



HAL
open science

Évaluation de la qualité de l'eau du bassin supérieur de la rivière du Litani, Liban : approche hydrogéochimique

Chaden Moussa Haidar

► **To cite this version:**

Chaden Moussa Haidar. Évaluation de la qualité de l'eau du bassin supérieur de la rivière du Litani, Liban : approche hydrogéochimique. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0295 . tel-01751389

HAL Id: tel-01751389

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751389>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

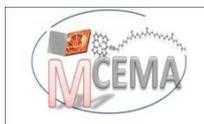
LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine

Ecole Doctorale RP2E (Science et Ingénierie Ressources Procédés Produit Environnement)

THESE

En Géosciences

MOUSSA HAIDAR Chaden

EVALUATION DE LA QUALITE DE L'EAU DU BASSIN SUPERIEUR DE LA RIVIERE DU LITANI, LIBAN : APPROCHE HYDROGEOCHIMIQUE

Présentée et Soutenue publiquement le 22 octobre 2014 devant la commission d'examen

M . Kamal SLIM	Université Libanaise	Rapporteur
Mme. Sophie AYRAULT	LSCE CEA –CNRS-Université Versailles St-Quentin -En - Yvelines	Rapporteur
M. Tayssir HAMIEH	Université Libanaise	Examineur, Président
Mme. Cécile QUANTIN	Université Paris Sud Orsay	Examineur
Mme. Joumana TOUFAILY	Université Libanaise	Directrice de thèse
M. Frédéric VILLIERAS	Université de Lorraine	Directeur de thèse

A mes parents Nehmet et Khalil dont le soutien a toujours été sans faille durant ces nombreuses années d'études et de thèse.

A Fadl, Hala, Hassan et Jana sans eux je ne serais pas allé au bout de ce travail.

A mon marie Ali source d'affection et de tendresse

Bonne lecture...

Remerciement

Je tiens d'abord à remercier Fabien THOMAS, directeur du laboratoire Environnement et minéralurgie à l'université de Lorraine de Nancy, pour m'avoir accueilli durant ma thèse au sein de leur laboratoire.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Professeur Frédéric VILLIERAS qui fût un parfait directeur de thèse, toujours prêt à partager son savoir et ses qualités scientifiques. Son support et ses précieux conseils m'ont toujours redonné le courage dans les moments difficiles. Un grand merci pour sa présence et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ma thèse.

Au moment où j'apporte les dernières retouches à mon travail, je tiens à remercier mon Co- Directeur de Thèse Professeur, Mme Joumana TOUFEILY- HAMIEH de ses conseils précieux et sa disponibilité tout le long de mes séjours au Liban et même à Nancy. Elle m'a accueilli dans son équipe de recherche et dans sa famille, m'aidant ainsi à vivre une des expériences les plus enrichissantes de ma vie. C'est grâce à vous que le travail a pris cette forme.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements au Professeur Tayssir HAMIEH, Doyen de Faculté d'Agronomie à l'Université Libanaise qui a accepté de la mise à ma disposition de tous les moyens dont j'avais besoin pour travailler. Merci pour toutes ses interventions constrictives, sa bonne humeur quotidienne.

Saurai-je trouver les mots pour manifester toute ma gratitude à Monsieur Sadek AWAD qui à corrigé ma thèse avec plein de sagesse, de générosité et de gentillesse. Merci à tous pour vos remarques et suggestions pertinentes m'ayant permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit.

Je voudrais remercier avec toute ma sincérité à Dr., Ali YAACOUB pour son soutien scientifique et moral, son accueil chaleureux, son support sans faille et sa vision des choses, et pour le temps qu'il a consacré pour diriger mon travail, pour sa bienveillance, ses précieux conseils et son aide dans toutes les étapes de ce travail.

Remerciement

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Je souhaite remercier toutes les personnes avec qui j'ai passé mes meilleurs temps du travail, Ingénieure Nada Nehme, Mounir Kassir, Dr. Bachar koubeissy , Dr. Amin CHAABAN qui m'a aidé dans l'explication et l'interprétation des cartes topographiques et hydrologiques et Dr. Ihab JOMAA, qui m'a aidé à l'élaboration des cartes hydrologiques à partir d'un système d'information géographique (SIG). Mohammad SOJOD, qui m'a aidé à faire les résultats des études statistiques durant ce projet de travail.

J'associe également à ces remerciements les personnes des laboratoires Nancéens avec lesquelles j'ai fortement interagi au cours de ma thèse. Je remercie également Renaud Gley et lise pour leur aide dans la datation et la caractérisation minéralogique des sédiments et pour faire les analyses de Capacité d'Échange Cationiques (CEC).

Je témoigne mon amitié à l'ensemble du personnel de MCEMA pour les bons moments passés ensemble et les échanges scientifiques.

A mes amis Joyce, Loubna, Hind, Mayssa et Gorges,..... Qui avec eux je passe les jours particuliers.

Avant de terminer, je dois remercier ma famille pour son encouragement, son soutien et sa patience. Un dernier grand Merci à Zeina, Mayassa, Hoda, Geed et à Mohamad, Abbass, Hussein, Hassan et à tous pour leur grande affection et leur soutien constant, et à tous mes amis AKRAM, Oussama qui, grâce à leur présence, j'ai pu affronter les difficultés.

Liste des publications et communications

Les travaux scientifiques présentés dans cette thèse des codirections ont été réalisés au sein de Laboratoire MCEMA et LIEC a l'université libanaise et l'université du lorraine.

Ils ont fait l'objet des publications et communications Scientifiques suivantes.

Publications

Chaden Haydar, Nada Nehme, Sadek Awad, Bachar Koubayssi, Mohamad Fakih, Ali Yaacoub , Joumana Toufaily, Frédéric Villieras and Tayssir Hamieh

Physiochemical and Microbial assessment of water Quality in the Upper Litani River Bassin, Lebanon, Environmental and Earth Science, SSN 2224-3216 (Paper) ISSN 2225-0948 (Online) Vol.4, No.9, 2014.

Chaden Haydar, Nada Nehme, Sadek Awad, Bachar Koubayssi, Mohamad Fakih, Ali Yaacoub , Joumana Toufaily, Frédéric Villieras and Tayssir Hamieh

Water quality of the Upper Litani River Bassin, Lebanon, physics procedea 55(2014) 279-284.

Chaden Haydar, Nada Nehme, Sadek Awad, Bachar Koubayssi, Mohamad Fakih, Ali Yaacoub , Joumana Toufaily, Frédéric Villieras and Tayssir Hamieh

Assessing Contamination Level of Heavy Metals in the Lake of Quarraoun Lebanon, physics procedea 55(2014) 285-290.

Nehme. N , Haydar .C Koubaissy. B, Fakih .M, Awad .S , Yaacoub.A 'Toufaily .J ' Villieras · F , Hamieh .T .2013, Study of the Correlation of the Physicochemical Characteristics of the Litani Lower River Basin, Physics Procedia.

Nehme. N , Haydar .C Koubaissy. B, Fakih .M, Awad .S , Yaacoub.A 'Toufaily .J ' Villieras · F , Hamieh .T .2013, The distribution of heavy metals in the Lower River Basin, Lebanon , Physics Procedia.

Congrès : communications orales

-Communication orale à la conférence CSM8 & ISM5 le 28-29 May 2012 a Beyrouth intitulée :

-Evaluation of the physicochemical characteristics of lower litani basin (LBL) using principal component analysis

Congrès : posters

Affiches au congrès CSM8 & ISM5 le 28-29 May 2012 a Beyrouth intitulée :

→ using physicochemical and microbial parameters to define the quality of the lower litani basin

Affiches au congrès des journées information eaux 2012, colloque organise par l'association de professionnels du traitement des eaux et des nuisances le 25-27 septembre a l'école supérieure d'ingénieurs de Poitiers (ENSIP), France intitulée :

Evaluating of physicochemical and microbial characteristics of the lower Litani basin (LBL)

Autre : vulgarisation scientifique

- **Membre dans le comité d'organisation du colloque dans la septième conférence internationale sur les sciences des matériaux (CMS7), tenue à Beyrouth du 20 au 22 mai 2010.**
- **Membre dans le comité d'organisation du colloque dans la huitième conférence internationale sur les sciences des matériaux (CMS7) et cinquième conférence international sur les systèmes des matériaux, tenue à Beyrouth du 28 au 30 mai 2012.**

Liste des abréviations

ACP: Analyse en Composantes Principales

AFD: Analyse Factorielle Discriminante

Al: Aluminium

Al₂Si₂O₅(OH)₄: Kaolinite

BCR: Bureau des Communautés de Références

BCS: Bureau Central des Statistiques

°C: Degré Celsius

Ca: Calcium

CaCO₃: Calcite

Ca Mg (CO₃)₂: Dolomite

CaF₂: Fluorine ou Fluorite

CH₄: Methane

CEC Cat: Capacité d'échange cationique cation

CO: Oxyde de carbone

CO₂: dioxyde de carbone

CPG: Chromatographie en Phase Gazeuse

DCO: Demande Carbonique en Oxygène

DRX: Diffraction des rayons X

DTPA: Acide Diéthylène Triamine Pentaacétique

EC: conductivité.

EDTA: Ethylène Diamine Tétra Acétate

EM: Élément Majeur

ETM: Elément Trace Métallique

Fe: Fer

FeO(OH) : Goethite

Fe₂O₃: Hématite

Fe₃O₄: Magnetite

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transmission de Fourier

Gwh : Giga watt heures

ICP-MS: Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

ha : hectar,

K: potassium

LEM: Laboratoire environnement et Minéralurgie

M: mètre

Ma: Million ans

m³/j: mètre cube /joules.

MES: Matières En Suspension

Mg: Magnésium;

MO: Matière Organique

Na: Sodium

(Na, Ca) [Al (Si, Al) Si₂O₈]: Feldspath

NE: Nord- Est

NO: Nord-Ouest

NTA: Acide Nitrilotriacétique

ONL: Office National de Litani

PC: Composante Principale

PCB: Diphényles poly chlorés; pyralènes nom commercial

POV: Produits Organiques Volatils

PVC: Chlorure de PolyVinyle

SAA: Spectrométrie d'Absorption Atomique

SAAE: Spectrométrie d'Absorption Atomique avec atomisation Electrothermique

SAF: Spectrométrie de Fluorescence Atomique

SO₂: Oxyde de sulfure

SO: Sud-Ouest, South-west

Si: Silicium

SiO₂: Silice

STD : Les Solides Totaux Dissous

UNEP: Programme des Nations Unies pour l'environnement

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	9
CONTEXTE HYDROGRAPHIQUE	10
LE LITANI ET SON BASSIN VERSANT	11
<i>I.1- Localisation géographique</i>	11
<i>I.2- Bassin Versant</i>	12
<i>I.3- Anthropisation</i>	15
<i>I.4- Les Principaux affluents</i>	15
<i>I. 5- Climat et météorologie</i>	16
<i>I.6- Régime des précipitations</i>	18
<i>I.7- Débit</i>	21
<i>I.8- Caractéristiques des sols</i>	23
<i>I.9- Exploitation du sol de la région</i>	24
CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET HYDROGÉOLOGIQUE	26
<i>II.1- Contexte géologie général de l'Anti-Liban</i>	27
<i>II.2- Stratigraphie</i>	29
<i>II. 3- Le Quaternaire</i>	35
<i>II. 4- Structure géologique et tectonique</i>	35
<i>II. 5- Fracture des systèmes</i>	36
<i>II .6- Système karstique</i>	37
<i>II.7- Les eaux souterraines</i>	38

CONTEXTE ECONOMIQUE	41
<i>III.1- L'eau pour les besoins domestiques et industriel</i>	42
<i>III.2- Activités industrielles</i>	44
<i>III.3 - Activités Agronomiques</i>	47
POLLUTION DES EAUX	54
<i>IV.1- Généralités sur la pollution</i>	55
<i>IV.1.1- Mode de pollution</i>	55
<i>IV.1.2 - Les Types de pollution</i>	56
<i>IV.2 - Litani, lac de Qarraoun et la pollution</i>	58
	70
CHAPITRE 2	
<i>Étude des caractéristiques physiques, chimiques et origine des éléments traces</i>	71
TRAITEMENTS ET METHODES D'ANALYSE DE L'EAU	99
<i>I- Paramètres Physico - Chimiques de l'Eau</i>	101
<i>II- Matériel de mesure des paramètres physico-chimiques</i>	103
<i>II. I- Mode opératoire</i>	103
<i>II.2 -Matériels et méthodes</i>	103
DESCRIPTION DES SITES	117
<i>Référence</i>	127
CHAPITRE 3 : ÉVALUATION DES QUALITES PHYSIQUES- CHIMIQUES ET MICROBIOLOGIQUES DE L'EAU DE LA PARTIE SUPERIEURE DU LITANI, LIBAN	140
<i>Introduction et problématiques</i>	141
<i>Article: Physiochemical and Microbial Assessment of Water Quality in the Upper Litani river Basin, Lebanon</i>	144

CHAPITRE 4 : ÉVALUATION DES QUALITES DE L'EAU DANS LE LAC DE QARRAOUN : THE INVESTIGATION DE PHYSIQUES –CHIMIQUES ET MICROBIOLOGIQUES PROPRIETES.....	171
<i>Introduction et problématiques</i>	172
<i>Article: Environmental Assessment of Water Quality in the Qarraoun Lake: The Investigation of Physico-Chemistry and Microbial Properties.....</i>	174
CHAPITRE 5 : Une comparaison entre les variations saisonnières des métaux lourds dans l'eau et les sédiments dans la partie supérieure de la rivière du Litani, Liban.....	198
<i>Introduction et problématiques.....</i>	199
<i>Article: A seasonal Comparison between Heavy Metals in Water and Sediments of the Upper Litani River Basin, Lebanon.....</i>	201
CHAPITRE 6 : Qualité d'eau dans la partie supérieure de Litani.....	228
<i>Article: Water Quality of the Upper Litani River Basin, Lebanon.....</i>	229
CHAPITRE 7 : Évaluation de taux de contamination par les métaux lourds dans le lac de Qarraoun Lebanon.....	239
<i>Article: Assessing contamination Level of Heavy Metals in the Lake of Qarraoun Lebanon.....</i>	240
Conclusion.....	252
Annexe.....	259

Liste des illustrations

Liste des figures

<i>Figure 1: Localisation du bassin versant du Litani.....</i>	11
<i>Figure 2: Localisation de la partie supérieure.....</i>	12
<i>Figure 3: Embouchure du lac de Qarraoun.....</i>	13
<i>Figure 4: Simplification de système de drainage du bassin du Litani.....</i>	14
<i>Figure 5: Moyenne des températures de l'eau de surface en relation avec celle de l'air et L'intensité de l'insolation.....</i>	18
<i>Figure 6: Variation de la précipitation annuelle 2001-2011.....</i>	19
<i>Figure 7: Moyenne mensuelle de précipitation dans la partie supérieure de Litani.....</i>	19
<i>Figure 8: Variation annuelles des débits dans différent station.....</i>	22
<i>Figure 9: Variation du débit à la station Berdawni.....</i>	23
<i>Figure 10: Relation entre le débit et la précipitation dans la station de Berdawni.....</i>	23
<i>Figure 11: Carte d'exploitation du Sol du Bassin Supérieure du Litani.....</i>	26
<i>Figure 12: Carte présente l'orientation du Litani entre le Mont Liban et L'Anti Liban....</i>	29
<i>Figure 13: Log stratigraphique.....</i>	31
<i>Figure 14: Le Cénomaniens au voisinage de la source d'Anjar.....</i>	33
<i>Figure 15: Log stratigraphique du Cénomaniens-turonien sur le flanc ouest de l'Anti-Liban.....</i>	34
<i>Figure 16: Section hydrostatiques du bassin du Litani.....</i>	39
<i>Figure 17: Carte des villages de la partie supérieure de Litani.....</i>	42
<i>Figure 18: Carte des principales ressources en eau utilisées pour l'approvisionnement domestique.....</i>	43

Illustrations

<i>Figure 19: Répartition des industries dans les différentes zones libanaises selon le ministère de l'industrie.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 20: Évolution du secteur industriel libanais entre 1950 et 1998.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 21: La superficie cultivée en hectare par type de culture.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 22: Différents systèmes d'irrigation.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 23: La répartition des points de décharge des eaux usées.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure 24: Distribution des régions industrielles et décharges.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure 25: Métabolisme du sulfure d'hydrogène (H₂S).....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 26 : Oxydation de l'azote ammoniacal.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 27: Description schématique du cycle des éléments traces dans l'environnement...</i>	<i>82</i>
<i>Figure 28: Carte des Sites sélectionnés.....</i>	<i>117</i>
<i>Figure 29 : Site 1 "Oulleik".....</i>	<i>119</i>
<i>Figure 30: Site 3" Houch el Rafika.....</i>	<i>120</i>
<i>Figure 31: Site 4 " Bednayl".....</i>	<i>121</i>
<i>Figure 32 : Site B1.....</i>	<i>123</i>
<i>Figure 33 : Site Q1.....</i>	<i>124</i>
<i>Figure 34: site Q3.....</i>	<i>125</i>

Liste des tableaux

Tableau 1: Caracteristiques generales des Bassins Superieur.....	14
Tableau 2: Variation Moyenne des debits dans differentes station en 2012.....	21
Tableau 3: Exploitation du sol au niveau du bassin superieur du Litani.....	24
Tableau 4: Les besoins en eau domestiques.....	44
Tableau 5: Distribution des industries d'après le ministère de l'industrie.....	44
Tableau 6: Distribution des 8 principaux groupes industriels dans les régions libanaises.	45
Tableau 7: Distribution des industries dans le bassin supérieure du Litani.....	46
Tableau 8: Distribution des zones agricoles et des quantités d'eau disponibles pour l'irrigation.....	47
Tableau 9: Les zones irriguées dans le bassin de Litani et leurs sources d'irrigation.....	48
Tableau 10: l'ingrédient actif dans les pesticides.....	54
Tableau 11: Stress environnementaux sur les ressources en eau.....	61
Tableau 12: Production et décharge des eaux usées dans la région de la Bekaa Ouest.....	62
Tableau 13: Quantités d'eau usée industrielle en Bekaa.....	64
Tableau 14: Émission de gaz en 1994.....	67
Tableau 15: Répartition des déchets solides industriels par sources et catégories.....	68
Tableau16: Rapport entre la conductivité et la minéralisation	73
Tableau 17: Teneurs moyennes en éléments traces de différentes roches de la croûte terrestre.....	84
Tableau 18: Teneur en élément traces (mg/kg) dans les sols pour 1 tonne métrique de différents fertilisants	86

Illustrations

Tableau 19 : Émissions naturelles et anthropogéniques de quelques éléments traces dans l'atmosphère	88
Tableau 20: Techniques des stockages des eaux étudiées.....	102
Tableau 21: Les méthodes analytiques des analyses.....	105
Tableau 22: Coordonnées des sites.....	118

Introduction

L'eau est un élément indispensable à la vie et revêt de l'importance pour d'innombrables activités humaines. L'eau peut être rare à certains endroits, comme les zones arides et semi-arides, ou tout simplement d'une qualité médiocre à d'autres endroits.

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître. Sous la pression des besoins considérables de la civilisation moderne, on est passé de l'emploi des eaux de sources et de nappes, à une utilisation de plus en plus accrue des eaux de surface. Ainsi, l'approvisionnement en eau douce devient de plus en plus difficile tant en raison du développement accéléré des techniques industrielles modernes que de l'accroissement de la population et de son amélioration de son niveau de vie.

Comme la majorité des cours d'eau méditerranéens, les cours d'eau du Liban sont soumis aux différentes perturbations naturelles et anthropiques (le curage, les rejets industriels et urbains, la pression agricole, le pompage d'eau, les barrages, la régulation). Il est certain que la croissance démographique qui présente la première cause de l'augmentation de la demande en eau pour les activités humaines accentuera les contraintes sur cette ressource. En outre, les facteurs naturels, telle que la sécheresse ou les contraintes géologiques, ont un effet sur l'approvisionnement en eau potable et sa distribution.

Le Liban est bien connu par ses ressources en eau. Il possède 17 cours d'eau permanents et 23 saisonniers et parmi eux le Bassin de Litani. Au cours des dernières décennies, les cours d'eau du bassin supérieur du Litani ont vu leur qualité se dégrader.

Malheureusement ces ressources ont été soumises à plusieurs problèmes géo-environnementaux, principalement la pollution des eaux de surface. L'étude de la problématique environnementale liée à la pollution de l'eau n'est pas nouvelle. L'origine de la pollution, ses effets sur le milieu naturel, ainsi que les conséquences sur la qualité des eaux sont désormais bien renseignées.

Au Liban comme en France, les principales sources de pollution de l'eau ont évolué avec le temps. D'abord due aux usages domestiques, aux rejets industriels et aux eaux pluviales, elle est maintenant le fait du développement de l'agriculture intensive. Malgré une diminution des engrais et des pesticides, l'agriculture est l'activité qui aujourd'hui conserve les impacts les plus préoccupants sur la qualité de l'eau et le patrimoine naturel.

En France, près de 30 % des eaux superficielles ont encore aujourd'hui une mauvaise ou très mauvaise qualité due à leur teneur excessive en nitrate et 20 % de la population française consomme une eau de boisson dont les quantités de pesticides excèdent les normes souhaitables (Directive Européenne, 1998).

Dans un arrêt du 8 mars 2001, la Cour Européenne de Justice, sur requête de la Commission Européenne, a déclaré que la France avait manqué à ses obligations résultant de la directive 75/440/CEE du Conseil du 16 juin 1975 relative à la qualité des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire. La Cour a considéré que la France utilisait trop souvent des eaux de qualité insuffisante pour la production d'eau de consommation en Bretagne, que les mesures prises par la France avaient été tardives, restreintes et ne constituaient pas un véritable plan d'action.

Cette dégradation est aussi associée à l'apport de nombreux polluants, mais elle est aussi largement contrôlée par le comportement des Matières En Suspension (MES) et par les Éléments Trace Métalliques (ETM). Une fois introduits dans les cours d'eau, les polluants se répartissent entre les divers compartiments du système aquatique. On considère cependant que, 99% des polluants sont stockés dans les sédiments (Drever J.I., 1997). Les polluants contenus dans les sédiments migrent donc au sein du bassin fluvial. Cette éventualité rend la gestion des sédiments pollués très délicate.

Le bassin supérieur du Litani a été choisi comme domaine de travail, pour les deux raisons suivantes : (i) Le bassin de Litani occupe le premier rang en termes de superficie (2175 kilomètres carrés), soit environ 20% de la superficie du Liban, situé à 80% dans la vallée de la Bekaa (partie proposée à étudier) et 20% au Sud-Liban (Office National du Litani). Plusieurs sources de pollution affectent la qualité d'eau de la rivière : activités

domestiques 30%, activités agricoles et les activités d'irrigation périodique 65%, activités industrielles 5%. (ii) sur un plan pratique, plusieurs projets et études ont été réalisés sur cette rivière depuis le milieu des années 1950 pour servir à la production d'énergie hydroélectrique, pour irriguer le terrain agricole et pour assurer l'eau potable pour la région de la Bekaa ainsi que la côte sud du Liban. Différents projets de recherche ont été établis, la plupart ont traité des approches de gestion de ressources hydrauliques d'eau, mais la qualité de l'eau dans la rivière Litani n'est pas encore surveillée d'une manière spécifique.

Toutefois, ces projets sont insuffisants pour déterminer l'origine des particules transitant dans la rivière et faire la part en chaque point des différentes contributions : agricoles, urbaines, industrielles. Il est donc essentiel de quantifier et d'analyser la quantité et la qualité des réserves en eau et de trouver le moyen de gérer cette ressource pour en assurer la durabilité.

Le problème à résoudre est celui de la mauvaise qualité des ressources hydriques, spécialement dans la plaine de la Bekaa (bassin supérieur) où les sources principales et les eaux souterraines sont polluées. Cette situation provient du manque de traitement des eaux usées. Celles-ci sont rejetées directement dans les cours d'eau et dans les réseaux d'irrigation, sans aucun traitement. En raison de l'absence de données sur la qualité de l'eau, nous proposons dans cette étude de vérifier tous les paramètres de pollution du bassin supérieur qui constitue la majorité de la surface du bassin.

Plusieurs facteurs permettent de choisir cette partie. Parmi ces facteurs on peut citer :

- absence et carence des informations sur la qualité d'eau dans ce bassin;
- utilisation de cette eau dans l'irrigation avec l'absence des stations d'épuration des eaux usées.

Nous proposons la réalisation des analyses quantitative et qualitative (teneurs et normes) des facteurs physicochimiques et microbiologiques d'eau durant des intervalles de temps bien déterminés. Les objectifs de ce travail de thèse se situent au cœur de la

problématique visant à définir un mode de gestion des eaux et des sédiments extraits qui puisse satisfaire des contraintes économiques et des exigences telles que la nécessité de préserver les usages des milieux, et des exigences environnementales.

Cette étude a pour objectif d'établir un chiffre global sur les ressources en eau dans le bassin supérieur de la rivière du Litani, et proposant ainsi une approche de gestion intégrée des ressources par plusieurs points :

1. L'évaluation et le renforcement des bases de données sur le bassin proposé, y compris les aspects physiques et anthropiques. Ceci peut être obtenu à partir d'études antérieures et les informations récoltées dans le cadre de cette recherche,

2. Évaluation des variations saisonnières de qualité de l'eau et la relation de cette variabilité avec les activités humaines,

3. Suivi d'utilisation du sol et son action sur le comportement et les tendances d'occupation du sol et leur impact actuel et futur sur la quantité et la qualité de l'eau

4. Évaluation du degré d'impact agricole et la contamination des sols sur la qualité de l'eau.

5. Étude du bilan hydrique.

6. Caractérisation des facteurs physicochimiques et microbiologiques du bassin supérieur contenant le lac de Qarraoun (construit en 1956 d'une longueur de 110m et une hauteur de 61m dont le but de conserver l'eau pour l'irrigation et pour la production de l'hydroélectricité), qui est une zone très sensible de point de vue hydro biologique et hydrogéochimique.

D'un point de vue environnemental, la gestion des sédiments nécessite d'évaluer la nature et la concentration des polluants initialement présents dans le sédiment et potentiellement remobilisables. Ainsi, les polluants restant en suspension dans l'eau et pouvant être transportés sont soit sous forme soluble soit associés à des phases solides en suspension.

Dans ce cadre, nous étudierons plus précisément la texture et la structure des particules en suspension. Le choix a été fait de se concentrer sur certains polluants métalliques qui sont non biodégradables.

Les questions auxquelles nous tenterons d'apporter des éléments de réponses peuvent être formulées comme suit :

- Quelles sont les caractéristiques texturales et structurale et comment se répartissent les métaux entre l'eau et les particules dans les sédiments extraits de la partie supérieure à l'aide d'une drague aspiratrice?
- Quelles sont les conséquences des opérations de remise en suspension sur la mobilisation des métaux de ces sédiments extraits ?

Le premier chapitre du travail est une synthèse bibliographique qui présente quatre parties:

La partie I: « *Contexte hydrographique* » qui décrit la localisation du bassin, les principaux affluents, l'anthropisation, climat, météorologie et précipitation.

La partie II: « *Contexte géologique et hydrogéologique* » qui décrit la structure géologique et tectonique.

La partie III: « *Contexte économique* » qui décrit l'importance économique et l'utilisation de l'eau de la partie supérieure de Litani.

La partie IV: Pollution des eaux. Elle définit certaines notions liées à la pollution de façon particulière, et fait un état des lieux sommaire de la pollution des eaux au Litani.

Le chapitre II est divisé en deux parties consacrées aux méthodes mises en œuvre et à la description du site d'étude.

Partie 1: décrit les procédures d'échantillonnage et les méthodes de traitement et d'analyse des échantillons naturels, des eaux et des sédiments.

Partie 2: décrit les sites, les différentes activités.

Les chapitres III, IV et V constituent le cœur de cet ouvrage :

Dans le chapitre III, nous tenterons d'évaluer si oui ou non les eaux du réseau hydrographique du bassin supérieur du Litani présentent des signes de contaminations anthropiques ou agronomiques. Les résultats font l'objet d'un article intitulé « *Physiochemical and Microbial Assessment of Water Quality in the Upper Litani River Basin, Lebanon* ». Si c'est le cas, nous tenterons de mettre en évidence les mécanismes et d'identifier les possibles sources de pollutions.

Le chapitre IV est consacré à l'évaluation du lac du Qarraoun qui est une partie de cette étude, L'interprétation des résultats font l'objet d'un article intitulé "Environmental Assessment of Water Quality in the Qara'aoun Lake through the Investigation of Physico-Chemistry and Microbial Properties". L'indice de pollution est utilisés (P_i) pour identifier quels sont les sites le plus pollués et pour détecter la source de pollution.

Dans le chapitre V, il s'agit d'identifier, de quantifier et de déterminer les facteurs favorisant la présence des métaux lourds dans l'eau et dans les sédiments. CEC, DRX, FTIR, principales analyses du composantes et matrice de corrélation sont utilisées. Facteurs de contamination sont utilisés pour évaluer les métaux lourds. Les résultats sont interprétés dans l'article intitulé: "*A Seasonally Comparison between Heavy Metals in Water and Sediments of the Upper Litani River Basin, Lebanon*".

Ces trois chapitres sont construits de façon similaire :

- i) Une partie introductive dans laquelle sont abordées les problématiques environnementales liées aux éléments étudiés.
- ii) Une deuxième partie qui présente les objectifs fixés et les moyens pour les réaliser (Stratégies d'échantillonnages, analyses...).
- iii) Une troisième partie consacrée à la présentation et à l'analyse des données.

Enfin, une conclusion générale est apportée à ce travail en dégagant les principales perspectives.

Chapitre 1
Synthèse bibliographique

Contexte hydrographique

I- Le Litani et son bassin versant

I.1– localisation géographique

Avec une longueur de 170 km, un bassin versant d'une surface de 2170 km² faisant 20 % de la surface du Liban (Al-Hajjar, 1997), le Litani est le plus long et le plus grand fleuve au Liban. Il prend sa source à Al-Oulleik dans le village de Housh-Barada dans la plaine de Bekaa et coule vers le sud parallèlement aux chaînes du Mont-Liban et de l'Anti-Liban qui l'encadrent à l'ouest et à l'est respectivement. Il dévie à l'Ouest dans des gorges profondes et prend la direction sud-ouest pour se jeter dans la Méditerranée à 7 km au nord de Tyr (Liban sud) (Figure 1).

1.

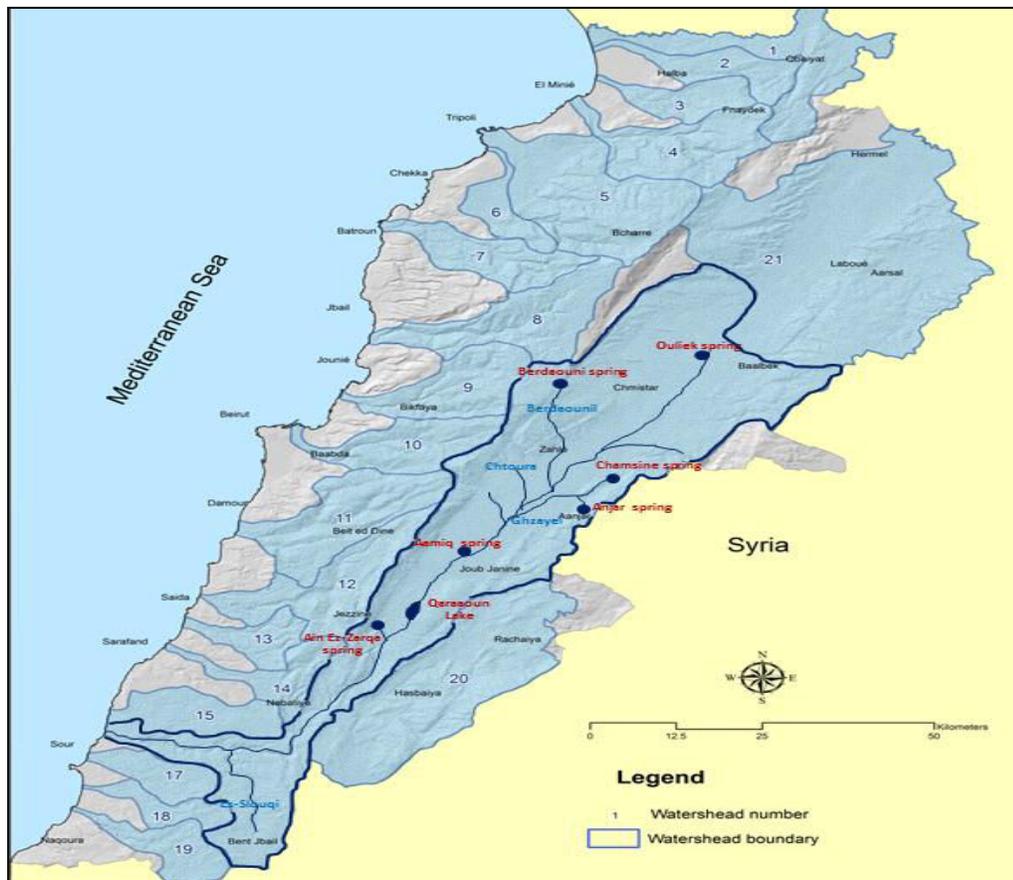


Figure 1 : Localisation du bassin versant du Litani (CNRS, 2014)

De point de vue géomorphologique, le bassin versant du Litani est divisé en deux sous-bassins (Rammal, 2007)

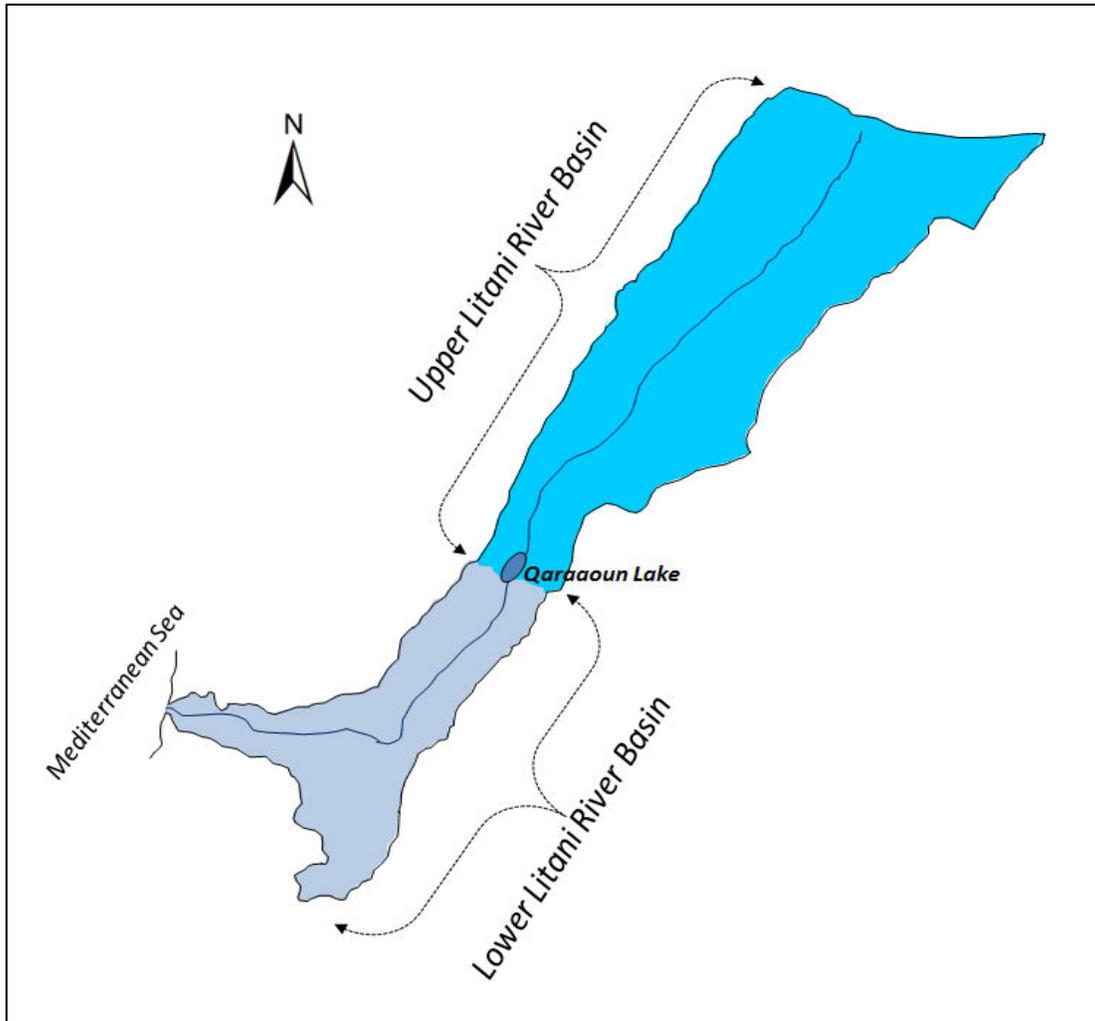


Figure 2 : Localisation de la partie supérieure

Le bassin supérieur s'étendant de sa source au village El-Oulleik au barrage de Qarqaoun qui a été construit en 1956, d'une longueur de 110 m et une hauteur de 61 m. Le lac peut stocker environ 220 millions de mètres cubes de l'eau dont 160 millions de m³ sont utilisés annuellement pour l'irrigation de 27,500 hectares et pour la production de l'hydroélectricité (60 GWh⁻³), 60 millions de mètres cubes pour utilisation au cours de la saison sèche (provisionnement en eau domestique). A lui seul, le bassin versant supérieur du Litani fait 15,3% de la surface du Liban (Figure 2).

