marocaines admissibles et aux normes de l'OMS pour la plupart des échantillons étudiés. Les concentrations les plus élevées de Cr sont localisées, comme pour le cas du Ti, dans la partie Sud et SSW de la ville de Fès.

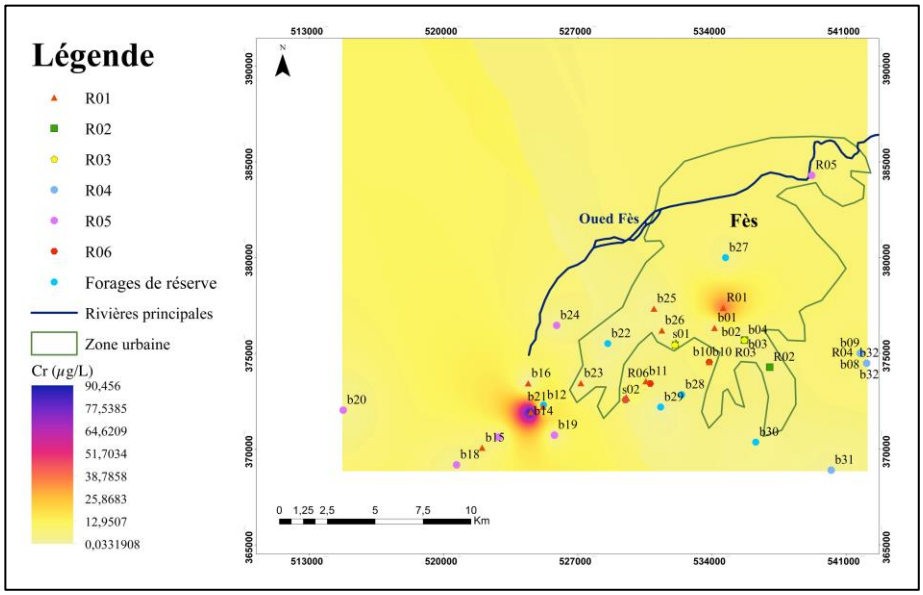


Figure 32:Distribution spatiale de Cr (µg/L) dans les eaux souterraines

- Pour le Fe (Figure.33) : Les concentrations en Fe observées variant de (5-132 µg/L) dans la zone d'étude montrent des niveaux inférieurs aux normes marocaines admissibles (250 µg/L) et aux normes de l'OMS (200 µg/L) pour toutes les eaux étudiées. Comme pour le cas du Ti et du Cr, les teneurs de Fer les plus élevées sont localisées au S et SSW de la ville de Fès.

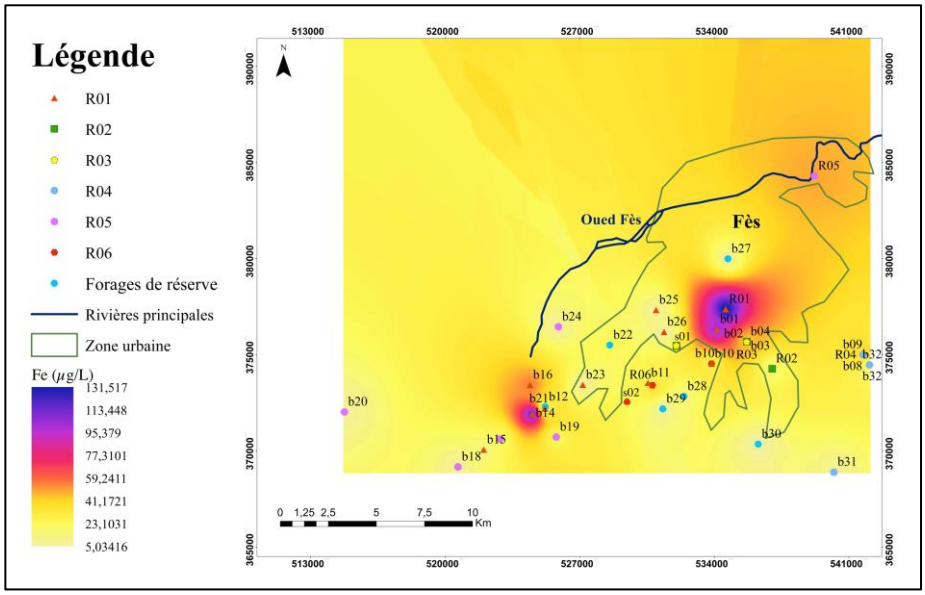


Figure 33: Distribution spatiale de Fe (µg/L) dans les eaux souterraines

- Pour le Co : Les teneur en Co montrent des niveaux plus faibles par rapport à la valeur maximale autorisée (1000 µg/L selon Siegel et al.2000) pour toutes les eaux étudiées, avec des concentrations allant d'un minimum de 3 (µg/L) à un maximum de 92 (µg/L) ; avec une distribution spatiale comparables à celles des autres métaux.
- Pour le Ni (Figure. 34) : les teneurs en Ni dans les eaux analysées durant la période d'étude de varient de 1 à 39 µg/L, et sont beaucoup plus faibles par rapport aux normes marocaines admissibles (20 µg/L) et aux normes de l'OMS (70 µg/L) pour l'eau destinée à la consommation humaine ; sauf pour b14 : 97 µg/L. Les teneurs les plus élevées en Ni, comme pour les cas des autres métaux, sont localisées au S et SSW de Fès.

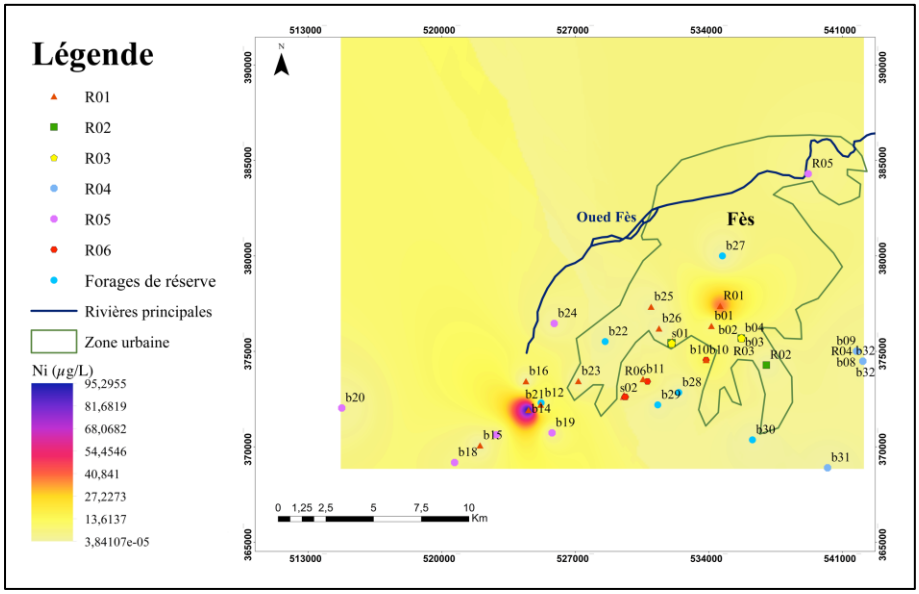


Figure 34:Distribution spatiale de Ni (µg/L) dans les eaux souterraines

- Pour le Cu : Les concentrations en Cu observées dans la zone d'étude varient de 1 à 89 µg/g, et montrent des niveaux plus faibles par rapport à la valeur maximale autorisée (1500 µg/L) pour toutes les eaux souterraines étudiées ; avec une distribution spatiale comparables à celles des autres métaux étudiés.
- Pour le Zn : Les analyses de Zn montrent des concentrations allant de 3 µg/L à 1403 µg/L, inférieures aux normes marocaines (2000 µg/L) et aux normes de l'OMS (5000 µg/L) pour les eaux destinées à la consommation humaine dans toutes les eaux étudiées ; la distribution spatiale est aussi comparable à celles des autres métaux étudiés.
- Pour le Pb (Figure.35) : Les concentrations en Pb varient de 1 à 8 µg/L. Pour certains sites, les teneurs en Pb dépassent la valeur admissible en eau destinée à la consommation humaine définie par l'OMS et les normes marocaines (10 µg/L), pour b01 : 12(µg/L), b13 : 31(µg/L), b14 : 102 (µg/L), R01 : 160 (µg/L) et R02 :13(µg/L). La distribution spatiale est comparable à celles des autres métaux.

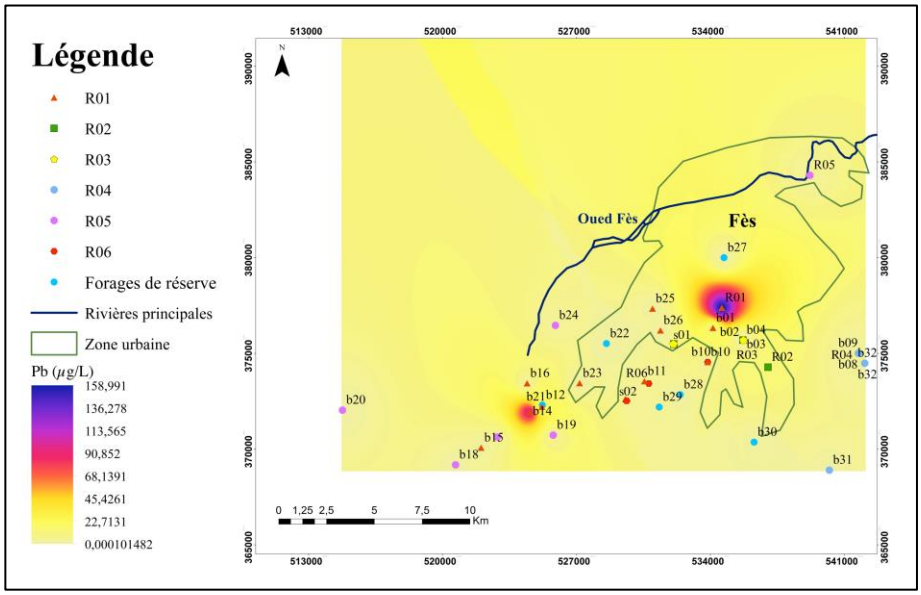


Figure 35: Distribution spatiale de Pb (µg/L) dans les eaux souterraines

- Pour le Sr : les teneurs en strontium varient de 39 à 1282 (µg/L) ne dépassant pas le seuil maximal de tolérance dans toutes les eaux étudiées. En effet, en l'absence de normes de l'OMS et de normes de qualité marocaines, nous nous sommes appuyés sur les données déterminées par l'Agence américaine de protection de l'environnement (USEPA) qui a fixé la teneur en Sr à 1500 (µg/L) comme valeur limite sanitaire dans l'eau potable. Les eaux étudiées montrent des niveaux plus faibles par rapport à la valeur maximale autorisée.

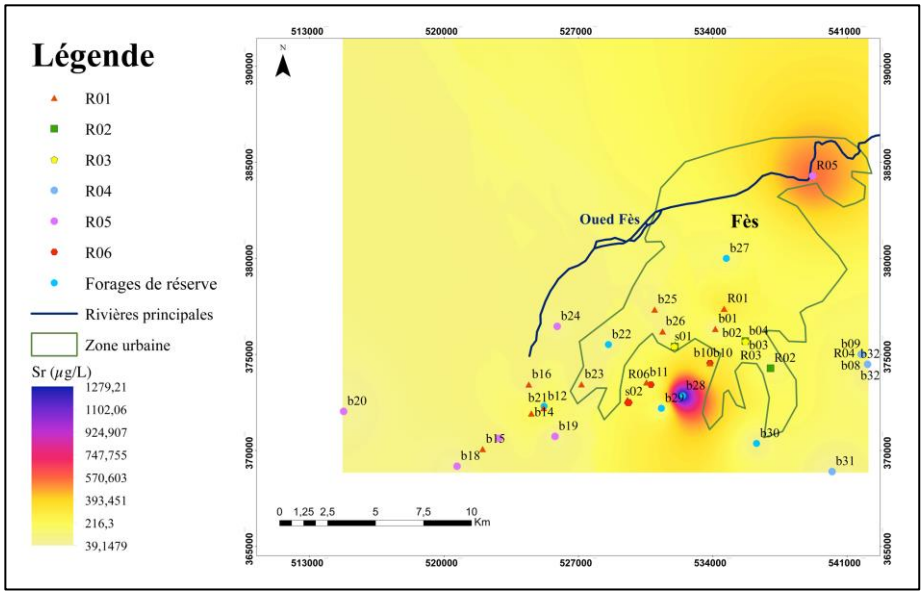


Figure 36: Distribution spatiale de Sr (µg/L) dans les eaux souterraines

La distribution spatiale des teneurs en métaux dans les zones urbaines et périurbaines de Fès, suggère que trois cartes de distribution spatiale des ETM différentes sont mise en évidence.

- Une carte dominante concernant les métaux : Cr, Cu, Co, Zn, Pb, Fe, et Ni avec des teneurs élevées des eaux souterraines localisées au point b14 situé dans la zone périurbaine et par conséquent le réservoir qu'il alimente R01.
- Une carte de distribution de Ti légèrement différente, en effet en plus des points b14 et R01 d'autres sites montrent des teneurs élevés en Ti (R01, R03, R04, b08, b11, b13, b14, b16, b17 et s01).
- Enfin, le troisième type de carte de distribution concerne le Sr qui montre un comportement totalement différent de tous les autres métaux étudiés.

Du point de vue qualitatif, Selon l'OMS (2011), et les normes marocaines de l'eau destinée à la consommation humaine (NM 03.7.002 homologuée en 2011), les concentrations des métaux étudiés dans les échantillons d'eau souterraine montrent des teneurs normales inférieures aux seuils limite de tolérance, sauf pour Ti et Pb qui montrent pour certains points des teneurs au-dessus des limites recommandées pour la consommation.

La comparaison de la concentration de Pb dans les eaux souterraines dans cette étude avec des études similaires dans différentes parties du monde a révélé que la concentration moyenne de Pb dans la région urbaine et périurbaine de Fès est plus élevée que les valeurs moyennes de concentration rapportées pour la Chine 0,48(µg/L) (Zhai et al.2022), la Syrie 1,53(µg/L) (Abou Zakhem et al.2015), l'Iran 2,6(µg/L) (Rezaei et al.2019), et l'Inde 2,85(µg/L) (Jain et al.2018). Cependant, les concentrations obtenues dans cette étude sont inférieures à celles de l'Algérie 458,95(µg/L) (Balli et al.2018).

La comparaison de la concentration de Ti dans les eaux souterraines dans cette étude avec des études similaires dans différentes parties du monde a révélé que la concentration moyenne de Ti dans la région urbaine et périurbaine de Fès est plus faible que les valeurs moyennes de concentration rapportées pour l'Inde 11200,53(µg/L) (Panda et al.2020), mais aussi des concentrations plus élevées que celles rapportées pour le Canada 1(µg/L) (Lacasse. 2013).