Le bassin inférieur s'étendant du lac Qarraoun jusqu'à son embouchure dans la mer méditerranéenne au sud du Liban.



Figure 3 : Embouchure du lac de Qarraoun

I.2- Bassin Versant

Le bassin versant du fleuve Litani, qui est environ 2170 km² englobe deux orientations différentes : La NNE-SSW dans la plaine de la Bekaa avec un écoulement dirigé vers le sud, et la EW au sud du Mont-Liban au niveau de la plaine côtière. En fonction de ses propriétés physiques et hydrologiques, en particulier le gradient de pente, le rapport largeur / longueur ainsi que le réseau de cours d'eau, le bassin versant du Litani peut être subdivisé en quatre sous-unités majeures (Rammal, 2007). Ce sont: la haute Bekaa, la Bekaa moyenne, Basse-Bekaa, et les zones côtières (Figure 4).

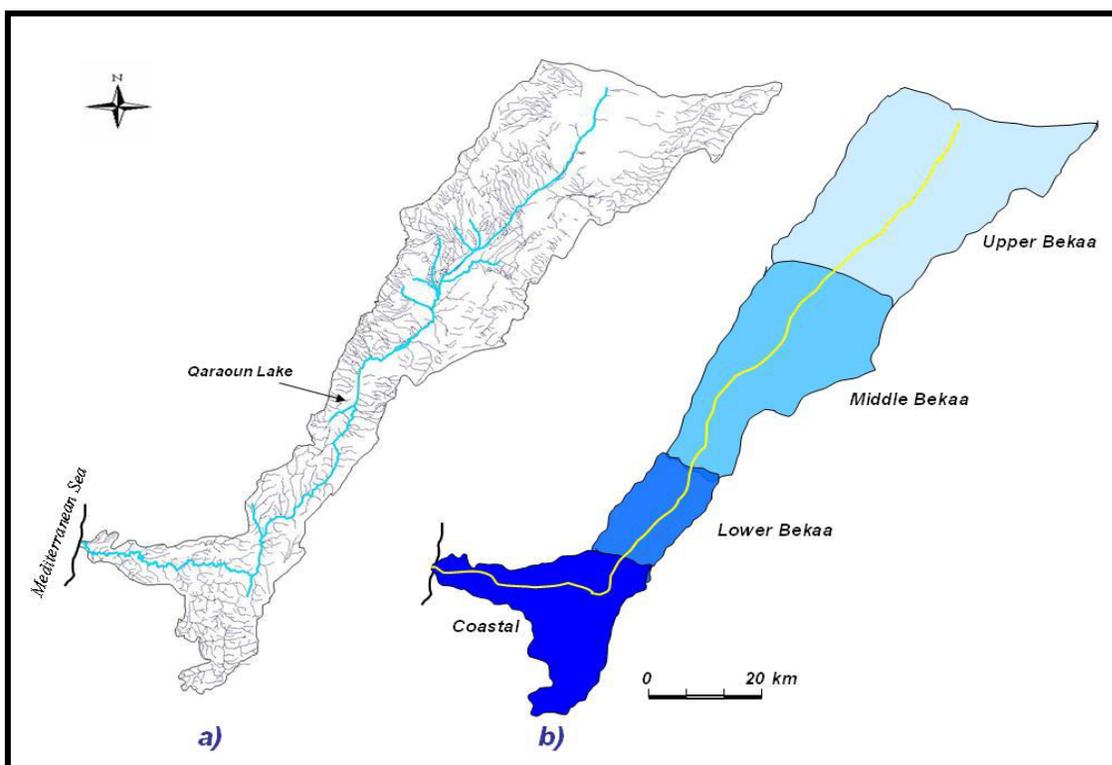


Figure 4 : Simplification de système de drainage du bassin du Litani (a) et de ses unités

Tableau 1 : Caractéristiques générales du Bassin supérieur

Sous- Bassin	Haute Bekaa	Bekaa centrale	Ouest de la Bekaa	Littorale
Superficie (km ²)	683	568	377	542
Direction et Orientation	NNE-SSW	NNE-SSW	NNE-SSW	E-W
Debit (M.m ³ /an)	295	411	641	130
Pente (m/km)	10	20	25	65
Largeur /Longueur ratio	0,8	0,49	0,61	0,43
Densité de Drainage (km/km ²)	0,81	0,75	0,71	1,12

Chacun de ces sous-bassins versants possède ses propres propriétés comme indiqué dans le tableau 1. Il est clair que la largeur de l'ensemble du bassin versant du Litani devient plus étroite en allant du nord (Haute-Bekaa) au sud (Basse Bekaa), d'une largeur d'environ 30 km à moins de 10 km.

I.3- Anthropisation

I. 3.1- Population

Le Bureau Central des Statistiques (BCS) a estimé la population du Liban à 4 millions d'habitants en 1997. Cette population augmente de l'ordre de 1,65% par an (CAS Bulletin/No1, 2000). Le dernier recensement officiel a eu lieu en 1932 et depuis cette date toutes les données étaient basées sur des spéculations.

Le nombre des habitants du bassin versant du Litani est à peu près 539 488 habitants repartis sur 286 villages et villes, avec seulement 16 villes ayant une population plus grande que 10.000 habitants (El Fadel *et al.*, 2003). La distribution de la population (Statistiques 2004 ; USAID, 2005) dans les villages principaux est la suivante: Baalbek (110.000); Zahleh (95000) ; Chtoura (30000) ; Anjar (22000) ; Joub-Jenin (16000) ; Machghara (12000).

I.4- Les Principaux affluents

Le bassin de Litani possède des quantités importantes de ressources en eaux de surface et en eaux souterraines. Au niveau du bassin versant supérieur du Litani, la géologie est principalement constituée par des strates de roches calcaires fortement perméables riches en eaux souterraines, la nappe phréatique est peu profonde et les réserves souterraines en eaux sont estimées à 104,6 Mm³, (LRA, 2002).

Le Litani à 16 affluents qui prennent leurs sources des versants Est du Mont- Liban et Ouest de l'Anti-Litani. Les deux affluents principaux du Litani sont le Ghouzaiel et le Berdawni.

Le Ghouzaiel prend sa source dans la région d'Anjar (versant Ouest de l'Anti-Liban) alors que le Berdawni prend ses sources du Jabel Sannine entre les villages Qaa-el-Rim et Hezzerta (versant Est du Mont liban).

Les grandes sources permanentes de ses affluents, principalement celle du Ghouzaiel, maintiennent un écoulement important même pendant la période d'étiage.

I. 5- Climat et météorologie : Température de l'eau en surface

Le Liban dans son ensemble bénéficie d'un climat méditerranéen, qui, en général, est modérément froid et pluvieux en hiver, chaud et humide en été, doux au printemps et en automne. Cependant, il y a une différence notable dans la météorologie du Liban, notamment entre les régions côtières et intérieures. Ceci est bien prononcé depuis les chaînes de montagnes de l'ouest du Liban (Mont-Liban) comprenant une barrière climatique entre les deux régions (Enzel *et al.*, 2008).

Le Liban passe généralement par quatre saisons :

- L'automne du 21 septembre à 21 décembre.
- L'hivernage (saison des pluies) froide du 21 décembre à 21 mars ;
- La saison du printemps de la 21 mars à 21 juin ;
- La saison sèche chaude d'été du 21 juin à 21 septembre.

La plaine de la Bekaa et spécialement la partie nord est influencée par la mer Méditerranée ainsi que par le désert syrien au nord. Ainsi, une série de microclimats est récoltée de cette plaine ayant besoin de température et une répétition contrastée des précipitations.

Il existe un cycle thermique annuel bien net, qui présente les caractéristiques suivantes :

- La période débutant en janvier-février, montre la température minimale, avec une différence minime entre les deux mois.

- En avril on assiste à une augmentation modérée qui s'accélère ensuite pour atteindre le maximum en juillet-août. La période de température élevée ($> 25^{\circ}\text{C}$) débute en juin et se prolonge jusqu'en octobre ; aucune perturbation météorologique n'est intervenue durant cette période pouvant rafraîchir la température de l'eau qui a atteint 29°C .
- A partir du mois d'août il y a une diminution régulière de température se prolongeant jusqu'à la fin de janvier avec un rythme presque symétrique à celui de la période d'échauffement. La valeur minimale des eaux de surface atteint 17°C en février (Abboud, 1985).

En général, sur toute la région de la partie supérieure du Litani, la température peut s'abaisser à $- 0^{\circ}\text{C}$ ou $+5^{\circ}\text{C}$ en hiver et atteindre $+35^{\circ}\text{C}$ et même 40°C en été. L'écart diurne reste voisin de 7°C durant toute l'année.

La moyenne de température est de 23°C elle varie en fonction des altitudes, se caractérise par de larges fluctuations entre le jour et la nuit. Dans les régions montagneuses plus de 2000 m, le maximum reste au dessous de 25°C .

Dans la figure 5, on remarque que la température des eaux de surface est en évolution parallèle à celle de l'air, elle atteint le minimum en janvier et le maximum en août. L'énergie radiante joue un rôle essentiel dans l'évolution du cycle thermique ; mais si directement, l'énergie solaire est la cause du réchauffement des eaux, la relation entre la température de l'eau et la durée d'insolation n'est pas linéaire si l'on considère les variations de courte période.

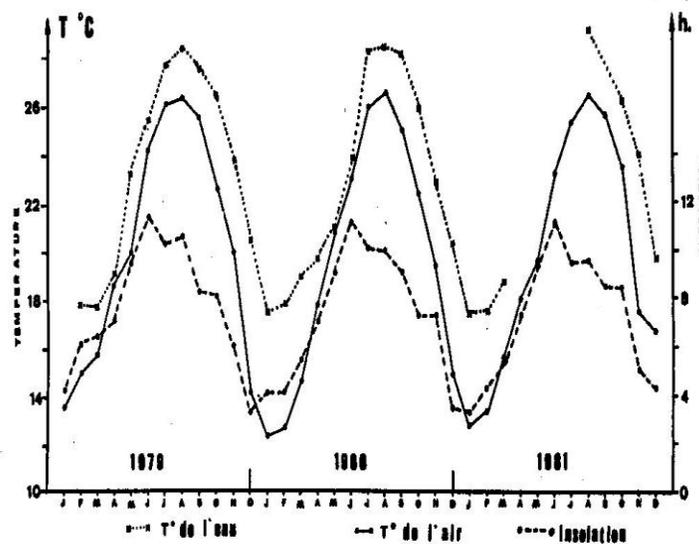


Figure 5 : Moyenne des températures de l'eau de surface en relation avec celle de l'air et L'intensité de l'insolation (Abboud, 1985)

I.6- Régime des précipitations

Le service météorologique libanais est situé à l'aéroport de Beyrouth. Il surveille les différents paramètres météorologiques comme la température, l'humidité, la pluviosité et la vitesse du vent. Avant la guerre, le Liban avait 80 stations météorologiques distribuées partout dans le pays. La plupart d'entre elles ont été détruites pendant cette guerre ce qui a provoqué une interruption dans les enregistrements de données. De nos jours, il est difficile d'établir une série chronologique continuée de la pluviométrie de la partie supérieure du bassin du Litani malgré l'existence de plusieurs stations météorologiques (Baalbek, Sarin, Ra yack, Houache el Oumara, Chtaura), ce qui rend difficile l'interprétation des données climatiques.

I.6.1- Précipitation

Le climat de la Bekaa diffère entre le nord, le centre et le sud de la plaine (différences de températures, humidité et précipitations). En allant de la Bekaa Nord vers la Bekaa centrale et encore plus loin vers celle du sud et du sud-ouest, la moyenne pluviométrique

annuelle augmente : à Baalbek elle atteint 400 mm, à Houache El Omara elle est estimée à 600 mm, et enfin au Qarraoun elle dépasse les 800 mm (figure 6). Ces précipitations sont inégalement distribuées suivant les mois de l'année, à savoir que 90% des pluies tombent entre novembre et avril (figure 7) (Climatic Atlas of Lebanon, CAL, 1982 ; TRMM, 2006). Dans le cadre de cette thèse, les calculs du bilan hydrique à la Bekaa, ont été faits sur les données climatiques obtenues avec l'aide de l'observatoire de Haouch el Omara (Bekaa centrale), l'observatoire de l'aéroport national de Beyrouth de l'année 2001 à l'année 2010.

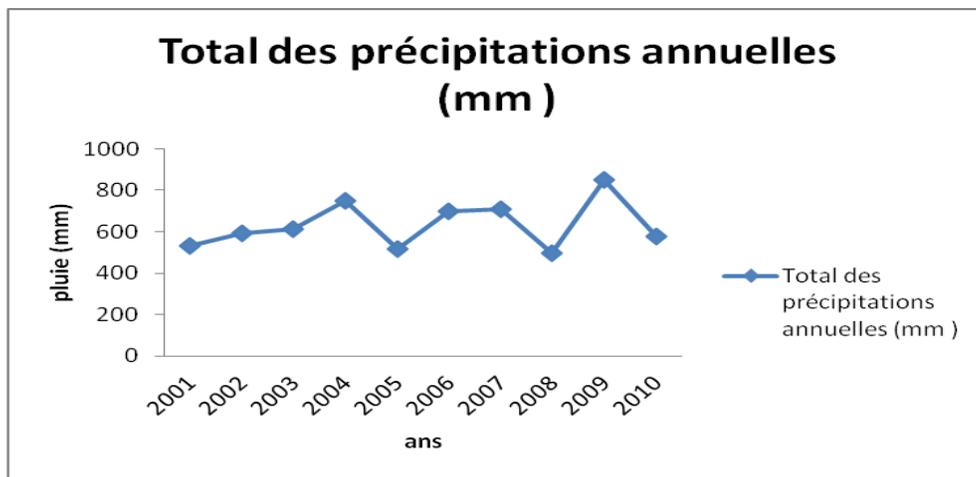


Figure 6 : Variation de la précipitation annuelle 2001-2011

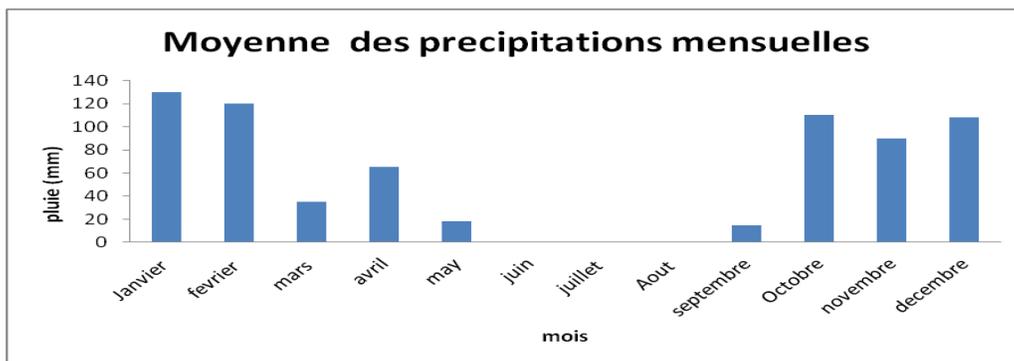


Figure 7 : Moyenne mensuelle des précipitations dans la partie supérieure de Litani

Chaque saison définit la direction et la vitesse du vent dominant. Toutefois, la direction dominante de ces vents est principalement vers l'ouest. (CAL, 1992). Dans la plaine de la Bekaa, l'humidité varie entre 35 et 75%. L'humidité est maximale (75%) en décembre-janvier, elle est minimale (45%) en juillet. L'évapotranspiration est maximale en juillet (182 mm) et minimale en décembre et janvier (22 mm). L'évapotranspiration réelle représente environ 50-55% de la quantité des précipitations qui tombent sur la Bekaa (Comair, 2003).

I.6.2- Neige

Une partie importante des sources d'eau douce est stockée temporairement sous forme de neige, donc, l'eau de fonte des neiges alimente la rivière et les sources provenant des chaînes de montagnes environnantes. Notamment dans la région de la Bekaa une quantité considérable de neige est accumulée chaque année sur les sommets des montagnes qui conserve pendant plusieurs mois. La plupart de cette neige apparaît sur des altitudes supérieures à 1000 m.

Les images satellites traitées MODIS, révèlent que la couverture moyenne de la répartition de la neige, qui tombe sur les chaînes de montagnes dans le bassin du fleuve Litani, est d'environ 550 km² (~ 25% de la superficie du bassin versant du Litani). Selon les enregistrements climatiques (CAL, 1982), l'épaisseur moyenne de la neige dans le bassin versant du Litani est d'environ 0,75 m.

Par conséquent, le volume estimatif d'eau statique provenant de la fonte des neiges dans le bassin du fleuve Litani est la suivante (Shabban, 2004) :

$$\text{La profondeur moyenne (m) } \times \text{ couvertures moyenne (km}^2\text{) } \times \text{ de l'eau / neige = rapport}$$
$$0,75 \text{ (m)} \times 550 \text{ (km}^2\text{)} \times 0,79 = 325 \text{ millions m}^3$$

I.7- Débit

Différents affluents sont distribués tout le long de la partie supérieure de Litani (table 2) avec une variation annuelle moyenne du débit de 3,08 à 44,08 (m^3/sec) (shabban, 2003) Toutefois, des mesures de débit de l'eau le long du fleuve du Litani montrent de grandes fluctuations dans le temps, avec un écart d'environ 2 m^3/sec est enregistré (Abd Al- Al, 1953). Ceci est attribué à la variation de température qui touche la neige par la fonte.

Tableau 2 : Variation Moyenne des débits dans différentes stations en 2011

Affluents	Moyenne annuelle de débit ($m^3 s^{-1}$)
Ghaleh	33,56
Amiq	24,3
Qab El-iass	23,1
Jdita	4,54
Khryzat	9,45
Chtoura	16,49
Chamsine	14,70
Ras El-Ain (Terbol)	7,02
Ain El-Bayda	8,21
Sheitta	9,69
Berdaouni	44,08
Al-Allaq	14,35
Al-Faour	3,08

Source : UNDP, 1970

La figure 8 montre que le débit des rivières augmente considérablement durant la saison des pluies avec la fonte des neiges et ruisselle avec un débit minimal et même négligeable durant la saison sèche entre septembre et octobre.

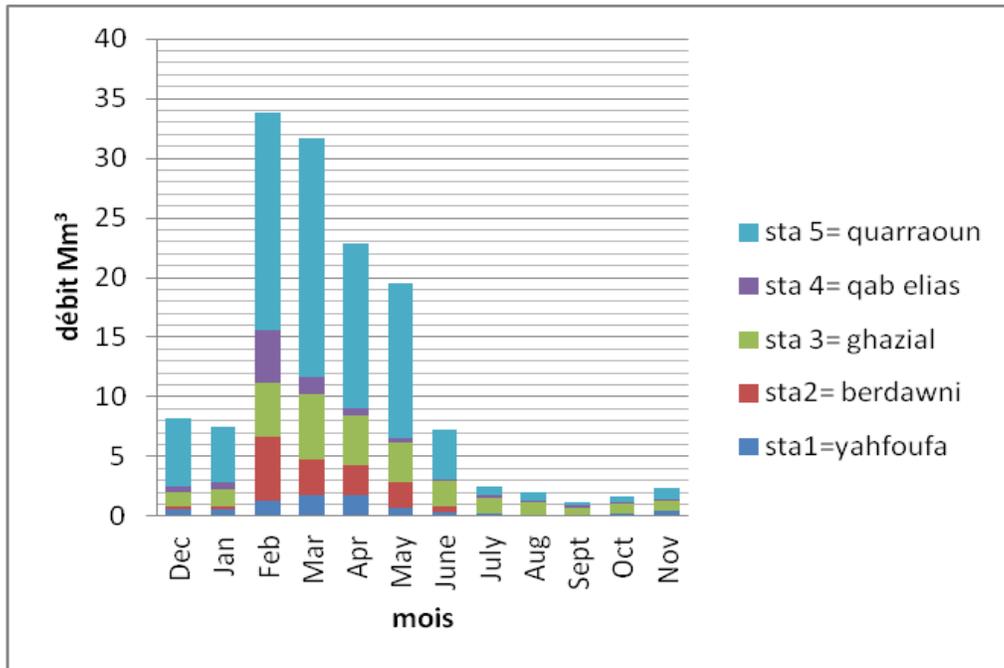


Figure 8 : Variation annuelles des débits dans différent station

Dans le cadre de cette thèse, les calculs des débits ont été faits sur les données obtenues par les stations de jaugeage de l'ONL (Office National of Litani, 2010) à Beyrouth.

L'observation de la figure 9 montre une diminution importante de débit durant ces derniers 10 ans.

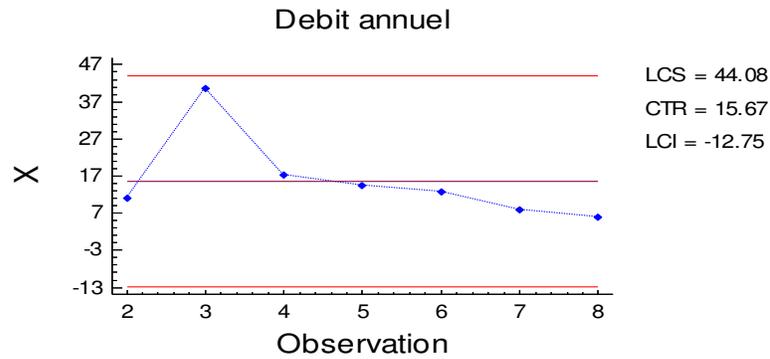


Figure 9 : Variation du débit à la station Berdawni

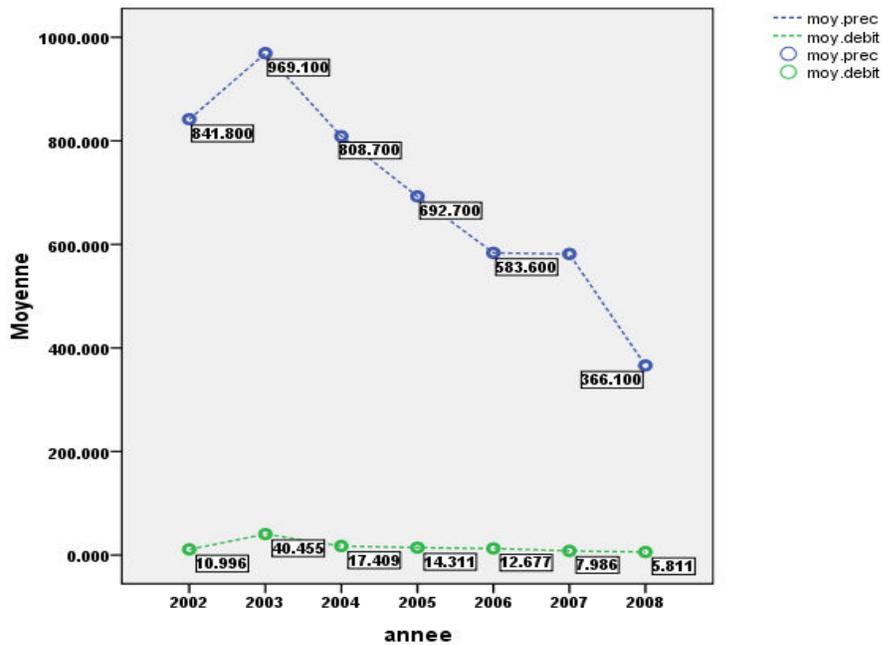


Figure 10: Relation entre le débit et la précipitation dans la station de Berdawni

Une relation importante existe entre le débit et la précipitation, durant ces derniers ans on remarque une chute importante des quantités de précipitations de 841,6 à 366,4m³s⁻¹ tandis qu'on a une stabilité dans les valeurs des débits (figure 10).

I.8- Caractéristiques des sols

Les caractéristiques des sols dans le bassin supérieur du Litani impliquent le type de sol non calcaire avec une teneur pauvre en matière organique. Les terrasses font une partie de nombreuses berges qui sont beaucoup mieux drainées que la plaine d'inondation active. Les sols terrasses sont normalement bien homogénéisés. En général, ils contiennent au moins quelques minéraux altérables dans les fractions de limon et de sable. Ils se produisent souvent dans des positions de terrain qui permettent la décharge superficielle de l'eau en excès (Chalhoub, 2009). Ces sols sont caractérisés par une texture moyenne et ont une bonne stabilité structurale, une porosité élevée, la capacité de l'eau a une bonne tenue et un bon drainage interne. En outre, ils ont une réaction du sol neutre à légèrement acide, une fertilité chimique satisfaisante et une faune des sols actifs.

I.9- Exploitation du sol de la région

L'exploitation du sol dans le bassin versant en particulier au niveau du bassin supérieur du Litani (tableau 3 et figure 11) exerce une pression remarquable qui affecte les besoins d'approvisionnement en eau, la qualité de l'eau et les écosystèmes de région.

Tableau 3 : Exploitation du sol au niveau du bassin supérieur du Litani

Catégories	Terrains utilisés (%)
Terrains vagues	12,70
Fermes	0,10
Foret	2,20
Arbre fruitiers	6,30
Industries/ Commerce	0,06
Terrain marécageux	1,10
Olive	0,50
Champs d'agriculture	24,00
Parcs et jardins	9,50
Agricultures protégés	0,06

Carrières et sites de constructions	0,55
Prairies	37,00
Surface urbains	1,50
Vignerons	4,09

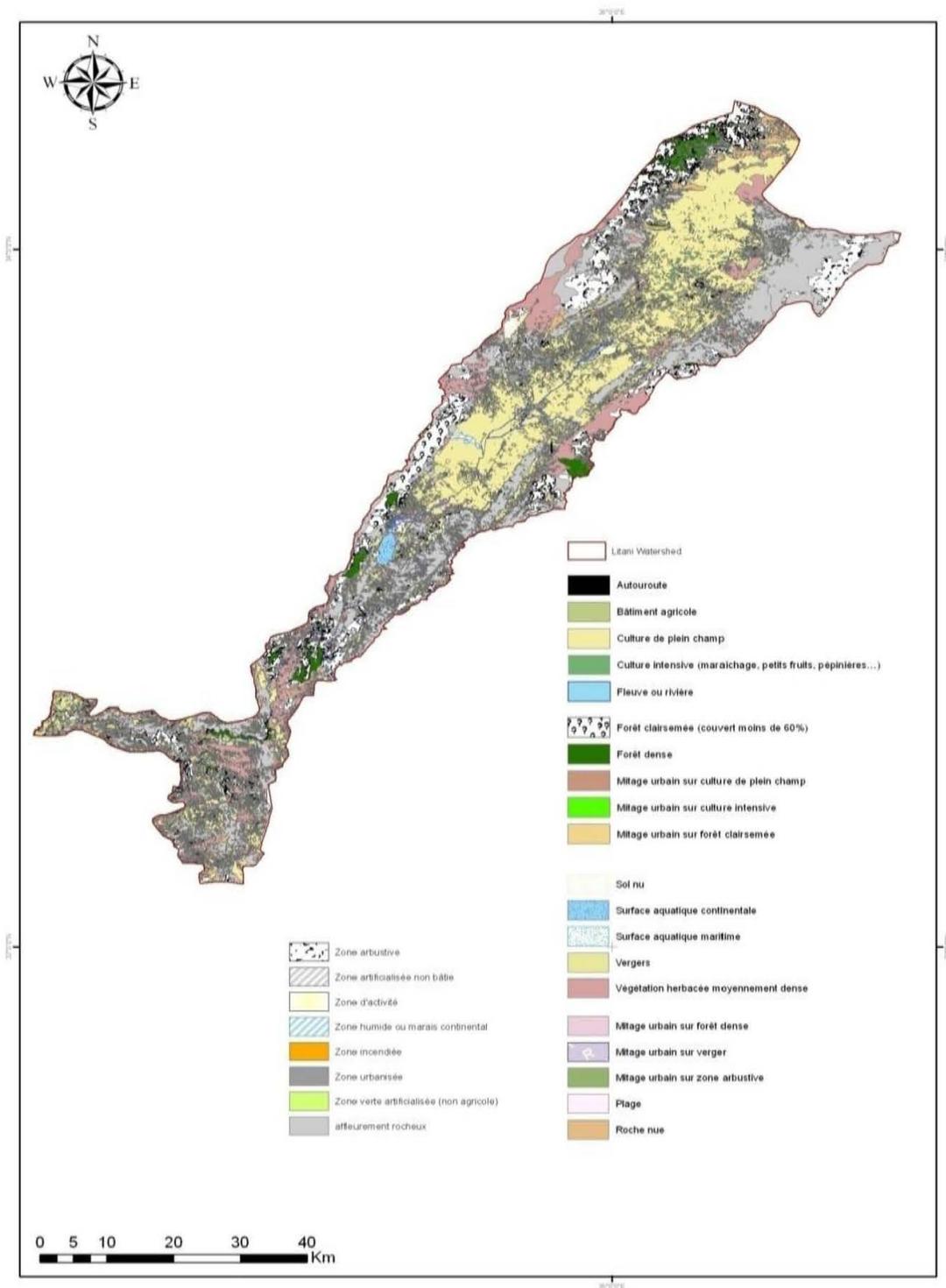


Figure 11 : Carte d'exploitation du Sol du Bassin Supérieure du Litani (CNRS, 2010)

Contexte géologique et hydrogéologique

Géologie du fleuve Litani

Dubertret (1953) considérait que le Liban correspond à un graben (la Bekaa) avec deux horsts (Mont Liban et Anti-Liban). Les travaux récents faits à l'Université Américaine de Beyrouth par Buttler et al. (1999) ont permis d'identifier trois structures principales, le Mont Liban, la Bekaa et l'Anti-Liban.

L'Anti-Liban est le secteur le moins connu géologiquement de tout le pays. Dans cette partie, nous essayons de réunir toutes les données existantes et de les appuyer par des observations sur le terrain afin d'aboutir à la reconstitution de l'histoire géologique du secteur. Auparavant, les seuls documents disponibles étaient ceux de Dubertret (1953) et des Nations-Unies (1969).

Ensuite, une synthèse tectonique et structurale était nécessaire pour la reconstitution de l'histoire géologique du secteur. La description morphologique des différentes parties du paysage conduit à proposer différentes hypothèses s'appuyant sur les témoins morphologiques des différents processus successifs.

II.1- Contexte géologie général de l'Anti-Liban

Deux massifs montagneux orientés N.NE-S.SW, le Mont-Liban et l'Anti-Liban, séparés par la plaine de la Bekaa, culminent à plus de 2600 m (figure 12). Le premier est fait de plateaux irréguliers, le second d'un seul plateau ramassé et d'une suite de fines lignes montagneuses qui divergent en éventail au nord et nord-est de Damas.

L'Anti-Liban s'étend sur près de 120 km avec une largeur très régulière, de 20 km, entre la Bekaa (1000 m) à l'ouest, et les chaînes de la Damascène à l'est (Hakim, 1985). L'Anti-Liban est formé de deux compartiments distincts séparés par le couloir rectiligne de Madaya-Sarghaya.

Ce domaine montagneux est un massif calcaire, rude et dénudé. Il descend avec une pente régulière d'environ 9% vers la Bekaa septentrionale et la plaine de Hessia au NE ;

par contre la retombée vers l'est et vers le couloir de Madaya-Sarghaya est assez abrupte.

Du point de vue hydrographique, l'Anti-Liban est drainé vers le sud et l'ouest par le Litani et vers le nord par l'Oronte, et constitue dans sa partie centrale vers l'est le bassin versant de Barada.

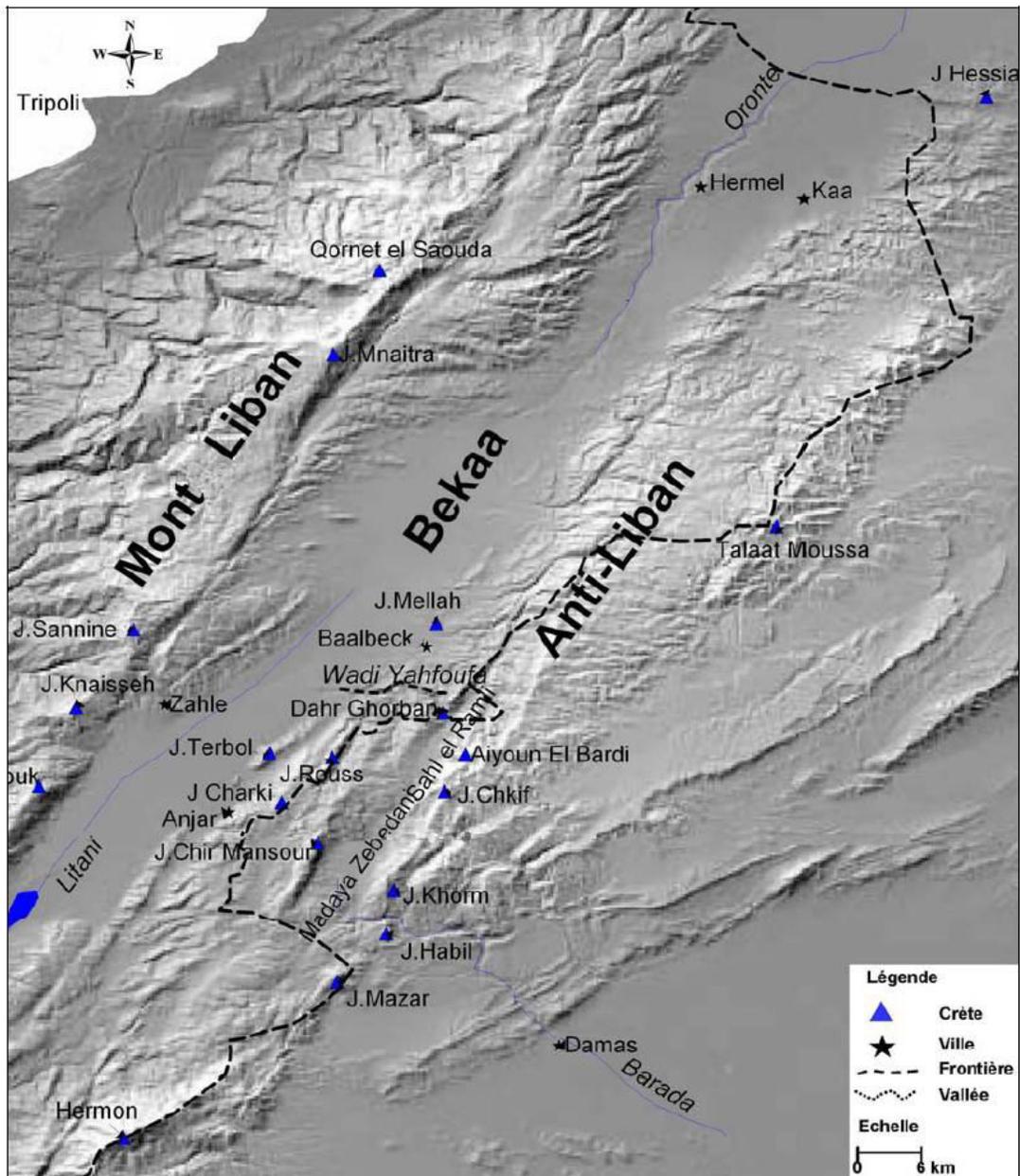


Figure 12 : Carte présente l'orientation du Litani entre le Mont Liban et L'Anti Liban (Daeron, 2005)

II.2- Stratigraphie

Les sédiments les plus anciens rencontrés sont d'âge jurassique inférieur, âgés d'environ 200 millions d'années. Le Liban a été peu étudié, les études géophysiques semblent indiquer qu'une épaisse section sédimentaire se trouve entre le Jurassique inférieur et le socle précambrien (Dubertret, 1953).

Une première forte surrection à la fin du Jurassique a eu comme résultat le dépôt de grès continentaux de grande extension au Néocomien suivie d'une transgression généralisée durant l'Aptien, à l'origine des calcaires récifaux, précurseurs de la grande transgression cénomanienne (figure 13). Puis, la mer est restée jusqu'à la fin de l'Eocène. Une tendance à l'émersion vers la fin du Turonien est marquée par le dépôt de calcaire blanc à « stylolites » de faciès récifal.

Il n'existe pas des formations de l'Eocène terminal ni de l'Oligocène. Le Miocène marin semble être limité à la zone côtière. Dans la Bekaa, Le Néogène est représenté par des dépôts continentaux, principalement par des grès et des conglomérats.

Donc, deux cycles sédimentaires importants sont responsables de la sédimentation dans le secondaire : la transgression jurassique suivie d'une émersion à la fin du Jurassique puis de nouveau une transgression à la fin du Crétacé inférieur s'étendant jusqu'à la fin de l'Eocène.

La région du Mont Liban et de l'Hermon est mieux connue que celle de l'Anti-Liban. Les différences lithologiques ne sont pas importantes, mais les épaisseurs sont variables d'un endroit à un autre.

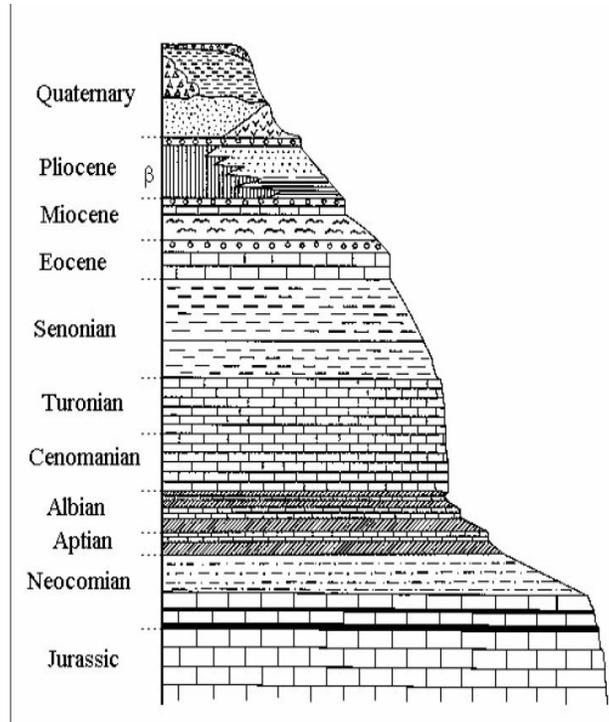


Figure 13 : log stratigraphique (PNUD, 1970)

II.2.1- Le Jurassique

Le Jurassique est visible dans les régions hautes du Liban et aussi dans les gorges entaillées par les rivières.

Voici une description rapide du Jurassique observée sur le versant occidental de l'Hermon, de la base au sommet:

- Lias : Grès à lignite associé à du calcaire
- Bajocien - Bathonien - Callovien inférieur : environ 1500 m de calcaires et dolomies contenant de bas en haut:
 - a- 600 m de calcaire dolomitique sombre
 - b- 150 m de calcaire brun et quelques intercalations de minces lits marneux à faune bathonienne.
 - c- 700 m de calcaire fin, gris clair,
- Callovien inférieur : calcaires gris avec fines intercalations marno-calcaires ;15 m ;
- Oxfordien : marno-calcaires, 45m ;

- Lusitanien : marnes argileuses passant à du calcaire blanc, 70 m
 - 1- Marne argileuse grise avec concrétions d'hématite (30 m)
 - 2- Calcaire blanc, en bancs de 20cm- 25 cm.
- Kimméridgien – Tectonique - Portlandien : Calcaire dur, récifal (55 m):
 - 1- Calcaire massif, récifal (15 m)
 - 2- Calcaire brun, marneux, parfois oolithiques (40 m)

Le Jurassique se termine par une régression généralisée.

Au Liban, le Jurassique affleure sur 900 km² dans l'Anti-Liban et principalement dans L'Hermon.

II.2.2- Crétacé

Les roches du Crétacé comprennent une ceinture de la succession de roche qui est parallèle à la délimitation de faille de Yammouneh (c.-à-d. NNE-SSW). Leur répartition géographique est également structuralement contrôlée. Ces roches peuvent être bien notées dans le nord-ouest du bassin du Litani. Les géologues du Moyen -orient subdivisent le crétacé en trois parties :

- Crétacé inférieur : le grès de base + l'Aptien ;
- Crétacé moyen : l'Albien + le Cénomaniens + le Turonien.
- Crétacé supérieur : le Sénonien

II.2.2.1- Crétacé inférieur

Néocomien-Barrémien (C1, épaisseur Variable) : grès quartzitique et calcaires avec des intercalations de siltstone, argiles ligniteuses, calcaires inter stratifiés localement avec les schistes argileux et sablonneux. Tufs apparaissent parfois dans cette formation, tandis que certaines intrusions basaltiques semblent marquer la frontière entre le Jurassique et le Crétacé.

- Aptien inférieur (C2a, 250 m) : c'est l'Aptien de Zumoffen, calcaire moyennement épaisse-lités, clastique, interstratifié avec des calcaires marneux, argileux et sablonneux et les schistes.

- Aptien supérieur (C2b, 50 m) : massifs épais lités, joints, stylolitique, partiellement karstifié calcaire et calcaire dolomitique.

II.2.2.2- Crétacé Moyen

- Albien (C3, 200 m) : minces lits, de calcaire marneux, inter-stratifié avec des marnes.

- Cénomaniens (C4 > 700 m) : massif de minces lits, très fracturé, bien karstifié de calcaire dolomitique et calcaire, avec quelques minces lits de calcaire marneux.

II.2.2.3- Crétacé supérieure

- Turonien (C5, 200 m) : moyennement épaisse à minces calcaires lités, marneux, avec nodules de chert (figure 14 et 15).

- Cénomaniens (C6, 400 m) : marnes et calcaires marneux, changeant de massifs, fracturées friable dans certaines localités.



Figure 14 : Le Cénomaniens au voisinage de la source d'Anjar

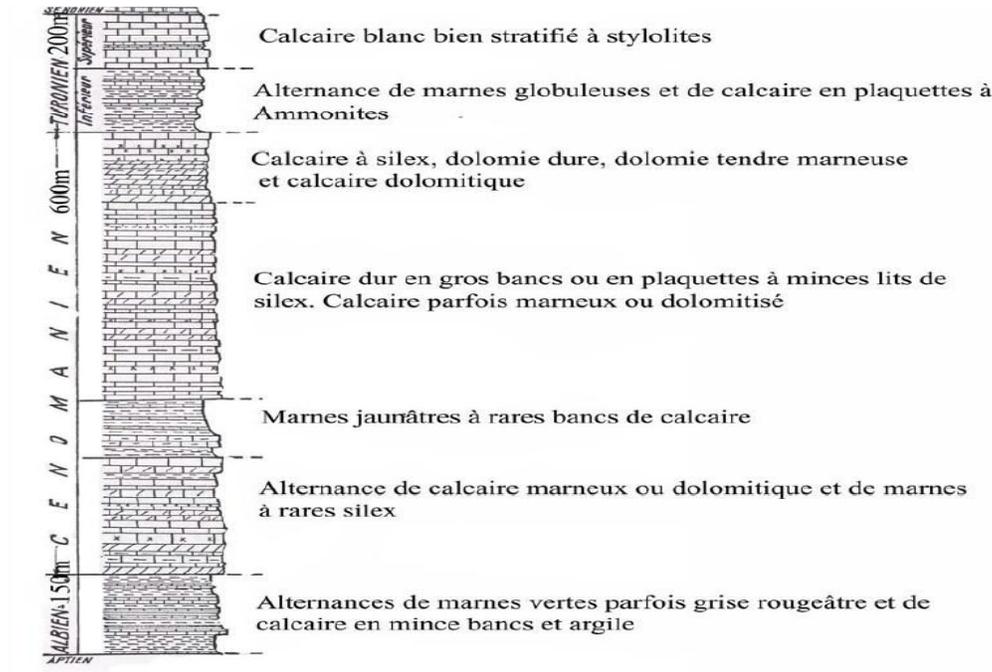


Figure 15 : log stratigraphique du Cénomaniens-turonien sur le flanc ouest de l'Anti-liban (Sabbagh, 1961)

II.2.3- L'Éocène

- L'Yprésien (e₁, 370m) : modérément de marnes calcaires litées épais, crayeux et marneux.
- Lutétien (e₂, 800 m) : moyennement épais de minces lits, très fracturé et articulé, partiellement karstifié de calcaire nummulitique avec des nodules de chert, interstratifiés avec des calcaires marneux.

II.2.4- Miocène

- Burdigalien (m₁, 100 m) : continentale, dépôts lacustres de calcaire friable, de marnes, avec des marnes silteuses.
- Vindobanien (mcg, 350 m) : calcaire conglomératique épais et calcaire clastique.

II.2.5- Pliocène

À Zahleh (Bekaa centrale), 500 à 600 m de conglomérats surmontant 800 – 900 m de marnes et à des lignites, les deux formations ont un pendage de 30-35° vers le SE. La marne étant pontienne, le pondingue de Zahlé pourrait correspondre à une activation de l'érosion au début du Pliocène.

II. 3- Le Quaternaire

La plaine de la Bekaa semble être le résultat de l'alluvionnement quaternaire. L'épaisseur de ses dépôts reste imprécise (Dubertret, 1953).

L'alluvionnement a atteint la ligne des collines éocènes du côté de l'Anti-Liban et l'a même dépassée dans la région d'Anjar. On relie au Quaternaire la formation des sols de la Bekaa ainsi que d'importants cônes de déjections traînées d'éboulis, localisés en contrebas des abrupts calcaires cénomaniens.

II. 4- Structure géologique et tectonique

II. 4. 1 - Faille

Buttler *et al.*, (1999) a permis d'identifier trois structures principales, le Mont Liban, la Bekaa et l'Anti-Liban. Ces structures ont été déformées et cassées par une série de failles majeures et secondaires. Localement, il existe de petits plis mais généralement les calcaires ont été plus déformés par des failles que par des plis.

Deux failles importantes sont à citer dans la Bekaa : la faille la plus longue, orientée NNE-SSW, est celle de Yammouneh séparant le Mont Liban de la Bekaa et qui est jalonnée par une série de cuvettes fermées qui sont des pull-apparts dus aux mouvements de la faille. Les plus importants sont Yammouneh et Oyoun Orghoch. Cette faille peut avoir des rejets verticaux variables de 400 à 2000 m et elle est considérée comme l'accident principal de la région. Les travaux menés par Daeron (2005) ont permis la datation de la faille et son mouvement horizontal. Cette faille a commencé à fonctionner autour de 12 Ma comme la frontière de la plaque Arabie avec le morceau oriental de la plaque africaine. Le résultat de son fonctionnement est un déplacement de

50 km de la Bekaa vers le nord. Actuellement, des évidences laissent penser que la faille a fonctionné au cours des derniers milliers d'années (Daeron, 2005).

Une deuxième faille, celle de Serghaya, de direction NNE-SSW, prend naissance dans les contreforts de l'Hermon. Elle coupe l'Anti-Liban en diagonale à proximité de Baalbek où elle disparaît sous la plaine de Kousseir en Syrie. Cette faille est aussi un décrochement et peut atteindre 2000 m de rejet vertical. D'autres failles parallèles à la faille de Serghaya, les failles de Rachaya et Hasbaya découpent l'Anti-Liban. Il existe d'autres failles secondaires dont le déplacement varie de quelques centimètres à plusieurs kilomètres dont les plus importantes sont celles de Rachaya et de Roum.

II. 4. 2 – Plis

Les deux chaînes du Mont-Liban et de l'Anti-Liban représentent la structure plissée régionale, donc la zone d'étude englobe un certain nombre de plis locaux qui sont souvent accompagnés de failles et de zones de flexion locales. Cependant, structures anticlinales sont dominantes, dans de nombreux cas, on les trouve à se joindre à un jeu de l'anticlinal-synclinal en raison de l'effet de compression tectonique. Cela permet de créer plusieurs sources locales du type de dépassement de capacité, mais avec un débit limité, comme les ressorts situés près de Jeb Jannine - Qaraoun zone.

De l'anticlinal de Hermon, l'alignement global de l'axe est orienté presque NNE-SSW, parallèle à la faille de Yammouneh, alors qu'il plonge du côté ouest pour former une structure monoclinique.

II.5 - Fracture des systèmes

Les systèmes de fractures sont dominants dans le bassin du Litani, exposant des ensembles multiples des fissures et des articulations, notamment dans les formations de hard rock, c'est-à-dire de dolomite et de calcaire. Le développement de ces systèmes reflète les structures rocheuses instables et probablement un mouvement tectonique continu, comme en témoignent les strates à proximité où il existe des structures à grande échelle. Ils ont un rôle essentiel dans l'amélioration relativement la perméabilité de la roche, ainsi que le développement de phénomènes karstiques.

II .6- Système karstique

Il est défini par Mangin (1974) comme : l'ensemble au niveau duquel les écoulements de type karstique s'organisent pour constituer une unité de drainage. Le système karstique peut être constitué uniquement de formations carbonatées karstifiées : il s'agit alors d'un système karstique unaire. Lorsque le système karstique comprend aussi des formations non karstiques, soumises à des écoulements de surface drainés par des pertes, il est dit binaire.

Le karst est un aquifère constitué par une zone d'infiltration et une zone noyée. Contrairement à tous les aquifères, poreux et fissurés, l'aquifère karstique est soumis à une évolution morphologique, du fait de la dissolution de la roche et l'évacuation des matières dissoutes par les écoulements souterrains. Cette évolution modifie considérablement ses caractéristiques hydrodynamiques initiales (Mangin, 1975 ; Bakalowicz, 1979 ; Bakalowicz et Mangin, 1980).

Cette évolution conduit à distinguer l'aquifère karstique des autres aquifères par une organisation hiérarchisée des vides parcourus par l'eau.

La Karstification occupe une grande superficie dans le bassin du Litani, notamment dans les régions montagneuses du Mont-Liban et l'Anti-Liban où les roches carbonatées sont mis au point). Il existe deux types de Karst principal comme : dolines et lapies.

Les Effondrements ont une contribution importante à la collecte des eaux de surface et elles sont caractérisées par leur lien avec les canaux karstiques souterrains, par conséquent, transport de l'eau sur de longues distances dans la création de nombreuses sources karstiques, comme sources d'Anjar, Yammouneh, Berdaouni, Khryzat. Lapies sont connues avec leur association aux systèmes de rupture longitudinale, donc tenir compte de la propriété de la recharge de l'eau de surface.

II.7 - Les eaux souterraines

Les eaux souterraines dans le bassin du fleuve Litani a moins d'attention que celle des eaux de surface, à l'exception de la nappe superficielle des dépôts quaternaires. Cela peut être dû aux facteurs suivants:

Le nombre élevé des affluents de la rivière qui atteignent la plupart des endroits où les besoins humains en eau est nécessaire.

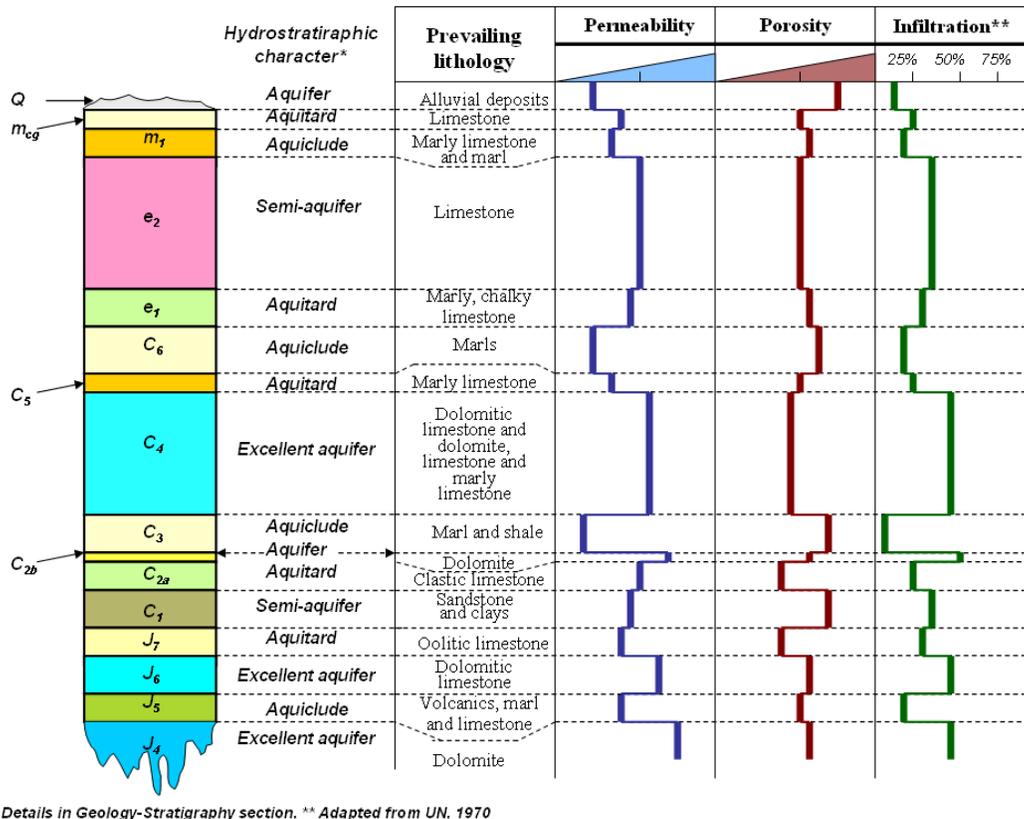
La plupart des puits sont privés, qui n'ont pas d'études professionnelles ou d'enregistrements et n'ont aucun contrôle gouvernemental.

Par conséquent, aucun nombre déterminé de puits forés est connu dans le bassin du fleuve Litani, mais certainement il dépasse 5000 dans la Bekaa et 4000 sur la zone littorale.

Toutes les études précédentes n'ont pas donné de détails sur l'utilisation des eaux souterraines, et seuls quelques échantillons sélectifs ont été prélevés dans les puits forés pour une enquête de qualité de l'eau.

Selon la séquence hydro stratigraphique de formations rocheuses dans la région (tel que mentionné dans les sections précédentes), la région constitue une variété de couches rocheuses de caractère lithologique, de contexte géologique et d'une superficie (Shaban *et al.*,2006).. Principalement, les roches carbonatées (calcaire et dolomie) sont dominantes et différents avec intercalation des formations sableuses, argileuses et volcaniques. Chacune de ces formations est propriétaire de caractère spécifique hydrostratigraphique en fonction de leur lithologie et de leur structure. Cependant, seulement trois d'entre eux peuvent être considérés comme des formations aquifères excellentes et accessibles (Figure 16). Ce sont les Kimmeridjien (J6), Cénomaniens (C4) et les dépôts quaternaires, dont les deux premiers sont principalement composés de massifs, lits épais, très fissurés, articulés et de calcaires bien karstifiés et calcaires dolomitiques, interstratifiés avec des minces couches de calcaires marneux. Ces deux aquifères sont caractérisés par une productivité souterraine importante. Alors que

l'aquifère Quaternaire, en dépit de son utilisation courante, a une productivité limitée qui peut servir de source locale pour les besoins en eau.



* Details in Geology-Stratigraphy section, ** Adapted from UN, 1970

Figure 16 : Section hydrostatiques du bassin du Litani (Shaban, 2006)

Même si le Bajocien (J4) et la formation et de la haute Aptienne (C2b) ont également des propriétés aquifères, mais le premier a une exposition très limitée dans la zone d'étude, tandis que le second est relativement mince (< 50 m) avec quelques expositions ouvertes.

Le fort potentiel des aquifère J4 et C4 est dû au système de porosité secondaire et ils comprennent aussi des fractures, ce fort potentiel se traduit par un degré élevé de perméabilité et de stockage (Shaban *et al.*, 2006). En outre, de nombreux aquifères perchés existent localement avec un rendement limité d'eau souterraine. Les formations

rocheuses restantes sont soit des aquicludes (ne supportent pas les eaux souterraines) ou aquitard (eaux souterraines avec roulement dans une certaine mesure seulement). Certaines autres formations sont des «semi-aquifères» parce qu'elles possèdent la propriété aquifère, mais limitées dans leur volume en raison d'ouvrir l'exposition (par exemple, C2b), ou d'intervenir avec la lithologie compactée (C1).

La superposition des roches fracturées (karst) fie à des lithologies imperméables (par ex marne et d'argile) les rend appropriées pour le stockage des eaux souterraines (Dubertert, 1995) and (Beydoun, 1972). De plus, l'existence de systèmes de failles contribue également à l'accumulation des eaux souterraines, notamment le long de la faille entre les deux lithologies différentes.

Les niveaux des eaux les plus remarquables (nappe phréatique) sont attribués aux deux principaux aquifères (J6 et C4). Néanmoins, chacun d'eux à ses propres niveaux de la nappe phréatique, les deux niveaux changent d'une région à l'autre.

Contexte économique

III.1- L'utilisation de l'eau dans le bassin versant du Litani

La seule source d'eau de surface dans la partie supérieure du bassin qui s'étend sur une superficie 1,600 km² de Baalbek jusqu' à le lac de Qarraoun (15,3 % de la surface totale de Liban) est le Litani et ses affluents, si on mit à part les eaux de la nappe phréatique. Ces eaux sont utilisées pour les besoins domestiques, industriels et agronomiques.

III.1.1- l'eau pour les besoins domestiques et industriels

Les districts d'eau, coalisés sous le contrôle de gestion des autorités de l'eau, dans la partie supérieure du bassin du Litani sont:

- a- le district d'eau de Baalbek- Hermel
- b- le district d'eau de Zahlé et des environs
- c- le district d'eau de Chamsin

Dans ces districts, la figure 17 montre les principaux villages accessibles à l'eau, et la figure 18 montre les principales sources d'approvisionnement pour les demandes domestiques.

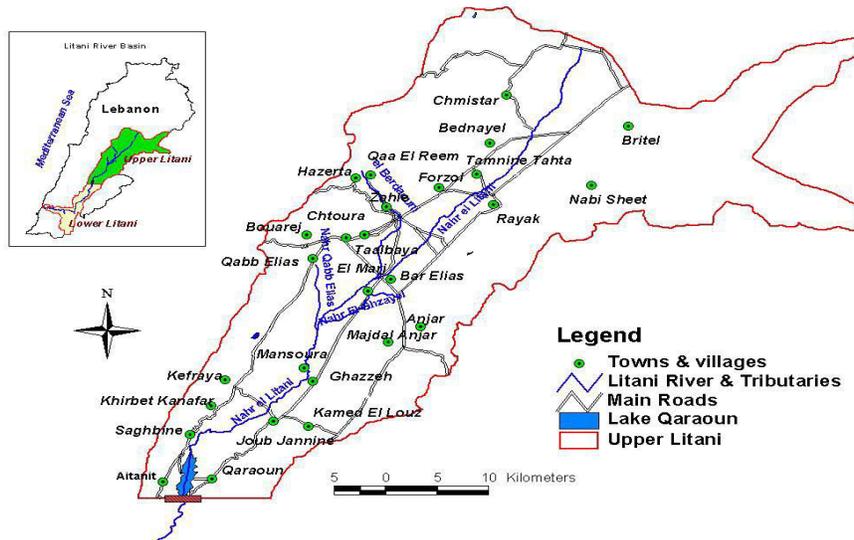


Figure 17 : Carte des villages de la partie supérieure de Litani

Sur le bassin versant du Litani se répartissent 156 villages, dont 90% sont régis par les municipalités. Malheureusement, il existe seulement 2 fédérations municipales dans la région : la Fédération des municipalités du Lac (Qarraoun), qui représente 14 municipalités et la Fédération des municipalités de la plaine (la Bekaa-Ouest), ce qui représente 11 municipalités. Les deux fédérations ont été historiquement concernées par l'eau du Litani. Il semble n'y avoir aucune fédération dans la région Bekaa centrale (Zahlé) ou le Nord de la Bekaa (Baalbek). (El Fadel *et al.*, 2003).

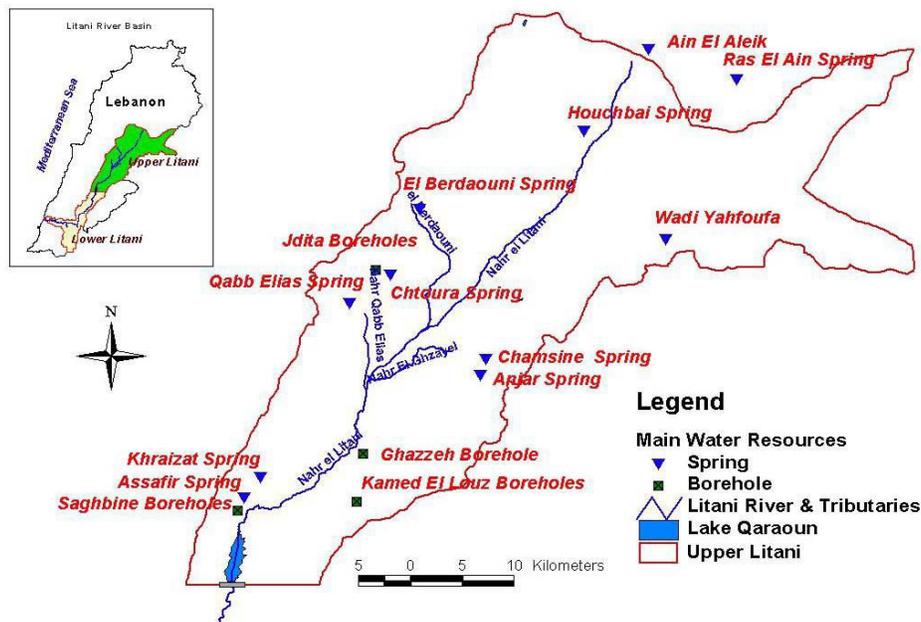


Figure 18 : Carte des principales ressources en eau utilisées pour l'approvisionnement domestique dans le bassin supérieur du fleuve Litani

On estime que le nombre des habitants de ces communes qui était de 400.000 en 2004, atteindre 523,000 en 2020. En conséquence, les besoins d'approvisionnement en eau pour usage domestique et industriel vont augmenter considérablement dans l'avenir (tableau 4) (Dar Al Handasa, 2001).

Tableau 4: Les besoins en eau domestiques

Region	Demande en Eau (litre/capital/jour)			Population (Millier de personnes)			Demande Total en Eau (Mm ³ /jour)		
	2002	2010	2020	2002	2010	2020	2002	2010	2020
Baalbek-Hermel	185	213	240	127	155	189	23,49	33,01	45,35
Zahlé et son entourage	211	242	273	146	179	218	30,81	43,31	59,51
Chamsine	187	215	243	77	94	114	14,39	20,21	27,7

Cependant, les autorités libanaises responsables de la gestion de l'eau ont signalé qu'en 2002, en raison des mauvaises canalisations, sur les 36 Mm³ d'eau qui ont été pompés dans les réseaux d'approvisionnement, 14,4 Mm³ (soit 40 % de la totalité de l'eau pompé) sont perdus avant.

III.2- Activités industrielles

Le secteur de l'industrie au Liban s'est développé considérablement durant les dix dernières années. En 1999, il y avait 22,026 établissements industriels au Liban (Ministère de l'industrie, 2000). 2250 de ces établissements sont situés dans la région de la Bekaa.

Selon le BCS ce nombre monte jusqu'à 29282 établissements en 1996-1997. Le tableau 5 montre l'importante disparité dans la distribution géographique de ces industries.

Tableau 5 : Distribution des industries d'après le ministère de l'industrie (M.I. 2000)

Région	Nombre des industries	Divergence (%)
	M.I. (1998-99)	
Beyrouth	2547	15,1
Mont liban	11 011	15,3
Nord	3 865	61,3
Sud	1 641	70,9
Nabatieh	712	113,1
Bekaa	2 250	37,9
Total	22 026	32,9

III.2.1- Évolution du secteur industriel

L'étude statistique du MI pour les années 1998-1999 indique une augmentation de 2% par rapport à l'année 1994 et plus de 50% comparée au début des années 1990. 10% de ces entreprises sont localisées à Beyrouth (figure 19, 20).

La plupart de ces industries sont de petites entreprises employant moins de 10 personnes (90%). Seulement 47 établissements emploient plus que 100 personnes et 20 emploient plus que 200. 89 % de ces industries appartiennent à 8 groupes de production (tableau 6).

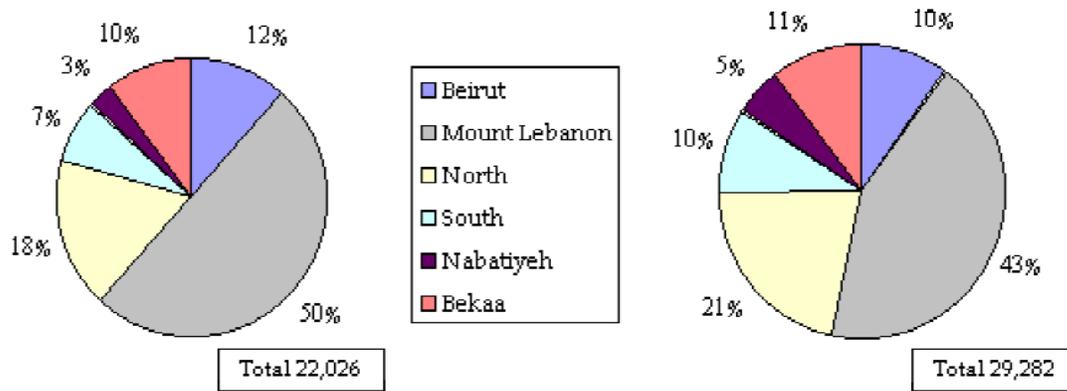


Figure 19 : Répartition des industries dans les différentes zones libanaises selon le ministère de l'industrie

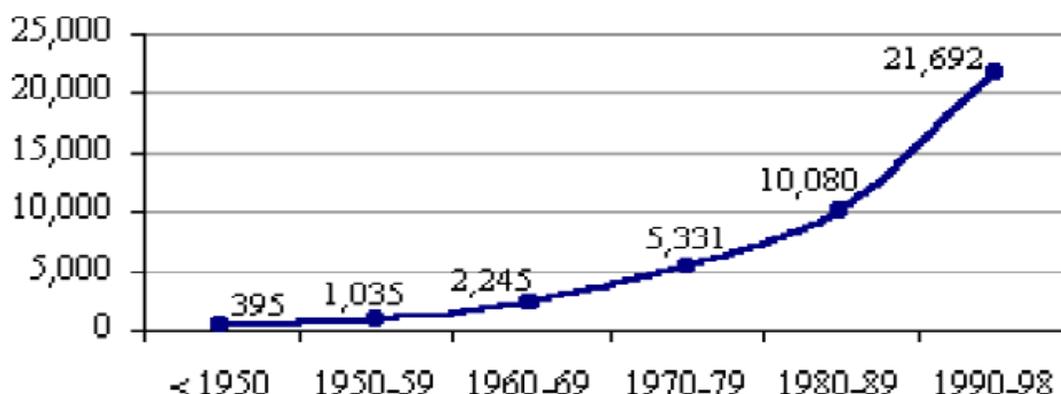


Figure 20 : Évolution du secteur industriel libanais entre 1950 et 1998.

Tableau 6 : Distribution des 8 principaux groupes industriels dans les régions libanaises

Branche	Beyrouth	Mont liban	Nord	Sud	Bekaa	Nabatie h	Total
Aliments et Boissons	720	1 615	1020	385	580	160	4 480
Cuir et tanneries	143	969	117	15	21	25	1 290
Textiles	76	500	115	38	56	19	804
Habits et teintureries	534	1 302	286	18	95	28	2 263
Bois	208	1 188	151	309	310	83	2 249
Produits plastiques	20	1 132	551	238	458	131	2 530
Produits métalliques	286	1 946	477	274	371	199	3 553
Meubles	185	1 018	770	236	104	39	2 352

Tout au long du bassin supérieur du Litani on compte différents genres des industries spécialisées pour la production des boites de conserves, boissons gazeuses, jus, papeteries, sucrerie, caoutchoucs, plastiques, produits métalliques etc... Situées principalement au niveau de Chtoura, Barr Lias, Zahleh, et à Baalbek (tableau 7).

Tableau 7 : Distribution des industries dans le bassin supérieure du Litani (kodeih, 1998)

Nom de l'entreprise	Nombre		
	Zahlé	Baalbek	Bekaa Oust
Caoutchoucs et Plastique	6	1	0
Verre	1	0	0
Céramiques	5	1	0
Métaux	4	4	1
Machines et équipement	5	0	0
Production alimentaire	15	1	0
Papeteries	1	0	0
Total	37	7	1

III. 3 - Activités Agronomiques

La plaine de Bekaa est la principale zone agricole au Liban. Les tableaux 8 (Hajjar, 2002) et 9 (Dar- al Handasah, 1998) donnent des informations d'une part sur la disponibilité et les besoins en eaux pour l'irrigation et sur la surface et la totalité des zones agricoles irriguées d'autre part. Une simple exploration des chiffres montre un déséquilibre dans le rapport demande disponibilité.

Tableau 8 : Distribution des zones agricoles et des quantités d'eau disponibles pour l'irrigation. (Hajjar, 2002)

Région	Surface Agricole (Ha)	Demande en Eau /Ans (MCM)	Eaux disponibles /Ans (MCM)		Surfaces irriguées (ha)	
			Eaux de surfaces	Eaux souterraines	Eaux de surfaces	Eaux souterraines
Bekaa Nord	63,87	317,29	36,9	39,59	11,867	9
Bekaa sud et Rachaya	39,07	181,15	24,65	77,04	7,08	17,516
Total	102,94	498,54	61,55	116,63	18,947	26,517

Tableau 9 : les zones irriguées dans le bassin de Litani et leurs sources d'irrigation (Dar el Handassah, 1998)

Région	Source d'eau	Surface irriguées (ha)
Baalbek	Source Rass El Ain	1
	Source Ain Houchba	250
Zahle	Ain el Berdawni	2,1
	Wadi Yahfoufi	900
Chtoura	Source Chtoura	400
Bekaa Sud	Lac Quarraoun	-
	Anjar- source Chamsine	25
	Puits d'eau souterraine	-
Chtoura Ammiq	Riviere Litani	5
Autres	Berdawni, Ajeer et Hafeer	
	Chtoura , Riachi, Faregh	
	Chazel, Shita et affluents	
	Ain el zarka et autres sources	10
Total		44,65

Une enquête agricole (annexe 1) a été menée dans le bassin supérieur (10 agriculteurs ont été interrogés de chaque site) du fleuve Litani afin de déterminer les types des cultures et les systèmes d'irrigation utilisés.

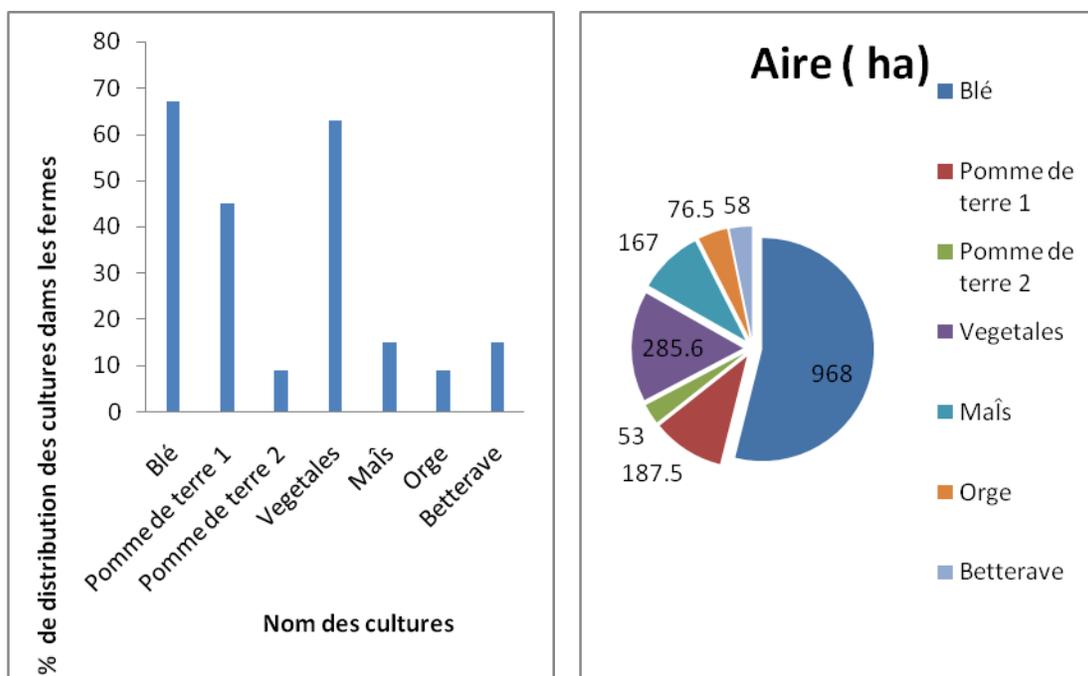


Figure 21: La superficie cultivée en hectare par type de culture (Moussa haidar, 2011)

On remarque la présence des différents genres des cultures avec la forte demande en eau (pommes de terre, les légumes d'été, etc.).