6.2. RELATION INTER-ÉLÉMENTAIRE DES MÉTAUX

Afin de déterminer les associations possibles entre les métaux, une matrice de corrélation de Pearson et une ACP ont été réalisées. Les sources possibles des métaux ont été élaborées en utilisant les coefficients de corrélation de Pearson entre les métaux lourds mesurés sur tous les sites d'échantillonnage. Les résultats analytiques des deux campagnes d'échantillonnage en 2019 et 2020 montrent une corrélation positive significative entre tous les métaux étudiés, à l'exception du Sr, ces résultats suggèrent que les eaux étudiées contiennent divers métaux provenant de sources similaires, ou de sources d'émission spatialement similaires.

La corrélation de Pearson, couplée à l'ACP, conforte les résultats de la distribution spatial de ces métaux qui montrent la différenciation de trois groupes de métaux à comportements différents ; le groupe (Ni, Co, Cr, Pb, Co, Zn, Cu et Fe) de comportement similaire, le Ti à comportement légèrement différent et enfin le Sr qui représente un groupe à comportement largement différent.

Tableau26 : Matrice de corrélation

	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb
Ti	1								
Cr	0,488	1							
Fe	0,489	0,650	1						
Co	0,503	0,985	0,665	1					
Ni	0,499	0,980	0,692	0,981	1				
Cu	0,404	0,798	0,539	0,793	0,802	1			
Zn	0,355	0,742	0,745	0,738	0,751	0,676	1		
Sr	-0,070	0,085	0,115	0,096	0,050	0,059	0,086	1	
Pb	0,365	0,767	0,760	0,765	0,774	0,672	0,995	0,091	1

L'ACP a été utilisée pour identifier les sources potentielles de métaux. Les résultats ont été affinés en appliquant une rotation varimax (Figure.37) afin de réduire le nombre de métaux qui

ont des charges élevées sur chaque facteur (Zhang et al. 2018). La première composante majeure (F1) représente 77,80 % de la variance totale, et est fortement associée à Ni, Co, Cr, Pb, Co, Zn, Cu et Fe. F1 a tendance de provenir de la même source.

F2 représente 11,63% de la variance totale, et est fortement liée à Sr, ce qui corrobore l'analyse de corrélation de Pearson.

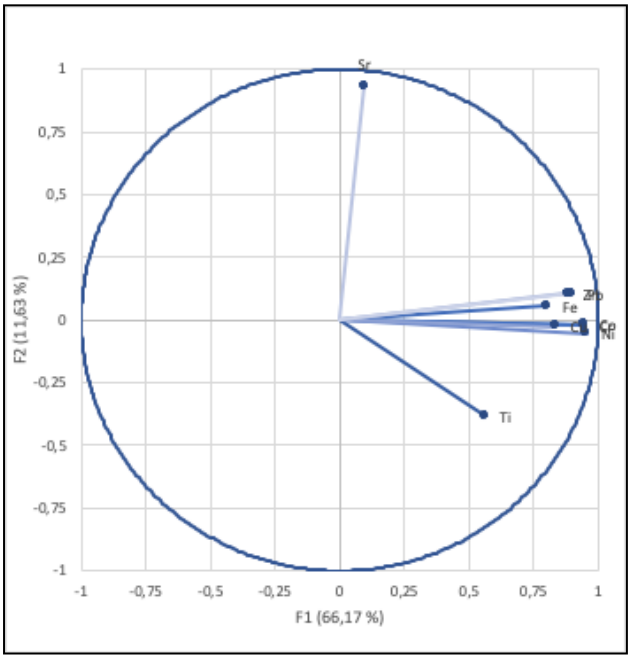


Figure 37 : ACP des ETM dans les eaux souterraines.

6.3. MOBILITÉ DES MÉTAUX DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Les résultats du calcul de la MR des métaux sont représentés sur le tableau.28. Les valeurs calculées de MR des différents métaux montrent beaucoup de similarités, mais aussi quelques légères variations.

- Ti montre une faible mobilité avec une valeur maximale de MR=0.203 (b16), tenant compte que la teneur en Ti dans l'UCC est de 3117 µg/g et que la teneur maximale en Ti dans les eaux étudiées est d'environ 14.20 µg/g (b14), ce qui est bien inférieur à la limite et confère une faible mobilité au Ti ;
- Le Cr enregistre une faible mobilité avec une valeur maximale de MR=0.4416 (b09) à l'exception de b14 qui enregistre une mobilité de l'ordre de MR=1.48. La teneur en Cr dans l'UCC est de 35 µg/g et la teneur maximale en Cr dans les eaux étudiées est d'environ 18,40 µg/g (b14) ce qui est bien inférieur à la limite et confère une faible mobilité au Cr ;

- L'élément qui a enregistré une immobilité dans toutes les eaux étudiées est le Fe, avec une valeur maximale de MR=0,0034 (R01). La teneur en Fe dans l'UCC est de 30890 µg/g et la teneur maximale en Fe dans les eaux étudiées est d'environ 23,40 µg/g (b14), une valeur très amoindrie à celle définit en UCC ;
- Le Co est immobile dans la plupart des eaux étudiées à l'exception de R01 (MR=2.4702), b14 (MR=4.6174) et b07 (MR =1.0581). Il faut noter que la teneur en Co à l'UCC est de 11,6 µg/g et b14 enregistre une concentration plus élevée que cette teneur moyenne avec une valeur de 19 µg/g, ce qui justifie la mobilité de Co au niveau de b14 ;
- Ni est faiblement mobile à immobile pour la majorité des eaux étudiées à l'exception de R01 (MR = 1.6690) et b14 (MR= 2.9403) représentant ainsi une mobilité du Ni dans ces eaux. La teneur en Ni dans l'UCC est de 18,6 µg/g et la teneur maximale en Ni dans les eaux étudiées est d'environ 19,40 µg/g (b14) ;
- Cu montre une plus grande mobilité comparativement aux différents éléments mentionnés ci-dessus. On note une mobilité significative au niveau de b03 (MR= 5.8634), b14 (MR = 3.5090), R01 (MR = 2.3378), R06 (MR= 1.7482), et b13 (MR =1.3859). La teneur en Cu dans l'UCC est de 14,3 µg/g et la teneur maximale en Cu dans les eaux étudiées est d'environ 17,8 µg/g (b14), ce qui justifie la mobilité de Cu au niveau de b14 ;
- Le Zn est l'élément le plus mobile dans l'ensemble des échantillons étudiés. La valeur maximale de MR est signalée au niveau de R01 (MR =36,1707), ainsi que les forages qui l'alimentent b14 (RM=15,2119), b13 (MR = 8,6752), et b01 (MR = 6,0217) ainsi que R02 (MR =4,3987) et les forages qui l'alimentent b03 (MR=4,6141), b04 (MR =2,2439) et b02 (MR =1,5737). De même, pour R04 (MR =5,2476) et le forage qui l'alimente b06 (MR =2,6624). La teneur en Zn dans l'UCC est de 52 µg/g et la teneur maximale en Zn dans les eaux étudiées est d'environ 472,60 µg/g (R01) ;
- Sr est l'élément le plus immobile à l'exception de b28 (MR =3.3262) qui a une mobilité élevée. La teneur en Sr dans l'UCC est de 316 µg/g et la teneur maximale en Sr dans les eaux étudiées est d'environ 61,60 µg/g (b10) ce qui est bien inférieur à la limite et confère une faible mobilité à Sr ;
- Le Pb est l'élément pour lequel les eaux étudiées ont enregistrés une mobilité faible à nulle à l'exception du R01 où une mobilité élevée MR =7,4915 est déterminée, ainsi que les forages qui l'alimentent à savoir b14 (MR =3,3828), b13 (MR =1,7210), b01 (MR

=1,1820). La teneur en Pb dans l'UCC est de 17µg/g et la teneur maximale en Pb dans les eaux étudiées est d'environ 20,40 µg/g (b14).

Tableau 27: Classification de la mobilité relative.

Très mobile	RM > 1
Modérément mobile	0,01 < RM < 1
Immobile	RM < 0,01

Tableau 28: Mobilité relative des métaux dans les eaux souterraines

Réservoirs	Forages	RM -Ti Réservoirs	RM – Ti Forages	RM - Cr Réservoirs	RM – Cr Forages	RM – Fe Réservoirs	RM – Fe Forages	RM – Co Réservoirs	RM – Co Forages
R01	b01	0,0072	0,0027	0,8415	0,1914	0,0034	0,005	2,4702	0,0000
	b10		0,0000		0,0870		0,000		0,0984
	b11		0,0052		0,2533		0,001		0,2084

	b13		0,0048		0,2696		0,001		0,3254
	b14		0,0128		1,4820		0,002		4,6174
	b15		0,0056		0,2138		0,001		0,0000
	b16		0,0203		0,0000		0,002		0,0000
	b21		0,0014		0,0938		0,001		0,0000
	b23		0,0012		0,0630		0,000		0,0000
	b25		0,0007		0,0470		0,000		0,0000
	b26		0,0010		0,0597		0,000		0,0000
	s01		0,0029		0,0603		0,000		0,1818
	s02		0,0035		0,1861		0,000		0,5617
R02	b02	0,0029	0,0000	0,14	0,2518	0,0005	0,001	0,3444	0,0000
	b03		0,0046		0,1474		0,001		0,0000
	b04		0,0015		0,0971		0,001		0,3906
	s01		0,0029		0,0603		0,000		0,1818
R03	b02	0,0163	0,0000	0,08	0,2518	0,0010	0,001	0,2966	0,0000
	b03		0,0046		0,1474		0,001		0,0000
	b04		0,0015		0,0971		0,001		0,3906
	s01		0,0029		0,0603		0,000		0,1818
R04	b05	0,0135	0,0042	0,12	0,1249	0,0017	0,001	0,3638	0,3770
	b06		0,0000		0,3708		0,002		0,7459
	b07		0,0000		0,2505		0,003		1,0581
	b08		0,0179		0,2606		0,002		0,2621
	b09		0,0032		0,4416		0,001		0,3634
	b31		0,0014		0,0731		0,000		0,0000
	b32		0,0051		0,2082		0,000		0,0000
R05	b17	0,0000	0,0132	0,04	0,2027	0,0003	0,001	0,1366	0,3670
	b18		0,0029		0,1475		0,000		0,0000
	b19		0,0016		0,1393		0,001		0,0000
	b20		0,0016		0,1152		0,000		0,0000
	b24		0,0016		0,0953		0,000		0,0000
	b32		0,0051		0,2082		0,000		0,0000
R06	b10	0,0000	0,0000	0,16	0,0870	0,0021	0,000	0,5878	0,0984
	s02		0,0035		0,1861		0,000		0,5617
Forages de réserve	b12	0,0038		0,1599		0,0006		0,0000	
	b22	0,0026		0,0579		0,0005		0,0000	
	b27	0,0004		0,0204		0,0000		0,0370	
	b28	0,0000		0,1405		0,0004		0,2827	
	b29	0,0015		0,0000		0,0001		0,0000	
	b30	0,0000		0,1057		0,0002		0,2391	

RM – Ni Réservoirs	RM – Ni Forages	RM – Cu Réservoirs	RM – Cu Forages	RM – Zn Réservoirs	RM – Zn Forages	RM – Sr Réservoirs	RM – Sr Forages	RM – Pb Réservoirs	RM – Pb Forages
1,6690	0,6302	2,3378	0,3513	36,1707	6,0217	0,7632	0,6094	7,4915	1,1820
	0,2455		0,2395		0,4611		0,3709		0,0895
	0,1300		0,3945		0,4495		0,4361		0,1422

	0,2030		1,3859		8,6752		0,6630		1,7210
	2,9403		3,5090		15,2119		0,3443		3,3828
	0,0000		0,4361		0,2399		0,4539		0,0000
	0,0000		0,3872		0,3833		0,3750		0,1303
	0,0588		0,1530		0,0842		0,3359		0,0000
	0,0395		0,1028		0,0565		0,2466		0,0000
	0,0295		0,0767		0,0633		0,1891		0,0000
	0,0000		0,1097		0,0302		0,1836		0,0000
	0,0851		0,4794		0,4462		0,2954		0,1241
	0,3503		0,3037		0,2297		0,5292		0,1916
0,0000	0,2707	0,5588	0,7923	4,3987	1,5737	0,4836	0,6932	0,7638	0,0000
	0,2081		5,8634		4,6141		0,5225		0,3035
	0,4263		0,3961		2,2439		0,5162		0,4665
	0,0851		0,4794		0,4462		0,2954		0,1241
0,1480	0,2707	0,2406	0,7923	0,1985	1,5737	0,4247	0,6932	0,0000	0,0000
	0,2081		5,8634		4,6141		0,5225		0,3035
	0,4263		0,3961		2,2439		0,5162		0,4665
	0,0851		0,4794		0,4462		0,2954		0,1241
0,6050	0,0000	0,7869	0,3058	5,2476	0,7008	0,5252	0,3875	0,4964	0,2572
	0,7753		0,4034		2,6624		0,9219		0,5938
	0,0000		0,3678		0,3035		0,5327		0,0000
	0,2724		0,4961		0,7601		0,7857		0,3577
	0,2266		0,2948		0,3783		0,6714		0,0000
	0,0000		0,0000		0,1148		0,2160		0,0000
	0,0000		0,3058		0,0841		0,1799		0,0000
0,0426	0,3815	0,0970	0,3969	0,1028	1,7465	0,3466	0,5883	0,0466	0,3339
	0,3469		0,0000		0,1737		0,2818		0,0000
	0,1966		0,5967		0,4219		0,3163		0,2151
	0,1084		0,2819		0,1163		0,2328		0,0000
	0,0896		0,1166		0,0641		0,2558		0,1471
	0,0000		0,3058		0,0841		0,1799		0,0000
0,4277	0,2455	1,7482	0,2395	0,2841	0,4611	0,8559	0,3709	0,5347	0,0895
	0,3503		0,3037		0,2297		0,5292		0,1916
0,1720		0,3915		0,5536		0,5213		0,2822	
0,0363		0,0944		0,0649		0,2158		0,0000	
0,0000		0,0300		0,0137		0,0710		0,0000	
0,0000		0,2867		0,1261		3,3262		0,0000	
0,0000		0,0000		0,0263		0,1716		0,1340	
0,0000		0,5173		0,0533		0,3277		0,0544	

6.4. INDICE DE POLLUTION MÉTALLIQUE DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Les valeurs MI calculées pour les échantillons d'eau souterraine sont présentées dans le Tableau.30. La valeur moyenne de MI est de 7,35, et les résultats montrent que 6 échantillons appartenant à la zone d'étude sont sérieusement contaminés par des métaux (R01, R02, R06, b01, b13, et b14). On trouve 10% des échantillons fortement affectés, 27,5% des échantillons modérément affectés, b16 légèrement affectés, 15% purs, et 27,5% très purs. Les valeurs de HPI varient de 10,55 à 716,15, tandis que HPI moyen pour tous les échantillons est de 70,62, ce qui est inférieur à la valeur de l'indice de pollution critique de 100.