La culture dominante, comme le montre la Figure 19 ci-dessous, est le blé qui est cultivé par 67% des agriculteurs interrogés et couvre plus de 950 ha de la superficie totale. Suivi par les légumes qui couvrent près de 300 ha et plantés par 63% des agriculteurs, puis les pommes de terre arrivent en troisième position. Autres cultures importantes comme le maïs, la betterave à sucre, les vignobles et les arbres fruitiers sont aussi cultivés par les agriculteurs. Cette étude a révélé que la plupart des agriculteurs se basent sur trois principales cultures.

III.2.1- Systèmes d'irrigation principaux

Concernant les systèmes d'irrigation adaptés, l'irrigation par aspersion est la plus dominante. Elle est pratiquée par environ 94% des agriculteurs interrogés. Le système d'irrigation goutte à goutte est utilisé par 22% des agriculteurs interrogés, en particulier sur les légumes. Les systèmes d'armes de pluie (12%) sont nouvellement introduit et

gagnent plus de territoire après l'introduction du maïs fourrage dans la Bekaa. Sillon est encore pratiqué par 18% des agriculteurs (figure 20). L'irrigation par inondation n'est pas utilisée par l'un des agriculteurs interrogés, principalement en raison de la pénurie d'eau dans la région.

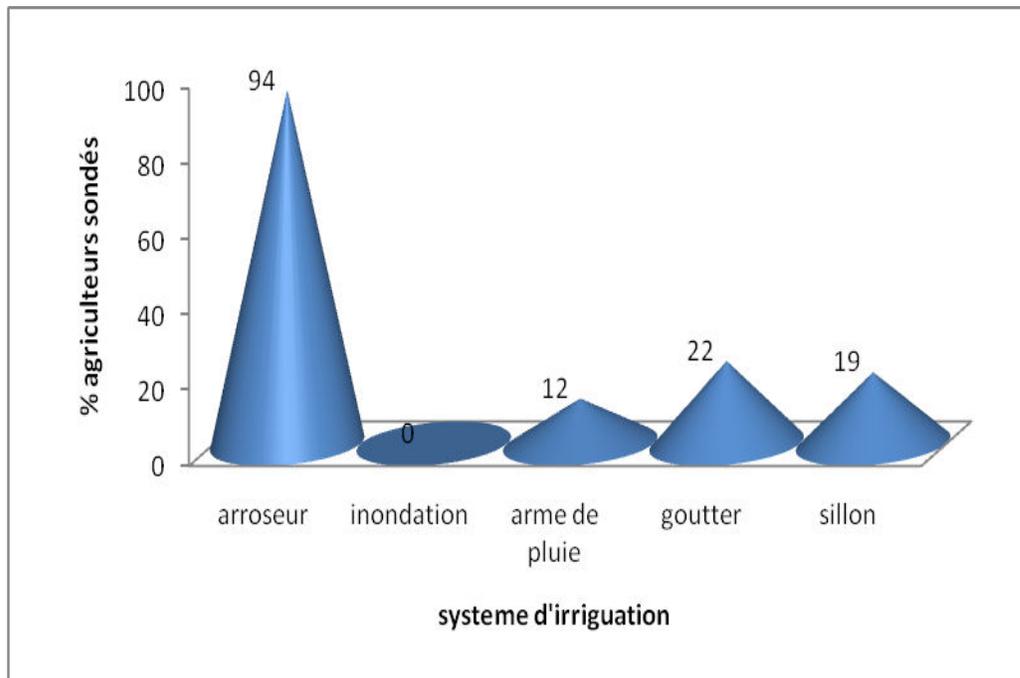


Figure 22 : Différents systèmes d'irrigation (Moussa Haidar, 2011)

III.3.2- Quantité de l'eau utilisée par type de culture

Connaître le système d'irrigation adapté par l'agriculteur, par exemples le nombre de buses d'arrosage, les taux d'extinction des flux, (soit en utilisant un seau et un chronomètre ou du fournisseur / fabricant), à quelle fréquence et combien de temps l'agriculteur irrigue chaque mois de la saison d'irrigation, la quantité d'eau appliquée par la culture a été déterminée.

Il est évident que ces agriculteurs sont sur-irrigation pour atteindre dans certaines cultures, de plus de 30% que les valeurs recommandées. Ce résultat pourrait être attribué au manque de sensibilisation des agriculteurs. Ainsi un arrosage excessif a un impact direct sur les ressources en eau au moment de chute de débit d'une part et a un effet néfaste sur la qualité de production (réduit la croissance des pousses, la teneur en sucre, la fécondité des bourgeons et peut provoquer plusieurs maladies).

III.3.3- Équilibre de l'eau locale

En raison de l'excès de pompage de la nappe phréatique pour satisfaire la demande des cultures, sociale et de la demande en eau industrielle; une évaluation préliminaire de l'équilibre de l'eau locale a été élaborée afin de refléter la situation actuelle défavorable. La précipitation annuelle a été calculée en prenant la moyenne des précipitations à partir de six stations météorologiques principales couvrant la zone (données prolongé pour 27 ans).

1) l'évaluation de l'eau disponible = $R \times A \times 0,6$ où :

- R est précipitation annuelle ;
- A est la surface de la partie supérieure du bassin du Litani ;
- 0,6 est la recharge moyenne de débit de la rivière de surface.

La percolation dans les eaux souterraines $800 \text{ mm} \times 1552 \text{ km}^2 = 1242 \text{ Mm}^3/\text{an}$ x 60% que le flux de la rivière de surface et recharge des eaux souterraines $745,2 \text{ Mm}^3$ d'eau disponible La consommation d'eau.

2) dans le bassin supérieur du Litani

- L'eau d'irrigation exige = surface agricole totale (Km^2) * a moyenne des besoins en eau des cultures (mm/an) = $920 \text{ Km}^2 \times 500 \text{ mm} = 460 \text{ Mm}^3/\text{an}$
- La demande en eau industrielle et sociale de la population = nombre des besoins en eau * /personne / jour = $455,000 \times 170 \text{ L/habitant /jour} = 300 \text{ Mm}^3/\text{an}$

En conséquence, l'évaluation préliminaires de balance locale montre que le bilan hydrique est négatif (il ya un déficit d'eau évidente) pour $\sim 15 \text{ Mm}^3/\text{an}$ résultant de la pénurie d'eau déroulant dans la nappe phréatique.

Toutes les équations de bilan hydrique ont la forme (Itier et al., 1997) :

Entrée-Production = AS

(1) Un bilan hydrique du sol a la forme: $P + I - ET - R = AS = 0$ (water balance)

(2) un bilan des eaux souterraines est de la forme: $R - I = AS$ où :

- P est la précipitation ;
- I est l'eau d'irrigation par pompage de l'aquifère et appliquées sur les cultures ;
- ET est l'évapotranspiration des cultures ;
- R est le drainage du profil du sol qui recharge alors l'aquifère ;
- AS est le changement dans le stockage des eaux souterraines, comme en témoigne la baisse de la nappe phréatique.

Dans le bassin supérieur du Litani :

La moyenne des précipitations (P) pour la période d'étude était de 850 mm/an ; l'évapotranspiration moyenne (HE) à partir des cultures était de 1500 mm / an.

En substituant ces valeurs dans les équations ci-dessus : $P + I - ET - R = AS = 0$

$$850 + I - 1300 - R = 0$$

$$R - I = - 450 \text{ et } R - i = AS$$

$$\text{Donc } AS = -450$$

On voit que le drainage du profil du sol est de 450 mm/an de moins que la quantité d'eau de l'irrigation appliquée.

III.3. 4 - Nom des pesticides utilisés

On désigne généralement sous le nom de pesticides, tous produits utilisés pour lutter contre les organismes qui portent atteinte à la santé publique ou s'attaquant à tous les stades et de toutes les manières aux ressources végétales ou animales nécessaires à l'alimentation humaine, à l'industrie ou encore à la conservation de l'environnement. (Sidibé 1992). D'après leurs usages, les pesticides sont classés de la manière suivante : les insecticides, les fongicides, les nématocides, les rodenticides, les herbicides, les acaricides.

Suivant les caractéristiques chimiques, les pesticides peuvent être classés comme suit dans le cas de l'étude des problèmes d'eau :

- les composés organochlorés, que ce soient des insecticides tels que le dichloro-diphenyl-trichloréthane, lindane ou des herbicides (dérivés chlorés de phenoxyacide acide 2 – 4 dichlorophenoxyacide) ;
- les organophosphorés utilisés comme insecticides tels que le parathion, le malathion
- les composés organiques ou organométalliques dont les molécules comportent des groupements fonctionnels très variés comme les dérivés de l'urée, des triazines employés comme des herbicides, des carbamates et des dithiocarbamates utilisés comme insecticides ou fongicides.

Les sources de pollution sont :

- les industries fabricant les pesticides ;
- l'utilisation des pesticides en agriculture et santé publique ;
- le lessivage par les eaux de pluie des terrains traités.

Il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'ensemble des pesticides utilisés dans la partie supérieure de Litani pour la simple raison qu'ils sont d'origines multiples et qu'ils ne sont pas déclarés le plus souvent à leur arrivée dans le pays.

Les pesticides sont utilisés essentiellement dans l'agriculture et la lutte antiacridienne ; cependant l'usage dans les foyers n'est pas négligeable et expose davantage les personnes aux méfaits des produits phytosanitaires. Dans l'agriculture, les pesticides trouvent leur emploi dans la culture du blé, de pomme de terre, la culture des légumes et des arbres fruitiers tout le long de la rive du Litani et le lac de Qarraoun.

Les pratiques culturales jouent un rôle très important dans le devenir des pesticides dans l'environnement. Dans la Bekaa la majorité des aménagements des terrains agricoles sont effectués par l'agriculteur lui-même.

L'enquête montre que différentes formes et genres des pesticides sont utilisées tout le long de la partie supérieure parmi eux (tableau 10) : sulfate d'ammonium; nitrate d'ammonium ; des pesticides composés.

Tableau 10 : L'ingrédient actif dans des pesticides

Herbicides	Acaricides	Insecticides	Fungicides	Nematicides	Fertilizers
Glyphosate 41%SL	Abamectin 1.8%Ec	Methomyl 90% SP	Triadimenol	carbofuran	Potassium sulfate
Paraquat dichloride 27.60% SL	Bromopropylate 50% Ec	Methomyl 20% SL	Hexaconazole 5% SC	Oxamyl 24% SL	42-00 liquid
Trifluralin 48% EC	Fenbutatin oxide % WP	Dimethoate 40% EC	Carbendzim 50% WP	Oxamyl 24% 1 Litre	Potassium nitrate
Metribuzin 70% Wp	Pyridaben 20% WP	Cypermethrin 25 % EC	Cymoxanil+ Mancozeb 8%+ 64% WP		

Pollution des eaux

IV- Généralités sur la pollution

La contamination des eaux est un souci majeur pour la protection des écosystèmes et des ressources en eaux. Elle est l'objet de beaucoup d'études aussi bien au niveau des eaux superficielles que souterraines. Boschet (2002), concluait que la contamination par tous les intrants peut être de différentes sortes selon l'eau et son emplacement. Pour l'eau superficielle, elle peut être :

- directe et volontaire par une utilisation normale des produits phytosanitaires et autres produits à des fins dans la vie courante (lutte anti- acridienne, utilisation des pesticides ou engrais dans l'agriculture, eaux usées des usines, etc...).
- indirecte par ruissellement ou transfert des produits suite à leur épandage dans le milieu ou drainage des eaux usées.

IV.1 - Mode de pollution

Toutes ces contaminations peuvent être classées en trois types de pollutions liés aux modes de propagation : les pollutions accidentelles, pollutions diffuses et pollutions anthropiques.

IV.1.1- Les pollutions accidentelles

Le plus souvent les pollutions ponctuelles se trouvent liées aux grandes activités industrielles ou agricoles. Elles peuvent aussi résulter d'un accident de transport ou d'une catastrophe naturelle sur des usines ou stockages des produits qui vont engendrer cette pollution.

IV.1.2- Les pollutions diffuses

Elles résultent de la propagation de l'agent responsable de la pollution par différents vecteurs de transport, qu'il soit utilisé de façon habituelle pour des usages courants ou non. Le lessivage des pesticides du sol et le transport des matières actives par le vent

dans les zones parfois même inaccessibles en sont des exemples concrets et très inquiétants (présence de la pollution de certains pesticides au pôle Nord).

IV.1.3- La pollution anthropique

La pollution peut être définie comme une conséquence d'une cause bien précise : la pollution agricole, la pollution urbaine et la pollution industrielle. Cette classification donne l'origine de la pollution qui pourra sous-entendre pour les spécialistes du domaine l'ensemble des intrants dans le milieu en fonction de la zone en question, du mode de vie de sa population et de son développement. Ainsi la pollution agricole est responsable de l'augmentation des nitrates dans les eaux de surfaces en grande partie.

IV.2 - Les Types de pollution

La pollution de l'eau est l'ensemble des nuisances auxquelles peut être exposé son usager et les organismes aquatiques. La pollution engendrée peut être d'ordre physique (radioactivité, élévation de la température...), chimique (rejets agricoles, industriels et urbains) et microbiologique (rejets urbains, élevage...). Pour mieux évaluer la pollution, il existe des paramètres qui permettent d'estimer l'ampleur de celle-ci en fonction de son type.

IV.2.1- La pollution chimique

La pollution chimique : elle est due à l'entrée d'un élément (ou plusieurs) indésirable dans la composition chimique de l'eau initialement destinée à un usage bien précis.

Deux types de paramètres permettent d'évaluer l'état de cette pollution :

- Les paramètres globaux : ils résultent de la juxtaposition des effets de plusieurs substances en même temps exemple : pH, conductivité, turbidité, Demande Chimique en Oxygène (DCO), etc... La DCO d'une eau représente l'ensemble de toutes les espèces chimiques oxydables, organiques et minérales, dissoutes ou en suspension.

- Les paramètres spécifiques qui caractérisent un composé particulier ou plusieurs de propriétés chimiques semblables.

Le choix le plus difficile reste incontestablement la définition des paramètres à suivre en vue d'évaluer cette pollution ; en effet le but de tout ce travail est de pouvoir qualifier et quantifier la pollution en vue de mettre en place les solutions appropriées ou mieux de pouvoir la prédire à temps pour mettre en place les dispositions préventives qui s'imposent.

IV.2.2- La pollution physique

La pollution physique est liée aux facteurs influents sur l'état physique de l'eau tels que la température, le pH, la conductivité (E_c) le solide totale dissous (TDS), la présence des particules ou mousses et le changement de l'effet réfractaire de l'eau.

IV.2.3- La pollution microbiologique

La pollution microbiologique résulte de la présence dans l'eau de microorganismes qui sont véhiculés par l'eau et sont responsables de beaucoup de maladies hydriques (Belhaj, 2001). L'eau peut être un milieu favorable aux développements des bactéries et virus nuisibles à la santé humaine des populations qui l'utilisent pour leurs besoins. Les bactéries pathogènes (Vibrionacea, Enterobacteriaceae, etc...) sont responsables des principales maladies hydriques. Les parasites sont eux aussi la cause de plusieurs autres maladies (hépatite infectieuse, méningite, etc...).

IV.3- Litani, lac de Qarraoun et la pollution

Pour étudier la pollution dans un milieu, il est capital de disposer d'un diagnostic réel de toutes ses causes. Malheureusement, cela paraît de nos jours, presque impossible car c'est elle seule qui admet un caractère mondial malgré toutes les frontières ; néanmoins l'étude des spécificités d'un pays particulier et/ou d'une région, peut être d'un intérêt indéniable pour mieux l'appréhender.

Même si les ressources en eau (de surface et souterraine) dans le bassin du Litani sont beaucoup, mais plus de 70% de ces ressources sont sous stress de la pollution.

De toute évidence, le cours du fleuve principal dans la plaine de la Bekaa est contaminé. Par exemple, en tenant compte des niveaux de bactéries et des métaux à partir des sites sélectionnés, plus de 90% de sa longueur est contaminé. La pollution affecte le corps de l'eau et les sédiments ainsi. La situation de la pollution de l'eau dans la zone côtière est meilleure que celle dans la Bekaa. Cela peut être attribué à ce qui suit :

1. La taille de la population est plus petite dans la zone côtière (sous-unité), les activités de ce fait, moins l'homme, (avec une agriculture extensive dans la Bekaa).
2. La probabilité de l'effet de moins de boues et les effluents d'eaux usées déversés dans la rivière, en raison de stations d'épuration des grandes villes dans la région.
3. Le gradient de pente douce dans la plaine de la Bekaa diminue l'énergie de l'eau courante, réduit ainsi la turbulence de l'eau et l'augmentation de la sédimentation.
4. L'existence de systèmes de fractures dans la zone côtière à forte intensité a donné lieu à de nombreuses sources pour évacuer l'eau directement dans le cours d'eau, ce qui contribuera à accélérer la vitesse de l'eau et de renouveler sa qualité.

IV. 3.1 - Les pesticides

Il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'ensemble des pesticides utilisés dans la partie supérieure de Litani pour la simple raison qu'ils sont d'origines multiples et qu'ils ne sont pas déclarés le plus souvent à leur arrivée dans le pays.

Les pesticides sont utilisés essentiellement dans l'agriculture et la lutte anti acridienne ; cependant l'usage dans les foyers n'est pas négligeable et expose davantage les personnes aux méfaits des produits phytosanitaires. Les pesticides qui peuvent se retrouver dans les trois compartiments de l'environnement (l'air, l'eau et le sol) sont aujourd'hui responsables d'une gamme très variée de cancers affectant diverses parties de l'organisme humain selon Veillerette (2003a).

Dans l'agriculture, les pesticides trouvent leur emploi dans la culture du blé, la culture des légumes et des arbres fruitiers.

Durant cette étude, on met en considération les effets indirects des pesticides et la source d'augmentation des pollutions. Les pratiques culturales jouent un rôle très important dans le devenir des pesticides dans l'environnement. Dans la partie supérieure du Litani la majorité des aménagements des terrains agricoles sont effectués l'agriculteur lui-même. De ce fait, ils sont à la base de beaucoup de problèmes entre les agriculteurs, dont le plus apparent pour tous reste l'irrigation et fait oublier le problème de pollution diffuse que ce désordre peut entraîner

IV. 3.2.1 - La pollution urbaine

Les déchets continuent à être rejetés dans la nature sans aucun traitement. Ce comportement menacera la vie de tous et peut être assiste-t-on déjà aux conséquences de cette attitude que la génération demain ne tolérera jamais plus.

Baudu (1995) soulignait que les rejets urbains par temps de pluie sont susceptibles de modifier considérablement les conditions hydro biologiques du milieu récepteur selon deux mécanismes :

- impact volumique du aux apports importants en milieu urbain et à la rapidité de ces apports ;
- impact qualitatif par pollution massive et subite du milieu récepteur : apport d'une charge importante, dégradation bactériologique du milieu et introduction de micro polluants (fraction pluviale).

IV.3.2.2- La pollution agricole

La rive du fleuve est à vocation agricole. En effet, différents types de cultures essentiellement céréalières, pommes des terres sont pratiqués dans la région pour parvenir à l'auto suffisance alimentaire de la population.

Les agriculteurs utilisent divers produits phytosanitaires et engrais pour améliorer leur rendement ou du moins pour subsister pour la majorité. L'usage de ces produits

engendre une pollution chronique toxique (organochlorés, organophosphorés et organométalliques) et diffuse tout le long du fleuve. Les rejets de périmètres irrigués vont directement dans le fleuve ou sont évacués à cote de ce dernier. Cette attitude ne permet pas de protéger le fleuve car le lessivage est important en période de pluie (Kane, 1985) et le transport des particules du sol par le vent après leur assèchement paraît comme une autre source potentielle de contamination du fleuve. Bien sur le lessivage et le transport par le vent sont conditionnés par plusieurs paramètres dont notamment la nature physico-chimique du sol et la présentation de la formulation du pesticide.

IV.4 - Les sources de pollution du Litani et son Bassin

Les principales sources de pollution de l'eau dans le bassin du Litani sont les rejets des eaux domestiques, les rejets des eaux industrielles, les rejets des eaux provenant des activités agricoles et les rejets solides tableau 11.

Tableau 11 : Stress environnementaux sur les ressources en eau.

Activité économique	Source de contamination	Preuve de stress
Agriculture	Utilisation excessive d'eau souterraine et de surface Utilisation massive de produits agrochimiques	Manque saisonnier d'eau Contamination potentielle des eaux souterraines par les pesticides et les nitrates.
Industrie	Décharge d'eau usée Dépôt de déchets solides non contrôlés	Contamination des rivières et des eaux côtières. Contamination des eaux des rivières et des eaux souterraines par percolation
Transport	Utilisation d'essence plombée Huiles usées Déversements d'eau de ballastes	Plomb dans les rivières et les eaux côtières surtout après les tempêtes. Huiles dans les rivières, puits et eau côtière Marées noires
Energie	Hydroélectricité	Séchage des rivières durant

	Thermoélectricité	l'été Décharge d'eau de refroidissement conduit a une contamination thermique.
Activités humaines	Égouts des fosses septiques non contrôlés	Contamination bactériologiques de l'eau souterraines et des surfaces
	Utilisation excessive des eaux souterraines	Incursion de l'eau salée dans les zones côtières

IV.4.1- Le rejet des eaux domestiques

Les plus grandes villes du Litani supérieur sont Baalbek (42000 habitants) et Zahlé (217000 habitants). Les eaux usagées non traitées de ces villes et des autres villages de la région sont déversées directement dans le Litani et ces affluents (13,14 Mm³/an). Toutefois, 50% de la population de cette région est connectée aux réseaux des égouts, le reste déverse les eaux usées dans des fosses septiques dont la majorité sont à fond perdu (tableau 12).

D'après Khatib & Alami (1998), Baalbek et son entourage produit approximativement 1,58Mm³/an d'eau usagée alors que Zahlé représentent la plus grande source de pollution dans le Litani supérieur. Elle produit 9,46 Mm³/an d'eaux usagées domestiques qui sont déchargée dans le fleuve de Litani et ses affluents. La population du Bekaa occidental est de 23.000 habitants qui déversant environ 2,21 Mm³/an dans le bassin supérieur de Litani. La répartition des points de décharge des eaux usées dans le bassin supérieur de Litani est présentée dans la figure 21. Ces points représentent les villages déchargeant l'eau usée en termes de nombre de population. On note que la grande majorité Mm³/an des communes ont moins de 2000 personnes (Khatib et Alami, 1998 ; MVM Konsult ab, 2000).

Tableau 12 : production et décharge des eaux usées dans la région de la Bekaa Ouest

Village	Population	Population servie par des égouts	Taux de décharge dans les égouts	Taux de décharge dans les Fosses septiques et en plein air (m ³ /jour)	Destination
Ghazza	3863	3477	518,4	60,5	Le Litani
Hoch el-Harim	1477	369	51,8	164,2	Le litani
Joub Janine	7428	5942	889,9	224,6	Le litani
El Marj	2613	2613	388,8	0	Le litani
El rawda	1130	1130	172,8	0	Le Ghouziel
Qarraoun	6171	0	0	924,5	Fosses septiques et le lac Qarraoun

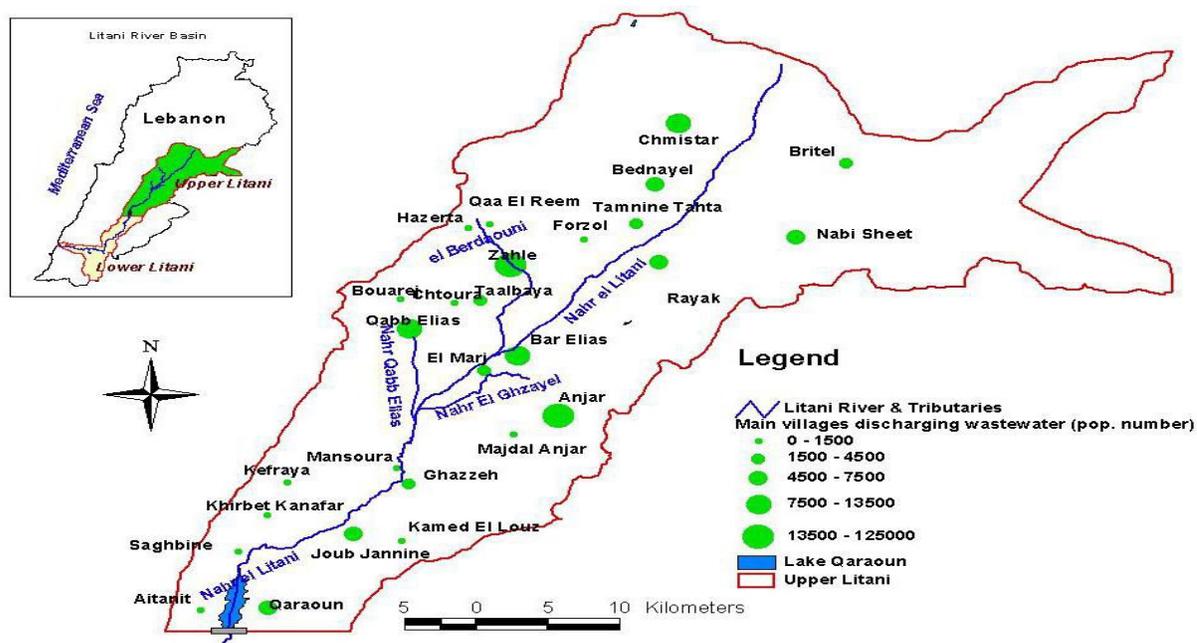


Figure 23 : La répartition des points de décharge des eaux usées dans le bassin supérieur de Litani

IV.4.2- Le rejet des eaux industrielles

Le secteur de l'industrie au Liban s'est développé considérablement durant les dix dernières années. Ce secteur est accusé fréquemment d'être la cause de plusieurs problèmes de l'environnement. Cette industrie engendre des effluents liquides (cyanures, sulfure), des déchets solides et des émissions de gaz potentiellement toxiques. Actuellement la plupart de ses émissions liquides, solides et gazeuses partent directement dans l'environnement sans aucune forme de traitement. Ces industries, d'habitude situées en dehors des zones industrielles, contaminent donc l'eau souterraine et de surface librement.

IV.4.3- Eaux usées industrielles

En 1994, la production journalière d'eau usée par les industries a été estimée à 61 000 m³ qui représente 12% de la production totale d'eau usée au Liban (ME/Dar Al Handasah, 1996). Le tableau 13 présente la distribution des eaux usées dans le Bekaa (zone de notre étude) qui produit plus des 5279 m³ par jour et présente la proportion la plus élevée par rapport à la production totale soit 10%. De plus, plusieurs études portent sur des branches industrielles bien précises. Par exemple, les tanneries larguent 40 tonnes de chrome par an en Méditerranée; l'usine de fertilisants à Selaata produit des quantités de phosphogypse estimées à 950 tonnes par jour déchargées directement à l'eau. Selon ME/Envirotech (1999) cette usine largue 0,7 tonne de cadmium, 2 tonnes de plomb et 2 tonnes de nickel par an.

Tableau 13: Quantités d'eau usée industrielle en Bekaa (ME/ Dar Al-Handasah, 1996)

Bekaa	Eau usée industrielle (1994)	Quantité (m3/j)	5279
		Pourcentage de la Production totale	10
	Eau usée industrielle (2020)	Quantité (m3/j)	42 159
		Pourcentage de la Production totale	23

La partie supérieure de Litani comprend sept zones industrielles, La plupart des usines ne traitent pas leurs déchets liquides; elles les déchargent directement dans le Litani et ses affluents (Figure 22) (MVM Konsult ab, 2000).

Une partie de ces déchets s'infiltré dans le sous-sol constituant une menace pour les eaux souterraines. Ces eaux usées contiennent des produits toxiques, des acides, des bases, des métaux lourdes, des huiles ainsi que des produits pathogènes (Kodeih, 1998; MVM Konsult, 2000). Les installations industrielles produisent des déchets solides, liquides et gazeux. Les déchets solides industriels sont disposés dans des décharges municipales, incinérés en plein air, ou recyclés (les matières plastiques et du papier). Les déchets industriels liquides, sont libéré dans la rivière Litani, à de ses affluents, ou dans les vallées fermées. Les déchets gazeux sont libérés dans l'air, mais ne peut dépôt dans le bassin versant.

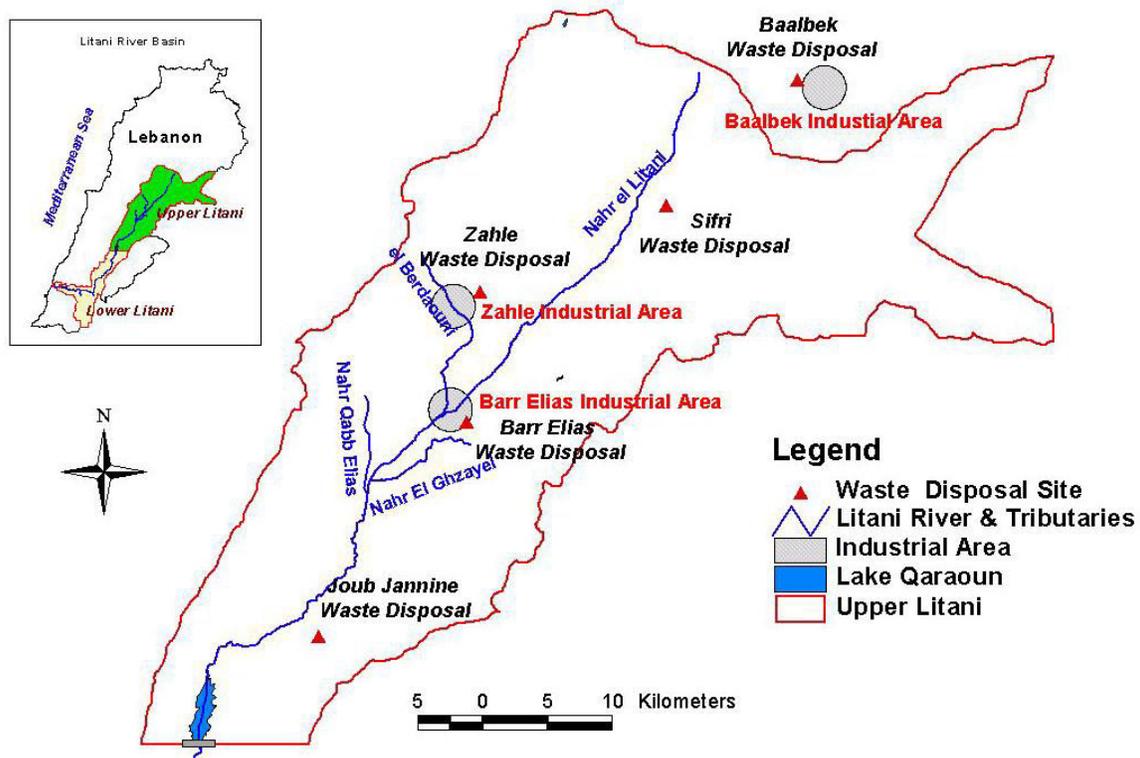


Figure 24: Distribution des régions industrielles et décharges dans le bassin supérieur du Litani

IV.4.4- Émission de gaz

Les établissements industriels libèrent les principaux polluants de l'air comme les particules, le plomb, le CO, les SO₂ et les NO_x, les POV (produits Organiques Volatils) et les gaz à effet de serre comme le CO₂ et le CH₄. Il n'y a pas eu d'études pour déterminer la contribution de chaque branche industrielle dans ces émissions, à savoir que les secteurs contribuant le plus à cette pollution atmosphérique sont potentiellement les cimenteries, les centrales thermiques, les usines de fertilisants et les industries d'asphalte. Le tableau 14 fournit une idée sur la quantité des émissions de ces gaz.

Tableau 14 : Émission de gaz en 1994 (en tonnes) (ME-UNDP, 1999a).

Source	CO ₂	NO _x	CO	POV	SO ₂
Centrales thermiques	3 615,1	9,5	0,7	0,2	45,0
Cimenteries	4 698,2	7,7	1,1	274,1	28,0
Total	8 313,2	17,1	1,8	274,4	73,1

IV. 4.5 - Déchets solides

Il est très difficile de donner une estimation fiable de la quantité de déchets solides produits par les établissements industriels au Liban à cause de l'absence des études statistiques sur le sujet. L'étude la plus récente a estimé que le Liban génère 188 850 tonnes de déchets industriels solides par an (tableau 15).

Cette estimation comprend les produits dangereux (pesticides, métaux lourds, huiles, résines, peintures et PCBs) et les produits non dangereux comme les déchets liés à la construction. A ce jour le Liban ne possède pas de terrain pour la décharge de ces déchets ni de moyen pour les traiter.

Les communes dans le bassin supérieur du Litani produisent près de 260 t/j de déchets solides déposés dans cinq déchetteries municipales à ciel ouvert (Baalbek, Sifri, barr Elias, Zahlé, Joub Janine). Ces déchetteries sont des sources de pollutions des cours d'eaux ainsi que des eaux souterraines (kodeih, 1998 ; MVM Konsult, 2000).

A l'exception de la déchetterie de Zahlé, les autres déchetteries brûlent les déchets en plein air provoquant ainsi une pollution atmosphérique.

Les déchets solides médicaux sont produits par 24 hôpitaux (1,273 lits) à un taux de 1,24 t/j (ERM, 1999). Actuellement, il n'y a aucun équipement pour le traitement des déchets médicaux. Une partie de ces déchets médicaux est déposée dans la déchetterie de Zahlé, couverte de chaux, le reste est brûlé en plein air ou déversé dans les cours d'eau (ERM, 1999).

Tableau 15 : Répartition des déchets solides industriels par sources et catégories

Catégorie	Source / nature	Quantité t/ an	Remarques
Déchets dangereux	• Pesticides	326	<ul style="list-style-type: none"> • emballage et boue contaminée de pesticides • Recyclage de papier, peinture, céramique, recyclage de métaux • Recyclage d'huile et de solvants • Industrie de bois et produits métalliques • Présence de chrome
	• Déchet industriels contenant des métaux lourds	1 166	
	• Huiles industrielles	1018	
	• Peintures, résines, teintures et produits adhésifs	538	
	• (PCB)s • Tanneries	40 250	
Déchets non – dangereux	• Différents déchets contenant une faible quantité de métaux lourds	1292	• Cuir, bois et papier, déchets de textiles
	• Boue de cimenteries et d'asbeste	2400	• Lagues en terrain privés
	• Huiles usées	10 000	• Parties recyclables
	• Véhicules	6 300	
	• Déchets industriels mixtes	20 000	
	• Pneus	14000	
Total		58 030	

Le Liban est l'exemple type d'un pays qui possède des réserves importantes en eau et reçoit des quantités de pluie assez abondantes, mais qui doit faire face à des difficultés techniques et financières pour les mobiliser. Faute de pouvoir le faire, cette richesse risque d'être dissipée et les développements agricole et urbain risquent d'être compromis (actuellement les surfaces irriguées représentent à peine 30% des surfaces irrigables).

Il s'agit par conséquent d'entreprendre des actions urgentes relatives à la gestion de la ressource et à la gestion de la demande. Ces actions nécessitent une vision, une bonne connaissance des différents facteurs et paramètres, de leur sensibilité sur les plans socio-économiques et environnementaux. Une approche complexe avec des objectifs à moyen et long terme est indispensable pour permettre à la population de tirer profit et de protéger cette richesse dans une région où l'eau reste une source de conflit et un intérêt géopolitique d'une extrême importance.

IV. 4.6- Ordures ménagères

Les grandes décharges d'ordures ménagères affectent aussi la qualité des eaux. Même si certaines d'entre elles sont équipées de films protégeant de la percolation, elles libèrent toute sorte de contaminant directement dans l'air et partiellement dans l'eau.

L'eau de ruissellement s'infiltre dans le sol et atteint l'eau souterraine ou l'eau de surface. L'exemple du fleuve Berdawni dans la plaine de Bekaa où la décharge à ciel ouvert de la ville de Zahlé contamine ces eaux est illustré dans la figure 19. L'étude réalisée sur ce fleuve révèle en particulier la présence de résidus provenant de pesticides contenus dans la décharge.

- Les détergents

On a l'habitude de désigner par détergent (du latin *détergere* : nettoyer), les produits susceptibles de permettre des opérations de nettoyage. Les détergents sont des composés tensioactifs synthétiques dont la présence dans les eaux est due aux rejets

d'effluents urbains et industriels. Chaque tensioactif a deux parties : hydrophile et lipophile. Nous avons les surfactifs anioniques.