Tous les échantillons font partis de la catégorie à faible risque, à l'exception de R01 et b 14 qui dépassent la limite critique de pollution, ces échantillons doivent être marqués comme impropres à la consommation. En se basant sur les valeurs de HEI, 92,5% des échantillons ont été classés comme ayant des niveaux de risque faibles, et 7,5% comme ayant des niveaux de risque élevés.

Selon la classification des indices d'évaluation de la pollution : MI, HPI et HEI ont retrouvé la majorité des échantillons à faible ou moyen risque de pollution. Cependant, les valeurs de ces indices sont totalement inférieures aux valeurs critiques. A partir de l'étude des indices de pollution intégrés, il est évalué que 92,5% des échantillons d'eau sont propres pour être destinées à la consommation humaine en ce qui concerne l'absence de contamination en ions métalliques.

Tableau 29: Classification des indices

Indice	Valeur	Classification
Mi	< 0,3	Très pure
	0,3 - 1	Pure
	1,0 - 2,0	Légèrement affecté
	2,0 - 4,0	Modérément affecté
	4,0 - 6,0	Fortement affecté
	> 6,0	Sérieusement affecté
HPI	< 40	Faible
	40,0 - 80,0	Moyen
	> 80	Élevé
HEI	< 10	Faible
	10,0 - 20,0	Moyen
	> 20	Élevé

Tableau 30: Indices de pollution métallique des eaux souterraines

Réservoirs	Forages	MI Réservoirs	MI Forages	HPI Réservoirs	HPI Forages	HEI Réservoirs	HEI Forages
R01	b01	110,57	8,98	327,22	34,74	110,57	8,98
	b10		3,59		65,83		3,59

	b11		2,49		89,90		2,49
	b13		21,32		87,37		21,32
	b14		75,74		716,15		75,74
	b15		0,20		55,63		0,20
	b16		1,62		10,55		1,62
	b21		0,26		33,38		0,26
	b23		0,15		33,91		0,15
	b25		0,15		33,89		0,15
	b26		0,11		41,39		0,11
	s01		2,98		39,16		2,98
	s02		2,50		53,33		2,50
R02	b02	8,91	0,49	45,8	61,77	8,91	0,49
	b03		3,06		39,15		3,06
	b04		5,18		29,97		5,18
	s01		2,98		39,16		2,98
R03	b02	0,51	0,49	39,63	61,77	0,513	0,49
	b03		3,06		39,15		3,06
	b04		5,18		29,97		5,18
	s01		2,98		39,16		2,98
R04	b05	4,7	2,15	29,55	32,84	4,7	2,15
	b06		5,58		72,07		5,58
	b07		0,35		47,59		0,35
	b08		4,76		72,93		4,76
	b09		0,46		91,10		0,46
	b31		0,11		34,05		0,11
	b32		0,15		48,50		0,15
R05	b17	3,27	3,14	59,74	45,76	3,27	3,14
	b18		0,37		40,29		0,37
	b19		2,36		39,25		2,36
	b20		0,23		40,88		0,23
	b24		2,22		39,82		2,22
	b32		0,15		48,50		0,15
R06	b10	6,1	3,59	43,00	65,83	6,1	3,59
	s02		2,50		53,33		2,50
Forages de réserve	b12	4,48		59,60		4,48	
	b22	0,23		33,50		0,23	
	b27	0,16		48,50		0,16	
	b28	0,21		55,61		0,21	
	b29	3,36		10,68		3,36	
	b30	0,79		41,01		0,79	

7. LES ISOTOPES STABLES

7.1. δ18O ET δ2H DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Les isotopes stables δ18O et δ2H sont utilisés pour identifier la source de recharge des eaux souterraines et fournissent des informations sur les processus qui peuvent affecter la concentration en isotopes stables dans la molécule d'eau avant ou pendant l'infiltration, comme l'évaporation (Geyh, 2000 ; He et al. 2012 ; Bahir et al. 2019). Ceci dit, que c'est un outil qui permet de mieux comprendre le fonctionnement des aquifères, facilitant ainsi la gestion de la ressource en eau.

Dans le cas de notre étude concernant les eaux souterraines de la nappe profonde Fès-Meknès utilisées pour l 'alimentation de la ville de Fès en eau potable, l'approche isotopique est utilisée pour déterminer l'origine, définir le temps de résidence des eaux souterraines, et localiser les zones de recharge de l'aquifère.

Le tableau.31 représente les résultats d'analyse des isotopes stables 18O et 2H des eaux souterraines échantillonnés en 2019. Les teneurs en isotopes stables des eaux souterraines montrent une certaine homogénéité des valeurs, groupées entre -7,35 et -4,44 ‰ en δ18O, et entre -44 et -23,5‰ en δ2H. la teneur isotopique moyenne des eaux souterraines est de -6,77 ± 0,01‰ pour δ18O, et -41,18± 0,01‰ pour δ2H. Ces teneurs se caractérisent par de légères variations à l'exception du réservoir R06, qui renferme les valeurs maximales des isotopes analysés, néanmoins le forage b10 et la sources s02 qui l'alimente montrent des teneurs isotopiques comparables à l'ensemble des eaux étudiées ; à savoir : b10= -6,56‰ et s02= -6,68‰ et ne corroborent pas avec la teneur du réservoir R06 qui représentent des teneurs différentes R06= -4,44‰.

Tableau 31: résultats d'analyse des isotopes stables δ18O et δ2H (2019)

Réservoirs	Forages	18O vs V-SMOW Réservoirs	18O vs V-SMOW Forages	2H vs V-SMOW Réservoirs	2H vs VSMOW Forages
R01	b01	-6,75	-6,86	-41	-41,6
	b10		-6,56		-40,30
	b11		-6,37		-38,40
	b13		-6,87		-41,70
	b14		-7,15		-43,10
	b15		-6,40		-38,90
	b16		-7,22		-43,30
	b21		-7,25		-43,40
	b23		-6,86		-41,40
	b25		-6,57		-39,60
	b26		-6,56		-39,80
	s01		-6,71		-40,90
	s02		-6,68		-40,70
R02	b02	-6,76	-6,87	-41,2	-42,20
	b03		-6,74		-42,00
	b04		-6,68		-41,50
	s01		-6,71		-40,90
R03	b02	-6,67	-6,87	-41,3	-42,20
	b03		-6,74		-42,00
	b04		-6,68		-41,50
	s01		-6,71		-40,90
R04	b05	-6,92	-6,92	-41,9	-42,10
	b06		-6,93		-42,10
	b07		-6,86		-42,00
	b08		-6,96		-42,30
	b09		-6,82		-41,90
	b31		-6,85		-42,30
	b32		-6,88		-42,30
R05	b17	-6,13	-7,30	-37,9	-43,90
	b18		-7,30		-43,80
	b19		-7,35		-44,00
	b20		-7,31		-43,80
	b24		-7,00		-42,50
	b32		-6,88		-42,30
R06	b10	-4,44	-6,56	-23,5	-40,30
	s02		-6,68		-40,70
Forages de réserve	b12	-6,82		-41,40	
	b22	-6,79		-41,00	
	b27	-6,62		-40,40	
	b28	-6,80		-41,30	
	b29	-6,83		-41,50	
	b30	-6,74		-41,40	

Généralement, l'eau conserve sa signature isotopique sauf si elle est diluée ou mélangée avec des eaux d'une autre composition isotopique. Les analyses des isotopes stables 18O et 2H des eaux souterraines échantillonnés en 2020 sont présentés sur le Tableau.32. Les teneurs en isotopes stables des eaux souterraines montrent une certaine homogénéité des valeurs, groupées entre -7,35 et -6,3 ‰ en δ18O, et entre -44,2 et -38,4‰ en δ2H. la teneur isotopique moyenne des eaux souterraines est de -6,84 ± 0,01‰ pour δ18O, et -41,58± 0,01‰ pour δ2H.

Contrairement aux résultats des analyses effectuées en 2019, les teneurs isotopiques en 18O e 2H sont homogènes avec les résultats des analyses des différents sites échantillonnés. Dans l'ensemble on constate de légères variations entre les différents échantillons ainsi que les résultats des analyses effectuées en 2019.

Il n'apparaît pas de différences significatives dans la composition en 18O de la nappe. Cela permet de dire que la composition isotopique des eaux souterraines est globalement homogène. Les variations des teneurs isotopiques résultent vraisemblablement de la variabilité de la signature isotopique des recharges d'eau et de la profondeur de l'ouvrage capté.

Tableau 32: résultats d'analyse des isotopes stables δ18O et δ2H (2020)

Réservoirs	Forages	18O vs V-SMOW Réservoirs	18O vs V-SMOW Forages	2H vs V-SMOW Réservoirs	2H vs V-SMOW Forages
R01	b01	-6,81	-6,73	-41,2	-40,9
	b10		-6,35		-38,40
	b11		-6,88		-41,70
	b13		-7,19		-43,20
	b14		-6,40		-38,70
	b15		-7,29		-43,90
	b16		-7,19		-43,20
	b21		-7,24		-43,50
	b23		-6,80		-41,30
	b25		-6,65		-40,20
	b26		-6,59		-38,90
	s01		-6,73		-41,20
	s02		-6,69		-41,10
R02	b02	-6,85	-6,85	-41,4	-41,50
	b03		-6,86		-41,70
	b04		-6,86		-41,50
	s01		-6,73		-41,20
R03	b02	-6,8	-6,85	-41,2	-41,50
	b03		-6,86		-41,70
	b04		-6,86		-41,50
	s01		-6,73		-41,20
R04	b05	-6,95	-6,95	-42,4	-42,40
	b06		-6,93		-42,00
	b07		-6,93		-42,40
	b08		-6,86		-41,70
	b09		-6,92		-42,30
	b31		-6,90		-42,20
	b32		-6,79		-42,10
R05	b17	-6,3	-7,30	-39,6	-44,00
	b18		-7,18		-43,60
	b19		-7,35		-44,20
	b20		-7,30		-44,00
	b24		-6,93		-42,10
	b32		-6,79		-42,10
R06	b10	-6,72	-6,35	-40,9	-38,40
	s02		-6,69		-41,10
Forages de réserve	b12	-7,01		-42,20	
	b22	-6,77		-41,10	
	b27	-6,57		-39,70	
	b28	-6,71		-41,10	
	b29	-6,87		-41,50	
	b30	-6,83		-41,30	

La représentation de ces teneurs sur le diagramme δ2H vs δ18O (Figure.38 et 39) montre que les points représentatifs des eaux étudiées sont alignés au-dessus de la ligne météorique globale de Craig (GMWL : δ2H=8*δ18O+10‰) et entre celle-ci et la ligne météorique locale (DLEM : δ2H = 8* δ18O + 13,7 ‰) ce qui suggère une origine météorique pour ces eaux.

On remarque que tous les points s'alignent formant un seul groupe à l'exception du réservoir R06 qui se démarque de l'ensemble, avec une teneur plus marqué au cours de l'année 2019.

Cet alignement reflète les conditions des eaux soumises à une légère évaporation lors des précipitations, ou avant leur infiltration dans les aquifères, et/ou aux masses d'air océanique qui sont à l'origine des précipitations dans la zone, et ayant subi des processus d'évaporation au cours de leur trajet vers le continent (Favreau et al., 2002 ; Tremoy et al., 2012).

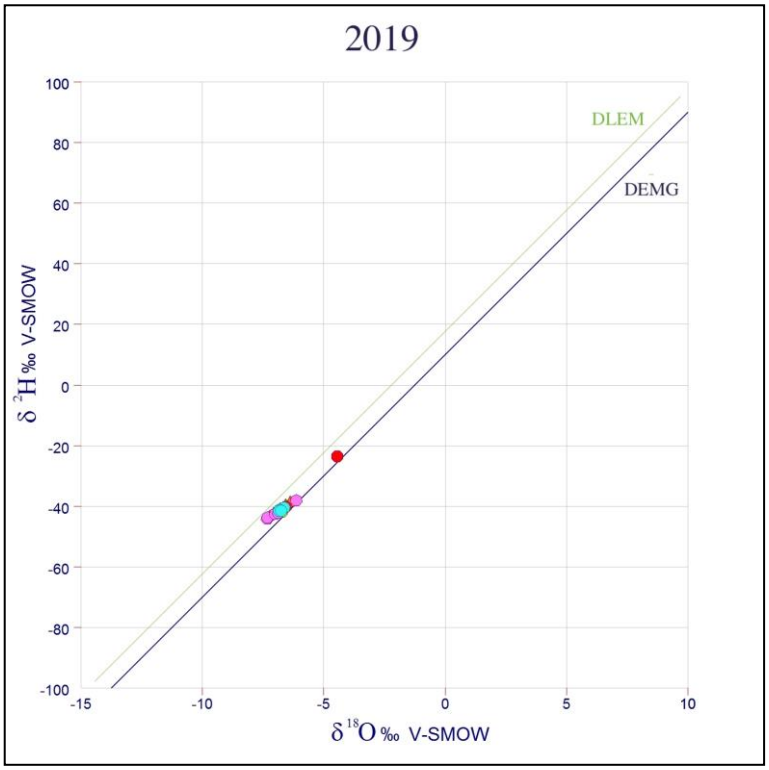


Figure 38: δ2H vs. δ18O des eaux échantillonnés 2019

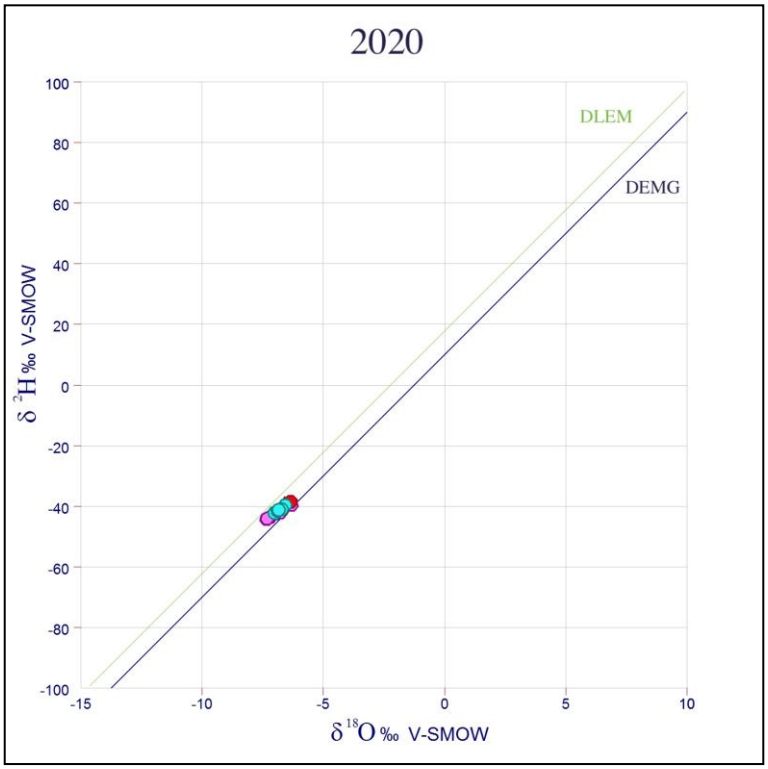


Figure 39: δ2H vs. δ18O des eaux échantillonnés 2020

7.2. D-EXCESS

L'excès de deutérium (d-excess) est un paramètre isotopique spécifiquement sensible aux conditions lors de l'évaporation de l'eau de la source d'humidité (Sreedevi et al. 2021). Dans les eaux souterraines, une signature isotopique initiale change lorsqu'il y a un mélange des eaux isotopiquement différentes. Ces signatures isotopiques indiquent l'origine et l'histoire de l'eau avant et après infiltration ou recharge. Par conséquent, la variation du d-excess dans les eaux souterraines peut être utilisée comme un outil pour identifier les changements postérieurs à l'état de la source (Gupta et Deshpande 2005 ; Zhao et al. 2012 ; Saha et al. 2013 ; Pfahl et Sodemann 2014 ; Huang et Wang 2017 ; Trinidad et al. 2017 ; Joshi et al. 2018 ; Kong et al. 2019).