La plupart sont des produits de nettoyage surtout d'origine pétrolière (alkylsulfates, alkylsulfonates, alkylaurylsulfates) ; les surfactifs cationiques qui possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels une fois en solution aqueuse, fournissent des ions chargés positivement (chlorhydrates d'amines ou dérivés d'ammonium quaternaire) ; les surfactifs non ioniques constitués par des molécules renfermant des groupements hydroxyles hydrophiles qui ne s'ionisent pas en solution et des groupements lipophiles. Enfin les surfactifs amphotères, ils s'ionisent en fonction du milieu avec les mêmes caractéristiques qu'un agent de surface anionique et cationique.

Les nuisances créées par l'utilisation des détergents sont :

- l'apparition de goût de savon ;
- la formation de mousses qui freinent le processus d'épuration naturelle ou artificielle, concentrent les impuretés et sont susceptibles de disséminer bactéries et virus ;
- le ralentissement du transfert et de la dissolution du dioxygène dans l'eau, même en absence de mousses, par création d'un film inter facial.

IV.4.7- Le rejet des eaux provenant des activités agricoles

En réalité, l'abus de l'utilisation des engrais chimiques, des pesticides, la mauvaise gestion des ressources en eau et la désinformation ou plutôt l'ignorance des agriculteurs de la région et leur irresponsabilité augmentent les risques de la contamination des eaux de surfaces et des eaux souterraines par les produits agricoles comme par exemple le sulfate, le phosphate et les produits azotés (Nimah,1998).

En ce qui concerne la propriété foncière, l'enquête a montré que plus de 60% des terres bail agriculteurs. Ces agriculteurs ont tendance à utiliser les pratiques de fertilisation

élevés avec l'intention de maximiser les avantages. Cela conduit à des niveaux accrus d'azote dans les eaux superficielles et les eaux souterraines. Le type de systèmes d'irrigation adopté définit l'efficacité d'utilisation de l'eau dans la région et met en évidence le risque de lessivage des produits agrochimiques dans les eaux souterraines. Par exemple, le sillonnage est le moins efficace de l'eau et entraîne plus de produits agrochimiques pour les réservoirs d'eau souterraine par rapport aux autres systèmes, surtout les systèmes d'irrigation à la goutte à goutte. Il est important de mentionner que l'eau d'irrigation n'est pas le seul vecteur d'infiltration des produits agrochimiques dans les eaux souterraines, la pluie et surtout de fortes averses sont les principaux contributeurs à ce processus.

Le problème de canalisation s'ajoute aux problèmes de pollutions pour alourdir le gaspillage de l'eau (Zoghbi, 2002).

Chapitre 2

*Étude des caractéristiques physiques,
chimiques et origine des éléments traces
dans les cours d'eau*

Pour mieux appréhender notre sujet, il nous a semblé essentiel d'énumérer de façon succincte quelques traits des caractéristiques physiques, chimiques et des éléments traces dans l'environnement. Il s'agit de souligner les sources probables de ces éléments dans la nature, et les processus qui concourent à les introduire dans les environnements aquatiques. Le devenir de ces polluants dans les milieux aquatiques étant lié à leurs caractéristiques intrinsèques et aux conditions qui les entourent, nous avons également fourni dans ce chapitre quelques informations essentielles sur les propriétés physico-chimiques de chaque élément étudié, ainsi que sur les différents compartiments qui composent les cours d'eau.

I. Étude des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau

L'étude ne concerne que les caractéristiques physiques et chimiques qui ont été prises en compte au cours de notre travail.

I.1. Le pH

L'eau naturelle pure est neutre c'est à dire pH égal à 7. Le pH d'une eau représente son acidité ou son alcalinité. Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés. Dans la plupart des eaux naturelles, le pH dépend de l'équilibre calco – carbonique : $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Les eaux très calcaires ont un pH élevé et celles provenant des terrains pauvres en calcaire ou siliceux ont un pH voisin de 7. Le traitement de l'eau de boisson peut modifier sensiblement la concentration de l'ion hydrogène, de plus lorsque le pH est supérieur à 8, il y a diminution progressive de l'efficacité de la décontamination microbienne par le chlore (DIALLO Bréhima, 2006).

Le pH est un paramètre important pour définir le caractère agressif ou incrustant d'une eau. Il intervient dans ces phénomènes avec d'autres paramètres comme la dureté, l'alcalinité, la température... Le pH est un indicateur de la qualité de l'eau.

I. 2. La température

La température de l'eau n'a pas d'incidence directe sur la santé de l'homme. Lorsqu'elle est élevée la température s'accompagne d'une modification de la densité, d'une réduction de la viscosité, d'une augmentation de la tension de vapeur saturante à la surface, d'une diminution de la solubilité des gaz.

L'augmentation de la température favorise aussi l'auto épuration et accroît la vitesse de sédimentation, ce qui peut présenter un intérêt dans les stations d'épuration. Les élévations de température peuvent être nuisibles pour les poissons, favoriser la mortalité de certaines espèces et le développement d'autres.

I.3. La Conductivité

La conductivité de l'eau est une mesure de sa capacité à conduire le courant électrique. La mesure de la conductivité permet d'apprécier rapidement mais très approximativement la minéralisation de l'eau et de suivre son évolution. Le tableau 16 établit une relation entre le degré de la minéralisation et la conductivité selon la réglementation française.

Tableau 16 : Rapport entre la conductivité et la minéralisation (DIALLO Bréhima, 2006)

Conductivité	Minéralisation
0-100 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation très faible
100-200 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation faible
200-333 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation moyenne accentuée
333-666 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation accentuée
666-1000 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation importante
>1000 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation élevée

I. 4. Les Solides Totaux Dissous : STD

Ils sont constitués essentiellement par les produits minéraux dissous. Ces corps dissous ont pour origine :

- le lessivage naturel des roches de caractéristiques géologiques différentes ;
- l'apport des eaux usées des villes et unités industrielles.
- la sapidité (le goût et la saveur) de l'eau se présente comme suit :

Excellente	< 300 mg/L
Bonne	300 – 600 mg/L
Passable	600 – 900 mg/L
Mauvaise	900 – 1200 mg/L

Selon les normes de rejet des treize (13) pays ; $1000 < \text{TDS} < 2000$ mg/L (Australie, Belgique, Danemark, France, Grande Bretagne, Hollande, Hongrie, Italie, Pologne, Suisse, Canada, Inde, Egypte).

I.5. Les sulfates

La plupart des sulfates excepté ceux du plomb et du baryum, sont hydrosolubles. Cette solubilité est considérée comme permanente bien que certains microorganismes peuvent les réduire en sulfure. Les principales sources de pollution sont :

- Les rejets industriels.
- L'anhydride sulfureux atmosphérique (SO_2).

I. 6. Les sulfures

Les sulfures y compris le sulfure d'hydrogène (figure 23) peuvent provenir soit d'eaux usées soit de pollutions industrielles (usines chimiques, papeteries ; tanneries etc.)

Dans les eaux bien aérées et oxygénées, les sulfures se transforment rapidement en sulfates.

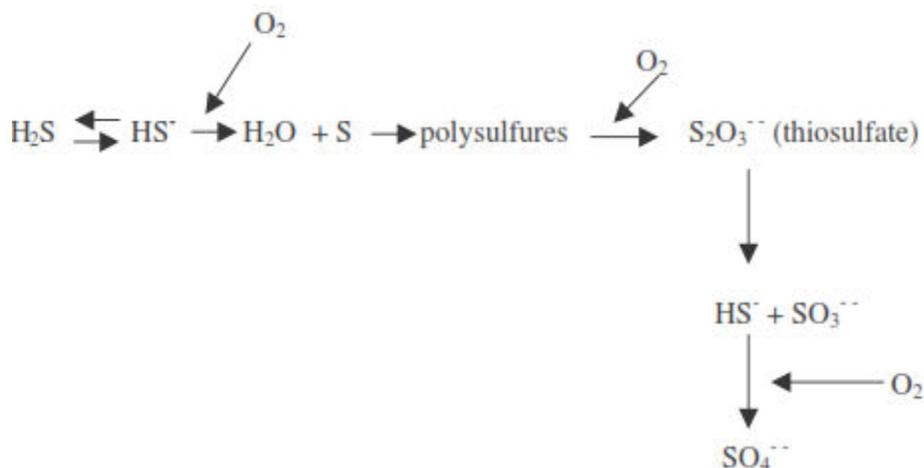


Figure 23 : Métabolisme du sulfure d'hydrogène (H_2S) (Lawers)

Les sulfures se trouvent dans bon nombre d'aliments crus ou cuits, à des teneurs qui n'ont pas pu être complètement déterminées selon Semega 2000.

I.7. Les nitrates et nitrites

Les nitrites et les nitrates sont des composés intermédiaires du processus de nitrification ou de dénitrification. Ils sont associés du fait que la transformation de l'un en l'autre s'opère par des bactéries (nitrobacters) du sol et de l'eau. Les nitrates proviennent de l'oxydation complète de l'azote organique sous l'action de bactéries nitrifiantes et les nitrites de l'oxydation incomplète sous l'action des Nitrosomonas. Les nitrates et les nitrites proviennent généralement de :

- l'utilisation des engrais ;
- l'industrie chimique ;
- l'industrie alimentaire.

La teneur en nitrates dans l'eau est généralement plus élevée (la valeur norme de l'OMS est de 50mg/L) que celle des nitrites. Une forte concentration en nitrites indique une pollution d'origine organique. L'intoxication par les nitrites se traduit chez l'homme par :

- une méthémoglobinémie ;
- la formation des nitrosamines.

Les nitrites oxydent l'hémoglobine qui a pour rôle dans l'organisme le transport en dioxygène O_2 , en méthémoglobine. Il y a méthémoglobinémie quand le taux de la méthémoglobine atteint 10% de l'hémoglobine. Elle devient mortelle dès que le taux est supérieur à 20%.

En milieu acide ($pH = 1$ et 5 ; pH stomacal normal) les nitrites réagissent avec les amines primaires, secondaires et tertiaires généralement d'origine alimentaire pour donner des nitrosamines réputées cancérogènes (OMS, 1986). Les nitrates sont utilisés comme indicateur de pollution. Ils jouent le rôle de fertilisant pour les plantes qui assimilent l'azote sous la forme NO_3 . Associés aux phosphates, les nitrates favorisent la croissance parfois exagérée de la flore aquatique, pouvant ainsi entraîner une eutrophisation des fleuves et des lacs.

Nitrates, nitrites et phosphates sont les éléments nourriciers des algues perturbant indirectement la présence d'oxygène qui est consommée par ces derniers. Les nitrites par leur forme réduite sont plus dangereux que les nitrates.

I. 8. L'azote ammoniacal: (NH_4^+)

L'azote ammoniacal se présente sous la forme toxique NH_4^+ . Sa présence dans les eaux traduit habituellement un processus de dégradation incomplète de la matière organique NH_4^+ , l'azote ammoniacal se transforme assez rapidement en nitrites et nitrates par oxydation (figure 24).

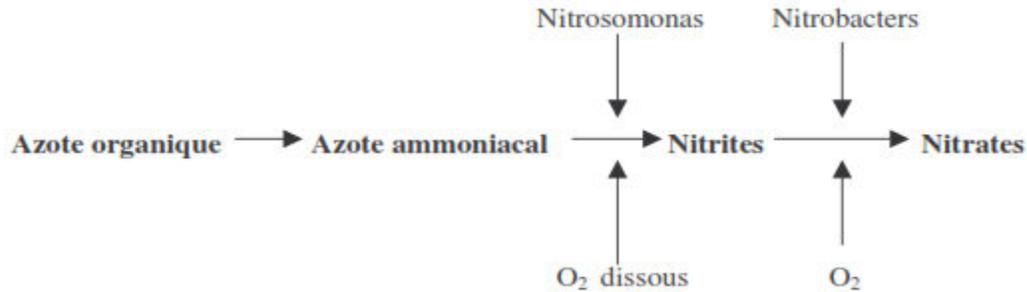


Figure 24 : Oxydation de l'azote ammoniacal

L'azote ammoniacal des eaux superficielles peut avoir pour origine :

- la matière végétale des cours d'eau ;
- la matière organique animale ou humaine ;
- les rejets industriels ;
- les engrais.

Sa présence est rapprochée des autres éléments azotés identifiés dans l'eau : nitrates et des résultats des examens bactériologiques. L'oxydation biologique de l'ammoniaque peut développer des zones aérobie dans certaines parties des réseaux de distribution, provoquant la corrosion des conduites. L'ammoniaque présente l'inconvénient de nécessiter une augmentation de la consommation en chlore lors de la désinfection. En ce qui concerne la toxicité de l'azote pour la faune piscicole d'eau douce, il est reconnu que ce n'est pas NH_4^+ , mais NH_3 qui est toxique et la dose toxique dépend de la température et du pH. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] \times \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - 0,03t)}} \quad ; \quad t = \text{température}$$

(Rodier, 1984)

I. 9. La Demande Biochimique en Oxygène : DBO

La DBO exprime la consommation naturelle d'oxygène en g/litre des corps contenus dans l'eau, dégradés par les bactéries du milieu par une oxydation. L'oxydation des composés organiques biodégradables par les microorganismes entraîne une consommation de dioxygène (O_2). La mesure de cette demande en oxygène permet d'évaluer le contenu d'une eau en matières organiques biodégradables, donc son degré de pollution ou sa qualité.

La DBO peut-être caractérisée par les besoins des bactéries épuratrices. Cette valeur est d'autant plus intéressante que beaucoup de stations d'épuration épurent par voie biologique. L'évolution de la DBO permet donc en principe de suivre l'efficacité du traitement.

La dégradation des composés glucidiques, lipidiques et protidiques se traduit dans un premier temps, par une décomposition des chaînes carbonées. Celle-ci commence immédiatement dure 20 jours et demande beaucoup de temps. Dans ces conditions il a été retenu conventionnellement d'exprimer la DBO en mg de dioxygène (O_2) consommé pendant 5 jours à 20°C (DBO_5). La DBO_5 indique l'influence probable des eaux usées sur les cours d'eau récepteurs, du point de vue de la réduction de leur teneur en oxygène.

Pour être complète, l'oxydation demande un temps de 21 à 28 jours ; on obtient alors les DBO_{21} et DBO_{28} . Plusieurs facteurs influent sur la valeur de la DBO :

- Un pH hors de l'intervalle 6,5-8,5 ; la DBO mesurée ne correspond alors qu'à une fraction de la DBO réelle.
- La variation de température affecte tous les processus biologiques.
- Les micro-organismes doivent être en nombre assez suffisant.
- Un milieu pauvre en sels nutritifs (dérivés azotés et phosphatés) entraîne une baisse de la DBO.
- Les substances inhibitrices ont un effet toxique sur l'activité des micro-organismes.

La présence de métaux lourds comme le cuivre, le chrome, le cadmium même en quantité faible peut inhiber l'action des bactéries. La dégradation et la consommation de dioxygène se trouvent dans une relation du premier ordre :

$$DBO_t = DBO_{\text{finale}} (1 - 10^{-kt}) \quad (1)$$

Avec k = coefficient moyen du taux de réaction. t = temps d'incubation ; en jours.

La réaction de la DBO se traduisant dans le flacon d'essai en deux phases avec des vitesses et des amplitudes différentes, la valeur du coefficient k dans l'équation (1) augmentera avec la quantité et la nature des matières organiques présentes dans l'eau usée. Le taux de réaction de la DBO est directement influencé par la température.

La DBO finale est légèrement affectée car l'oxydabilité augmente avec la température ;

la relation découlant de la loi de Vant'hoff est : $K_t = K_{20} / \theta^{(t-20)}$ où $\theta = 1,056$ (constante de Schreifer) (2) pour les températures entre 20° et 30°C.

Le processus d'oxydation représentée par l'équation (1) de la DBO, traduit l'oxydation des matières carbonées : $C_xH_yO_z + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

L'oxydation des matières azotées peut être représentée ainsi :



Dans ce cas, le coefficient de transformation est généralement moindre que celui des matières carbonées. Dans certaines conditions ces deux processus d'oxydation peuvent se produire simultanément. La DBO finale est la somme des DBO finales des composés carbonés et azotés.

La directive des communautés européennes prévoit pour les eaux superficielles que pour un traitement physique simple et de décontamination microbienne, la valeur guide doit être inférieure à 3 mg/L d'O₂, pour un traitement normal physique et chimique avec la décontamination microbienne la valeur guide doit être inférieure à 5 mg/L O₂ et que si

le traitement précédant est complété par un affinage, la valeur guide doit être 17 mg/L d'O₂. Dans un milieu nettement pollué, de faibles valeurs de DBO₅ peuvent être liées à la présence d'éléments toxiques inhibiteurs.

I – 10 – La Demande Chimique en Oxygène : DCO

La DCO correspond à la teneur de l'ensemble des matières organiques que celles-ci aient un caractère biodégradable ou non. Elle s'exprime par la quantité d'O₂ fournie par le bichromate de potassium et nécessaire à l'oxydation des substances organiques (protéines, glucides, lipides...) présentes dans les eaux résiduaires. Donc en un mot, c'est la demande chimique en oxygène mesurée en g/litre qui exprime la quantité totale d'oxygène nécessaire pour oxyder en présence de permanganate, les substances contenues dans l'eau notamment les éléments chimiques. On a toujours un DCO > DBO car les bactéries ne permettent pas d'oxyder les éléments organiques et chimiques les plus stables.

Cependant, d'une façon générale, les composés azotés ainsi que certains noyaux aromatiques et certaines chaînes aliphatiques peuvent échapper à l'oxydation.

Les différences obtenues par la DCO et la DBO constituent une indication de l'importance des matières organiques peu ou pas biodégradables. Dans le domaine des contrôles routiniers, la mesure de la DBO n'est pas un essai usuel en raison de la longue durée d'incubation nécessaire à l'obtention de résultats significatifs.

À DCO avec $DCO = k \cdot DBO_5$

Pour des rejets de même origine, on a un coefficient k reliant DBO. Il est donc important d'établir des relations entre DBO, DCO et COT (Carbone Organique Total) pour se faire une idée de la pollution organique. Considérons d'abord une substance totalement biodégradable comme le glucose. La DBO finale s'établira à environ 90% de la demande théorique en oxygène. Environ 10% des matières organiques initiales finissent leur évolution sous forme d'un résidu cellulaire non biodégradable et ne sont pas mesurées dans la DBO. La DCO mesurera la Demande Théorique en Oxygène (DTO).

Par conséquent pour ces substances on a :

$$DCO = \frac{DBO \text{ finale}}{0,98} = DTO \text{ (demande théorique en oxygène)}$$

De même il existe une relation entre DCO et COT. Le rapport stœchiométrique DCO/COT d'une eau usée se rapproche du rapport des poids moléculaires du carbone et de l'oxygène.

Selon Eckenfelder: $\frac{DCO}{COT} = \frac{32}{12} = 2,66$

De façon générale, le rapport varie de 1,75 à 6,65. Si ce rapport est supérieur à 1,75 mais inférieur à 6,65 on dit que les substances présentes sont non biodégradables de même,

Si $\frac{DBO}{DCO} \geq 0,6$ les substances sont dites biodégradables (OMS, 1986)

La directive des communautés européennes prévoit une valeur guide de 30 mg/L de dioxygène (Le traitement à appliquer est du type physico-chimique avec décontamination microbienne).

II. Éléments traces et environnement

II.1. Introduction

Les éléments traces sont des constituants de la croûte terrestre, au nombre de 68, dont la concentration est pour chacun d'eux inférieure à 0,1% et ne représentent que 0,6% du total des éléments chimiques (Alloway, 1990 ; Baize, 1997). Parmi ces éléments, nous avons décidé de considérer le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le cadmium (Cd), le zinc (Zn), le fer (Fe), le plomb (Pb), en raison de leur toxicité potentielle dans l'environnement et/ou de leur capacité à contraindre les sources naturelles ou anthropiques. Comme tous les composants chimiques de la croûte terrestre, les éléments traces participent aux grands cycles biogéochimiques (Nriagu et Pacyna, 1988). Ces cycles comprennent de grands réservoirs: l'Atmosphère, l'Océan, les Continents (Figure 25). Au sein des réservoirs terrestres on les retrouve notamment dans les roches mères, les sédiments et les volcans.

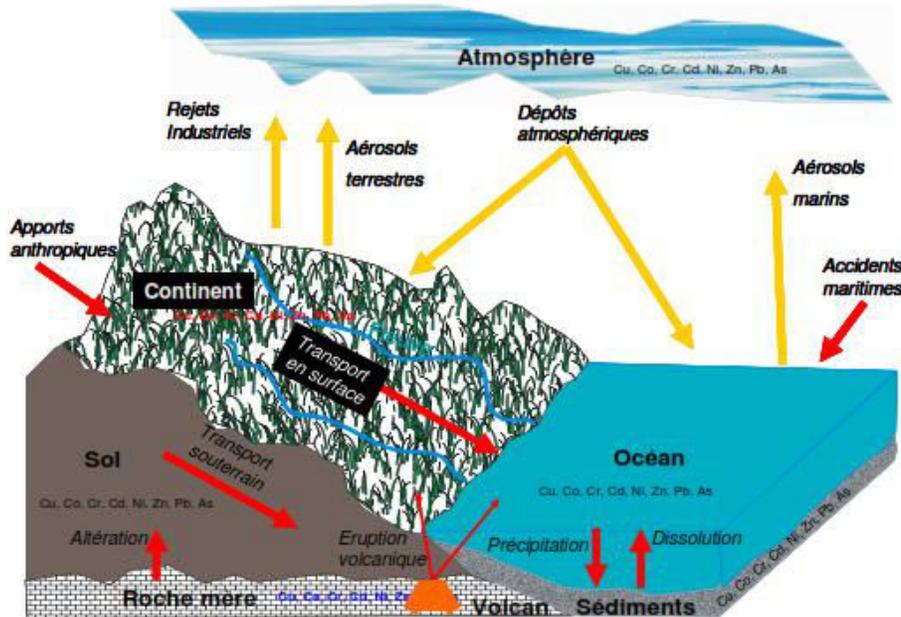


Figure 25 : Description schématique du cycle des éléments traces dans l'environnement

II.2- Origine des éléments traces dans les milieux aquatiques

II.2.1-Appports diffus

Ces apports concernent :

- d'une part, les éléments traces émis dans l'atmosphère par les processus naturels et anthropogéniques, qui peuvent ensuite se déposer au niveau terrestre (sol, végétation et milieu aquatique) grâce aux processus de dépôts et d'interception (Sposito et Page, 1984) : (i) les gouttes de pluies, flocons de neige, grêlons et poussières grossières se déposent sous l'effet de la gravité (précipitations humides ou sèches) ; (ii) les gouttelettes de brouillard, les poussières fines et les gaz en suspension dans l'air, sont interceptés et déposés au contact des feuilles et des aiguilles des arbres, des murs et toitures des maisons.

- et d'autres parts les éléments libérés dans le sol par l'altération des minéraux des roches, par les activités anthropiques et par les dépôts atmosphériques, qui vont être dispersés dans les systèmes aquatiques grâce à l'érosion hydrique dont l'intensité dépend de l'héritage minéralogique, des processus pedogénétiques, de la dynamique propre de l'élément chimique, des précipitations et de la pente des versants (Baize, 1997). Les conséquences environnementales de ces processus sont non seulement les pertes en éléments nutritifs des sols, mais également le transport vers les cours d'eau des polluants fixés sur les particules solides (Robert, 1996).

III.2.1.1- Altération de la roche mère

Selon Brahic *et al.* (1999), une roche mère est toute roche affleurant à la surface de la terre, qu'elle soit d'origine magmatique, métamorphique ou sédimentaire, et soumise à des conditions physico-chimiques différentes de son milieu de formation conduisant à sa transformation. Naturellement chacune de ces roches contient une certaine concentration d'éléments traces liée aux conditions qui régnaient lors de sa formation (tableau 17). Parmi les roches magmatiques, les plus basiques contiennent davantage d'éléments traces que celles qui sont acides et riches en silice, alors que dans les roches sédimentaires, la teneur en éléments traces est d'autant plus importante que la roche a une composition plus argileuse ou schisteuse (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Tableau 17 : Teneurs moyennes ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en éléments traces de différentes roches de la croûte terrestre (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Éléments (mg/kg)	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	Roches basiques	Roches intermédiaires	Roches acides	Roches sédimentaires argileuses et sableuses	Grès	Carbonates
Cd	0,13-0,22	0,13	0,09-0,20	0,22-0,30	0,05	0,035
Cu	60-120	15-80	10-30	40	5-30	2-10
Mn	1200-2000	500-1200	350-600	500-850	100-	200-1000

					500	
Ni	130-160	5-55	5-15	50-70	5-20	7-20
Pb	3-8	12-15	15-24	18-25	5-10	3-10
Zn	80-120	40-100	40-60	80-120	15-30	10-25

Sous l'action des processus d'altération, les composantes chimiques de ces roches mères vont être libérées, principalement au niveau des sols. Ces processus de désagrégation s'opèrent de deux manières distinctes : altération chimique et altération mécanique (Campy et Macaire, 2003).

L'altération mécanique ou physique se produit généralement sous l'action d'agents naturels tels que les grands écarts de température qui sont responsables de la dilatation et de la contraction des roches. Les instabilités de pente, en d'autre terme l'action de la gravité, peuvent également être l'une des causes de l'altération mécanique. A ces actions, il faut ajouter celles de la transformation de l'eau liquide accompagnée d'une variation de volume et de l'élévation de la pression sur la roche. L'action des masses de glacier et les transformations minéralogiques conduisent aussi à une augmentation de volume (Brahic *et al.*, 1999). Tous ces mécanismes vont contribuer à fragmenter la roche initiale dont les effets seront d'autant plus importants que la roche initiale présentera des hétérogénéités tels que les failles, les fractures, les schistosités, les porosités, les plans de stratification etc.

La résultante de ce processus est l'apparition de particules de plus en plus petites, mobiles et vulnérables à l'altération chimique.

L'altération chimique s'opère par le biais de réactions chimiques où intervient majoritairement l'eau, responsable en grande partie de la libération des éléments traces (Duchaufour, 1983 ; Nahon, 1991).

Outre ces réactions, il existe aussi l'action des substances organiques issues de la décomposition de la litière végétale couvrant la surface du sol, qui peut acidifier les eaux et agir sur la décomposition des roches (Duchaufour, 1983).

II.2.1.2. Activités agricoles

L'agriculture moderne représente une importante source de pollution de l'espace rural mais aussi des milieux intégrés par l'homme. L'usage massif des fertilisants, le recours systématique aux pesticides a permis une augmentation considérable des rendements agricoles. Ils sont malheureusement accompagnés d'une pollution accrue des terres cultivées puis des eaux continentales par divers contaminants minéraux ou organiques.

Les matières fertilisantes, utilisées en agriculture, pour favoriser la croissance, le rendement et la qualité des plantes, renferment souvent des quantités plus ou moins importantes d'éléments traces. Ces fertilisants regroupent les engrais, les amendements et les supports de culture.

Les amendements, les plus répandus sont à base de carbonate de calcium et sont utilisés pour lutter contre l'acidité naturelle et anthropique des sols. Et pourtant dans les carbonates on peut trouver d'assez fortes quantités de Sr, Ba, Mn, Cu, F, Fe, Pb et Zn, Cr, As et Cd, (Semhi K., *et. al.*, 2000) Une application au sol de 4,5 tonnes métrique/ha de fertilisants carbonatés (un mélange de calcite et de dolomite) occasionnerait des teneurs de 140 g/ha de Zn et 12 g/ha de Cu. On peut également citer les scories de déphosphorisation, utilisées dans les sols comme source de phosphore et de calcium, qui contiennent des quantités importantes de Ni, Cr et du vanadium (Robert, 1996).

Les engrais commerciaux, issus de fabriques ou de mines, contiennent également des teneurs en éléments traces souvent supérieures à celles des sols (Tableau 18). De tous ces engrais artificiels, ce sont les engrais phosphatés qui apportent le plus d'éléments traces aux sols.

L'élément le plus préoccupant est le cadmium car la quantité de cet élément apportée par les fertilisants affecte de manière significative la composition des sols qui sont

naturellement moins concentré en Cd. D'après Avril (1992), une fertilisation phosphatée d'environ 50 kg/ha entraîne un apport de près de 70 mg/kg de cadmium dans l'environnement.

Tableau 18 : Gammes des teneurs en élément traces (mg/kg) dans les sols pour 1 tonne métrique de différents fertilisants et les gammes naturelles dans les sols (Stumm W., Morgan J.J., 1996).

<i>Fertilisants</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>Sulfate d'ammonium</i>	4,2-29	1-4,4	< 1,1	25-32	2,4-13,6	1-6
<i>Nitrate d'ammonium</i>	2,7-119,7	1- 4,2	3	7-34,2	1,9-27,8	3-7
<i>Nitrate de calcium</i>	0,05-2,8	0,05-2,8	5-15	26- 27,5	2,4-8	2-42
<i>Urée</i>	0,22-3,20	8-16	< 1,1	7,2-10,2	5,5-48,7	< 1,1
<i>Cyanamide de calcium</i>	0,03	23	14	48,8	5,9	4
<i>Superphosphate</i>	0,10-2,20	39,6-134	20-135	19,2-38,2	3,1-17,4	55-235
<i>Superphosphate triple</i>	3,25	190	138	44,2	13,9	138
<i>Sulfate de potassium</i>	0,06-3,80	2-2,8	1-2	11-16	1,4-17,4	2-6
<i>Composes NP</i>	0,06-9,30	31,8-110,6	11-22	27-36,2	0-9,9	16-122
<i>Composes NPK</i>	0,04-7,80	27-178	4-23	9,7-43,5	0-24,4	19-78
<i>Teneurs naturelles dans les sols</i>	0,01-0,70	5-1000	2-100	5-500	2-200	10-300

Les déchets organiques, d'origine agricole et urbaine peuvent également participer à la pollution diffuse des éléments traces dans le sol. En effet selon Godin (1983), les lisiers, les composts et les boues de stations d'épuration issus soit de l'élevage « hors sol », soit des déchets urbains, participent à hauteur de 40% à la pollution des sols de France. De même l'utilisation d'amendements organiques traditionnels comme fumier de ferme ou

les lisiers, va participer à l'accroissement de la teneur en éléments traces des sols (Gomez et al., 1992).

Les pesticides, dans le domaine agricole, sont des substances ou préparations utilisées pour lutter contre les plantes et animaux nuisibles aux cultures. On distingue les acaricides algicides (contre les algues), les bactéricides (contre les bactéries), les fongicides (contre les champignons), les herbicides (contre les mauvaises herbes), les insecticides (contre les insectes), les nématocides (contre les nématodes) et les rodenticides (contre les rongeurs).

Alors que les fertilisants sont utilisés uniquement pour augmenter les rendements, les pesticides servent à la fois à leur apporter une certaine conservation et à améliorer le rendement. A côté des propriétés requises, les pesticides peuvent aussi avoir des propriétés indésirables telles que l'apport de pollutions dans l'environnement. C'est le cas des vergers et surtout des sols de vigne pour lesquels les traitements phytosanitaires sont développés dans l'Union Européenne, et plus particulièrement en France (en raison de la présence de grandes surfaces viticoles). En effet pour lutter contre le développement d'une maladie fongique appelée "mildiou", les vignobles sont traités à la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre et chaux) avec pour conséquence l'enrichissement notable en cuivre des sols (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Selon Robert et Juste (1997), les composés à base d'arsenic (principalement l'arséniat de plomb) longtemps utilisés pour contrôler les parasites des vergers et des vignes sont à l'origine de teneurs élevées en ces éléments traces dans les sols. De même les sels de mercure et les organo-mercuriques employés, autrefois, comme fongicide, peuvent donner lieu à une élévation significative de la teneur en mercure total du sol.

III.2.1.3- Dépôts atmosphériques

- *Activités industrielles*

Selon les travaux de plusieurs auteurs (Culbard *et al.*, 1988; Nriagu et Pacyna, 1988; Molnar *et al.*, 1995 ; Schuhmacher *et al.*, 1997 ; Hashisho et El-Fadel, 2004), les principales activités industrielles responsables de l'augmentation des teneurs en PHE de l'atmosphère sont : les industries métallurgiques, les incinérateurs, les industries du

ciment, l'extraction et la combustion des combustibles fossiles. Pour certains éléments toxiques tels que Pb, Cd, Cu, Cr, Co et Zn, depuis quelques années les émissions anthropogéniques prédominent largement sur celles d'origine naturelle, avec des facteurs d'interférence atmosphérique (rapport entre les émissions anthropiques et les apports naturels) assez importants (tableau 19).

Tableau 19 : Émissions naturelles et anthropogéniques de quelques éléments traces dans l'atmosphère et leur facteur d'interférence atmosphérique (Bliefert et Perraud, 2001).

Éléments	Émissions naturelles (en 10 ² t/a)	Émissions anthropogéniques (en 10 ² t/a)	Facteurs d'interférence Atmosphérique
Cr	584	940	1,61
Cu	193	2630	13,63
Zn	358	8400	23,46
Pb	58,7	20300	345,87
Cd	2,9	55	18,97

La quantité et la nature des polluants émis dans l'atmosphère varient d'une industrie à une autre :

- *Les processus métallurgiques industriels*, par exemple (les éléments comme Cd, Cu, Ni et Zn) qui sont responsables des plus grandes émissions. Parmi eux, l'industrie sidérurgique est un grand émetteur d'élément tel que Zn. Dans certains pays industrialisés, tel qu'en Belgique (la Wallonie), elle participe à hauteur de près de 93% des émissions en zinc dans la région.

Ces polluants sont issus des poussières liées à la fusion de l'alliage, au décochage et à la finition des pièces coulées, ainsi qu'à la fabrication des moules et au recyclage des

sables de fonderie. A cela, il faut ajouter les poussières métalliques produites lors de la vidange du réacteur de fusion.

- *L'industrie chimique*, comparativement à l'industrie métallurgique, émet peu d'éléments traces dans l'atmosphère. Les principaux éléments émis sont le cadmium lors de la fabrication d'engrais, le mercure par l'industrie des alcalis chlorés et le zinc produit par l'industrie des pneus d'automobiles (Degrez, 2003).

- *Les cimenteries* qui sont considérées comme des émetteurs importants de poussières. La mise en œuvre de grandes quantités de matières premières et de combustibles qui sont extraits, transportés, broyés, moulus, séchés, constitue des sources potentielles d'émission de poussières. Les poussières émises contiennent des métaux comme le plomb, le cadmium, le chrome, le cobalt, etc..., dont la concentration dépend de leur teneur dans les matières premières et dans les combustibles (Sprung et Rechenberg, 1994). Il convient de distinguer les poussières fines émises à la cheminée du four qui se dispersent dans l'air comme des gaz et les poussières plus grossières qui retombent rapidement aux environs de l'exploitation.

- *Les incinérateurs*, qui ont pour vocation première la combustion de déchets solides domestiques ou non. Cependant, au-delà de cette fonction, ces activités peuvent engendrer la production de gaz, de chaleur et surtout de résidus solides (Viala et Botta, 2005). Une estimation issue des travaux de Brunner et al. (2003), indique que les cendres volantes et les résidus d'épuration des fumées des incinérateurs contiendraient (en % des intrants) 40% de Zn, 85 à 88% de Cd, 95% de mercure et 30% de plomb. En Hongrie, les travaux de Molnar et al. (1995) ont permis de montrer que les incinérateurs font partie des plus grands émetteurs de Zn et de Cd dans le système industriel.

III.3- Utilité des éléments traces dans les milieux agricoles

Certains éléments traces (les oligoéléments) font partie des substances nutritives dont les plantes et les animaux ont besoin pour leur développement. Ces oligoéléments présentent des utilités différentes selon qu'on s'adresse au règne animal ou au règne végétal (Juste, 1994). Pour le règne animal les éléments comme Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, As, Cr, Se et V sont essentiels au bon déroulement de leur processus biologique, alors

qu'au niveau végétal seuls sont indispensables B, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Ni et Zn. Le zinc et le cuivre, par exemple sont souvent ajoutés à la ration alimentaire des animaux, surtout des porcs (Baize, 1997). Le zinc semble être un élément très facilement assimilable par de nombreuses espèces végétales. Un apport de 410 g.ha⁻¹.an⁻¹ de zinc pour une culture entraîne un rendement de 18T MS/ha (Juste *et al.*, 1995).

Selon Bliefert et Perraud (2001), le comportement de ces oligoéléments, au sein de l'organisme humain est souvent délicat. En effet leur action sur la croissance, la production de la biomasse, et l'activité biologique est positive, seulement s'il se trouve à une concentration ni trop élevée ni trop faible, donc « optimale », et ceci à l'endroit approprié au sein de l'organisme.

(i) Si un organisme contient une concentration d'un oligoélément en dessous de la valeur nécessaire, une fonction, telle que le processus métabolique, peut être inhibée. De plus, des symptômes peuvent apparaître par manque d'éléments essentiels.

(ii) Si un élément se trouve en concentration trop élevée, selon l'organisme considéré, il peut avoir un effet toxique.

Un équilibre doit donc être trouvé entre excès et défaut de ces éléments dans l'organisme humain. Dans l'organisme, certains de ces éléments sont des biocatalyseurs du métabolisme et se rencontrent généralement au niveau des protéines. Le chrome est un oligoélément essentiel qui intervient dans l'organisme comme facteur de tolérance du glucose. Le cobalt possède certains composés minéraux qui jouent le rôle de catalyseur. Il fait également partie des constituants de la vitamine B ou Cyanocobalamine. Le cuivre et le nickel sont deux oligoéléments indispensables au bon fonctionnement de divers systèmes enzymatiques. Le zinc entre dans la composition de nombreuses métallo-enzymes. Au niveau sanguin, le zinc se retrouve à 85% environ dans les globules rouges ; sa liaison aux protéines plasmatiques se fait majoritairement avec la sérum-albumine. Il se distribue surtout dans le foie, le rein, les muscles, les os, la prostate et la rétine (Bliefert et Perraud, 2001).

Outre cette fonction biologique, certains éléments sont également utilisés dans des composés pour le traitement chimiques des plantes contre certains agresseurs. Le cuivre,

sous forme de sulfate (bouillie bordelaise), est utilisé en agriculture pour le traitement des fongiques des vignes et vergers (Coppenet, 1974 ; Coppenet et al., 1993). Le plomb est également utilisé dans certains pesticides tels que les arséniates pour le traitement des vergers, vignes et horticulture (Baize, 1997). On pourrait enfin ajouter le cas des éléments traces qui entrent dans la fabrication des engins agricoles.

III. 4 - Propriétés des éléments traces sélectionnés

a- Le Chrome

Le chrome existe dans la nature sous forme de dérivés en état d'oxydation varié. Le chrome pur obtenu par électrolyse à partir d'iodure de chrome, est un métal de plus en plus utilisé en industrie. Ses dérivés ont de multiples applications chimiques et industrielles. Certains de ses dérivés peuvent entraîner des intoxications aiguës ou chroniques (OMS, 1986).

Les dérivés toxiques

La toxicité du chrome est dominée par son état d'oxydation. Les différents ions sous lesquels le chrome peut se présenter sont :

Valence II : CrO ; anhydride chromeux de type basique qui donne des sels dits chromeux instables.

Valence III : Cr_2O_3 dit sesquioxyde de chrome de type amphotère donnant avec les acides, les sels chromiques bleus et avec les bases, les sels chromiques jaunes

Valence IV: Cr_2O_4 dit peroxyde de chrome.

Valence VI : Cr_2O_6 ou CrO_3 dit anhydride chromique de type acide donnant avec l'eau et les bases : l'acide chromique, les chromates neutres et les bichromates qui sont les sels industriels les plus importants.

Valence VII : Cr_2O_7 dit anhydride perchromique de type acide donnant des dérivés très instables.

Seuls les dérivés de valences III et VI ont un impact sanitaire.

La présence du chrome est le plus souvent liée aux rejets industriels (ateliers de galvanoplastie, de tannage, etc...). Chez l'homme, quelques micro-grammes de chrome sont considérés comme utiles pour l'équilibre du métabolisme du glucose, des protéines et des lipides mais ces mécanismes d'action ne sont pas encore totalement élucidés. (SIDIBE M., 1992)

Les rapports de l'organisation mondiale de la santé, indiquent que ce métal aurait un effet protecteur contre l'artériosclérose. Les quantités de chrome absorbées par jour varient très largement avec l'alimentation.

D'après les valeurs relevées, l'air des villes contient en moyenne $0,02 \text{ mg/m}^3$. Cependant dans les zones fortement industrialisées, des valeurs plus élevées ont été enregistrées (OMS, 1986).

Le chrome est absorbé à la fois par l'appareil digestif et par l'appareil respiratoire. Les quantités absorbées diffèrent selon l'appareil et selon la valence du chrome. Les intoxications chromiques peuvent entraîner des altérations du tube digestif. Des risques cancérigènes ont été démontrés sur les embryons et les fœtus. Les effets toxiques du chrome trivalent n'ont pas encore été évalués ; son caractère indispensable à l'organisme reste à prouver.

Cependant, le caractère toxique du chrome hexavalent est démontré. Le chrome se répartit inégalement et en faibles quantités dans les tissus et les muscles où sa concentration décroît avec l'âge sauf dans le tissu pulmonaire.

Les plus fortes accumulations chez l'homme, se trouvent dans la peau, le foie, les reins et les graisses. L'excrétion se fait essentiellement par les urines (80%) et un peu par les fèces (OMS, 1986).

b- Cuivre

Dans les roches, le cuivre a une affinité particulière pour les sulfures où il accompagne souvent le fer et est faiblement concentré dans les roches granitiques (Baize, 1997). Ses teneurs sont par contre élevées dans les roches sédimentaires telles que les schistes et les argiles. C'est un contaminant qui accompagne notamment le zinc, le plomb et le

cadmium dans les activités métallurgiques des métaux non ferreux. C'est un élément essentiel pour plusieurs organismes, cependant il peut avoir des effets toxiques dans certaines conditions. Il se présente dans ces milieux sous différentes formes chimiques : les ions libres, les formes hydratées, les sels inorganiques et les cuivre organiquement liés (Jones et Bolam, 2007). Parmi celles-ci, les ions libres (Cu^+ et Cu^{2+}) sont les formes les plus toxiques. Les formes absorbées et organiquement complexées ne représentent pas vraiment de menace toxique pour l'écosystème (Kokkinaki *et al.*, 2007). Les formes Cu existent en très faible concentration dans les solutions du fait de leur grande capacité à être complexé par la matière organique (Coale et Bruland, 1990). Le devenir du cuivre dans les milieux aquatiques dépend des paramètres tels que le pH, l'oxydo-réduction, la capacité d'échange cationique (CEC), la matière organique, la quantité d'oxyde-hydroxyde de fer et d'aluminosilicates. Généralement le cuivre est reconnu comme peu mobile dans la nature sauf dans des conditions extrêmes d'acidité ou de glyification (Baize, 1997). La solubilité du cuivre est effective à pH avoisinant 5,5 (Martinez et Motto, 2000).

c- Cobalt

Il est présent en grandes quantités dans les roches basiques ou ultrabasiques (100 à 200 $\mu\text{g/g}$) mais sa concentration ne dépasserait pas 20 $\mu\text{g/g}$ dans les roches acides et sédimentaires (Juste *et al.*, 1995). Les teneurs dans les eaux naturelles sont très faibles voir nulles, généralement inférieures à 10 $\mu\text{g/l}$ (Rodier *et al.*, 1996). Dans l'environnement, le cobalt se trouve sous forme Co ou Co^{3+} ; l'état divalent est relativement plus stable que le cobalt trivalent. Sous ces états, il est fortement complexé par les oxydes de fer et de manganèse, en plus des argiles et des matières organiques (Baize, 1997). Du fait des processus d'adsorption, le cobalt semble ne pas migrer sous la forme soluble.

d- Cadmium

Le cadmium est généralement associé au zinc. Présent dans toutes les roches, le cadmium est plus abondant dans les roches sédimentaires que dans les roches magmatiques, et présente une concentration plus élevée dans les sédiments riches en

carbone, sulfures et phosphates (Baize, 1997). Les concentrations du Cd dans l'environnement sont probablement contrôlées par les réactions d'adsorption/désorption à la surface des matériaux colloïdaux. A titre d'exemple l'adsorption de Cd par les hydroxydes/oxydes de fer (une composante majeure des matériaux colloïdaux), est un facteur important dans son transport et son devenir dans la nature (Wang et Xing, 2004). Plusieurs études ont montré que l'adsorption de Cd par la goethite augmente avec la présence du phosphate (Matusik *et al.*, 2007 ; Collins *et al.*, 1999). Cependant les travaux de Wang et Xing (2004) ont montré que le cadmium et le phosphate ont des effets mutuels sur leur cinétique de sorption respective. En plus de l'action des complexant sur la mobilité de Cd, les paramètres tels que le pH jouent également un rôle non négligeable. En effet Matusik *et al.*, (2007), en utilisant différentes sortes de phosphate pour étudier la mobilité de Cd, ont remarqué une grande réduction de la concentration en Cd (< 99%), pour toutes les formes de phosphate, lorsque le pH est compris entre 6,75 et 9. A pH < 5, la complexation de Cd par les phosphates est moins efficace et n'excède pas 80%. Outre cette relation avec les phosphates et les oxydes de fer, Cd est, parmi les métaux bivalents, l'élément présentant la plus grande affinité avec la calcite (Zachara et al., 1991). Compte tenu de sa toxicité, la teneur en Cd dans les eaux superficielles destinées à l'alimentation est fixée, par les directives du conseil des communautés européennes, à 0,001 mg/L; suivant le traitement susceptible d'être appliqué, il peut être acceptable d'utiliser une eau contenant jusqu'à 0,005 mg/L de Cd (Rodier *et al.*, 1996).

e- Zinc

Ainsi, la géochimie du zinc est relativement peu complexe et présente un comportement calciphile assez marqué par une association fréquente avec le soufre. Le zinc se retrouve dans les roches généralement sous forme de sulfures. Le minerai le plus répandu est le sulfure de zinc (blende) qui contient également du fer, du cadmium, du manganèse et de l'arsenic. Sa teneur moyenne, dans la croûte terrestre, varie entre 70 et 132 µg/g et est beaucoup plus élevée dans les sédiments argileux et les schistes (80 à 120 µg/g) (Baize, 1997). Il est présent dans les eaux courantes simultanément sous forme ionique et associé aux colloïdes inorganiques. Dans l'eau, la solubilité des chlorures et des sulfates

de zinc est importante, leur hydrolyse conduit à une diminution du pH. En présence d'un excès d'hydrogénocarbonates, la solubilité du zinc est contrôlée par la solubilité des carbonates qui sont relativement solubles, et des hydroxydes qui le sont peu. D'une façon générale, les eaux à pH faible ont des teneurs en zinc plus importantes (Rodier *et al.*, 1996). La concentration seuil en zinc, requise pour l'eau potable destinée à la consommation humaine est fixée à 3 mg/L et à 5 mg/L, respectivement, par l'organisation mondiale de la santé et par la réglementation française.

f- Plomb

Le plomb est l'un des métaux les plus étudiés au monde du fait de sa toxicité et de sa présence durant des décennies dans les essences plombées. Les sols acides sont généralement moins enrichis en plomb que les sols alcalins (Baize, 1997). Il se présente généralement sous deux états d'oxydation : +2 et +4. Le plomb peut être sous forme de carbonates (cérosite), de phosphates (pyrophosphite), mais surtout de sulfure (galène). Seulement 1/6 du plomb libéré dans le système aquatique est sous forme dissoute, le reste est associé aux matières en suspension. De ce fait, la majorité du plomb transporté par les eaux de surface se trouve dans les sédiments (Rodier *et al.*, 1996). Le plomb serait le micropolluant le moins mobile du fait de sa grande affinité avec la matière organique. Ainsi, à pH compris entre 5 et 9, le Pb présente une mobilité 100 fois plus faible que celle du cadmium (Baize, 1997). Généralement, la concentration en plomb des eaux de surface non contaminées ne dépasse pas 10 µg/L. Les directives du conseil des communautés européennes fixent pour les eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire un niveau guide de 0,05 mg/L et pour les eaux destinées à la consommation humaine, une concentration maximale admissible 0,05 mg/L. L'OMS, quant à elle, a fixé la valeur guide à 0,01 mg/L et indique que toutes les eaux ne pourront certes satisfaire à cette exigence d'ici.

g- Nickel

C'est un métal qui présente un poids atomique de 58,68 et une densité d'environ 8,8. La concentration moyenne du nickel dans la croûte terrestre est de 75 µg/g et constitue le 24 élément le plus abondant (deux fois plus abondant que le cuivre) (Alloway, 1995). Sa

concentration dans les roches éruptives (dépassant 100 µg/g) est plus élevée que dans les roches sédimentaires où elle ne dépasse pas 40 µg/g (Juste *et al.*, 1995). Il est présent en faible teneur dans les roches granitiques (< 10 µg/g) et à forte concentration dans les roches mères ferromagnésiennes où il se substitue au fer ou au magnésium. Il est particulièrement abondant dans les minéraux primaires silicatés des roches magmatiques basiques et ultrabasiques (péridots, pyroxènes) et dans les minéraux secondaires de type serpentines (Baize, 1997).

Dans l'eau destinée à la consommation, l'OMS recommande une valeur guide de 220 µg/l. Les directives européennes et la réglementation française fixent la valeur seuil à 50 µg/l.

IV- Les bactéries

- *Les coliformes*

Sous le terme de coliformes est regroupé un certain nombre d'espèces bactériennes Gram – appartenant en fait à la famille des *Entérobacteriaceae* et dont la caractéristique classique est la fermentation du lactose. Le groupe des coliformes pris dans son ensemble ne présente pas une bonne spécificité ; ce sont des bactéries que l'on trouve dans l'intestin, mais qu'on peut rencontrer aussi dans d'autres environnements.

- *Les streptocoques*

Dans la famille des *Streptococcaceae* bactéries Gram aérobies-anaérobies facultatifs, les streptocoques se distinguent par leur forme coccoïde, leur mode de groupement en paires ou en chaînettes et leur caractère homofermentaire. Dans ce groupe, les streptocoques fécaux se caractérisent par leur appartenance au groupe sérologique D de LANCEFIELD et par le fait que leur habitat normal étant le tube digestif des animaux à sang chaud.

- Les parasites

C'est surtout le milieu physique (retenue d'eau, canal, etc.) et les caractéristiques physico-chimiques qui créent les conditions propices à la prolifération des vecteurs et hôtes intermédiaires des parasites. Parmi les parasites pathogènes pour l'homme et qui sont transmissibles par l'eau, les plus importants sont les protozoaires et les helminthes.

*Traitements Et Méthodes d'analyse de
l'eau*

I- Paramètres Physico - Chimiques de l'Eau

I.1- Température

La température de l'eau de surface varie en fonction de la température ambiante d'une part et celle de la saison d'autre part. La température de l'eau est un paramètre de confort pour les usagers. Elle permet également de corriger les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment). De plus, en mettant en évidence des contrastes de température de l'eau sur un milieu, il est possible d'obtenir des indications sur l'origine et l'écoulement de l'eau.

La température doit être mesurée sur le site et dans le laboratoire. Les appareils de mesure de la conductivité ou du pH possèdent généralement un thermomètre intégré.

I.2- pH

Le pH mesure l'acidité ou l'alcalinité de l'eau. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend de facteurs multiples, dont l'origine de l'eau. L'eau pure a un pH de 7, mais les sources d'eaux ont tendance à être légèrement acides à cause des précipitations et des polluants contenus dans l'eau. Le pH doit être impérativement mesuré sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre ou par une colorimétrie.

I.3- Conductivité

La conductivité de l'eau fournit une indication de la qualité et de la quantité de matières dissoutes dans l'eau. La mesure de conductivité de l'eau dépend d'une large variété de substances ou de matières inorganiques solides dissoutes dans les solutions d'eau (sodium, chlorure, sulfates, calcium, bicarbonates, nitrates, phosphates, fer, et magnésium). Tous ces matériaux à certaines concentrations ont la capacité d'induire un courant électrique. Ce paramètre doit être mesuré sur le terrain et validé aussi au laboratoire.

I.4- TDS

Le TDS (Total Dissolve Solides) signifie la totalité des solides dissous et représente la concentration totale des substances dissoutes dans l'eau. Le TDS est composé de sels inorganiques et de quelques matières organiques. Les sels inorganiques communs trouvés dans l'eau incluent le calcium, le magnésium, le potassium et le sodium qui existent tous sous forme des cations et d'autres sous forme d'anions comme les carbonates, les nitrates, les bicarbonates, les chlorures et les sulfates.

Ces minéraux peuvent provenir d'activités humaines. Les eaux de ruissellement agricoles et urbaines peuvent provoquer un surplus de minéraux dans les sources d'eaux comme les bassins d'eaux usées, eaux usées industrielles et le sel qui est utilisé pour dégivrer les routes. La méthode normalisée pour déterminer le TDS consiste à faire évaporer une quantité connue d'un échantillon d'eau en le chauffant à 180 °C. Il suffit ensuite de peser le résidu de solides obtenu.

II- Matériel de mesure des paramètres physico-chimiques

II.1- Mode opératoire

Pour la température de l'eau : On Trempe le thermomètre pendant 5 à 10 minutes dans l'eau puis on note la valeur dans le tableau de la fiche d'analyses physico-chimiques (Annexe 1).

Pour les tests avec les PH mètre et conductimètre :

- 1) On rince plusieurs fois le récipient avec l'eau de la rivière.
- 2) On remplit les récipients avec les échantillons d'eau.
- 3) On met les électrodes dans les échantillons d'eau pendant 10 à 15 puis on note le pH et la conductivité.
- 4) La température, le pH et la conductivité sont déterminés sur le terrain, alors que leurs doubles devront être analysés au Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement

et Méthodes Analytiques, Université Libanaise-Liban, sont transportés ultérieurement de la même manière.

II.2 -Matériels et méthodes

II.2.1- Mise en forme et conservation des échantillons de l'eau en vue de leur analyse

II.2.1.1- Préparation du matériel destiné au stockage et à l'analyse des eaux

Le matériel destiné au stockage et à la préparation des eaux en vue de leur analyse est soigneusement lavé en salle blanche, selon le protocole résumé dans le Tableau 20 afin d'éviter tous risques de contamination de nos eaux (désorption /adsorption d'éléments sur les parois, contacts atmosphériques).

Tableau 20 : Techniques de stockage des eaux étudiées

		Stockage					
	Élément	Cations	Anions	Alcalinité	COD	Traces	Traces
	Phase	<0.22µm	<0.22µm	<0.22µm	<0.22µm	<0.22µm	totale
Réceptier	Nature	Bouteille	Bouteille	Bouteille	Bouteille	Bouteille	Bouteille
	Volume	125mL	60mL	60mL	60mL	60mL	60mL
Lavage	Acide	HCl1N	H ₂ O UP	H ₂ O UP	Acetone	HCl 1 N	HCl 1 N
	Temps	24 h					
Rinçage	Liquide	H ₂ O UP					
	Répétition	3 fois					

Filtration	Type	Frontale	Frontale	Frontale	Frontal	Frontale	Non
Appareil	Volume	250mL	250 mL	250 mL	250 mL	250 mL	Non
	Matériaux	PC	P C	P C	PC	P C	Non
Filtre	Porosité	0.22µm	0.22 µm	0.22µm	0.22µm	0.22 µm	Non
	Matériaux	AC	AC	AC	AC	AC	Non
Conservation	PH	≈ 2	≈ 2	≈ 2	≈ 2	≈ 2	Non
	Acide	HNO ₃ Bid	Non	Non	HCl Bid	HNO ₃ Bid	Non
	T°	5°C	5°C	5°C	5°C	5°C	5°C
	Lumière	Obsc.	Obsc.	Obsc.	Obsc.	Obsc.	Obsc.

(1) L'appareil à filtration est également lavé au moins pendant 24 h à l'acide chlorhydrique 1N, puis rincé à l'eau ultrapure et séché à l'étuve.

(2) Le tube en pyrex pour le COD est enveloppé par le papier aluminium tout de suite après la filtration.

Obsc. : Obscurité; H₂O UP : Eau ultra pure dés ionisée ; PP : Polypropylène;

PC : Polycarbonate; AC : Acétate de cellulose ; HNO₃ Bid : HNO₃bidistilé 10-12N;

HCl Bid : HCl bidistilé 10-12N

I.3- Échantillonnage des eaux et des sédiments

1. 3.1- Mode d'échantillonnage de l'eau et choix de sites

Des échantillons d'eau ont été prélevés à différents endroits de la zone d'étude pour qualifier et quantifier leur pollution, en certains cations et anions. Les sites ont été choisis de façon à intégrer le mieux possible les différentes lithologies présentes sur le bassin mais aussi l'influence de certaines zones à forte pression anthropique (agglomération, industries, mines, agriculture...).

Les échantillons ont été conservés dans des glacières jusqu'au laboratoire, où ils doivent être analysés dans des jours qui suivent, sur chaque site d'échantillonnage, environ 2000 ml d'eau brute est prélevée.

La majeure partie de cette eau (1500 ml) est filtrée à l'aide d'un appareil Büchner (SM 16510), sous une pression d'environ 20 mbar à travers des filtres en acétate de cellulose (wattmen 0.45 cm). Les eaux filtrées destinées à la mesure des anions et de l'alcalinité ne sont pas acidifiées, celles destinées à la mesure des cations et des éléments traces sont acidifiées à l'acide nitrique bi - distillé 12N à pH 2, en fin celles destinées à la mesure du COD sont également acidifiées mais à l'acide chlorhydrique bi-distillé 12N à pH 2. L'eau destinée à la mesure des éléments traces est prélevée en dernier lieu, l'ensemble de l'appareil à filtration a alors été rincé au maximum. L'acidification permet :

- La non-prolifération des bactéries. La filtration y contribue également car la plupart des bactéries ont des tailles supérieures à 0,2 μm .
- D'éviter l'adsorption de certains éléments comme les métaux sur les parois des récipients.
- D'éviter la précipitation de certains éléments comme par exemple le calcium sous forme de calcite.

Les eaux brutes étaient placées dans des glacières in situ puis transférées au laboratoire. La filtration était réalisée le lendemain en laboratoire.

Cinq cent millilitres d'eau brute est récupéré afin d'analyser la concentration totale en éléments trace. La température des eaux est mesurée in situ, au thermomètre à mercure. Dès le retour au laboratoire les échantillons sont placés dans l'obscurité en chambre froide à une température avoisinant les 5°C. Filtration, acidification, obscurité, température de 5°C évitent aux eaux d'évoluer, ainsi les mesures en éléments trace et en cations peuvent être réalisées quelques mois après la campagne. Par contre, il est fortement conseillé de mesurer les anions et le COD et le BOD dans les semaines qui suivent. Après une série de test nous avons opté pour les mesurer en laboratoire dès le lendemain.

I.3.2. Méthodologies et Échantillonnages des sédiments

L'échantillonnage des sédiments s'effectuent sur des horizons à moyenne profondeur (10 m) de façon à ne pas récupérer les métaux d'origine anthropique qui sont stockés essentiellement dans les premiers mètres des sédiments et de granulométrie relativement fine. La séquence de traitement d'un sédiment se déroule de la façon suivante.

1) Séchage

Faire sécher une partie du sédiment à l'air libre pendant quelques jours dans une pièce pas trop aérée, quarter jusqu'à obtenir la masse désirée (400 g à 500 g).

2) Homogénéisation

Disloquer les agrégats et décrocher les grains fins des gros grains délicatement, sans modifier la minéralogie.

3) Tamisage

Tamiser à sec à l'aide de deux tamis en nylon préalablement lavés disposés de façon étagée (2 mm et 63 µm). Récupérer 50 à 100 mg de la fraction inférieure à 63 µm pour l'attaque.

4) Digestion

Il s'agit d'oxyder la partie organique et de dissoudre la matrice minérale du sédiment par une série d'attaque. (Annexe 2 : Méthodologies des digestions du sédiment)

I.4- Méthodes Analytiques

D'une manière schématique, on peut décrire le processus d'analyse physico-chimique selon le logigramme suivant :

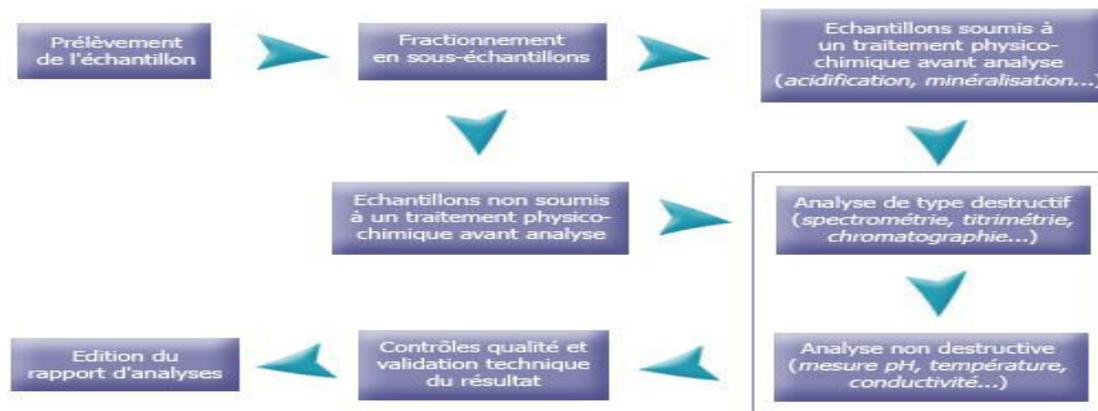


Tableau 21 : les méthodes analytiques des analyses

Paramètres	Abréviation	Unit	Méthodes analytiques
pH	pH	Ph	pH Mètre Model HI 98103
Température	T	°C	Thermomètre
Conductivité Électrice	Ec	$\mu\text{S cm}^{-1}$	Electrometric Hatch Model 44600 ($0.1\mu\text{S cm}^{-1}$)
Total Dissolve Solide	TDS	mg/l	Electrometric Hatch Model 44600 (0.1 mg/l).
Nitrate nitrogène	NO ₃ -N	mg/l	Spectrophotomètre Méthode: EPA 352.1
Nitrite nitrogène	NO ₂ -N	mg/l	Spectrophotométrie : EPA 354.1
Ammoniacal nitrogène	NH ₄ -N	mg/l	Spectrophotométrie

Phosphates	PO ₄	mg/l	ISO 6878:2004
Sulfate	SO ₄	mg/l	Spectrophotométrie: AOAC 973.57.
Calcium	Ca	mg/l	FlammePhotomètre
Magnésium	Mg	mg/l	FlammePhotomètre
Chlorite	Cl	mg/l	Titrimétrie
Potassium	K	mg/l	FlammePhotomètre
Sodium	Na	mg/l	FlammePhotomètre
Analyse des métaux	Fe, Zn, Cu, Cr, Al, Ba, K Ni, Mn,Pb	mg/l	Atomique Absorption Spectrophotomètre (AOAC 974.27).

I.4.1. Spectrométrie d'absorption: mesure des cations et des anions majeurs

Les concentrations en cations majeurs Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ et K⁺ ont été mesurées respectivement par spectrométrie absorption/émission atomique avec un appareil Perkin-Elmer 5100 ZL.

Le principe de cet appareil est le suivant :

En absorption, on crée un faisceau de référence à l'aide d'une lampe émettant le spectre de l'élément à doser (les minéraux...) et d'un monochromateur (réseau optique muni d'un prisme) qui sélectionne la raie spectrale la plus intense. Ce faisceau traverse une flamme portée à 2000°C par combustion d'un mélange air/acétylène dans laquelle l'échantillon à doser est nébulisé. La différence de densité optique entre l'amont et l'aval de la flamme, d'après la loi de Lambert, est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution.

Une photomulticateur mesure cette absorbance. Le signal de sortie est analysé par traitement informatique.

En émission, on mesure la densité optique (DO) du spectre émis par l'échantillon directement nébulisé dans la flamme sans éclairer celle ci par un faisceau référence. Cette DO, mesurée par ce même photomultiplicateur, est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon (Na^+ , K^+ , ...).

Le sodium et le potassium sont mesurés par émission car ils sont plus facilement ionisables que le calcium et le magnésium (un seul électron sur la couche de valence). Mais ils auraient très bien pu être mesurés par émission atomique si nous avions eu des lampes à disposition. La machine, d'une façon générale, est moins stable vis-à-vis des conditions extérieures (température, courants d'air sur la flamme ...) et moins sensible quand elle fonctionne en émission atomique.

En tenant compte de la grande variété des eaux étudiées et des limites de fonctionnement de l'appareil (limites de détection et de saturation, sensibilité optimale, linéarité des courbes d'étalonnage), nous avons travaillé, la majorité du temps, avec des étalons dont les concentrations en ppm étaient comprises entre 0,1 et 0,6 pour le magnésium, 0,6 et 5 pour le calcium, 0,5 et 2 pour le potassium et enfin entre 1,5 et 15 pour le sodium. Pour se ramener à cette gamme de concentrations, en ce qui concerne le magnésium et le calcium, toutes les eaux ont été diluées d'un facteur allant de 12 à 30 selon leurs richesses. Concernant le potassium et le sodium seuls les « sites 3 et 6 » ont été dilués d'un facteur 5. Dans le cas des eaux de nappes (site 1) beaucoup plus chargées, les taux de dilution étaient plus élevés d'un facteur 2 pour le calcium et le magnésium mais en revanche plus faible d'un facteur 1,25 à 2,5 pour les autres éléments. La machine ayant un meilleur taux d'ionisation pour des solutions dont le pH est compris entre 2 et 3, à l'identique des échantillons de terrain, l'eau dés-ionisée destinée à leur dilution a été acidifiée au même taux ($\text{pH} \approx 2$), avec le même acide (HNO_3 bi-distillé 12N) afin de ne pas modifier leur pH lors de la dilution. Cette solution d'eau ultra pure acidifiée sera utilisée par la suite pour faire le blanc machine. La séquence d'analyse se déroule de la façon suivante : Blanc/Etalon1/Etalon2/Etalon3/Blanc

(terrain+chimie)/Étalon international/échantillons. Après cette séquence on passe un des trois étalons (de préférence l'étalon 2), si la concentration mesurée s'écarte de plus de 5% de sa concentration réelle, on recommence une séquence d'étalonnage. On renouvelle systématiquement l'étalonnage tous les 20 échantillons. Le premier blanc de cette séquence sert à régler la ligne de base du signal de sortie, c'est à dire à mesurer le bruit de fond de la machine, il faut qu'il soit le plus stable possible et le plus proche du zéro de DO. Les étalons sont des solutions multi-élémentaires (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) préparées à partir des solutions mono-élémentaires de chaque élément et d'eau ultra pure acidifiée à $\text{pH} \approx 2$ avec de l' HNO_3 bi-distillé à 12 N. Ceci à pour but de se rapprocher le plus possible des matrices de base des échantillons analysés. Lors de la dilution des solutions (échantillons et étalon), on rajoute systématiquement 1% (en masse) d'une solution d'acide de Lanthane dans celles-ci (soit environ 2 μL de La^{3+} à 1000 ppm dans 20 ml de solution). Cet ajout de lanthane permet de palier aux interférences spectrales entre le magnésium et le calcium. Pour chaque échantillon l'appareil effectue trois mesures consécutives de DO, calcule les concentrations d'après la courbe d'étalonnage ($\text{DO} = f(\text{concentrations})$) puis leur moyenne et la déviation standard. Il exclut automatiquement les mesures dont la DO dépasse de 25% celle de l'étalon le plus concentré, au-dessus de laquelle la courbe de régression de l'étalonnage n'est plus valide. Ce paramètre est ajustable, nous l'avons délibérément fixé à 25%. L'erreur sur la mesure est en général inférieure à 2%, mais toujours en dessous de 5%.

En plus du Ca^{2+} , du Mg^{2+} , du Na^+ et du K^+ pour cette campagne, nous avons dosé le NH_4^+ . Le dosage de l'ammonium est délicat pour deux raisons :

- 1) Il s'oxyde rapidement en nitrates d'où la nécessité de bien remplir les bouteilles lors du prélèvement et de les analyser le jour suivant.
- 2) Dans la gamme de concentrations où nous avons travaillé (1 à 30 ppb), la courbe d'étalonnage n'était pas linéaire. Pour établir une courbe d'étalonnage correcte nous avons utilisé quatre étalons et une méthode de régression non linéaire intégrée dans le logiciel de traitement de données.

I.4.2-Pour les anions majeurs : Chlorure, Nitrates, Nitrites, Sulfates, Phosphates

Les mesures des anions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , PO_4^{2-} , ont été réalisées à l'Université libanaise (Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques, Université Libanaise- Liban) par des méthodes spectrophotométriques (Annexes 3).

Cette méthode spectroscopique étant linéaire dans le domaine des concentrations des éléments sur lesquels nous travaillons (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...), les surfaces de chaque pic étaient comparées à celles d'un étalon multi élémentaire pour en déduire la concentration en chaque élément dans l'échantillon.

La séquence d'analyse se déroule de la façon suivante : étalonnage / étalon en temps qu'échantillon / 5 échantillons / étalonnage / 5 échantillons / étalonnage / étalon en temps qu'échantillon... La précision sur la mesure est de l'ordre de 2 à 5%.

I.5- Mesures des éléments traces

Les concentrations en éléments traces (ppm) dans l'eau ont été mesurées par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique. Les échantillons sont placés dans une enceinte pressurisée afin d'éviter au maximum toute contamination. La méthodologie de préparation des échantillons et des standards utilisés par le laboratoire sont présentés dans l'annexe 4. (Codex adopted- AOAC méthodes officielles 974,27).

I.6- Mesure par oxydation catalysée du carbone organique dissous

Le carbone organique dissous a été analysé à l'aide d'un analyseur de carbone organique à four catalytique TOC-5000 SHIMAZU.

Les échantillons d'eaux dédiés à la mesure du COD ont été acidifiés à un pH d'environ 2 à l'acide chlorhydrique. il est possible d'atteindre des précisions inférieures à 3% avec cet appareil.

I.7- Analyses chimiques de la phase solide

I.7. 1- Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique du sol représente la taille du réservoir permettant de stocker de manière réversible certains éléments fertilisants cationiques (potassium, magnésium, calcium...). La CEC est liée au complexe argilo humique. La valeur de la CEC d'un sol est donc fonction des quantités d'argile et de MO qu'il contient, mais aussi de la nature des ces éléments et du pH du sol. La CEC correspond à la quantité de cations échangeables d'un sédiment. Elle est déterminée par dosage de la concentration résiduelle en un réactif resté en solution après déplacement des cations échangeables par ce réactif. Les cations présents en solution après échange sont analysés et une seconde valeur de CEC est obtenue par sommation des cations dosés. La CEC s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de matière.

Cette méthode consiste à déplacer tous les cations adsorbés sur les sites d'échanges de la CEC, puis de saturer ces sites par un cation unique, qui est l'ammonium (NH_4^+). L'ammonium est à son tour déplacé, puis dosé par spectrophotocolorimétrie atomatique. Le nombre de site d'échange de la CEC correspond exactement au nombre d'ions ammonium dosés. Le résultat est exprimé en nombre de charges pour 100g de sol (milliéquivalents pour 100 g ou méq /100 g ou centimoles +/kg). Les valeurs des cations échangeables, exprimés classiquement en g/kg ou ‰, peuvent également être exprimés en méq /100 g, ce qui permet de calculer les taux de saturation de la CEC pour chacun de ces éléments.

I.7.2 - Conditions expérimentales et préparation des échantillons

Le réactif classiquement utilisé au LEM est le chlorure de cobaltihexamine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) Une solution mère de chlorure de cobaltihexamine ($M = 267,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à $16,6\cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ est préparée ; la cobaltihexamine représente dans cette solution 50 méq. L^{-1} . La masse d'échantillon utilisée pour l'analyse est déterminée, d'après Orsiny et Remy (1976), de façon à ce que la quantité de cobaltihexamine consommée par

l'échantillon soit comprise entre 65 et 90 % de la quantité initiale. La prise d'essai est introduite dans un tube à centrifuger et est mélangée à 30 mL de solution de chlorure de cobaltihexamine. La préparation est agitée pendant 2 h à 30°C pour atteindre l'équilibre puis centrifugée 1 h à 46 000 g. Chaque échantillon est réalisé en double afin de vérifier la reproductibilité. Afin d'obtenir un état de départ comparable avec les états après réaction, la CEC de l'argile de départ est mesurée après équilibre avec la solution chlorurée-salée expérimentale pendant 24 h.

I.7.3- Dosage par spectrophotométrie UV-Visible (CECA472-Co)

L'ion cobaltihexamine restant dans le surnageant est dosé par colorimétrie (bande d'absorption à 472 nm) en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons. Pour chaque échantillon, les mesures sont doublées puis la moyenne est établie sur les deux prises d'essai.

I.7.4- Dosage chimique des cations en solution (CEC Cat)

Les dosages des cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ... et si dans le surnageant est réalisé par absorption atomique, sur un appareil Perkin Elmer AA800 au LEM. La CEC_{Cat} correspond à la somme des contributions de chacun des cations dosés.