Les valeurs de d-excess des échantillons étudiés varient de 11,14 ‰ à 14,8 ‰, avec une moyenne de 12,98‰ pour 2019, et valeurs qui varient de 10,8 ‰ à 14,6 ‰, avec une moyenne de 13,19‰ pour 2020.

En comparant les valeurs sur les deux années on constate de légères variations, et l'ensemble des valeurs obtenue sont proche de celle relative aux précipitations météoriques qui est de 10 ‰ (Craig, 1961). Les valeurs supérieures à 10‰ indiquent la présence de faibles proportions d'humidité lors de la formation des nuages au-dessus de l'océan. D'autre part, des valeurs légèrement élevées d'excès de deutérium indiquent une contribution de la vapeur d'eau

continentale recyclée et de l'eau de surface évaporée dans la genèse des précipitations (Clark et al.1997 ; Marah et al. 2010).

La présence d'une légère évaporation peut bien être expliquer par l'incite géologique, et ce par la présence d'une zone karstique en amont de notre zone d'étude, et qui se caractérise par une grande fissuration et des dépressions karstiques, favorisant l'infiltration. Les eaux durant leur cheminement depuis ces dépressions vers l'aquifère de Fès-Meknès peuvent subir des phénomènes d'évaporation, néanmoins cet aquifère se caractérise par un toit marneux imperméable limitant l'accentuation de ces phénomènes d'échanges.

Tableau 33: D-excess des eaux souterraines étudiées.

Réservoirs	Forages	D-excess Réservoirs 2019	D-excess Forages 2019	D-excess Réservoirs 2020	D-excess Forages 2020
R01	b01	13	13,28	13,28	12,94
	b10		12,18		12,4
	b11		12,56		13,34
	b13		13,26		14,32
	b14		14,1		12,5
	b15		12,3		14,42
	b16		14,46		14,32
	b21		14,6		14,42
	b23		13,48		13,1
	b25		12,96		13
	b26		12,68		13,82
	s01		12,78		12,64
	s02		12,74		12,42
R02	b02	12,88	12,76	13,4	13,3
	b03		11,92		13,18
	b04		11,94		13,38
	s01		12,78		12,64
R03	b02	12,06	12,76	13,2	13,3
	b03		11,92		13,18
	b04		11,94		13,38
	s01		12,78		12,64
R04	b05	13,46	13,26	13,2	13,2
	b06		13,34		13,44
	b07		12,88		13,04
	b08		13,38		13,18
	b09		12,66		13,06
	b31		12,5		13
	b32		12,74		12,22
R05	b17	11,14	14,5	10,8	14,4
	b18		14,6		13,84
	b19		14,8		14,6
	b20		14,68		14,4
	b24		13,5		13,34
	b32		12,74		12,22
R06	b10	12,02	12,18	12,86	12,4
	s02		12,74		12,42
Forages de réserve	b12	13,16		13,88	
	b22	13,32		13,06	
	b27	12,56		12,86	
	b28	13,1		12,58	
	b29	13,14		13,46	
	b30	12,52		13,34	

7.3. 3H DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Le tritium (isotope radioactif de l'hydrogène) est considéré comme un élément de datation des eaux souterraines et permet d'évaluer le temps de transit moyen des eaux aquifères. Ce paramètre est important pour évaluer l'exploitation et la protection des ressources en eau. (Roether 1967 ; Alvarado et al. 2009 ; Fourré et al. 2018). Pour notre étude, nous avons déterminés les teneurs en tritium dans les réservoirs car ils constituent les principaux collecteurs de l'eau destinée à la consommation humaine, et le suivi de ce paramètre dans les réservoirs apparaît essentiel à l'étude. En l'absence de suivi du tritium dans les précipitations de la région, nous avons utilisé la valeur moyenne de la station GNIP de Gibraltar. Le choix de l'utilisation des valeurs de tritium des précipitations de cette station est motivé par le fait qu'elle représente la plus proche station (375 km) de la zone d'étude avec un bilan des données presque complet depuis 1961 jusqu'à 2010. En outre, il reflète clairement le pic dû au test de l'arme nucléaire en 1963/1964. La station de Gibraltar est caractérisée par un climat méditerranéen avec une température moyenne annuelle de 18,5 °C et une précipitation annuelle de 758 mm. La valeur moyenne du tritium dans les précipitations en zone méditerranéenne (station GNIP de Gibraltar) est mesurée à environ 2,5 TU (Dindane et al., 2003). Les teneurs en tritium dans le réservoir sont les suivantes : R01 : 0.62TU, R02 : 0.95TU, R03 :0.58TU, R04 :1.0TU, R05 : 0.69TU, et R06 : 1.0TU. En comparant la teneur en tritium des réservoirs avec celle fournie par la station GNIP de Gibraltar, toutes les valeurs déterminées des eaux étudiées sont inférieures à la référence de la teneur en tritium des précipitations.

Les analyses isotopiques montrent un enrichissement en isotopes stables, avec une origine météorique et une légère évaporation de l'eau. De plus, les précipitations étant rarissimes dans la plaine (notamment pour les années 2018, 2019 et 2020), l'absence de tritium suggère que l'aquifère de cette zone n'a pas reçu d'eau par infiltration verticale. Par conséquent, les très faibles valeurs de tritium suggèrent que la recharge des eaux souterraines suit un long cheminement, comme l'indiquent également les isotopes de l'oxygène et du deutérium et un long temps de séjour nécessaire à la saturation ou à la sursaturation en ce qui concerne certains minéraux. Le fait que certains échantillons contiennent de faibles teneurs en tritium suggère qu'ils ne contiennent pas de composants modernes et ne sont donc pas susceptibles d'être contaminés par la surface.

L'estimation du temps de résidence moyen de l'eau souterraine à partir des données du tritium est réalisée à l'aide d'approches par paramètres localisés définit par Zuber. 1986. En raison de

la décroissance radioactive du tritium, cette méthode permet d'estimer le temps de résidence moyen de quelques années à 50 ans. On estime que :

- < 2 UT, les eaux sont formées d'anciennes composantes ;
- Entre 2 et 4-5 UT, les eaux représentent un mélange entre de l'eau ancienne et de l'eau récente,
- > 4-5 UT, les eaux échantillonnées sont subactuelles et la composante est récente.

L'ensemble des eaux étudiés sont < 2 UT, et forment des eaux d'anciennes composantes. La nature géologique de la zone d'étude et celle de l'aquifère se dotent d'une structuration complexe qui retardent ou empêchent une partie des pluies d'atteindre la nappe provoquent ainsi un temps de transit ou de séjour un peu long et par la suite des teneurs faibles en 3H (Edmunds et al. 2002 ; Stadler et al. 2010).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a eu pour objectif d'enrichir les connaissances sur la dynamique des contaminants métalliques au niveau des eaux naturelles, à savoir les eaux de surface et eaux souterraines, en prenant comme sites d'études la zone urbaine et périurbaine de la ville de Fès. Le choix de ces systèmes d'eaux s'est basé sur leur importance dans l'équilibre hydrique dans la région. Etant donné que la ville de Fès est alimentée principalement des eaux de la nappe captive Fès-Meknès, mais également des mélanges d'eau avec le Sebou, d'où l'intérêt d'étudier la qualité de ces deux sources d'eau et évaluer leur contamination métallique.

En effet, les éléments métalliques sont des constituants naturels de l'écorce terrestre, et ont la particularité de se répandre naturellement dans le milieu aquatique. Néanmoins, ces métaux ont tendance à contaminer progressivement l'environnement sous la pression des activités anthropiques (minières, industrielles et agricoles). Au-delà d'une certaine concentration dans le milieu, les métaux ont des effets néfastes, et l'évaluation de ces effets prend en compte les particularités associées à chaque métal ainsi que les propriétés du milieu environnant.

Toutefois, certains métaux présentent la particularité d'être à la fois essentiels pour les organismes vivants mais aussi toxiques au-dessus d'une certaine concentration. Bien que ces derniers soient présents à des faibles concentrations dans les écosystèmes aquatiques, les métaux ne sont pas biodégradables et engendrent des pollutions persistantes. Ils sont largement impliqués dans les cycles biogéochimiques sous différentes formes chimiques, et dans les eaux naturelles, ils peuvent être présents tant dans la phase dissoute que particulaire.

La biodisponibilité des métaux est directement liée aux formes sous lesquelles ils se trouvent. Seuls les métaux sous forme ionique et certains complexes inorganiques et organiques sont considérés comme biodisponibles. La modification des caractéristiques physico-chimiques du milieu peut entraîner d'importants changements à leur biodisponibilité et donc leur diffusion.

La contamination métallique du Sebou a été largement étudiée par différent auteurs étant donné l'importance qu'occupe le Sebou. L'un des principaux fleuves du Maroc, Sebou renferme près du tiers des eaux de surface du Maroc. De plus, ce fleuve étant sous climat semi-aride, il se caractérise d'une part par des longues périodes d'étiage ce qui entraine une forte diminution de son débit limitant ainsi la dilution des contaminants, d'autre part par des précipitations violentes, succédant généralement les périodes sèches, qui sont à l'origine d'un apport important de particules (et potentiellement de contaminants associés) dans la colonne d'eau par lessivage des zones urbaines.

Le Sebou recevait pendant de longues années des rejets domestiques et industriels de l'agglomération de Fès (~1,2 million d'habitants) qui été rejetées sans traitement préalable dans l'oued Fès, affluent du Sebou, pour être acheminé et rejoindre le grand Sebou. La mise en

service de la STEP en 2014, ainsi que l'amélioration du réseau d'assainissement de la ville de Fès, ont eu pour principale intérêt de traiter l'ensemble des eaux usées de la ville et réduire l'impact de Oued Fès sur le Sebou.

L'aquifère multicouche de Fès-Meknès constitue un système hydrogéologique complexe. La succession des années de sécheresse depuis les années 80 affectant la région et l'anarchie de l'utilisation des eaux ont conduit à une surexploitation de cet aquifères. En effet, cet aquifère contribue dans l'alimentation en eau potable de la ville de Fès et agglomérations avoisinantes, et joue un rôle crucial dans le développement du secteur agricole et industriel. Suite à cette exploitation croissante, la conservation de ce système aquifère est devenue une préoccupation majeure pour les autorités locales et nationales de l'eau.

La présente étude a mis en œuvre des techniques hydrogéochimiques et isotopiques pour examiner la qualité des eaux de surfaces et souterraines dans la zone urbaine et périurbaine de la ville de Fès, en évaluant l'impact des apports anthropiques et identifiant les facteurs qui peuvent contrôler la distribution des contaminants entre ces fractions et leur devenir au niveau des sources d'eau dans la zone d'étude. Ainsi, plusieurs campagnes de prélèvement d'eau ont été réalisées. Pour les eaux de surface des prélèvements des eaux et sédiments sur le Sebou, en amont et en aval des rejets de la ville de Fès, et dans l'oued Fès, ont été réalisées en régime de basses et hautes eaux. Pour les eaux souterraines deux campagnes de prélèvement d'eaux ont été réalisées couvrant un ensemble de 40 sites englobant différents ouvrages de captage : forages, réservoirs et sources.

Pour les eaux de surface, l'analyse des paramètres physico-chimiques à savoir, le pH, OD, CE, MES, le phosphore total, les nitrates et l'ammonium des échantillons étudiés a indiqué une nette amélioration de la qualité des eaux par rapport aux études antérieures. En effet, les moyennes des résultats des paramètres physico-chimiques des eaux ont montrés que Oued Fès et Sebou se caractérisent par un pH alcalin, une CE élevée qui a légèrement diminuer dans le temps ; une teneur en OD qui a augmentée comparativement aux teneurs avant la mise en service de la STEP et l'amélioration du réseau d'assainissement. De même, les analyses de la MES ont montrés une charge très présente au niveau des cours d'eau urbain d'Oued Fès avec une prédominance de la phase organique qui aussitôt diminue après le passage des eaux par la STEP, afin de rejoindre le Sebou. Toutefois, les éléments nutritifs le long de Oued Fès et ses affluents présentent des concentrations très faibles. Cette diminution évidente de l'ensemble des paramètres est très probablement due à l'efficacité du réseau d'assainissement de la ville de Fès et de la STEP.

Dans les systèmes aquatiques, on considère qu'une minorité de polluants reste en phase dissoute alors que la majorité sont stockés dans les sédiments, d'où l'intérêt de déterminer la qualité des sédiments, et notamment la vérification du piégeage ou non de polluants métalliques.

L'analyse minéralogique montre que les compositions minéralogiques comprennent un assemblage de différents types de particules, portant la signature lithologique de roches et des conditions d'altération des terrains traversés par les eaux.

L'étude de la fraction fine a montré une fraction minérale argileuse dominée principalement par l'illite et la kaolinite, comparativement aux minéraux gonflants smectitiques. La faible présence de famille d'argiles gonflants dans les sédiments étudiés réduit la possibilité de rétention des métaux par cette fraction, et inspire la possibilité de leur rétention par les autres composantes des sédiments.

Pour les sédiments, l'analyse physico-chimique a indiqué la présence de pH alcalin en raison de la lithologie carbonatée qui règne dans les bassins versants de Oued Fès et Sebou. Un enrichissement en $CaCO_3$ au niveau des sédiments a été déterminé, avec une concentration maximale dans les affluents de Oued Fès, pour lesquels l'étude minéralogique a montrée des teneurs nettement plus faibles en minéraux calciques bien cristallisés d'origine probablement géogène, ce qui plaide en une présence dans ces sites de calcaire d'origine aussi anthropique. Les valeurs déterminées de MO, indiquent une non contamination par la MO des sédiments de Sebou mais marque l'exception pour les sédiments de Oued Fès, où une contamination a été notée en MO, ceci corrobore avec les analyses de la MES dans les eaux urbaines d'oued Fès où une prédominance de la phase organique a été perçue.