La comparaison des valeurs de CEC_{472-Co} et de CEC_{Cat} permet de déduire la présence de phases solubles dans les échantillons (carbonates, sulfates...), dont les ions correspondants (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) ne sont pas échangés avec la cobaltihexamine mais sont dosés en même temps que les cations échangés dans la solution.

I.8- Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X permettent d'identifier les phases minérales cristallisées et d'évaluer leur degré de cristallinité. La DRX est notamment utilisée pour vérifier la pureté des phases.

I.8.1. Principe

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10 Å. Quand un faisceau de rayons X rencontre un matériau, une partie du faisceau pénètre dans le matériau (transmission et absorption) et l'autre partie du faisceau est diffusée, c'est-à-dire réémise sous forme de rayons X dans des directions différentes de celle du faisceau incident. Un faisceau diffracté peut-être considéré comme un faisceau constitué d'un grand nombre de rayons diffusés qui s'additionnent les uns aux autres (interférences constructives).

Un cristal est constitué de plans atomiques dont l'équidistance est d_{hkl} . Quand un cristal est éclairé par une onde plane de longueur d'onde, le phénomène de diffraction est observé car les rayons X sont diffusés par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier.

La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase si la différence entre leur chemin parcouru au sein du cristal est égale à n fois leur longueur d'onde :

$$2d_{h,k,l} \sin\Theta = n \lambda$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire du plan cristallographique, Θ l'angle d'incidence des rayons X avec les plans du réseau, n l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons X. Ainsi, en faisant varier l'angle Θ d'incidence des rayons X sur l'échantillon et en mesurant l'intensité du faisceau diffracté, il est possible de déterminer les distances inter-réticulaires des minéraux présents et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins et d'en déduire ainsi la nature des minéraux présents.

I.8.2. Préparation des échantillons

I.8.2.1- Échantillons sous forme de poudre

La poudre est versée dans un porte-échantillon rotatif puis aplanie avec une lame de verre afin d'obtenir une surface plane et parallèle au bord du support.

I.8.2.1.2 - Préparations

A - Préparations orientées

Les préparations orientées sont réalisées à partir de la fraction fine ($< 4 \mu\text{m}$) extraite de l'échantillon global. Pour cela, 500 mg de poudre sont dispersés dans 80 mL d'eau ultra-pure.

La dispersion de sédiment est facilitée par agitation à l'aide d'un agitateur à pales pendant 45 min et sonication pendant 5 min. La suspension est ensuite laissée à décanter pendant 32 min puis, suivant la loi de Stokes, les 3 cm supérieurs de la suspension sont récupérés à l'aide d'une seringue. La suspension est centrifugée à 46 200 g pendant 45 min et le culot est dispersé dans 5 mL d'eau ultra-pure. La pâte obtenue est étalée sur trois lames de verre et laissée sécher à l'air ambiant. L'analyse diffractométrique des préparations orientées est dans les conditions naturelles, insuffisante pour distinguer entre elles certaines espèces argileuses dont les espacements interfoliaires sont voisins ou variables. Ces préparations sont donc soumises à des traitements qui modifient l'espacement interfoliaire de manière contrôlée.

La première lame ne subit aucun traitement et est appelée « N » (normal). La deuxième lame est placée dans un dessiccateur qui contient une source d'éthylène-glycol liquide. Après un vide de 3 heures, la lame est saturée à l'éthylène-glycol sous phase vapeur pendant 12 heures (lame EG).

La troisième lame est chauffée à 550°C pendant 4 heures avec une montée en température de 5°C/min et une descente libre (lame « 550°C »).

I.9- Spectroscopie Infrarouge à Transmission de Fourier (FTIR)

Les diffractogrammes X permettent d'identifier les phases minérales cristallisées et d'évaluer leur degré de cristallinité. Concernant les sédiments de départ, la DRX est notamment utilisée pour vérifier la **pureté des phases** et l'efficacité de la purification.

Sur les échantillons après réaction, les **nouvelles phases formées** ainsi que la disparition de certaines **phases primaires** ou leurs modifications structurales peuvent être mises en évidence. En plus des expériences sur poudres, des diffractogrammes X sont réalisés à partir de préparations orientées afin de mieux différencier les phases argileuses présentes dans les échantillons. L'ajout de standard aux échantillons permet d'évaluer de façon quantitative, par la mesure de l'intensité intégrée des raies de diffraction, l'évolution relative des proportions des phases minérales au cours des réactions.

I.9.1. Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse mettant en jeu les interactions rayonnement-matière, sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie incidente et les noyaux vibrent selon de mouvements de différents types. Les vibrations sont classées en deux catégories : vibrations d'élongation (stretching) ou de déformation des angles (bending). Ces vibrations peuvent impliquer une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence.

L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire et les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires.

I.9.2. Préparation des échantillons

Les échantillons en poudre sont mélangés avec du KBr, matrice non absorbante, en concentration environ égale à 15 % (mesure en réflexion diffuse) ou 1% (mesure en transmission). Dans le cas des mesures en transmission (mise en évidence des propriétés internes du minéral), une pastille est fabriquée sous presse à partir du mélange. La pastille est mise à l'étuve à 80°C pendant 24 h afin d'éliminer une partie de l'eau du système.

I.9.3. Conditions expérimentales

Les mesures sont réalisées en réflexion diffuse et en transmission.

Les analyses ont été réalisées à l'université Libanaise (École doctorale, Laboratoire des Matériaux, Université Libanaise-Liban). Les valeurs sont présentées dans l'annexe 4. Les spectres sont enregistrés sur un spectrophotomètre Bruker IFS-55 équipé d'un détecteur MCT sur une gamme de 4000 à 600 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Un spectre est obtenu par l'accumulation de 200 mesures pendant environ 2 minutes. Les spectres infrarouges sont présentés après soustraction des bandes de la vapeur d'eau et du CO_2 atmosphérique. Les attributions des bandes sont effectuées à partir d'ouvrages de référence (Farmer, 1974 ; Vander Marel et Beutelspacher, 1976 ; Russel et Fraser, 1994)

Description des sites

Sites d'études

La région qui concerne notre étude couvre 84% du bassin versant du Litani. Elle est localisée dans la plaine de la Bekaa (anti-Liban) et s'étend depuis la source al Oulleik jusqu'à le barrage du Qarraoun en passant par le lac artificiel « Qarraoun » (figure 28).

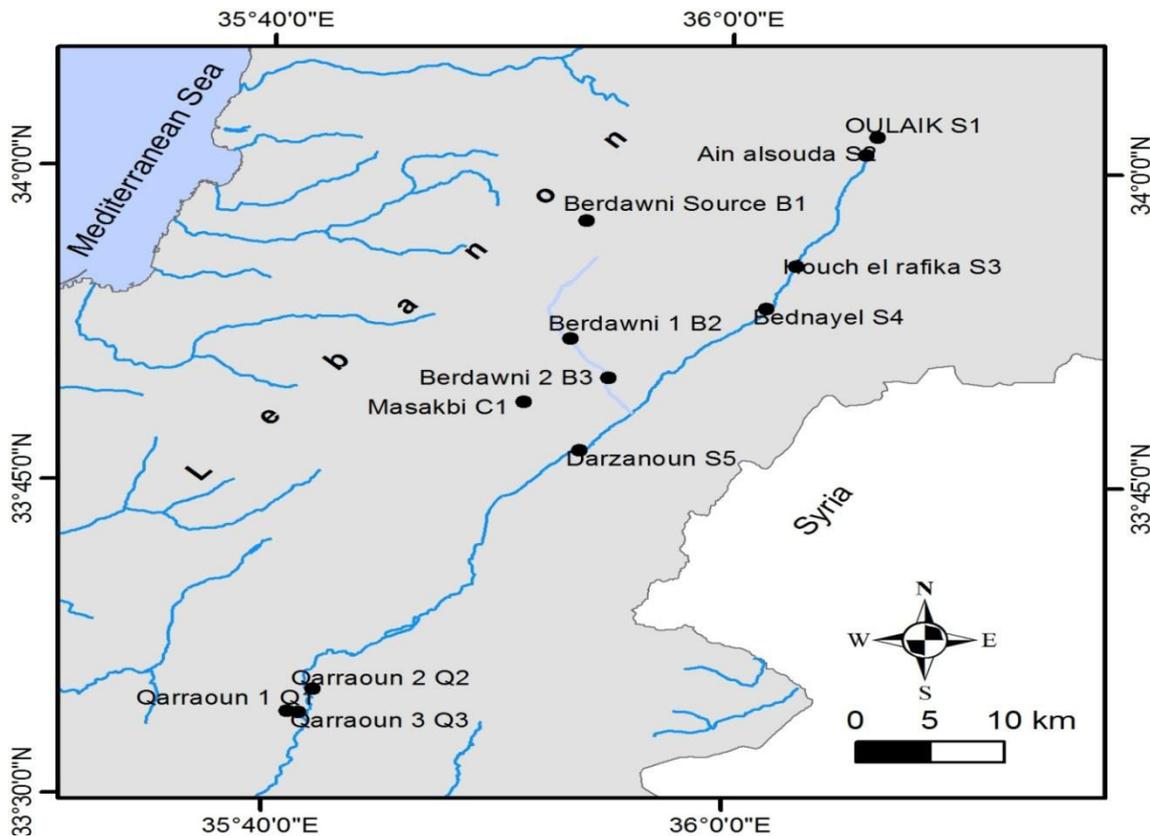


Figure 28 : Carte des Sites sélectionnés

Onze stations ont été retenues sur le secteur d'études : 5 stations au niveau du bassin versant, deux autres au niveau d'affluent de Berdawni, un au niveau d'affluent de Massabki, et trois aux niveaux de lac (Tableau 17). Les sites ont été choisis de façon à intégrer le mieux possibles les différentes lithologies présentant sur le bassin mais aussi l'influence de certains zones à fortes activités anthropiques.

Description des sites

Table 22 : Coordonnées des sites

Nom des sites	Latitude	Longitude	Altitude	Activités
Oulaik (S1)	N = 34,014	E = 36,098	1009+10 m	Pomme de terre, blé
Ain alsouda (S2)	N= 34,028	E=36,1061	1012+10 m	Pomme de terre, blé
Houch El rafika (S3)	N= 33,925	E=36,048	957+10 m	Industrie : Liban lait; pomme de terre
Bednayel (S4)	N =33,891	E=36,027	925+10 m	Restaurant ; ferme des vaches des poulets ; blé
Berdawni 1 (B1)	N= 33,866	E=35,885	1150+10 m	Entreprises de la production électricités ; Entreprises fabrication de bouteilles d'eau minérale Rim.
Berdawni 2 (B2)	N= 33,8347	E=35,913	923+10 m	Libanaise –française Hôpital
Darzanoun (S5)	N= 33,777	E=35,893	890+10 m	Station d'essence ; route d'intensité tarifs ; Bank Byblos ; Route Damascus- Liban ; Vaste parking
Masakbi(C1)	N=33,815	E=35,852	934+10 m	Hôtels Masabki, Chtaura parking
Qarraoun 1 (Q1)	N=33,567	E=35,685	857+10 m	Point rencontre Litani -lac
Qarraoun 2 (Q2)	N=33,566	E= 35, 706	846+10 m	Au moitié du lac. Terrains cultivés avec des fruits et des olives.
Qarraoun 3 (Q3)	N= 33,547	E= 35,697	857+10 m	Côtes de barrage ; Terraines cultivée d'arbres fruitiers.

S1 se situe au niveau de la source Oulleik (source principale du Litani) à 1019 m d'altitude, à 2 km au nord de la ville de Baalbek (Figure 29), ayant un nombre des habitants de 750 habitants. Les eaux de cette source proviennent de la nappe phréatique. La réalisation non surveillée et non contrôlée des puits artésiens et l'exploitation excessifs de la nappe phréatique, provoque une chute de débit et une sécheresse durant l'été.

Cette site se présente sous forme d'un bassin (largeur = 30m) dont la profondeur (20 à 150 cm) varie en fonction de la période de l'année. Un mur artificiel, d'une hauteur de 3 m et d'une largeur de 6 m, limite la route qui borde la rive droite de la source. La rive gauche est bordée par des terrains agricoles. L'utilisation non contrôlée de la fertilisante organique et chimique laisse pensée à une éventuelle contamination de la source. Dans cette région l'absence de conduites d'eaux usées oblige les habitants à se servir des fosses septiques à fond perdu pour se débarrasser des eaux vannes.

Pendant la période sèche cette source sert de terrain de pâturage pour les bétails (moutons, bœufs, chèvres) la présence de rejets domestiques (boites de conserves, sacs en plastiques, bouteilles de détergents etc.) et industriels (pneus de voitures, bouteilles et traces d'huile de vidange) en bordure la route montre que cette source sert de dépotoir pendant certaines périodes de l'année.



Figure 29 : Site 1 « Oulleik »

S2 Houch Barada ou Ain el souda est situé à 1022 m et à 2 km de la source Oulleik, un village ayant un nombre d'habitant 1090 ; le choix de la station été pour évaluer la qualité de l'eau durant l'été car le fleuve sèche. La même nature du sol et les mêmes genres de cultures mais la différence été pas des maisons tout autour de cette site et la présence de système d'irrigation (pompage) durant toutes les saisons de l'année. Ces conditions lumineuses permettent avec le substrat qui caractérise cette station, un bon développement des macrophytes qui couvrent et envahissent la source en dehors de la période sèche.

S3 Houch el rafika_ se situé à 967 m d'altitude et à 11 km, sur la départementale qui relie Baalbek à Zahlé, au niveau d'un pont à l'entrée du village Houch el Rafika, le nombre des habitant de cette site est 5000 dont 3469 s'habite durant toute l'année (Figure 30).



Figure 30 : Site 3 « Houch el Rafika »

Des canaux d'une vingtaine de centimètres de diamètre, localisés sur les deux berges, déversent en permanence des eaux vannes dans la rivière au niveau du secteur d'étude. Des nombreuses maisons se présentent à l'ouest de la rivière tandis que à l'est se trouve des terrains cultivée par des pommes de terre et des blé, etc., Pendant toute la période de l'étude, l'eau était trouble : la couleur de l'eau, brunâtre à vert foncée et une odeur nausée abonde, caractéristique des égouts, se répand dans l'entourage du cours d'eau, surtout en été (l'eau qui circule dans le lit de Litani dans ce secteur est mixe par les eaux des égouts qui proviennent des villages de la région). Des alevins des grenouilles et on note également la présence des rats qui rodent sur les berges.

S4 Bednayel se situé à 935 m d'altitude et à 15 km de sa source. Cette station se trouve au fond du village Bednayel ayant un nombre des habitants de 6462 habitats. Cette région est caractérisée par la présence des différentes industries des productions alimentaires et des différentes fermes (poulets, vaches, moutons) (258 entreprises). Les rives gauches et droites sont caractérisées par la présence des terrains semé et cultivés par des blés, des pommes de terre. Le système d'irrigations utilisées et le sprinkler (Figure 31). Toutes les régions jettent les eaux usées dans cette station.



Figure 31 : Site 4 « Bednayel »

S5 Berdawni se situe à 30 km de la source Oulleik, à 1 km en amont de l'embouchure du Litani avec son affluent en rive droite le Berdawni, et à 900 m d'altitude sur l'autoroute qui relie Beyrouth à Damas au niveau d'un pont à la rentrée du village de Bar-Elias. L'eau est toujours trouble, de couleur brunâtre à vert foncé, et l'odeur nauséabonde caractéristique des égouts surtout pendant la période estivale. Une fosse de vidange pour les voitures localisées sur la rive de droite, proximité d'une station d'essence, déverse directement l'huile de vidange dans le cours d'eau. Des pneus usés et des restes de produits comestibles, en grande quantité, témoignent d'un abus de l'utilisation de ce cours d'eau (dépotoir, déchetterie et égout). Des deux côtés du chenal, des tuyaux d'un diamètre variable déversent directement dans le cours d'eau, d'une façon intermittente, toutes sortes de polluants des eaux usées. On signale la présence, en rive droite, d'un vaste parking qui accueille les poids lourds qui transitent du Liban vers les autres pays arabes à travers la Syrie. A 300 m en amont de cette (toujours en berge gauche), De temps en temps, une odeur nauséabonde se dégage, due probablement au rejet d'eaux usées provenant d'un camp de bédouin installé en rive droite. Des déchets domestiques, des pneus de voitures et même des taches d'huile ont été observés ainsi que du bétail mort au niveau de cette station on trouve une déchetterie qui reçoit les déchets de la ville de Zahlé (70000 habitants).

2.2- Le Berdawni

Le Berdawni est l'affluent principal en rive droite du Litani. Il est caractérisé par un régime hydrologique de type pluvio-nival. Cette rivière prend sa source à 1236 m d'altitude. Il traverse un parcours de 12 km sur une pente généralement forte pour se jeter dans le Litani à 890 m d'altitude.

B1 se situe au niveau de la source de Berdawni à 1250 m d'altitude au niveau de la ville Zahlé. Elle est bordée sur la rive gauche par une route départementale surmontée par une de fabrication de bouteilles d'eau minérale. La rive droite est bordée par une station

électrique série de restaurants très fréquentés pendant la période estivale. D'une largeur qui ne dépasse pas les 3 mètres, cette station est localisée dans une gorge.

Elle est bordée, par une série de restaurants et, par un grand parking équipé d'une station de lavage de voitures qui déverse, à l'aide d'un tuyau en plastique directement, les eaux usées contenant tous les détergents et les huiles, dans le cours d'eau. Le substrat est composé par des fractions fines et des fractions grossières (Figure 32).



Figure 32 : Site B1

B2 est localisée a 1000m d'altitude au niveau de la ville Zahlé à 6 km de la source à cotes de l'hôpital Liban- Française et après tous les restaurants « activités touristique très important, le casino El wadi ». Le substrat est composé par des fractions fines et des fractions grossières.

2.3- Sites des Qarraoun

Au Liban, pays à climat méditerranéen tempéré, les ressources d'eau douces sont importantes mais leur disponibilité varie selon les saisons et les années.

Pour résoudre ce problème d'approvisionnement en eau, différents travaux et projets sont réalisés pour redistribuer le régime parmi ces travaux on site la construction en 1962 du barrage de Qarraoun au cours du Litani dans son bassin supérieur. Cette retenue est considérée comme l'une des richesses hydrauliques du Liban. L'eau de barrage est utilisée pour la production de l'énergie électrique, pour l'irrigation et pour la culture des poissons. La capacité maximale de la retenue est de 220 millions de m³.

Q1 se situe sur la rive droite du lac Qarraoun, à 857 m d'altitude, à 100 km de la source Oulleik. Ce site est le point de rencontre du fleuve avec le lac (Figure 33). Des vertébrés tels que de poissons, des grenouilles, des serpents et des oiseaux se présentent. Il faut noter que ce site Q1 est le même site L1 qui se présente au niveau du deuxième article.



Figure 33 : Site Q1

Q2 se situe en aval du barrage à 50 mètres des vannes d'eau de barrage à 847 m d'altitude. Cette station existe au milieu du lac. Le secteur est très bien ensoleillé, beaucoup des terrains cultivés avec des fruits et des olives, des pommes de terre et des concombres. À 7 heures du matin on remarque la présence de pêcheurs. Il faut noter que ce site Q1 correspondantes à site L4 au niveau du deuxième article.

Q3 se situe à 837 m d'altitude à côté de barrage. Elle présente une largeur d'environ 7 mètres. Elle est bordée sur sa rive droite par des vergers d'arbres fruitiers (Figure 34).



Figure 34 : site Q3

Le substrat grossier est couvert d'une fine couche de limons. On a observé dans cette station, la présence d'un grand nombre de grenouilles, quelques serpents et des tortues terrestres. Il faut noter que ce site Q1 correspondantes à site L6 au niveau du deuxième article.

Références

Abd EL-Al, I., 1953. Statics and dynamics of water in the Syro-Lebanese limestone massif. *Ankara symposium on arid zone hydrology*, Ankara, Turkey, UNESCO, 60-76.

Abboud M., 1985. Contribution à l'étude des populations microplanctoniques des eaux côtières libanaises (Méditerranée orientale). Thèse à l'université D'Aix-Marseille II. 281p.

Al Hajjar Z., 1997. Lebanese Waters and Peace in the Middle East (Arabic). Edit. *Dar Allm lil Malayeen*.

Alloway, B.J., 1990. The origins of heavy metal in soils, in: Alloway, B.J. (ed), Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, pp. 29-39.

Alloway, B.J., 1995. Heavy metals in soils. Second Edition. Ed. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 368 p.

Amery, H. 1993. The Litani River of Lebanon. *Geographical Review*, Vol. 83 (3) 229-99.

BAMAS, 2005a. Technical Survey Report, DAI, United States Agency for International Development, Beirut, Lebanon, BAMAS, Technical Survey Report, Summer Conditions, DAI, United States Agency for International Development, Beirut, Lebanon, 2005b.

Bakalowicz, M., Mangin, A., 1980. L'aquifère karstique. Sa définition, ses caractéristiques et son identification. *Mém. h. sér. Soc. géol. France*, 11, pp 71-79.

Baize, D., 1997. Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Editions, Paris, 408 p.

Baudu M., (1995)- Pollution urbaine par temps de pluie: qualite et traitement des rejets, Recueil des interventions, Universite d'ete- ENSIL- Limoges, 20, pp 1-20.

Belhaj A., (2001). Les épidémies d'origine hydrique dans le monde- Synthese Technique-ENGRET centre de Montpellier et OIE de Limoges, pp 1-16.

Beydoun, Z., 1972. A new evaluation of the petroleum prospects of Lebanon with special reference to the Pre-Jurassic. *18th Arab Pet. Cong.*, Algeria, 80(B-3).

Beydoun, Z., 1988. The Middle East: Regional Geology and Petroleum Resources. Scientific Press Ltd., London, 296p.

Bliefert, C., Perraud, R., 2001. Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. De Boeck, Bruxelles, 477 p.

Boschet A.F., (2002)- Ressources en eau et sante en Europe- *Journal Européen d'Hydrologie*, 33, 1, pp.33-39.

Buttler, R., Spencer, S, 1999. Landscape evolution and the preservation of tectonic landforms along the northern Yammouneh Fault, Labanon. Special publications Geologic Society London, 162, pp 143-156.

Brahic, A., Hoffert, M., Schaaf, A., Tardy, M., 1999. Sciences de la terre et de l'univers. Vuibert, Paris, 634 p.

Brunner, D., Staehelin, J., Rogers, H.L., Kohler, M.O., Pyle, J.A., Hauglustaine, D., Jourdain, L., Berntsen, T.K, Gauss, M., Isaksen, I.S.A, Meijer, E., Van Velthoven, P., Pitari, G., Mancini, E., Grewe, V., Sausen, R., 2003. An evaluation of the performance of chemistry transport models by comparison with research aircraft observations. Part 1: Concepts and overall model performance. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1609-1631.

CAL, 1982. Atlas Climatique du Liban, Tome II. Service Météorologique, Ministère des Travaux publics et Transports, 31p.

Campy, M., Macaire, J.J., 2003. Géologie de la surface : érosion, transfert et stockage dans les milieux continentaux. Dunod, 2^{ème} edition, Paris, 440 p.

CAS Bulletin, 2000. Central Administration of Statistics. Statistical Bulletin. (01). Republic of Lebanon.

CDR/ ECODIT-IAURIF, 1997. Council for Development and Reconstruction. Regional environmental assessment report on the coastal zone of Lebanon. Final report. Prepared by ECODIT/ IAURIF.

Chalhoub, M., Vachier, P., Coquet, Y., Darwish, T., Dever, L., and Mroueh M. (2009). Caractérisation des propriétés hydrodynamiques d'un sol de la Bekaa (Liban) sur les rives du fleuve Litani. *Etude et Gestion des Sols*, V. 16 (2): 67-84.

CNRS, 1999. Detection par infra-rouge des sources sous-marines d'eau douce sur le littoral nord du Liban. 103p.

CNRS (National Council for Scientific Research). 2007. Final Report of the project on: "Towards an Ecosystem Approach to the Sustainable Management of the Litani Watershed". IDRC, CNRS, DSA, LRA.

Coale, K.H., Bruland, K.W., 1990. Spatial and temporal variability in copper complexation in the North Pacific. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 37, 317-336.

Collins, C.R., Vala Ragnarsdottir, K., Sherman, D.M., 1999. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2989-3002.

Comair, F., 2003. General Director of electric and hydraulic resources (2003) "Ten-year plan – MEW". 65-86.

Coppenet, M., 1974. L'épandage de lisier de porcherie. Ses conséquences agronomiques. *Ann. Agron.* 25, 403-423.

Coppenet, M., Golven, J., Simon, J.C., Le Corre, L., Le Roy, M., 1993. Chemical evolution of soils in intensive animal-rearing farms- the example of Finistere. *Agronomie* 13, 77-83.

Culbard, E.B., Thornton, I., Watt, J., Wheatley, M., Moorcroft, S., Thompson, M., 1988: Metal contamination in British urban dusts and soils. *Journal of Environmental Quality* 17, 226-234.

Daeron M., 2005. Rôle, cinématique et comportement sismique à long terme de la faille de Yammouneh. Thèse à l'Institut de Physique du Globe de Paris. 180p.

Dar Al Handasah, Shairs and Partners, 1998. Management program for the Litani Bassin and Qarraoun Lake (Summary of environment problems and recommendations for treatment and funding) (In Arabic) In Workshop on the pollution of the Litani River Basin and Lake Qaraoun and the Environment Problems in west Bekaa and Rashaya, the cultural – Social Council of west Bekaa and Rashaya and the frederich Ebert Establishment. Beirut, Lebanon.

Dar Al Handasah, 2001. Hydro agricultural development of south Lebanon. Irrigation and water supply- conveyor 800. Part 3 Report. Beirut, Lebanon.

Dar Al Handasah, 1996. Ministry of Environment. National Industrial Waste Management Plan. Phase II Report: Preparation of the National Industrial Waste management Plan. Volume1: Main Report. Prepared by Dar Al Handasah.

Davis, S.N., DeWiest, R.M., 1966. Hydrogeology. John Wiley and Sons, N.Y., 463p.

Degrez, M., 2003. Industrie et environnement. ULB/IGEAT, Bruxelles, 250 p.

DIALLO Bréhima Analyse et contrôle de la pollution des eaux du fleuve Niger par les rejets liquides urbains et industriels du district de Bamako. Mémoire DER de Biologie : Ensup Bamako 1996.

Drever J.I., 1997. In "Geochemical processes, weathering and Groundwater recharge." Saether and de Caritat.

Duchaufour, P., 1983. Pédologie : I. Pédogénèse et classification. Masson, Paris, 477 p.

Directive Européenne, (1998)- 98/83/CEE.

Dubertret, L., 1953. Carte géologique de la Syrie et du Liban au 1/50000me. 21 feuilles avec notices explicatives. Ministère des Travaux Publics. L'imprimerie Catholique, Beyrouth, 66p.

Dubertret, L., 1995. Liban, Syrie et bordure des pays voisins : Notes Mem., Moyen Orient, 8, 251-358.

El-Fadel M., Maroun R., Bsar R., Makki M., Reiss P. & Rothberg D., 2003. Rapport Water Quality Assessment of the Upper Litani Bassin and Lake Qaraoun, Lebanon. Forward program, Integrated Water and Coastal Resources Mangement- Indefinite Quantity Contract, Bureau for Asia and Near East, U.S. Agency for International Development.

ERM (Environmental Resources Management), 1999. Feasibility study for the collection and treatment of hospital waste in Lebanon. Ministry of Environment, Beirut, Lebanon.

Enzel, Y.; Amit, R.; Dayan, U.; Crouvi, O.; Kahana, R.; Ziv, B., & Sharon, D., 2007. The climatic and physiographic controls of the eastern Mediterranean over the late

Pleistocene climates in the southern Levant and its neighboring deserts. *Global and Planetary Change* 60 (2008) 165–192.

El Hakim, M., Bakalowicz, M., 2005. Significance and origin of very large regulating power of some karst aquifers in the Middle East. Implication on karst aquifer classification. Soumis à *Journal of Hydrology*, 25 p.

Farmer V.C. (1974) Layer silicates. In *Infrared Spectra of Minerals*, Farmer V.C. ed., Mineralogical Society, London, pp. 331-363.

Godin, P., 1983. Les sources de pollution des sols : essai de quantification des reprises dus aux éléments traces. *Sci. Sol*, n°2. 73-87.

Gomez, V., Callao, M.P., 2006. Chromium determination and speciation since 2000. *Trends in Analytical Chemistry* 25, 1006-1015.

Hajjar, Z.: 1993, ‘Water Needs in Lebanon: Potable, Agricultural and Industrial’, in *Proceedings of the Workshop on Water Affairs in Lebanon and Peace-Process in Project Series of Lebanon Life Studies-5*, Beirut, Lebanon, pp. 67–8.

Hajjar, Z. K. 1997. Lebanese Water and Peace in the Middle East. Dar el ilm lilmalayin, Beirut, Lebanon.

Hajjar, Z. 2002. Irrigation projects. In, *Water in the Lebanese Mohafazat* (In Arabic). The Association of the Friends of Ibrahim Abd El Aal Publications. Beirut, Lebanon

Hakim, B., 1985. Recherches hydrologiques et hydrochimiques sur quelques karsts méditerranéens Liban, Syrie et Maroc.

Hashisho, Z., El-Fadel, M., 2004. Impacts of traffic-induced lead emissions on air, soil and blood lead levels in Beirut. *Environmental Monitoring and Assessment* 93, 185-202.

Juste, C., 1994. Matières organiques et comportement des éléments traces dans le sol. Actes 4^e journées de l'analyse de la terre (GEMAS) : matières organiques et agricultures. 115-123.

Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Lineres, M., Mocquot, B., Feix, I., Wiart, J., 1995. Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. Conception ADEME-INRA, 209 p.

Jones, B., Bolam, T., 2007. Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. Marine Pollution Bulletin 54, 1127-1138.

Jones, B., Turki, A., 1997. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees estuary, North-east England. Marine Pollution Bulletin 34, 768-779.

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

Kane A., (1985)- Qualité des eaux et des sols dans le bas delta du fleuve Senegal-
Communication personnelle.

Khatib and Alami, 1998. The role of domestic wastewater discharge in the pollution of the Litani river basin and the Qaraoun Lake. In workshop on the pollution of the Litani River Basin and Lake Qaraoun and the Environment Problems in West Bekaa and Rachaya (in Arabic), the cultural- Social Council of West Bekaa and Rashaya and the Frederich Ebert Establishment. Beirut, Lebanon.

Kodeih, N., 1998. The role of industrial wastes in the pollution of the Litani basin and Qaraoun Lake. In workshop on the pollution of the Litani River Bassin and Lake Qaraoun and the Environment Problems in West Bekaa and Rachaya (in Arabic), the cultural-

Social Council of West Bekaa and Rashaya and the Frederich Ebert Establishment. Beirut, Lebanon.

Kokkinaki, A., Tzoraki, O.A., Tyrovola, K., Nikolaidis, N.P., 2007. Mobility of copper in green house soils. *Journal of Hazardous Materials* 149, 557-561.

LAWERS R. Toxicologie industrielle et intoxication professionnelle. Paris 693 pages.

LRA - Rural Development Department, 1999 “Etat actuel de l’exploitation en irrigué et accueil de l’irrigation dans la région de la deuxième phase de 6600 hectares du projet d’irrigation de la Bekaa sud”.

LRA (Litani River Authority), 2002. Technical Report on Rivers’ discharge of Lebanon.

Mangin, A., 1974. “Notion de système karstique.” *Spélunca Mémoires* 8, pp 65-68.

Mangin, A., 1974. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques. 1ère partie. Généralités sur le karst et les lois d'écoulement utilisées. *Annales de Spéléologie*, 29 (3): 283-332.

Mangin, A., 1974. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques. 2ème partie. Concepts méthodologiques adoptés. Systèmes karstiques étudiés. *Annales de Spéléologie*, 29 (4):495-601.

Mangin, A., 1975. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques. 3ème partie. Constitution et fonctionnement des aquifères karstiques. *Annales de Spéléologie*, 30 (1): 21-124.

Mangin, A., 1975. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques. Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Dijon.

Mantin I., Glaeser R. (1960) Fixation des ions cobaltihexamines par les montmorillonites acides. *Bull.Groupe Fr. Argiles* **12**, 188.

Martinez, C.E., Motto, H.L., 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution* **107**, 153-158.

Matusik, J., Bajda, T., Manecki, M., 2007. Immobilization of aqueous cadmium by addition of phosphates. *Journal of Hazardous Materials* **152**, 332–1339.

MoE-UNDP, 1999. Ministry of Environment. Lebanon's First National Communication Under the United Nations Framework Convention on Climate Change. *Final Report*. Project sponsored by UNDP/GEF.

MoE/Envirotech, 1999. Ministry of Environment. Free Trade and the Environment in Lebanon: Case Study on the Chemicals and Agro-Food Industries. Prepared by Envirotech. Funded by the UNDP/Capacity 21.

MoI, 2000. Ministry of Industry. A Report on Industry in Lebanon 1998-1999: Statistics and Findings. Sponsored by GTZ.

Molnor, A., Mészoros, E., Borbély-Kiss, P.K., Koltay, E., Horvath, G.S., 1995. Atmospheric budget of different elements in aerosol particles over Hungary. *Atmospheric Environment* **29**, 1821-1828.

Morel L.R. (1957) Étude expérimentale des phénomènes d'échange sur différents minéraux argileux. *Ann. Agr.* **8**, 5-90.

MoE-CDR/MVM, 2000. Ministry of Environment and Council for Development and Reconstruction. *Environmental Master Plan for Litani River and Lake Qaraoun*

Catchment Area. Prepared by MVM Consult AB.

MoE/DAR, 1996. Ministry of Environment. National Industrial Waste Management Plan. Phase II Report: Preparation of the National Industrial Waste management Plan. Volume I: Main Report. Prepared by Dar Al Handasah.

Molnr, A., Mészáros, E., Borbély-Kiss, P.K., Koltay, E., Horváth, G.S., 1995. Atmospheric budget of different elements in aerosol particles over Hungary. *Atmospheric Environment* 29, 1821-1828.

MVN Konsult AB, 2000. Environment master plan for Litani River and Lake Qaraoun catchment area. Ministry of environment, Beirut, Lebanon.

Nahon, D.B., 1991. Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. John Wiley et Sons Inc., New York, 313 p.

Nimah M., 1998. The impact of agriculture on the pollution in the Litani basin and Qarraoun Lake and the impact of the use of irrigation water on agricultural crops. In workshop on the Pollution of the Litani River Basin and Lake Qaraoun and the Environment Problems in west Bekaa and Rashaya (in Arabic), the cultural- social West Bekaa and Rachaya and the frederich Ebert Establishment. Beirut, Lebanon.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139.

OML., 2010. Office National du Litani.

OML., 2011. Office National du Litani.

OML., 2012. Office National du Litani.

OMS., 1976. Collecte d'évaluation des eaux usées des collectivités.

OMS., 1986. Directives de la qualité de l'eau de boisson. Volume 2 : critères d'hygiène et documentation à l'appui.

OMS., 1986. Directives de qualités de l'eau de boisson. Volume 3 : contrôle de qualité des eaux destinées à l'approvisionnement de petites collectivités.

RODIER J. L'analyse de l'eau. Eaux naturelles - eaux résiduelles - eaux de mer 7^{ème} Edition Dunod 1984

Robert, M., 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressources pour le développement. Masson, Paris, 244 p.

Robert, M., Juste, C., 1997. Stocks et flux d'éléments traces dans les sols du territoire in "Aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage agricole des boues d'épuration urbaines, ADEME, Journées techniques des 5 et 6 juin 1997", ADEME éd., 320 p.

Orsiny L., Rémy J.-C. (1976) Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Bull. Ass. Fr. Science du sol* **4**, 269-275.

Rammal., H. 2007. A technical Report on the Post-Conflict impact on agriculture of coastal zone of the Litani basin. Pahl-Wostl, D., 2007. Terrain analysis. Mc-Graw-Hill Inc. NY., 438p.

Russell, J.D. et Fraser, A.R. (1994) Infrared methods. In *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical*

Sabbagh, G., 1961. Stratigraphie et tectonique du Liban, exemple de deux structures anticlinales. DES, Faculté des Sciences de Grenoble, 73 p.

Schuhmacher, M., Meneses, M., Granero, S., Llobet, J.M., Domingo, J.L., 1997. Trace element pollution of soils collected near a municipal solid waste incinerator: Human health risk. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 59, 861-867.

Semhi, K., Suchet, P.A., Clauder, N., Probst, J.L., 2000. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering erosion process and fluvial transport in the Garonne basin. *Applied Geochemistry* 15, 865-878.

Semega Aissata. Étude de la qualité des eaux usées de la Tannerie de l'Afrique de l'Ouest. Thèse de pharmacie, FMPOS, Bamako 2000.

Shaban, A. 2009. *Indicators and aspects of hydrological drought in Lebanon.* *Water Resources Management*, 23:1871-1891.