Les ETM analysés dans les sédiments sont bien : Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd et As. Leur distribution spatiale dans les zones urbaines, de l'amont à l'aval de Oued Fès, suggère que la charge polluante des sédiments a augmentée en raison d'un apport croissant de métaux provenant principalement de l'affluent de Oued Fès. Dans les zones rurales, de l'amont à l'aval de Sebou, la charge polluante des sédiments a diminué par autoépuration. On constate que les teneurs métalliques et leurs distributions spatiales reflètent principalement l'impact de l'activité anthropique, telle que les processus industriels et artisanaux, l'irrigation, la fertilisation et l'utilisation de pesticides initialement présents au niveau de la ville de Fès et dont les rejets sont directement déversés à Oued Fès et ses affluents ce qui a impacté la qualité des sédiments.

La corrélation de Pearson, couplée à l'ACP, a validée toutes les hypothèses concernant les sources de pollution et les corrélations entre les métaux dans les sédiments de l'Oued Fès et

Sebou. Le Cr, le Pb et le Zn tendent à provenir d'activités anthropiques (industrielles et artisanales), tandis que l'As et le Cd s'alignent sur une source de pollution agricole.

La fraction disponible des métaux extraits par EDTA a indiqué que Cr et Ni représentaient des métaux lourds qui ne pouvaient être que très faiblement mobilisés, alors que Zn, Pb et Cu étaient facilement mobilisables.

Les valeurs de l'indice de pollution pour tous les sites, à l'exception de FR1, où les sédiments de surface n'étaient pas pollués (PLI moyen = 0,93, mCD = 0,98, CD = 6,00), indiquent une contamination modérée à très élevée, en particulier à FT1, qui est le site le plus pollué (PLI moyen = 4,19, mCD = 8,09, CD = 43,41).

Dans la rivière Sebou, l'amont à SR1 était contaminé par des métaux lourds, bien que la contamination ait progressivement diminué de l'amont vers l'aval par autoépuration.

L'analyse des SQGs a mis en évidence qu'aucun risque d'écotoxicité n'était présent dans les sédiments de Oued Fès à FR1 et FT2, mais qu'il y avait des risques écologiques évidents à FT1 et FR3, en particulier pour le Pb et le Cu à FT1 et le Cr et le Zn à FR3. Dans le Sebou, les sédiments de surface en amont de SR1 étaient les plus affectés par un risque écologique potentiel, notamment induit par le Zn, le Cu et le Pb.

Après avoir comparé les nouveaux résultats avec les recherches menées avant la mise en service de la STEP, nous avons constaté une réduction de la contribution nocive et polluante de Oued Fès au Sebou, ceci est marqué par une diminution des concentrations de la majorité des métaux lourds.

Pour les eaux souterraines, l'étude a révélé que les eaux souterraines sont de nature alcaline avec une CE assez importante indiquant une minéralisation modérée à élevée du milieu.

L'analyse hydrogéologique a déterminé que les eaux souterraines de la région sont fortement influencées par la géologie des roches. En outre, les processus d'échange d'ions ont joué un rôle important dans la détermination de la qualité globale de l'eau, et les résultats des analyses des cations et des anions majeurs dans les échantillons ont montré que les eaux étudiées sont fortement dominées par HCO^-_3 et Ca^{2+}, en raison de la nature marno-calcaire de l'encaissant.

L'analyse hydrochimiques a mis en évidence l'incite de la géologie sur la qualité des eaux, et a présenté une dominance du faciès bicarbonate de calcium et de magnésium pour toutes les eaux étudiées, avec une légère tendance à migrer vers les faciès chlorure et sulfate pour b27 et R05. Les diagrammes binaires Na/Cl ont montré une bonne corrélation observée entre les deux éléments dans le système aquifère, indiquant une dissolution probable de l'halite par les eaux souterraines. Ce qui s'est traduit par des teneurs élevées en Na^+ et Cl^- et surtout par un rapport

Na/Cl proche de 1. Le calcul des indices de saturation des eaux souterraines a indiqué que les minéraux carbonatés définissent une tendance permettant la précipitation de la dolomite.
Ce qui suggère pour R05 et b27 (très enrichis en Na et Cl) l'origine anthropique pour ces deux ions.
Les teneurs métalliques dans les eaux souterraines sont dans les limites autorisées par l'OMS pour les eaux destinée à la consommation humaine. Seuls Pb et Ti ont été détectés dans certaines stations d'échantillonnage à des niveaux supérieurs aux limites autorisées. La séquence de mobilité des métaux selon l'indice de mobilité relative s'est présenté comme suit : Fe < Sr < Co < Pb < Ni < Ti < Cr < Cu < Zn.
Selon les indices de pollution métallique MI, HPI et HEI, 92,5% des échantillons d'eau sont propres pour être destinées à la consommation humaine et ne présente aucune contamination en ions métalliques.
Les analyses isotopiques ont montré une origine météorique de l'eau, avec un long temps de résidence et un long parcours de recharge. En absence de composants modernes, les eaux souterraines ne sont donc pas susceptibles d'être contaminés par la surface.
L'ensemble des résultats obtenu pour ce travail de thèse contribueront non seulement à une meilleure compréhension des facteurs contrôlant l'hydrochimie et la qualité des eaux de surface et souterraines, mais elles fournissent également des informations sur les utilisations potentielles de ces sources d'eau, contribuant ainsi à la gestion de cette ressource et pouvant aider à l'utilisation efficace des ressources en eau souterraine, en définissant les sites à risque potentiel afin de prendre les mesures nécessaires pour y remédier.
La forte croissance démographique, combinée aux incertitudes liées au changement climatique, rend les ressources en eau vulnérables. Dans ce contexte, le développement d'une gestion durable des eaux de surface et des eaux souterraines est crucial. Celui-ci nécessite l'évaluation des interactions des eaux de surface et des eaux souterraines et de la recharge des aquifères, ainsi que de la réaction des bilans hydriques aux changements climatiques et environnementaux.
A l'issue de ces travaux, différentes perspectives de recherche peuvent être envisagées.

- Il semble important de pouvoir quantifier la contamination affectant les sédiments profonds par l'analyse de carottes. Ces informations permettraient de compléter les informations relatives aux sédiments de Oued Fès et Sebou, et de préciser les variations temporelles des concentrations en ETM et les stocks métalliques potentiellement remobilisables dans le cas de remises en suspension importantes des sédiments ;

- Il serait nécessaire d'étudier plus précisément les caractéristiques de la matière organique dissoute ainsi que son évolution avec la profondeur. Ce travail permettrait de mieux appréhender la capacité de la matière organique à complexer les ETM ;
- Il serait intéressant de coupler les prochaines recherches à une détermination des taux de sédimentation ou à une datation du sédiment. Cette information complémentaire permettrait de relier l'évolution des teneurs en ETM à l'intensité de l'activité industrielle et d'éventuellement confirmer les hypothèses émises au cours de cette thèse.
- Il serait nécessaire d'étudier le comportement de la nappe libre et son influence sur la qualité des eaux de la nappe captive dans la zone d'étude.

Bibliographie

1. **Abbasnia A, Yousefi N, Mahvi A.H, Nabizadeh R, Radfard M, Yousefi M, Alimohammadi M. (2018).** Evaluation of groundwater quality using water quality index and its suitability for assessing water for drinking and irrigation purposes: Case study of Sistan and Baluchistan province (Iran), Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, DOI: 10.1080/10807039.2018.1458596
2. **ABHS. (2011).** Etude d'actualisation du plan directeur d'aménagement intégré des ressources en eau du bassin de SEBOU -PDAIRE- (Vol. Rapport de synthèse, pp. 103) : Agence du bassin hydraulique de SEBOU.
3. **ABHS. (2016).** Available at: http://www.abhsebou.ma/presentation-du-bassin/eaux-souterraines/systeme-aquifere-du-saiss/
4. **Abou Zakhem B, Hafez R. (2015).** Heavy metal pollution index for groundwater quality assessment in Damascus Oasis, Syria. Environ Earth Sci 73, 6591–6600 (2015). https://doi.org/10.1007/s12665-014-3882-5
5. **Abrahim G. M. S. (2005).** Holocene sediments of Tamaki Estuary: Characterisation and impact of recent human activity on an urban estuary in Auckland, New Zealand. Ph.D. thesis, University of Auckland, Auckland, New Zealand, 361p.
6. **Adimalla N, Qian H. (2019).** Groundwater quality evaluation using water quality index (WQI) for drinking purposes and human health risk (HHR) assessment in an agricultural region of Nanganur, south India. Ecotoxicol Environ Saf 176:153–161. https ://doi.org/10.1016/j.ecoen v.2019.03.066
7. **Ahmamou M, Chalouan A. (1988).** Distension synsédimentaire plio-quaternaire et rotation anti-horaire des contraintes au Quaternaire ancien sur la bordure nord du bassin du Saiss Fès (Maroc). *Bulletin de l'Institut Scientifique*, Rabat, 12, 19-26.
8. **Ahmamou M. (2002).** Evolution et dynamique sédimentaires des carbonates fluvio-lacustres Plio-quaternaires dans le Saïss de Fès (Maroc). Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohamed V, Rabat, 230 p.
9. **Aimaiti A, Maimaitiyiming A, Boyong X. (2017).** Low-dose strontium stimulates osteogenesis but high-dose doses cause apoptosis in human adipose-derived stem cells via regulation of the ERK1/2 signaling pathway. Stem Cell Res Ther 8, 282 (2017). https://doi.org/10.1186/s13287-017-0726-8
10. **Aït Brahim L.** (1983). Étude de la déformation du néogène à l'actuel sur la bordure sud-rifaine dans Rabat, 178p.
11. **Aït Brahim L et Chotin P. (1984).** Mise en évidence d'un changement de direction de compression dans l'avant pays rifain au cours du tertiaire et de quaternaire. Bull. Sec. Géol. France, (7), t. 26, N°4 pp. 681-691
12. **Ait Brahim Y, Bouchaou L, Sifeddine A, Khodri M, Reichert B, Cruz F.W. (2016).** Elucidating the climate and topographic controls on stable isotope composition of meteoric waters in Morocco, using station-based and spatially-interpolated data. Journal of Hydrology 543, 305–315. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.10.001
13. **Aiuppa A, Dongarrà G, Capasso G, Allard P. (2000).** Trace elements in the thermal groundwaters of Vulcano Island (Sicily). J. Volcanol. Geotherm. Res. 98, 189–207.
14. **Aloueimine BB, Kankou MO, Belghyti D. (2017).** An indexing approach for the assessment of heavy metals in drinking water produced by Mauritanian water treatment plant. Scientific Study & Research 18: 319 – 328.
15. **Alvarado C, Barbecot F, Purtschert J.A.R. (2009).** Ambient vertical flow in long-screen wells: a case study in the Fontainebleau Sands Aquifer (France). Hydrogeol J 17:425–431. https:// doi. org/ 10.1007/ s10040- 008- 0383-1
16. **Amrani S, Hinaje S. (2014).** Hydrodynamisme et minéralisation des eaux souterraines de la nappe phréatique plio-quaternaire du plateau Timahdite—Almis Guigou (Moyen Atlas, Maroc). Eur Sci J 10:174–189
17. **Amraoui, F. (2005).** Contribution à la connaissance des aquifères karstiques du liais de la plaine du Saiss et du Causse moyen Atlasique Tabulaire (Maroc).249p.
18. **Aouad A, Travi Y, Blavoux B, Job J. O, Najem W. (2004).** Isotope study of snow and rain on Mount Lebanon: preliminary results, Hydrological Sciences Journal-Journal Des Sciences Hydrologiques, 49, 429-441, 2004.

19. **Aranguren M.M.S. (2008).** Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse. 352p.
20. **Azzaoui S, El hanbali M, Leblanc M.** (2002). Copper, lead, iron and manganese in the Sebou drainage basin ; sources and impact on surface water quality. Water PollutRes J Can 37(4) :773–784p.
21. **Baes C. F, Mesmer R. E. (1976).** The hydrolysis of cations. John Wiley, New York.
22. **Baize D. (1997).** teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). (INRA, Ed.). Paris.
23. **Bahir M, Ouazar D, Ouhamdouch S. (2018).** Characterization of mechanisms and processes controlling groundwater salinization in coastal semi-arid area using hydrochemical and isotopic investigations (Essaouira basin, Morocco). Environ Sci Pollut Res 25, 24992–25004 (2018). https://doi.org/10.1007/s11356-018-2543-8
24. **Bahir M, Ouazar D, Ouhamdouch S. (2019).** Hydrogeochemical mechanisms and recharge mode of the aquifers under semiarid climate from Morocco. Appl. Water Sci., v.9, pp.103.
25. **Bahir M, Ouhamdouch S. (2020).** Groundwater quality in semi-arid environments (Essaouira Basin, Morocco). Carbonates Evaporites 35,41. https://doi.org/10.1007/ s13146-020-00576-7.
26. **Bahir M, Ouhamdouch S, Ouazar D, Chehbouni A. (2020).** Assessment of groundwater quality from semi-arid area for drinking purpose using statistical, water quality index (WQI) and GIS technique. Carbonates Evaporites 35:1–24. https:// doi. org/ 10.1007/ s13146- 020- 00564-x
27. **Bahouayila B. (2016).** Cours de statistique descriptive. DEUG. Congo-Brazzaville. 2016. cel-01317598
28. **Balli N, Leghouchi E. (2018).** Assessment of lead and cadmium in groundwater sources used for drinking purposes in Jijel (Northeastern Algeria). Global Network Environmental Science & Technology. Global NEST Journal, ISSN : *1790-7632*, EISSN: *1108-4006* . DOI10.30955/gnj.002747
29. **Benkaddour B. (2018**). Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chéliff (Algérie). Autre. Université de Perpignan; Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (Mostaganem, Algérie). Français. NNT: 2018PERP0026. tel-01955103
30. **Bargach K, Chalouan A, Galindo-Zaldivar J, Ruano P, Ahmamou M, Jabaloy A, Akil M, Sanz De Galdeano C, Chabli A, Benmakhlouf M. (2003).** Détermination de paléocontraintes à partir des galets striés des formations conglomératiques plio-quaternaires au front de la chaîne du Rif (Maroc) : la Ride de Trhat. Notes et Mémoires du Service Géologique, Maroc, 452, 99-108.
31. **Bennett B.G, Clarkson T.W, Horning D.F, Lin-Fu J.S, Needlman H.L, Nogawa K, Winneke G, Zielhuis R.L. (1984).** Perspectives and prospectives on health effects of metals. In Nriagu J.O. Changing metal cycles and human health, Berlin, Springer-Verlag 58: 407-423.
32. **Bentayeb A, Leclerc C. (1977).** Le Causse Moyen Atlasique. Ressources en eau du Maroc. Tome 3 : domaines atlasiques et sud-atlasiques. Notes et mém. du service géologique N° 231. p37. 66.
33. **Bouchaou L, Michelot J, Qurtobi M, et al. (2000).** Origin and residence time of groundwater in the Tadla basin (Morocco) using multiple isotopic and geochemical tools. J Hydrol 379:323–38.
34. **Bouizrou I, Chahinian N, Perrin J. L, Müller R, Rais N. (2021**). Network representation in hydrological modelling on urban catchments in data-scarce contexts: A case study on the Oued Fez catchment (Morocco). Journal of Hydrology: Regional Studies, Volume 34, 2021,100800. ISSN 2214-5818. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2021.100800.
35. **Bouragba L, Mudry J, Bouchaou L, Hsissou, Y, Krimissa, M, Tagma, T, Michelot, J. (2011).** Isotopes and groundwater management strategies under semi-arid area: Case of the Souss upstream basin (Morocco). Appl. Radiat. Isot. 2011, 69, 1084–1093.
36. **Bouteraa O, Mebarki A, Bouaicha F, Nouaceur Z, Laignel B. (2019).** Groundwater quality assessment using multivariate analysis, geostatistical modeling, and water quality index (WQI): a case of study in the Boumerzoug-El Khroub valley of Northeast Algeria. Acta Geochim 38:796–814. https:// doi. org/ 10. 1007/s11631- 019- 00329-x
37. **Boyer. C. (2009).** Étude des transferts du tritium atmosphérique chez la laitue: étude cinétique, état d'équilibre et intégration du tritium sous forme organique lors d'une exposition atmosphérique con- tinue. Physique [physics]. Université de Franche-Comté, 2009. Français. tel-00464333
38. **Bowen, G. J, Revenaugh, J. (2003).** Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. Water Resour. Res. 39(10). doi.org/10.1029/2003WR002086
39. **Boumir K. (1987).** Nouvelle interprétation du mode de mise en place des sables fauves dans le basin du Sais (Maroc). Th.se 3.me cycle, F.s, 169 p., 55 fig., 5 Tab., 9 Pl.
40. **Bradl H. (2005).** Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. Academic Press, Elsevier, 282 p.

41. **BRGM. (2001).** Guide sur le comportment des polluants dans les sols et les nappes: Application dans un context d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau
42. **Buffle J. (1988).** Complexation reactions in aquatic systems, Analytical Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, 692p.
43. **Buffle J. et Van Leeuwen. (1992).** Environmental Particles, Lewis Publisher, Landon
44. **Cai L.M, Wang Q.S, Luo J, Chen L.G, Zhu R.L, Wang S, Tang C.H. (2019).** Heavy metal contamination and health risk assessment for children near a large Cu-smelter in central China. Sci. Total Environ. 650, 725–733. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.081
45. **Callender E. (2000).** Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. Journal of Paleolimnology 23: 243-260.
46. **Callender E. (2004).** Heavy metals in the environment-historical trends. In Treatise on Geochemistry, H.D. Holland & K.K. Turkerian, Ed. F.T. Mackenzie, Elsevier 9: 67-105.
47. **Carreira PM, Marques JM, Nunes D. (2014).** Source of groundwater salinity in coastline aquifers based on environmental isotopes (Portugal): natural vs. human interference. A Rev Reinterpret Appl Geochem 41:163–175. https:// doi. org/ 10. 1016/j. apgeo chem. 2013. 12. 012
48. **Chafouq D, El Mandour A, El Gettafi M, Himi M, Chouikri I, Casas A. (2017).** Hydrochemical and isotopic characterization of groundwater in the Ghis-Nekor plain (Northern Morocco), Journal of African Earth Sciences (2017), doi: 10.1016/j.jafrearsci.2017.11.007
49. **Chahlaoui A. (1996).** Etude hydrobiologique de l'oued Boufekrane (Meknès). Impact sur l'environnement et la santé. (Doctorat thèse de doctorat), Université Moulay Ismail, Meknès.
50. **Chalouan A, Gil A.J, Galindo-Zaldivar J, Ahmamou M, Ruano P, de Lacy M.C, Ruiz-Armenteros A.M, Benmakhlouf M, Riguzzi F. (2014).** Active faulting in the frontal Rif Cordillera (Fes region, Morocco): Constraints from GPS data. Journal of Geodynamics, SI□: Geodynamic evolution of the Alboran domain 77, 110–122. doi: 10.1016/j.jog.2014.01.002
51. **Chamayou J, Combe M, Genetier B, Leclerc C. (1975).** Le bassin de MeknBs-FBs, Ressources en eau du Maroc, Notes et Mémoires Service Géologique, Maroc 231, 41- 71.
52. **Chaney R. (1993).** Zin phytotoxicity. Zinc in soils and Plants. Developments in Plant and Soil Sciences 55, 135-150.
53. **Charrière A. (1990).** Héritage hercynien et évolution géodynamique alpine d'une chaine intracontinentale : le Moyen-Atlas au sud-est de Fès (Maroc). PhD, University of Toulouse III, p 589
54. **Charroud M, Cherai B, Benabdelhadi M, Charroud A, El Moutaouakkil N, Falguères C, Lahrach A. (2006).** Sedimentary evolution of a fore-chain Sais basin during plio-quatrenary and modalities of tectonic inversion (Sais basin, Morocco). Geophysical research abstracts, European Geosciences Union, 8, 10039.
55. **Chaturvedi A, Bhattacharjee S, Mondal G.C, Kumar V, Singh P.K, Singh A.K. (2019).**Exploring new correlation between hazard index and heavy metal pollution index in groundwater. Ecol. Indic. 2019, 97, 239–246.
56. **Cirac P. (1985).** Le bassin sud-rifain occidental au Néogène supérieur. Evolution de la dynamique sédimentaire et de la paléogéographie au cours d'une phase de comblement. Thèse de doctorat Université Bordeaux I, France (1985), p. 283
57. **Citeau L. (2003).** Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 217(1-3): 11-19.
58. **Clark ID, Frjtz P. (1997).** Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publishers, New York
59. **Cosandey C, Robinson M. (2012).** Hydrologie continentale, Éditions Armand COLIN, collection U, 2ème édition, 448 p. Charles Obled
60. **Cotton F, Wilinson G. (1989).** Advanced inorganichemistry. - In: Ltd, J. V/. S. (ed.): - New york, pp. 755-775
61. **Craig H. (1961).** Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133, 1702–1703.
62. **Cyrielle B, Adèle B, Chebbo G, José-Frédéric D, Steven D. (2018).** Que sait-on des micropolluants dans les eaux urbaines ?. ARCEAU IdF; AFB - Agence française pour la biodiversité, 2018, 978-2-490463-00-8. ⟨hal-01803319⟩
63. **Da Cunha A, Ruegg J. (2003).** Développement durable et aménagement du territoire. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 350 p.
64. **Dansgaard W. (1964).** Stable isotopes in precipitation. Tellus 16(4), 436–468. doi.org/10.1111/j.2153-3490. 1964.tb00181.x
65. **Davis J.C. (1973).** Statistics and Data Analysis in Geology, New York: Wiley.

66. **Derwich E, Benziane Z, Benaabidate L. (2010).** Diagnostic of physicochemical and bacteriological quality of fez wastewaters rejected in Sebou River : Morocco. EnvironmentalEarth Sciences, 63(4), 839–846p.
67. **Detriche S. (2007).** Thèse de doctorat: Evolution d'un système lacustre karstique au cours de la période historique d'après l'étude des archives sédimentaires :la dayet Afourgagh (Moyen-Atlas, Maroc)
68. **Devarajan N, Laffite A, Ngelikoto P, Elongo V, Prabakar K, Mubedi J.I, Piana P.T, Wildi W, Poté J. (2015).** Hospital and urban effluent waters as a source of accumulation of toxic metals in the sediment receiving system of the Cauvery River, Tiruchirappalli, Tamil Nadu, India. Environmental science and pollution research international 22, 12941-12950p.
69. **Dia M. (2013).** Traitement et Valorisation de Sédiments de Dragage Phosphatés en Technique Routière
70. **Dindane K, Bouchaou L, Hsissou Y, Krimissa M. (2003).** Hydrochemical and isotopic characteristics of groundwater in the Souss upstream basin, south- western Morocco. Journal of African Earth Sciences 36, 315–327.
71. **Dixon W, Chiswell B. (1992).** The use of hydrochemical sections to identify recharge areas and saline intrusions in alluvial aquifers, southeast Queensland. Aust J Hydrol 130:299–338
72. **Doig L.E, Liber K. (2006).** Influence of dissolved organic matter on nickel bioavailability and toxicity to Hyalella azteca in water-only exposures. Aquatic Toxicology 76, 203-216.
73. **Dominik J, Vignati D, Koukal B. (2007).** Speciation and Environmental Fate of Chromium in Rivers Contaminated with Tannery Effluents. Engineering in Life Sciences, 7(2), 155–169.
74. **Doukkali Mr, Grijsen J. (2018).** Evaluation de la Contribution Economique de la Surexploitation des Eaux Souterraines dans l'Agriculture au Maroc. Disponible sur : https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjg3pjS5NH6AhWdhf0HHck1B2wQFnoECBAQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.africaportal.org%2Fdocuments%2F18356%2FOCPPC-RP1804.pdf&usg=AOvVaw0tdO4tgleHQ2NgnkHfhoXp
75. **Dridri A, Fedan B. (2001).** Origine et distribution des argiles des formations superficielles du moyen Sebou (Maroc). Bulletin de l'Institut scientifique, Rabat, section Sciences de la Terre, 2001, n°23, 55-65.
76. **Duchaufour Ph. (1991).** Abrégés. Pédologie (3ème éd.), Sol, Végétation, Environnement, Masson (1991), p. 289.
77. **Duodu G.O, Ashantha G, Godwin A.A. (2016).** Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. Environmental Pollution.
78. **Edet AE, Offiong OE. (2002).** Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring. A study case from Akpabuyo–Odukpani area, Lower Cross River Basin (southeastern Nigeria). GeoJournal 57:295–304. doi:10.1023/B:GEJO.0000007250.92458.de
79. **Edmunds WM, Fellman E, Goni IB, Prudhomme C. (2002).** Spatial and temporal distribution of groundwater recharge in northern Nigéria. Hydrogeol. J., 10 : 205-215.
80. **El Haité H. (2010).** Traitement des eaux usées par les réservoirs opérationnels et réutilisation pour l'irrigation. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
81. **El Moukhayar, R, Bahir M, Carreira, P.M. (2015).** Estimation of groundwater recharge in arid region through hydrochemistry and isotope a case study Kourimat Basin Morocco. *Larhyss Journal, 12*, 87-104.
82. **El Mountassir O, Bahir M, Ouazar D et al. (2020).** The use of GIS and water quality index to assess groundwater quality of krimat aquifer (Essaouira; Morocco). SN Appl. Sci. 2, 871 (2020). https://doi.org/10.1007/s42452-020-2653-z
83. **El Mountassir O, Bahir M, Ouazar D, Carreira PM. (2021).** Nitrate pollution in groundwater of the Ouazi Basin: case of Essaouira (Southwestern Morocco). In: Abrunhosa M, Chambel A, Peppoloni S, Chamin HI (eds) Advances in geoethics and groundwater management: theory and practice for a sustainable development. Advances in science, technology and innovation (IEREK interdisciplinary series for sustainable development). Springer, Cham. https:// doi. org/ 10. 1007/ 978-3- 030- 59320-9_ 49
84. **El Mountassir O, Bahir M, Ouazar D, Carreira PM. (2021).** For a better understanding of recharge and salinization mechanism of a Cenomanian–Turonian aquifer. In: Abrunhosa M, Chambel A, Peppoloni S, Chamin HI (eds) Advances in geoethics and groundwater management: theory and practice for a sustainable development. Advances in science, technology and innovation (IEREK interdisciplinary series for sustainable development). Springer, Cham. https:// doi. org/ 10. 1007/ 978-3- 030- 59320-9_ 42
85. **Enaam Abdullah J. (2013).** Quality assessment for Shatt Al-Arab River using heavy metal pollution index and metal index. J Environ Earth Sci 3(5):114<background-color: #008B8B;>–</background-color: #008B8B;>120

86. **Essahlaoui A, Sahbi H, Bahi L, El-Yamine N. (2001).** Reconnaissance de la structure géologique du bassin de saïss occidental, Maroc, par sondages électriques. Journal of African Earth Sciences, Volume 32, Issue 4, 2001. Pages 777-789. ISSN 1464-343X. https://doi.org/10.1016/S0899-5362(02)00054-4.
87. **Essahlaoui A. (2000).** Contribution à la reconnaissance des formations aquifères dans le Bassin de Meknès-Fès (Maroc), Prospection géoélectrique, étude hydrogéologique et inventaire des ressources en eau. Thèse 258p. Université Mohammed VI, Rabat, Maroc
88. **Fan X, Cui B, Zhao H. (2010).** Assessment of river water quality in Pearl River Delta using multivariate statistical techniques, Procedia Environ. Sci., 2010,vol. 2, pp. 1220–1234.https://doi.org/10.1016/j.proenv.2010.10.133
89. **Fang H, Shang Q, Chen M, He G. (2014).** Changes in the critical erosion velocity for sediment colonized by biofilm. Sedimentology, 61, 648–659.
90. **Faugères J.C. (1978).** Les rides sud-rifaines: Evolution sédimentaire et structurale d'un bassin atlantico-mésogéen de la marge africaine. Thèse de Doctorat Es Sciences, Université de Bordeaux 1, 480 p.
91. **Filgueiras A.V, Lavilla I, Bendicho C. (2004).** Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study, Science of The Total Environment, Volume 330, Issues 1–3, 2004, Pages 115-129, ISSN 0048-9697, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.038.
92. **Fontes J.C, Gonfiantini R. (1967).** Comportement isotopique au cours de l'evaporation de deux bassins sahariens. Earth Planet. Sci. Lett. 3, 258–266. doi.org/10.1016/0012-821X(67)90046-5
93. **Foster S. B, Allen D. M. (2015).** Groundwater—Surface Water Interactions in a Mountain- to-Coast Watershed: Effects of Climate Change and Human Stressors, Advances in Meteorology, p. 1-22.
94. **Foucault A, et Raoult Jf. (1980).** "Dictionnaire de géologie", Editions Masson, Paris, ISBN ISBN 2-225-65461-1, ISSN 0338-2672
95. **Fourr. E, Landais A, Cauquoin A, Jean-Baptiste P, Lipenkov V, Petit J.R. (2018**). Tritium records to trace stratospheric moisture inputs in Antarctica. J Geophys Res 123:3009–3018. https:// doi. org/ 10.1002/ 2018J D0283 04
96. **Frensh standards for quality thresholds. Order of 9 August 2006 on the levels to be taken into account when analysing discharges into surface waters or marine or estuarine sediments or extracts from watercourses or canals.** Available at :http://www.nouvelle-aquitaine.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Arrete_niveauxdereference_cle237bf7.pdf
97. **Gadd G.M, Rhee Y.J, Stephenson K. Wei Z. (2012).** Geomycology: metals, actinides and biominerals. Environ. Microbiol. Rep. 4, 270–296. doi:10.1111/j.1758-2229.2011.00283.x
98. **Gamar A, Zair T, El Kabriti M, El Hilali F. (2020).** Contamination of heavy metals and metalloids of groundwater in the vicinity to the wild landfill of El Hajeb city (Morocco). International Journal of Engineering, Science and Technology, Vol. 12, No. 4, pp. 41-53. doi: 10.4314/ijest.v12i4.4
99. **Gastmans D, Chang HK, Hutcheon I. (2010).** Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the guarani aquifer system (Brazil) and its relationship to diagenetic features. Appl Geochem 25:16–33
100. **Gayraud S. (2001).** Les sédiments du lit des cours d'eau : quantification de leur influence sur les peuplements de macro-invertébrés par une approche multi-sites.
101. **Geffard O. (2001).** Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants étudiés. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, France.
102. **Geyh M. A. (2000).** An overview of 14C analysis in the study of groundwater. Radiocarbon, 42(1), 99-114.
103. **Gilbert S, Ndèye N. (2003).** Analyse en composantes principales. Gérard Govaert. Analyse des données, Hermes, pp.19-42, 2003, 978-2-7462-0643-4. hal-02507732
104. **Girard M.C, Walter C, Remy J.C, Berthelin J, Morel J.L. (2005).** Sol et environnement. Dunod éditions, Paris,816 p.
105. **Gislason, S.R, Arnórsson S, Ármannsson H. (1996).** Chemical weathering of basalt in Southwest Iceland; effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. Am. J. Sci. 296, 837–907.
106. **Gonfiantini R, Roche M.A, Olivry J.C, Fontes J.C, Zuppi G. M. (2001).** The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains. Chem. Geol. 181(1–4), 147–167. DOI: 10.1016/S0009-2541(01)00279-0
107. **Goni I. B. (2006).** Tracing stable isotope values from meteoric water to groundwater in the southwestern part of the Chad basin. Hydrogeol. J. 14(5), 742–752. https://link.springer.com/article/10.1007/s10040-005-0469-y

108. **Gonnelli C, Renella G. (2013).** Chromium and nickel. In B.J. Alloway (ed). Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Springer 3rd ed 22: 313-333.

109. **Gonzalez A. E, Rodriguez M. T, Sanchez J. C. J, Espinosa A. J. F, De La Rosa F. J. B. (2000). Assessment** of metals in sediments in a tributary ofGuadalquivir River (Spain). Heavy metal partitioning and relation between the water and sediment system. Water Air Soil Pollution 121, 11–29.

110. **Gourcy L, Aranyossy J.F, Olivry J.C, Zuppi G. M. (2000) .**Evolution spatio-temporelle des teneurs isotopiques (δ2H–δ18O) des eaux de la cuvette lacustre du fleuve Niger (Mali). Comptes Rendus Académie Sci.-Ser. IIA-Earth Planet. Sci. 331(11), 701–707. http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:010023761

111. **Gupta S.K, Deshpande R.D. (2005).** Groundwater isotopic investigations inIndia: What has been learned. Curr. Sci., v.89(5), pp.825-835.

112. **Haddaoui Z, El Hatimi N, Hervouët Y. (1997).** Les Rides sud-rifaines (Maroc-septentrional) : influence de la géométrie d'un bassin jurassique sur la propagation des chevauchements néogènes . Géologie Méditerranéenne Année 1997 24-1-2 pp. 51-71

113. **Hakanson L. (1980).** An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentologicalapproach. Water Res. 14, 975–1001.

114. **Haller L, Poté J, Loizeau J.L, WildiW. (2009).** Distribution and survival of faecal indicator bacteria in the sediments of the Bay of Vidy, Lake Geneva, Switzerland. EcologicalIndicators 9, 540-547.

115. **Haller L, Tonolla M, Zopfi J, Peduzzi R, Wildi, W, Poté J. (2011).** Composition of bacterial and archaeal communities in freshwater sediments with different contamination levels Lake Geneva, Switzerland. Water Res 45, 1213-1228.

116. **Hammes F, Seka A, Van Hege K, Van de Wiele T, VanderdeelenJ, Siciliano S.D. W. (2003).** Calcium removal from industrial wastewater by biocatalytic CaCO3 precipitation. J. Chem. Technol. Biotechnol., 78: 670-677.

117. **Hamed Y, Hadji R, Redhaounia B, Zighmi K, B ali F, El Gayar A. (2018).** Climate impact on surface and groundwater in North Africa: a global synthesis of findings and recommendations. Euro-Mediterr J Environ Integr 3:25. https:// doi. org/ 10. 1007/s41207- 018- 0067-8

118. **Hssaisoune M, Bouchaou L, N'da B, Malki M, Abahous H, Fryar A E. (2017)**. Isotopes to assess sustainability of overexploited groundwater in the Souss–Massa system (Morocco), Isotopes in Environmental and Health Studies, 53:3, 298-312, DOI: 10.1080/10256016.2016.1254208

119. **Huang P, Wang X. (2017).** Applying environmental isotope theory to groundwater recharge in the Jiaozuo mining area, China. Geofluids, article ID 9568349, 11 pages.

120. **Hans-Wedepohl K. (1995).** The composition of the continental crust. GeochimCosmochim Acta 59:1217–1232

121. **Harmouzi O. (2010).** Reconnaissance détaillée de la partie nord-est du Bassin de Saïs (MAROC) : interprétation de sondages électriques verticaux par combinaison des méthodes statistique, géostatistique et d'inversion. Thèse. Université Moulay Ismail, Maroc.

122. **Hassimi H, Taleb A, Bouezmarni M, KherbecheTaleb M, Debbaut V.** (2016**). The metal elements traces dregs with the unstable fraction of the sediment of Sebou which** risk? .J Mater Environ Sci 7(7):2267–2276 .

123. **Hayzoun H, Garnier C, Durrieu G. (2014).** Impact of rapid urbanisation and industrialisation on river sediment metal contamination. Environmental Monitoring and Assessment, 186(5), 2851–65. doi :10.1007/s10661-013-3585-5.

124. **Hayzoun H, Garnier C, Durrieu G, Lenoble V, Le Poupon C, Angeletti B, Ouammou A, Mounier S. (2015).** Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). Sci Total Environ 502 :296–308.

125. **Heuel-Fabianek B. (2014).** Partition Coefficients (Kd) for the Modelling of Transport Processes of Radionuclides in Groundwater.Division of Safety and Radiation Protection, Berichte des Forschungszentrums Jülich (ed.). Helmholtz Association of German Research Centres, 51 pp. Available at: www.researchgate.net/publication/303250933 _Partition_Coefficients_Kd_for_the_Modelling_of_Transport_Processes_of_Radionuclides_in_Ground water.

126. **I.A.E.A. (2008). Annual Report**

127. **I.A.E.A. (2000).** Environmental isotopes in the hydrological, Principles and applications, Technical documents in Hydrology, Ser. N°39, Vol. I, I.A.E.A., UNESCO, Paris.

128. **Jain C.K, Sharma S.K, Singh, S. (2018).** Physico-chemical characteristics and hydrogeological mechanisms in groundwater with special reference to arsenic contamination in Barpeta District, Assam (India). Environ Monit Assess 190, 417 (2018). https://doi.org/10.1007/s10661-018-6781-5

129. **Joshi S.K, Rai S.P, Sinha R, Gupta S, Densmore A.L, Rawat Y.S, Shekhar, S. (2018).** Tracing groundwater recharge sources in the northwestern Indian alluvial aquifer using water isotopes (d18O, d2H and 3H). Jour. Hydrol., v.559, pp.835-847.

130. **Joubert A. (2008).** Etude de l'effet de facteurs environnementaux sur les processus biogéochimiques de mobilisation du Pb, Zn, Cd, As et Hg dans les sols - Modélisation empirique de la mobilité et phytodisponibilité des ETM. Géochimie. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2008. Français. tel- 00289902v1

131. **Kabata-Pendias A. (2011).** Trace elements in soils and plants (4th ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group, 505 p.

132. **Karroum M, Elgettafi M, Elmandour A, Wilske C, Himi M, Casas A. (2017).** Geochemical processes controlling groundwater quality under semi-arid environment: A case study in central Morocco. Sci. Total Environ. 2017, 609, 1140–1151.

133. **Kayembe J. M. (2018).** Assessment of water quality and time accumulation of heavy metals in the sediments of tropical urban rivers: Case of Bumbu River and Kokolo Canal, Kinshasa City, Democratic Republic of the Congo. Journal of AfricanEarth Sciences, vol. 147. pp. 536–543.

134. **Keller W.D.** (1957)**.** The principles of chemical weathering; an integrated review of the principles of chemical weathering as taken from the literature, and the relation of weathering to certain aspects of geology, pedology and civilization. Lucas Brothers Publishers, Columbia, Missouri.

135. **Kennish M.J.** (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries. Environmental Conservation 29: 78-107.

136. **Kong Y, Wang K, Pu T, Shi X. (2019).** Nonmonsoon precipitation dominates groundwater recharge beneath a monsoon-affected glacier in Tibetan plateau. Jour. Geophys. Res. Atmosph., v.124, pp.10,913-10,930.

137. **Koukal B, Dominik J, Vignati D, Arpagaus P, Santiago S, Ouddane B, Benaabidate L.** (2004). Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). Environmental Pollution (Barking,Essex : 1987), 131(1), 163–72.

138. **Laamari A, Boughlala M, Herzenni A, Karrou M, Bahri A. (2011).** Water policies in Morocco – Current situation and future perspectives. ICARDA

139. **Lacasse K. (2013). Caractérisation géochimique et isotopique des aquifères du sud-ouest de la Mamicie. Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, 224 p.**

140. **Langley S, Gault A. G, Ibrahim A, Takahashi Y, Renaud R, Fortin D. (2009).** Sorption of strontium onto bacteriogenic iron oxides. Environmental Science and Technology, 43(4), 1008–1014.

141. **Larocque M, Broda S. (2016).** Groundwater–Surface Water Interactions in Canada." Canadian Water Resources Journal / Revue Canadienne Des Ressources Hydriques 41 (4), p. 451–454.

142. **Lasri M.** (2015). Les inondations menaçant l'agglomération de Fès : De l'étude hydrologique et du risque à la cartographie des dangers d'inondation. PhD Thesis defended in 2015 at the Faculty of Letters and Human Sciences, Fez, Saïs, pp 265.

143. **Lefrançois J.J. (2007).** Dynamiques et origines des matières en suspension sur de petits bassins versants agricoles sur schiste. Hydrologie. Université Rennes 1, 2007. Français. tel-00178187

144. **Lekehal H, Benzougagh B, Boukhari Taleb R, Bouchelta A.** (2017). Lixiviats Issus De La Decharge Publique De La Ville De Meknes: Caracterisation Et Impact Sur Les Eaux De L'oued Boufekrane. European Scientific Journal, 14(29), 332-357.

145. **Lekouch I, Trépanier S, Larocque M, Rivard C, Benoit N. (2015).** Comparison of Approaches for Assessing the Groundwater Vulnerability to Contamination by Nitrates from Agricultural Sources. p. 39.

146. **Li X, Shen Z, Wai O. W, Li Y.S. (2001).** Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. Marine Pollution Bulletin 42, 215-223

147. **Litto W, Jaaidi E, Medina F. (2001).** Etude sismo-structurale de la marge nord du bassin du Gharb (avant-pays rifain, Maroc) : mise en évidence d'une distension d'âge miocène tardif. Eclogae Geol. Helvetiae, 94 (2001), pp. 63-73

148. **Lombard-Latune R, Chahinian N, Perrin J.L, Benaabidate L, Lahrach A.** (2010).Hydrological processes controlling flow generation in a Mediterranean urbanized catchment. In

:Servat E. et al. (Eds.), Proceeding of the 6th World FRIEND Conference, 25–29 October, (2010), Global Change : Facing Risks and Threats to Water Resources, IAHS Publication n° 340, p. 69–76.

149. **Long ER, Ingersoll CG, MacDonald DD.** (2006) . Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: A critical review. Environmental Science & Technology.;40:1726-1736 (1) (PDF) Lessons Learned from 30 Years of Assessing U.S. Coastal Water.

150. **Luoma S.N, Rainbow P.S. (2008).** Metal contamination in aquatic environment. Science and lateral management, Cambridge, 573p.

151. **Lutz A, Thomas J. M, Panorska A. (2011).** Environmental controls on stable isotope precipitation values over Mali and Niger, West Africa. Environ. Earth Sci. 62(8), 1749–1759. DOI: 10.1007/s12665-010-0655-7

152. **Lyulko T, Ambalova T, Vasiljeva T. (2001).** To integrated water quality assessment in Latvia, MTM (monitoring tailor-made) III. Proceedings of international workshop on information for sustainable water management, Netherlands, pp 449–452

153. **MacDonald, D. D.; Ingersoll, C. G.; Berger, T.** (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 39, 20-31.

154. **Malina G. (2004).** Ecotoxicological and environmental problems associated with the former chemical plant in Tarnowskie Gory, Poland. Toxicology, 205(3), 157–172. https://doi.org/10.1016/J.TOX.2004.06.064

155. **Mandal R, Hassan N.M, Murimboh J, Chakrabarti C.L, Back M.H. (2002).** Chemical speciation and toxicity of nickel species in natural waters from the Sudbury area (Canada). Environment Science and Technology 36, 1477–1484.

156. **Marah H, Taous F, Qurtobi M, Ouda B, Raibi F. (2010).** Spatial distribution of Oxygen-18 and Deuterium in precipitation in Morocco. In: EGU General Assembly Conference Abstracts, p 14256

157. **Mateo-Sagasta J, MarjaniZadeh S, Turral H, Jacob B. (2017).** Executive summary: Water pollution from agriculture: a global review. Published by the Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome, and the International Water Management Institute on behalf of the Water Land and Ecosystems research program Colombo.

158. **Matías Miguel S.A.** (2008). Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique.. Planète et Univers [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. ⟨tel-00277431⟩

159. **Mishra A. (2010).** Assessment of water quality using principal component analysis: A case study of the river Ganges,J. Water Chem. Technol., 2010, vol. 32, p. 227–234.https://doi.org/10.3103/S1063455X10040077

160. **Miquel G. (2003).** Rapport sur «la qualité de l'eau et de l'assainissement en France».

161. **Mubedi J.I, Devarajan N, Faucheur S.L, Mputu J.K, Atibu E.K, Sivalingam P, Prabakar K, Mpiana P.T, Wildi, W, Poté J. (2013).** Effects of untreated hospital effluents on the accumulation of toxic metals in sediments of receiving system under tropical conditions: Case of South India and Democratic Republic of Congo. Chemosphere 93, 1070-1076.

162. **Mukherjee, I, Singh U.K, Singh R.P et al. (2019).** Characterization of heavy metal pollution in an anthropogenically and geologically influenced semi-arid region of east India and assessment of ecological and human health risks, Science of the Total Environment (2019), https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135801

163. **Müller G. (1971).** Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungenseit. Umschau79:778–783.

164. **Mwanamoki P.M, Devarajan N, Niane B. (2015).** Trace metal distributions in the sediments from river-reservoir systems: case of the Congo River and Lake Ma Vallee, Kinshasa Democratic Republic of Congo. Environmental science and pollution research international 22, 586-597.

165. **Nachoui M. (2022).** L'organisation de l'espace au Maroc : Genèse et mutations des réseaux urbains, du local au national et à l'international

166. **Najib S, Fadili A, Mehdia K, Riss J, Makan A, Guessir, H. (2016).** Salinization process and coastal groundwater quality in Chaouia Morocco. Journal of African Earth Sciences., 115, 17–31. https ://doi.org/10.1016/j.jafre arsci .2015.12.010.

167. **Nath B.K, Chaliha C, Bhuyan B, Kalita E, Baruah D.C, Bhagabati A.K. (2018).** GIS mapping-based impact assessment of groundwater contamination by arsenic and other heavy metal

contaminants in the Brahmaputra River valley: A water quality assessment study. J. Clean. Prod. 201, 1001–1011. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.084

168. **Nirel P.M.V, Morel F.M.M. (1990).** Pitfalls of sequential extractions. Water research 24(8): 1055–1056.

169. **Nriagu, J.O. (1984).** Changing Metal Cycles and Human Health. Dahlem Workshop on Changing Metal Cycles and Human Health, Springer-Verlag, Berlin, 445 p.

170. **ONEDD.** Observatoire National de l'Environnement du Développement Durable. (2015). Rapport national sur les progrès de mise en œuvre.

171. **Ouda O, El Hamdaoui A, Ibn Majah M. (2005).** in IAEA-TECDOC.

172. **Panda B, Chidambaram S, Thilagavathi R. (2020).** Source governed trace metal anomalies in groundwater of foothill aquifer and its health effect. Appl Water Sci 10, 173 (2020). https://doi.org/10.1007/s13201-020-01253-9

173. **Prasanna MV, Chidambaram S, Shahul Hameed A, Srinivasamoorthy K. (2010).** Study of evaluation of groundwater in Gadilam basin using hydrogeochemical and isotope data. Environ Monit Assess 168:63–90. doi:10.1007/s10661-009-1092-5

174. **Prasanna M.V, Praveena S.M, Chidambaram S, Nagarajan R, Elayaraja A. (2012).** Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring: a case study from Curtin Lake, Miri City, East Malaysia. Environ. Earth Sci.67, 1987–2001. https://doi.org/10.1007/s12665-012-1639-6.

175. **Pfahl S, Sodemann H. (2014).** What controls deuterium excess in global precipitation. Climate of the Past, v.10, pp.771-781.

176. **Pansu M, Gautheyrou J. (2003).** L'analyse du sol mine□ralogique, organique et mine□rale. Springer, France, Paris, 993 p.

177. **Perrin JL, Raïs N, Chahinian N, Moulin P, Ijjaali M. (2014).** Water quality assessment of highly polluted rivers in a semi-arid Mediterranean zone Oued Fez and Sebou River (Morocco). J Hydrol 510 :26–34.

178. **Pierre Yves S. (2008).** Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Centrale de Lille, 2008. Français. ⟨tel-00339371v2⟩

179. **Pirisi FM, Cabras P, Caoo CF, Migliorini M, Magelli M. (2000).** Phenolic compounds in virgin oil. 2. Reappraisal of the extraction HPLC separation, and quantification procedures. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48: 1191–1196.

180. **Poté J, Haller L, Loizeau J.L, Garcia Bravo A, Sastre V, Wildi W. (2008).** Effects of a sewage treatment plant outlet pipe extension on the distribution of contaminants in the sediments of the Bay of Vidy, Lake Geneva, Switzerland. Bioresourcetechnology 99, 7122-7131.

181. **Poujol A, Ritz J.F, Tahayt A, Vernant P, Condomines M, Blard P.H, Billant J, Vacher L, Tibari B, Hni L, Idrissi A.K. (2014).** Active tectonics of the northern Rif (Morocco) from geomorphic and geochronological data. J. Geodyn. 77, 70–88.

182. **Power E. A et Chapman P. M.** (1992). Assessing sediment quality, In Burton, GAJ (Eds). Sediment Toxicity Assessment, Lewis, MI, USA 1-18.

183. **Quevauviller Ph.** (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis, I- Standarization - Analytical Chemistry, vol. 17, pp. (289-298)

184. **Rai P.K, Lee S.S, Zhang M, Tsang Y.F, Kim, K.H. (2019).** Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. Environ. Int. 125, 365–385. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.067

185. **Rao NS, Rao JP, Devadas DJ, Rao KS. (2002).** Hydrogeochemistry andgroundwater quality in a developing urban environment of a semi-arid region, Guntur, Andhra Pradesh. Geol Soc India 59:159–166

186. **Rawat M, Singh U.K, Mishra A.K, Subramanian V. (2008).** Methane emission and heavy metals quantification from selected landfill areas in India. Environ. Monit. Assess. 137, 67–74. https://doi.org/10.1007/s10661-007-9729-8

187. **Re V, Sacchi E, Mas-Pla J, Menció A, El Amrani N. (2014).** Identifying the effects of human pressure on groundwater quality to support water management strategies in coastal regions: A multi-tracer and statistical approach (Bou-Areg region, Morocco). Science of The Total Environment, Volumes 500–501, 2014, Pages 211-223, ISSN 0048-9697, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.115.

188. **Rezaei A, Hassani H, Hassani S, Jabbari N, Fard Mousavi S. B, Rezaei, S. (2019).** Evaluation of groundwater quality and heavy metal pollution indices in Bazman basin, southeastern Iran. Groundw. Sustain. Dev.2019, 9, 100245.

189. **Rezaei A, Hassani H. (2017).** Hydrogeochemistry study and groundwater quality assessment in the north of Isfahan, Iran. J. Environ. Geochem. Health 40 (2), 583–608. https://doi.org/10.1007/s10653-017-0003-x.

190. **Rezaei H, Zarei A, Kamarehie B. et al. (2019).** Levels, Distributions and Health Risk Assessment of Lead, Cadmium and Arsenic Found in Drinking Groundwater of Dehgolan's Villages, Iran. Toxicol. Environ. Health Sci. 11, 54–62 (2019). https://doi.org/10.1007/s13530-019-0388-2

191. **Rochdane S, Reddy DV, El Mandour A. (2015).** Hydrochemical and Isotopic Characterisation of Eastern HaouzPlain Groundwater, Morocco. Environ. Earth Sci. 2015, 73, 3487–3500.

192. **Roether W. (1967).** Estimating the tritium input to groundwater from wine samples: groundwater and direct run-off contribution to central European Surface Waters. Isotopes in Hydrology, IAEASM- 83/7. IAEA, Vienna, pp 73–91

193. **Rossano M. (2014).** Utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les émulsions cosmétiques. Im- pact sur la santé humaine et l'environnement. Thèse de Doctorat. Université du Havre, 283 p.

194. **Saha S.D, Dwivedi S.N, Roy G.K, Reddy D.V. (2013).** Isotope-base investigation on the groundwater flow and recharge mechanism in a hardrock aquifer system: the case of Ranchi urban area, India. Hydrogeol. Jour., v.21, pp.1101-1115.

195. **Sakan SM, Đorđević DS, Manojlović DD, Predrag PS.** (2009). Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. Journal of environmental management 90:3382-3390

196. **Salminen R, Gregorauskiene V. (2000).** Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. Appl Geochem 15 :647–653

197. **Saporta G, Niang N. (2003).** Analyse en composantes principales. Gérard Govaert. Analyse des données, Hermes, pp.19-42, 2003, 978-2-7462-0643-4. hal-02507732

198. **SDAU : Schéma directeur d'urbanisme de la ville de Fès.** (2015). Dossier technique Des données naturelles, Ministère de l'Habitat et de l'Aménagement du Territoire (Maroc)

199. **SEEE : Moroccan surface water guidelines.** (2007). Available at :http://www.eau-tensift.net/fileadmin/user_files/pdf/publications/1_Grille_de_qualite.pdf

200. **SEEE : Moroccan Irrigation water quality standards.** (2007). Available at :http://www.eau-tensift.net/fileadmin/user_files/pdf/publications/3_Irrigation.pdf

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

202. **Shin C, Choi H, Kwon HM, Jo HJ, Kim HJ, Yoon HJ, Kim DS, Kang GJ. (2017).** Determination of plutonium isotopes (Pu) and strontium (Sr) in seafood using alpha spectrometry and liquid scintillation spectrometry J. Environ. Radioact. 177 151-7

203. **Simler R. (2004).** Diagrammes. Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon, Université d'Avignon, logiciel d'hydrochimie multilangage en distribution libre.

204. **Sophocleous M. (2002).** Interactions between Groundwater and Surface Water : The State of the Science." Hydrogeology Journal 10 (1), p. 52–67.

205. **Soleimani H, Nasri O, Ojaghi B, Pasalari H, Hosseini M, Hashemzadeh B, Kavosi A, Masoumi S, Radfard M, Adibzadeh A, Feizabadi G.K. (2018).** Data on drinking water quality using water quality index(WQI) and assessment of groundwater quality for irrigation purposes in Qorveh&Dehgolan, Kurdistan, Iran, Data in Brief, https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.08.022

206. **Sreedevi P. D, Sreekanth P. D, Reddy D.V. (2021).** Deuterium Excess of Groundwater as a Proxy for Recharge in an Evaporative Environment of a Granitic Aquifer, South India. J Geol Soc India 97, 649–655 (2021). https://doi.org/10.1007/s12594-021-1740-0

207. **Srinivasamoorthy K, Chidambaram M, Prasanna M.V, Vasanthavigar M, John Peter A, Anandhan P. (2008).** Identification of major sources controlling Groundwater Chemistry from a hard rock terrain—A case study from Mettur taluk, Salem district,Tamilnadu, India.Journal of Earth System Sciences,117(1), 49–58.

208. **Srinivasamoorthy K, Nanthakumar C, Vasanthavigar M, et al. (2011).** Groundwater quality assessment from a hard rock terrain, Salem district of Tamilnadu, India. Arabian Journal of Geosciences, 4(1): 91-102

209. **Stadler S, Osenbrück K., Suckow AO, Himmelsbach T, Hötzl H. (2010).** Groundwater flow regime, recharge and regional-scale solute transport in the semi-arid Kalahari of Botswana derived from isotope hydrology and hydrochemistry. J. Hydrol., 388 : 291–303.

210. **Stumm W et Morgan J.J.**(1996). Aquatic Chemistry, 3rd edition. New York: Wiley–Interscience Publication.

211. **Swedlund P.J, Webster J.G. (2001).** Cu and Zn ternary surface complex formation with SO4 on ferrihydrite and schwertmannite. Applied Geochemistry 16, 503-511.

212. **Taltasse P. (1953).** Recherches géologiques et hydrogéologiques dans le bassin lacustre de Fès-Meknès. Notes et Mémoires du Service Géologique, Maroc, 115, 152 p.

213. **Tagma T, Hsissou Y, Bouchaou L, et al. (2009).** Groundwater nitrate pollution in Souss–Massa basin (southwest Morocco). Afr J Environ Sci Technol. 2009;3:301–309.

214. **Taupin J.D, Coudrain-Ribstein A, Gallaire R, Zuppi G. M, Filly A. (2000).** Rainfall characteristics (δ18O, δ2 H, ΔT and ΔH r) in western Africa: Regional scale and influence of irrigated areas. J. Geophys. Res. Atmospheres 105(D9), 11911–11924. doi.org/10.1029/1999JD901032

215. **Tomlinson D. L, Wilson J. G, Harris C. R, Jeffrey D. W.** (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. Helgoländ Marine Research, 33(1–4), 566–575

216. **Trinidad J.G, Guerrero A.P, Ferreira H.J, Capetillo C.B, Antonio A.H. (2017).** Identifying groundwater recharge sites through environmental stable isotopes in an alluvial aquifer. Water, v.9, pp.569; doi:10.3390/ w9080569.

217. **Turekian KK, Wedepohl DH. (1961).** Distribution of the element in some major units of the earth's crust. Bull Geol Soc Am 72:175–192

218. **Ure A.M. (1996).** Single extraction schemes for soil analysis and related applications - The Science of the Total Environment, 179, pp (3-10)

219. **Vimeux F, Masson V, Delaygue G, Jouzel J, Petit J. R, Stievenard M. (2001).** A 420,000-year deuterium excess record from East Antarctica: Information on past changes in the origin of precipitation at Vostok, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 106, 31863-31873, 2001.

220. **Wagh V.M, Mukate S.V, Panaskar D.B. et al. (2019).** Study of groundwater hydrochemistry and drinking suitability through Water Quality Index (WQI) modelling in Kadava river basin, India. SN Appl. Sci. 1, 1251 (2019). https://doi.org/10.1007/s42452-019-1268-8

221. **WHO (World Health Organization).** Molybdenum in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. 2011. http://www.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/molybdenum.pdf.

222. **Whalley W.B et Warke P.A. (2005).** Weathering. In Encyclopedia of Geology (ed. by Selley, R.C., L.R.M., C. & Plimer, I.R.). pp. 581–590.

223. **Wunderlin D.A, Diaz M.P, Ame M.V, Pesce S.F, Hued A.C, Bistoni M.A. (2001).** Pattern recognition technique for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: Suquia river basin (Cordoba, Argentina). Water Research 35, 2881e2894.

224. **Yahyi H.**(2010). Waterleau : protecting natural resources (Brochure). Availible at :https://www.waterleau.com/files/Waterleau_Maroc_brochure_ENG.pdf

225. **Zhang C, Qiao Q, Piper J.D.A, Huang B. (2011).** Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods. Environmental Pollution 159(10): 3057-3070.

226. **Zhang J, Liu C.L. (2002).** Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. Estuarine, Coastal and Shelf Science 54(6): 1051-1070.

227. **Zhang M, Pu J. (2011).** Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils. Journal of Environmental Sciences 23(4): 607-615.

228. **Zhang X, Wei S, Sun Q, Abdul W.S, Boli G. (2018).** Source identification and spatial distribution of arsenic and heavy metals in agricultural soil around hunan industrial estate by positive matrix factorization model, principle components analysis and geo statistical analysis. Ecotoxicol. Environ. Saf. 2018, 159, 354–362.

229. **Zhong X.L, Zhou S.L, Zhu Q, Zhao Q.G. (2011).** Fraction distribution and bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River Delta-A case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China. Journal of hazardous materials198: 13-21.

230. **Zhai Y, Zheng F, Li D, Cao X, Teng Y. (2022).** Distribution, Genesis, and Human Health Risks of Groundwater Heavy Metals Impacted by the Typical Setting of Songnen Plain of NE China. Int. J.Environ. Res. Public Health 2022, 19,3571. https://doi.org/10.3390/ ijerph19063571

231. **Zhao L, Xiao H, Dong Z, Xiao S, Zhou M, Cheng G, Yin Li, Yin Z. (2012).** Origins of groundwater inferred from isotopic patterns of the Badain Jaran desert, Northwestern China. Groundwater, v.50(5), pp.715-725.

232. **Zouhri L, El Amari K, Marier D, Benkaddour A, Hibti M. (2019).** Bacteriological and geochemical features of the groundwater resources: Kettara abandoned mine (Morocco). Environmental Pollution, Volume 252, Part B, 2019, Pages 1698-1708, ISSN 0269-7491, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.098.