Shaban, A., Faour, G., Khawlie, M. & Abdallah, C. (2002). Remote sensing application in preliminary investigations to estimate the volume of water in the form of snow on Mount Lebanon. IDR-CREEN Int. Workshop on Snow Hydrology in Mediterranean Regions (Hydrologie Nivale en Méditerranée, Séminaire Int., Beyrouth, Liban, 17 décembre 2002).

Shaban, A. (2003). Étude de l'hydrologie au Liban Occidental: Utilisation de la télédétection. Ph. D. dissertation. Bordeaux 1 Université. 202p.

Shaban, A., Khawlie, M., Abdallah, C. 2006. Use of remote sensing and GIS to determine recharge potential zones: the case of occidental Lebanon. *Hydrogeology Journal*. Vol.14 (4), 433-443.

Shaban, A. and Khawlie, M. 2007. Lineament analysis through remote sensing as a contribution to the identification of caves in western Lebanon. *Photo- Interpretation Journal*.

Shaban, A., Robinson, C., El-Baz 2007. Using TRMM and MODIS space tools to monitor precipitation versus water flow from the Lebanese rivers. Symposium on: Space application to support the trask, P., 1950. Applied Sedimentation. Johns Wiley& Sons Inc., N.Y., 707p.

Sidibe M. Étude de quelques aspects physico-chimiques de la pollution du fleuve Niger à Bamako et à Koulikoro. Thèse de pharmacie, ENMP, Bamako- 1992.

Sposito, G., 1984. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 234 p.

Sprung, S., Rechenberg, W., 1994. Levels of heavy metals in clinker and cement. Zement-KalkGIPS 47,258-263.

Stumm,W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water. Third ed.Wiley, New York.

TRMM (Tropical Rainfall Mapping Mission). 2006. A link introduced by NASA, Available: on :[Http:// dis 2. Nascom.nasa.gov/Giovani/tovas/TRMM-V6.3B42.2.shtml](http://dis2.Nascom.nasa.gov/Giovani/tovas/TRMM-V6.3B42.2.shtml).

UNDP. 1970. Étude des eaux souterraines. Programme des Nations Unies pour le développement. N.Y, DP/SF/UN/44, Lebanon, 185p.

UN, 1970. Carte hydrogéologique du Liban au 1/100000me, UN, Beyrouth, Liban.

U.S. Agency for Intaernational Development, 2005 “*Litani water quality management project*” – Publication Number 442-90 World bank, 2008. *INPIM NEWSLETTER* Issue 76; June 13.

Veillerette F., (2003a)- Pesticides, le piège se referme- éditions Terre Vivante. <URL:
<http://www.univers-nature.com/dossiers/pesticides/alerte.html>.

Way, D., 1978. Terrain analysis. Mc-Graw-Hill Inc. NY., 438p.

Wang, K.J., Xing, B.S., 2004. Mutual effects of cadmium and phosphate on their adsorption and desorption by goethite. *Environmental Pollution* 127, 13-20.

Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T., 1991. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1549-1562.

Chapitre 3

Évaluation des qualités physiques-chimiques et microbiologiques de l'eau de la partie supérieure du Litani, Liban

Le développement industriel, agricole et urbain est accompagné inévitablement par des problèmes de pollution aquatique de l'environnement. En effet, du fait de l'activité humaine, plusieurs milliers de substances chimiques arrivent au fleuve. Quelques-unes de celles-ci, comme les pesticides (l'activité agronomique) et les radioéléments artificiels venant de l'industrie; d'autres existent déjà naturellement mais leurs concentrations sont altérées par l'intervention humaine.

Diverses stratégies ont été développées et mises en œuvre depuis la fin des années 70 (Rodier 1984). Elles concernent des approches complémentaires: les unes en écotoxicologie proprement dite et les autres à caractère biogéochimique dont le but est l'évaluation de la contamination, c'est-à-dire l'importance de la dissémination de l'apport anthropique. En d'autres termes, il s'agit d'évaluer l'état du milieu (ou de qualité du milieu ou encore du degré de détérioration du milieu) sans référence à priori aux effets biologiques induits par les changements anthropiques.

Actuellement, le fleuve vital de Litani subit des contraintes qui menacent ses qualités physiques, chimiques et métalliques. A différents points géographiques ce cours d'eau reçoit des rejets d'eau usée domestique ou industrielle. Sachant que la pollution de l'eau est comme étant toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou à rendre cette eau dangereuse ou préjudiciable du point de vue (Armani, 2000):

- soit de la santé, de la sécurité et du bien être publique,
- soit de ses usages destinés à des fins domestiques, commerciales, industrielles, agricoles, récréatives et autres,
- soit de la faune sauvage et aquatique.

Nous avons vu nécessaire d'estimer la qualité et la typologie physico-chimique des eaux du fleuve de la partie supérieure du Litani et d'établir une typologie physico-chimique et métallique du milieu à ce niveau.

Dans ce chapitre, Il s'agit d'évaluer l'effet des saisons sur l'état de la qualité d'un milieu (partie supérieure du Litani), en étudiant des contaminants physiques (pH, T°, TDS, Ec), chimiques (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_3^+ , NO_3^- , PO_4^{2-} , K^+ , BOD₅ et COD), métaux lourdes (Fe, Ni, Zn, Cu, Cr, Al, Ba, Pb, Mn) et microbiologiques. Nous avons choisi comme site d'étude la partie supérieure du Litani et cela pour plusieurs raisons.

Ensuite, pour ce faire, nous avons estimé, en trois saisons, en été, en printemps et en hiver, 23 variables physicochimiques et métalliques, qui caractérisent le milieu proposé. Les prélèvements des eaux à analyser ont été effectués dans des bouteilles en plastique dans des zones où l'eau n'est pas stagnante (Boschet, 2002).

Au même moment du prélèvement d'échantillons d'eau, certaines mesures physico-chimiques de l'eau ont été effectuées in situ : température de l'eau, conductivité électrique et pH. Le reste des évaluations a été réalisé par dosage volumétrique ou dosages spectroscopiques, selon les méthodes d'analyse proposées par Rodier [6], dans le Laboratoire de « Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon ». L'analyse de BOD et COD a été effectuée par "Industrial Research Institute, IRI building, Lebanese University, campus, Hadath (Baabda), Beirut, Lebanon".

Par ailleurs, dans le but de visualiser et d'analyser les corrélations existantes entre les différentes variables à travers leurs structurations et leurs orientations, d'identifier les principaux facteurs responsables de la qualité des eaux de l'environnement prospecté, nous avons statistiquement traité l'ensemble des données par l'Analyse en Composantes Principales (A.C.P) par SPSS software (SPSS for Windows, version 16, matrice de corrélation) et par Excel 2007. Cette technique permet de déterminer un système d'axes de référence hiérarchisés tout en diminuant le nombre des dimensions de l'espace dans lequel on projette les points-observations.

L'analyse des résultats permet de constater que la majeure partie des informations est expliquée par les trois premiers axes factoriels.

Par suite, le maximum de l'inertie totale est cumulé par les plans formés par les axes factoriels $C1 \times C2$ et $C1 \times C3$.

Les variables physico-chimiques ne participent pas toutes à la typologie des eaux de la partie étudiée du Fleuve Litani. Parmi les éléments physicochimiques que nous avons évalués seuls 14 participent d'une manière non négligeable. Pour plusieurs variables l'action de l'influence de la saisonnalité est très nette.

En effet, l'application des techniques statistiques multi variées sur les données recueillies dans cette étude a montré que la qualité de l'eau de la partie supérieure du Litani et du lac Qarraoun est modifiée de façon saisonnière. Les résultats montrent:

En été, les concentrations en coliformes fécaux et en fécaux totaux et des salmonella augmentent et ce qui est dû à l'augmentation des rejets des eaux usées.

L'ACP montre que les sites 2, 3 et 6 sont contaminés durant toutes les saisons et cela dû à l'activité agricole et industrielle.

Physiochemical and Microbial Assessment of Water Quality in the Upper Litani River Basin, Lebanon

Chaden Haydar^{1,2,3}, Nada Nehme^{1,2,3}, Sadek Awad¹, Bachar Koubaissy¹, Mohamad Fakh¹, Ali Yaacoub⁴, Joumana Toufaily^{1,5}, Frederic Villeras³ and Tayssir Hamieh^{1,2}

¹Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon.

²Faculty of Agricultural Engineering and Veterinary Medicine, Lebanese University Dekwaneh, Beirut, Lebanon.

³Laboratoires Environnement et Minéralurgie, LEM, Nancy, France, UMR7569

⁴Industrial Research Institute, IRI building, Lebanese University campus, Hadath (Baabda), Beirut, Lebanon

⁵School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164, United States of American

Abstract

Water resources in Lebanon are witnessing serious challenges and reached depletion. One of the major challenges is the quality deterioration, which is accompanied with uncontrolled resources management, and thus the increasing demand. There are several consumption aspects, mainly the domestic, industrial and irrigation. Yet, exploitation of water resources in Lebanon implies both the surface and groundwater. However, surface water resources are most used due to the ease of exploitation processes, and more certainly water from rivers. Typically, the Litani River is the largest of it is type in Lebanon. The river has been lately subjected to several aspects of deterioration in its quality. This includes the major physiochemical characteristics. This study aims to assess the seasonal variations in water quality in the Upper Litani River Basin, including the Qaraaoun Lake. Samples were collected from particular sites along the river, and at several dates during the years of 2010 and 2011. The carried analysis implies the physical (pH, T°, TDS, Ec), chemicals (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NH₃⁺, NO₃⁻, PO₄²⁻, K⁺, BOD₅ and COD, Heavy metals (Fe, Ni, Zn, Cu, Cr, Al, Ba, Pb, Mn) and microbiological parameters. This resulted numeric data are being compared with WHO guidelines. In addition, PCA was applied to evaluate the data accuracy. We can conclude that the variables used are very efficient for identifying and that the dry season shows the worst water quality with nitrate, metal and microbial enrichments.

Keywords: Water Contamination, Human Interference, Litani River, Principal Component Analysis.

1. Introduction

Water is the essential element for tremendous uses and it has a vital role in human daily activities. However, there are many challenging conditions govern water supply-demand management, and yet water becomes a rare commodity in some cases. The recent changing climatic conditions accompanied with population growth have become a geo-environmental issue of concern after water problem has been raised on the regional and international levels. This is well pronounced in arid and semiarid regions where water resources are rare and the per capita does not exceed 500 m³/year in many regions.

Compared to the Middle East and neighboring countries, water resources in Lebanon are still available in sufficient amounts. The per capita exceed 1350 m³ a year (Shaban, 2011). However, more than 8.8 billion m³ of the rainwater falling, but only 2.2 billion m³ are available for use and this rain is mainly concentrated in winter months from October till April (comair 1998). The average rainfall rate in Lebanon ranges between 800 mm and 1400 mm annually and may decline to few hundred millimeters in some regions like in the northern Bekaa plain (Hajjar 1997). In addition, snow at the higher altitudes often covers more than 2000 km² and feeds the existing springs and rivers. Thus, Lebanon encompasses fifteen rivers and more than 2000 major springs. There are twelve coastal rivers and three inner ones that area created from the Bekaa plain.

The Litani River flows from the Bekaa plain southward, and diverted in the south towards the Mediterranean Sea (Figure 1). It is the largest Lebanese rivers with a length of about 172 km and basin area of 2170 km². The estimated discharge from the Litani River is about 360 million m³/year (LRA, 1999).

The average water discharge in the (Upper Litani Basin) ULB is highly fluctuated between winter and summer as shown in the Table 2. During the summer season, the litany ULB often becomes dry. Figure 1 shows the annual discharge rate along five

major stations along the ULB. Moreover, the impact of climate change is seriously influenced the river basin. Impact of sewage releases could be greatly attenuated with higher effluents. However, under low runoff rate, sewage pollutant loading of the same magnitude could render water hazardous for most uses.

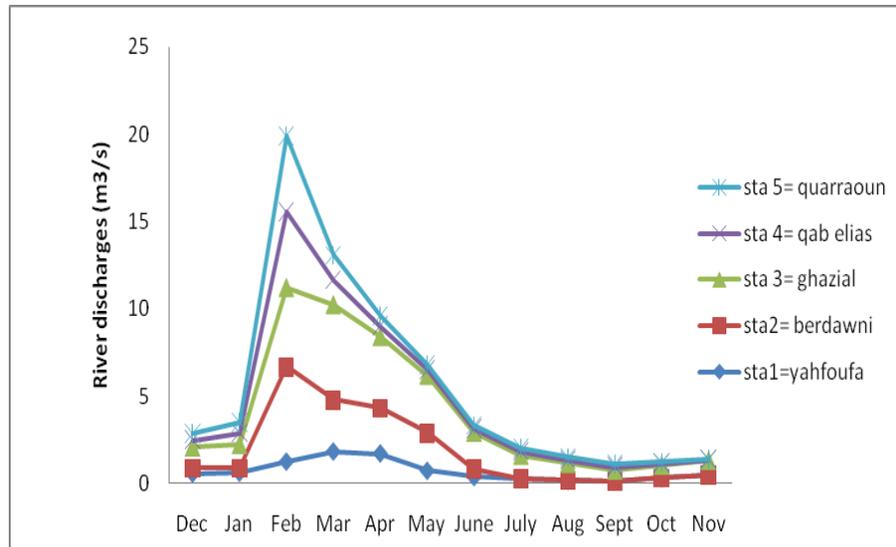


Figure 1: River discharges 2010-2011

The figure shows that the discharges in these stations are at their climax in February and March.

The geomorphologic setting of the Litani River Watershed shows two major units. These are the Upper Litani Basin and Lower Litani Basin, which are joined in the middle part of the watershed at the Qaraaoun Lake. This lake, with an area of about 11 km² and capacity of 220million m³, has been artificially executed since the 1956.

The long distance that the Litani River crosses among a miscallany of land uses, notably the agricultural lands, makes it vulnerable to many pollution aspects. Therefore, pollutants are loaded into the rivers from industrial and municipal wastewater and even from the solid wastes, whilst agricultural pollutants are tremendous, with a special emphasis those derived from fertilizer. Therefore, ,components of pollution can be diagnosed as follows:

- Progressive urbanization (metals such as Fe, Zn, Cu, Cd, Pb, bacteria),
- Socio-economic growth (bacteria, metals),

- Agricultural activities (nitrate, nitrite, Phosphate, sulfate)
- Tourist and car pollution (bacterial, metals: pb, Cd, ..)
- Development of industries (metals).

These pollutants strongly affect flow rates and the concentration of river pollution. (Fawaz, 1992; Jaber, 1993; Hajjar, 1993).

Both solid and liquid wastes are directly disposed into the river tributaries without any treatment (Jurdi, 1992, 1998); especially in inland villages and this is the common case of the ULB.

The Qarraoun Lake was considered as open water systems with regular inflows and outflows and could be compared to the water of the LRB. As such, periodical physical, chemical and microbiological analysis of these water systems is generally necessary (Oxfam technical Brief, 2006).

The objective of this study is to evaluate the physical, chemical and microbiological characteristics of water in the ULB, as well as in the Lake of Qaraaoun. The study targets to monitor the seasonal variations in water quality at the ten representative selected sites (Fig. 2 and Table 1). These sites are named as: El Ouleik (Site-1), Houch el rafika (Site-2), Bednayl (Site-3), Berdawni 1(Site-4), Berdawni 2(Site-5), Darzanoun (Site-6), Masabki (Site-7), Qarraoun 1(Site-8), Qarraoun 2 (Site-9), Qarraoun 3 (Site-10).

The description of site's location will help identifying the sources of physiochemical and microbiological pollutants. Consequently, recommendations can be well illustrated.

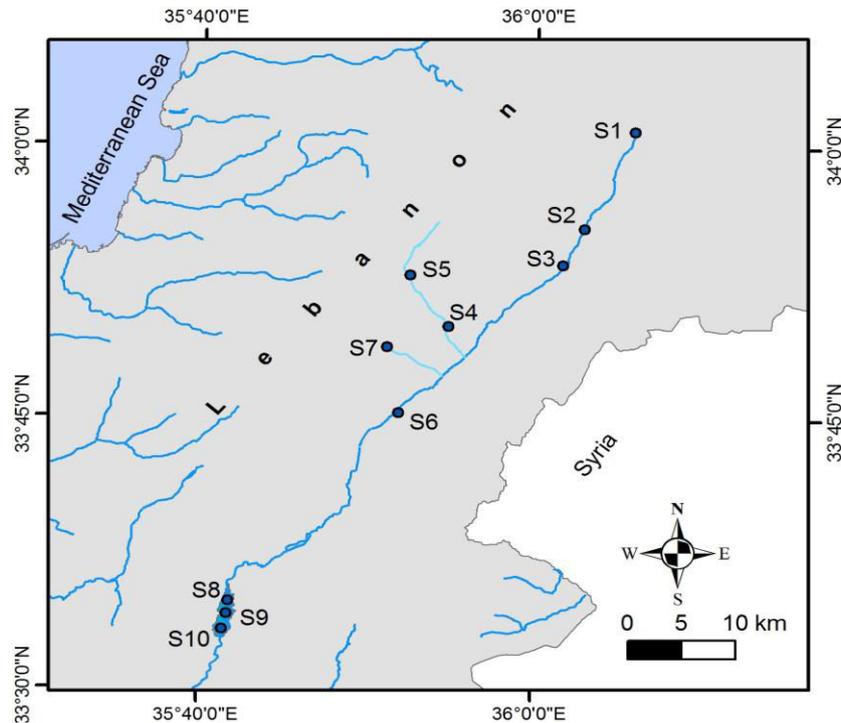


Figure 2: Location of sites in the Upper Litani River Watershed and Qarraoun

2. Material and methods

2.1. Sampling and data collection

Water samples were collected on seasonal bases; i.e. Winter (February), Spring (May) and Summer (September) from the eight determined sites from the primary watercourse of the Upper Litani River (Fig. 2); While, three samples were collected from the Qaraaoun Lake. Clean polyethylene bottles were used to conserve the water samples, and they were presoaked overnight in 10% (v/v) nitric acid; and then rinsed three times with distilled water. Samples for analysis were picked from the surface using two 1 L polyethylene bottles. While, the selection of samples from the lake was distributed at three geographic points, these are: at contact between the river and the lake, middle of the lake and at the outlet of the lake.

Each bottle was supplied by 2 % of nitric acid to acidified (pH < 2) and stored in portable coolers before transport them to the laboratory. For microbiological analysis, 500 ml were collected in borosilicate glass bottles. Physical parameters were in-situ tested including: pH, T°, Total Dissolved Solid and electrical conductivity. The instrument (Hanna instruments: pH Meter Model HI 98103 and Hach Model 44600 Conductivity/TDS Meter) immersed into lake for fifteen minutes where it is able to take a measurement every minute. The method of sampling and collection followed the Standards Methods WHO and Libnor (1992).

In order to facilitate the graphic representation of numeric results, the sampling were numerated as in Table 1.

Table1: Number of sampling in each site over the three seasons.

Sites	Coordinates			Winter (February)	Spring (May)	Summer (September)
	Latitude	Longitude	Altitudes m			
Ouleik	36°05'54	34°00'53	1000	1	11	21
Houch el Rafika	36°02'56	33°55'32	957	2	12	22
Bednayl	36°01'40	33°53'31	925	3	13	23
Berdawni 1	35°53'07	33°52'00	1150	4	14	24
Berdawni 2	35°54'49	33°50'05	923	5	15	25
Darzanoun	35°38'55	33°46'40	890	6	16	26
Masabki	35°51'09	33°48'56	934	7	17	27
Qarraoun 1	35°42'19.	33°34'9.6	840	8	18	28
Qarraoun 2	35°42'11	33°33'58.6	846	9	19	29
Qarraoun 3	35°41'06	33°34'04	857	10	20	30

2.2. Laboratory analysis

The rest of parameters were determined in laboratory following the Standard Methods WHO and Lebanese Standards Institution (Libnor) (1992) as follows:

- pH measurements were taken with a Hanna instruments pH Meter Model HI 98103, with a pH range from 0.00 to 14.00 and a resolution of 0.01 pH. The accuracy of the pH meter is ± 0.2 pH at 20°C.
- Temperature, electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS) were measured directly in-situ using Hach Model 44600 Conductivity/TDS Meter (resolution Conductivity $0.1 \mu\text{S cm}^{-1}$, TDS 0.1 mg L^{-1}).
- Water samples were filtered through an $0.45 \mu\text{m}$ filter (Merck) and divided into two parts: one bottle was acidified with nitric acid ($\text{pH} < 2$) and stored at $4 \text{ }^\circ\text{C}$ for metal analysis (Fe, Zn, Cu, Cr, Al, Ba, Pb, k, Ni, Mn) by atomic absorption spectrophotometer with an air/acetylene flame and background correction with a deuterium lamp to remove solid impurities before (AOAC 974.27).
- The Hydride generator Mercury vaporizer unit was used to detect Arsenic, Selenium and Mercury.
- IRI Spectrophotometer Method: EPA 352.1 and EPA 354.1, was used to measure nitrate NO_3 , Nitrites NO_2 . While, ISO 6878:2004 was used to determine the total phosphates; the Sulphate was determined by AOAC 973.57.
- The alkalinity was determined by the phenolphthalein method (ISO 7980:1986) as calcium carbonates CaCO_3 .
- The biochemical oxygen demand, 5 days, BOD_5 as O was detected by (EPA 405.1) and by (ISO 6060:1989), the chemical oxygen demand, as O.
- All water quality parameters are expressed in ppm except pH, EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$), temperature ($^\circ \text{C}$), the CT, GMA, staphylococcus, salmonella (MPN/ 100 ml) and CF (MPN/ 200ml)

2.3 Microbiological analysis

Water samples for the microbiology test were collected from the ten selected sites during the three seasons dry, wet and mid wet. Standard method Total Coliforms NF EN ISO 9308-1. ISO 4831 & R1/FT/04 was employed to determined the total Coliforms and (NF EN ISO 9308-1) for FC, salmonella by (NF V08-052), Staphylococcus aureus (NF V08-057-1/2 R1/FT/O6), clostridium per-fringes.

3. Results and Discussion

Water-quality monitoring of the ULB and the Qarraoun Lake was regularly conducted over a period of years (2010- 2011) at the ten sites. All the samples were analyzed for various parameters and the results of physic- chemical, heavy metals and microbiological properties obtained during the study was found inconsistent with the standard values of water quality given by the World Health Organization (WHO, 2008) and Libnor (1999).

The water of ULB and the Qarraoun Lake is characterized by $\text{CaCO}_3 > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{2+}; \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ facies (table 2). Heavy metals such as Cd, Ni, Zn, Al, Ba, Mn are not detectible, and Clostridium perfringens was not detectible.

Table 2: Physical, Chemical, heavy metals in ppm and Microbial constituent of the water at various stations in the UBL

Parameter	Average values (range)) WHO (2006	Libnor (99)
	Winter (February)	Spring (May)	Summer (September)		
PH	7.2-8.0	7.1-8	7.3-8.4	6.5-8.5	6.5-8.5
T	13-17	13-19.1	19.5-24.1	15.57-21.10	15.57-21.10
EC	264- 884	471- 597	384-1484	Max 1500µs/cm	Max1500µs/cm
TDS	230-297	226-350	159- 321	<500 mg/l	<500 mg/l
NH ₄ ⁺	0.01-0.30	0.2-7	0.08-12	Max 0.5 ppm	<500 mg/l
NO ₃ ⁺	1.80-4.05	0.02-12.3	0.08-12	Max 50 ppm	45 ppm
NO ₂ ⁺	0.08-3.34	0.1-0.4	0.1-1	Max 0.1ppm	0.05 ppm
PO ₃ ⁴⁺	0.2-0.5	0.13-0.5	0.50-0.89	Max 1 ppm	1 ppm
K ⁺	20.79-51.99	2.7-5.1	4.5-7.6	Max 12 ppm	12 ppm
Cl ⁻	120-170	0.5-55	0.5-81	Max 250 ppm	200 ppm
SO ₄ ²⁻	19.1-51.4	0.03-0.1	0.04-0.4	Max 250 ppm	250 ppm
CaCO ₃	200-266	210-370	250-370	Max 200 ppm	200 ppm
Na ⁺	0.1-7.8	0.1-9.7	0.1-8.7	Max 150 ppm	150 ppm
Cr ³⁺	0.3-0.5	0.02-0.1	0.01-0.09	0.05 ppm	0.05 ppm
Cu ²⁺	0.05-0.10	0.05-0.1	0.05-0.10	1 ppm	1 ppm
Fe ³⁺	0.11-0.4	2-3.5	2-7.2	0.3 ppm	0.3 ppm
Mg ²⁺	1-6	2-9	2-7	50 ppm	50 ppm
BOD ₅	5-7	5-29	5-12	25 ppm	25 ppm
COD	20-30	20-90	20-97	25 ppm	25 ppm
Staph	0-20000	250-5000	1000-5000	5 ppm	5 ppm
CT	0-2600	0-300000	0-300000	0.01 ppm	0.01 ppm
CF	0-1000	0-300000	0-300000	0.2 ppm	0.2 ppm
Sal	0	0-1000	0-1000	0.5 ppm	0.5 ppm
GMA	0-240000	0-300000	0-300000	0.02 ppm	0.02 ppm
Averages of Discharges	20.94 m/s ³	13.01 m/s ³	8.01 m/s ³		

** (Cd, Ni, Zn, Al, Ba, Mn, Clostridium Perfiregens: Not Detect)

For data analysis of three different multivariate statistical techniques were applied. The statistical computations of the physico-chemical parameters was performed using the SPSS software (SPSS for Windows, version 16, correlation matrix), Excel 2007 and Principal Component Analysis (PCA) were applied to evaluate both the spatial and temporal variations in water-quality data matrix of the Upper Litani River without losing important information.

1- Correlation matrix

The temporal variations of the river water-quality parameters were first evaluated through season-parameter correlation matrix using the Pearson correlation coefficient Table 3. The correlation matrix determines the variance of each constituent can be explained by the relationship with each of the others. Therefore, the following remarks were resulted:

- **pH** tends to be at acceptable levels, and it is almost basic. Some sites in the ULB have pH ranges from 7.1 to 8.1, and in the sites of the Qaraaoun Lake, the pH has high values and approach to 8 or 8.4, which is typical of water bodies underlain by carbonate rocks (Stumm and Morgan, 1996; Korfali and Davies, 2000). The prevalence of carbonate sedimentary rocks in the Qarraoun reservoir drainage basin is reflected in the water chemistry. pH showed positive correlation with potassium, chloride, sulfate, Cr, GMT, salmonella which are given in Table 3.
- **Temperature (T)** measures the intensity of heat stored in a volume of water, Table 3 shows the variation in temperature which is due to the variation of seasonal heat change, and it indicates multi-source water effluents into the river and the Lake.
- **Specific conductivity** varied from 264 to 1484 μ s/cm. About 90% of the specific conductivity values are higher than the acceptable level (i.e. 400 μ s/cm). It was detected that Houch El Rafika, Bednayl and Dairzanoun has high levels of contamination over all seasons. In the dry season, the higher level of conductivity was observed in Dairzanoun, and can be related to the presence of many industries which release wastewater in this part of the river. In the Lake high level of conductivity was detected in the upper western part (in the enter part of the lake). Table 3 shows the significant correlation of Ec with all the parameters. For examples, The correlations between EC and TDS ($r = 0.69$, $p = 0.00 < 0.05$) are moderate and significant, which means that the

concentration of ion is high and this suggest the contamination and in summer the quantity of water is not enough to dilute the pollutants and in this case, specific conductivity should be correlated. TDS, EC and nitrate ($r = 0.32,$) are positive but not significant $p > 0.05$ and the positive correlation between EC and the bacteria such as, salmonella, CT, staphylococcus CF, and GMA, show that only significant correlation found between EC the first two one and this meaning that the bacteria nourish the ion or the nutrient. There is positive correlation, but it is not significant between EC and BOD and COD which meaning that is not due to the addition of waste.

Table 3: Correlation coefficient values of the physico-chemical and microbial parameters (bold numbers are significant $p < 0.05$)

	PH	T	TDS	EC	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO4	K	Cl	So4	Caco 3	Na	Cr	Cu	Fe	Mg	Zn	BOD 5	CO D	STA	CT	CF	salm	CP	GM A
PH	1.00																									
T	-0.13	1.00																								
TDS	-0.19	0.12	1.00																							
EC	-0.24	0.30	0.69	1.00																						
NH ₄ ⁺	-0.64	0.19	-0.19	-0.08	1.00																					
NO ₃ ⁻	-0.50	0.47	0.03	0.16	0.45	1.00																				
NO ₂ ⁻	-0.02	-0.13	0.14	0.32	-0.18	-0.27	1.00																			
PO ₄ ³⁻	-0.01	0.53	-0.07	0.01	0.01	-0.04	-0.06	1.00																		
K ⁺	0.34	-0.41	0.03	-0.04	-0.43	-0.46	0.40	-0.47	1.00																	
Cl ⁻	0.26	-0.48	-0.05	-0.16	-0.26	-0.46	0.49	-0.43	0.83	1.00																
SO ₄ ²⁻	0.34	-0.40	0.17	-0.04	-0.45	-0.47	0.51	-0.41	0.94	0.85	1.00															
Caco 3	-0.59	0.44	0.00	0.11	0.58	0.92	-0.23	-0.01	-0.43	-0.43	-0.42	1.00														
Na	-0.55	0.16	-0.26	-0.09	0.62	0.36	0.13	-0.18	-0.03	0.11	-0.07	0.43	1.00													
Cr	0.32	-0.49	0.06	-0.08	-0.44	-0.40	0.42	-0.41	0.86	0.81	0.84	-0.34	-0.15	1.00												
Cu	-0.38	0.08	0.03	-0.08	0.42	0.31	0.07	-0.08	-0.05	0.14	0.03	0.46	0.45	0.00	1.00											
Fe	-0.44	0.48	-0.10	0.08	0.64	0.28	-0.25	0.27	-0.61	-0.54	-0.66	0.34	0.38	-0.74	0.03	1.00										
Mg	-0.23	0.05	-0.04	-0.16	0.22	0.18	0.11	0.04	-0.16	-0.08	-0.05	0.14	0.18	-0.15	0.09	0.10	1.00									
Zn	-0.30	0.11	-0.09	-0.05	0.35	-0.04	0.03	0.00	0.02	0.06	0.00	0.15	0.19	-0.03	0.16	0.22	0.21	1.00								
BOD 5	-0.21	-0.12	-0.02	0.04	0.27	-0.01	-0.03	-0.03	-0.16	-0.04	-0.15	0.02	0.38	-0.23	0.00	0.28	-0.10	-0.22	1.00							
CO D	-0.03	0.37	0.13	0.30	0.24	0.04	-0.02	0.12	-0.26	-0.12	-0.28	-0.05	0.35	-0.40	-0.17	0.48	0.00	-0.11	0.52	1.00						
Stap h	-0.02	-0.02	0.47	0.48	-0.11	-0.19	0.77	0.07	0.17	0.23	0.37	-0.12	-0.09	0.26	-0.02	-0.12	0.16	-0.12	0.05	0.03	1.00					
CT	0.02	0.46	0.05	0.21	0.23	-0.06	-0.19	0.51	-0.41	-0.46	-0.41	0.03	-0.16	-0.51	-0.08	0.41	0.14	0.17	0.01	0.30	0.01	1.00				
CF	-0.32	0.06	0.24	0.37	0.45	0.11	-0.08	-0.03	-0.30	-0.25	-0.30	0.21	0.10	-0.38	0.23	0.36	0.16	0.21	0.04	0.18	0.08	0.69	1.00			
Sal	0.11	0.07	0.47	0.59	-0.03	0.07	-0.10	-0.02	-0.17	-0.25	-0.16	0.07	-0.26	-0.21	0.00	-0.02	-0.33	-0.16	-0.01	0.23	0.16	0.37	0.53	1.00		
CP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	
GM A	-0.19	0.13	0.19	0.32	0.42	0.21	0.10	-0.17	0.02	-0.06	0.02	0.29	0.31	-0.09	0.33	0.04	0.02	0.35	-0.13	0.08	0.05	0.28	0.59	0.50	0.00	1.00

- **Total Dissolves Solids (TDS)** refer to any minerals, salts, metals, cations or anions dissolved in water. This includes all elements present in water other than the pure water (H₂O) molecule and suspended solids. A TDS meter is based on the electrical conductivity (EC) of water, in this study the EC is the double of TDS.

The correlation between TDS and all the chemical and heavy metals are low and not significant, and it is moderate only with Cr, but it was due to hazard. Table 3 reports the values and these correlations may account for the possible association of the analysts to the indicated contaminant sources.

2- Correlations

Chemicals compositional relations in water show that Ammonium has a significant correlation with NO_3^- , CaCO_3 , Na^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and CF. The ammonia/Nitrate association ($r = 0.45$, $p < 0.01$) indicates inputs of fertilizers and other agricultural sources. Nitrate has a moderate correlation with sulfate, Cl^- and K^+ ($p < 0.01$). K^+ has strong correlation with Cl^- , SO_4^{2-} and Cr. The potassium/sulfate association is due to the inputs of potassium sulfate as fertilizers. Chloride has a moderate correlation with SO_4^{2-} , and Cr. SO_4^{2-} showed a strong correlation with Cr^{3+} and moderate with staphylococcus. CaCO_3 has a moderate correlation Na, Fe and Cu. Na has a moderate correlation with Cu^{2+} , Fe^{3+} , and good correlation with BOD_5 , COD and this significant association can explain by the reject or discharges of sewage and domestic wastewater. The uniform correlation between Fe^{3+} and CT and CF can be explained by industrial discharges from dyeing and tanning, mineral processing and electroplating and wastewater discharges. In addition, correlation

between DOB_5 and DOC was moderate. CT and CF ($r = 0.658$, $p < 0.05$). CF and salmonella ($r = 0.53$, $p < 0.05$) and CF and GMA ($r = 0.59$, $p < 0.05$), can indicate inputs of sewage and municipal solid wastes in the lack of treatment plants. As the correlation is important, it means that seasonal effects and localization are important and need to evaluate the evolutions in space and time.

3- BOD_5 and COD in different locations of the ULB

To evaluate the degree of contamination of the ULB and the Qaarraoun Lake, the values of biological oxygen demand (BOD_5 ; Norms 25mg/l) and chemical oxygen demand (COD; Norms 25mg/l) were measured during the three seasons Winter (February), Spring (May) and Summer (September) from the eight determined sites

from the primary watercourse of the Upper Litani River Basin; in addition, three sites in the Qaraaoun Lake shows in figure 1.

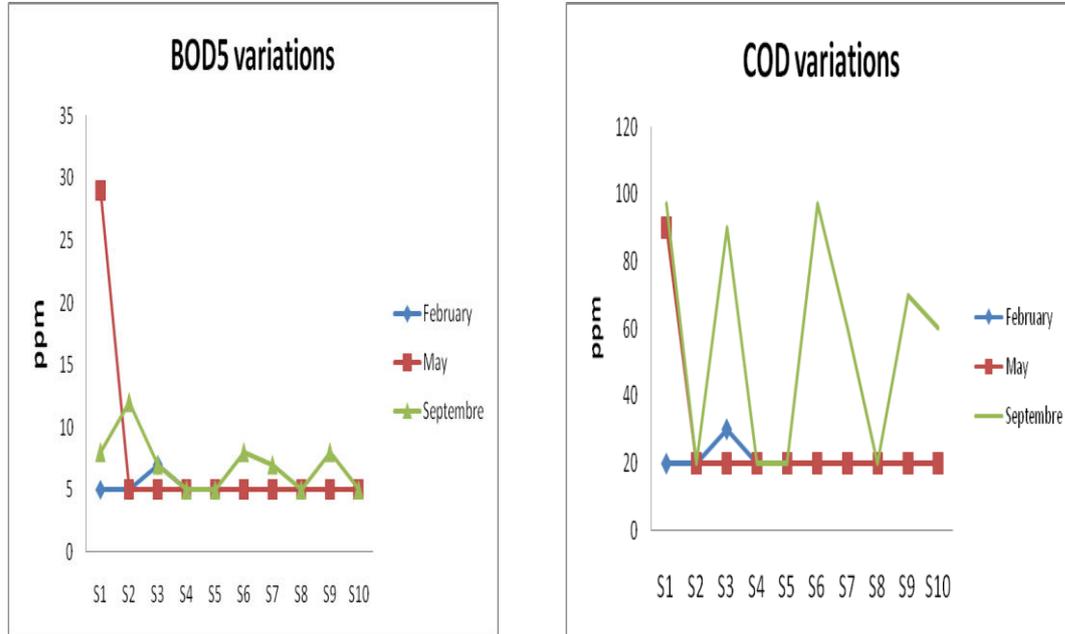


Figure 2: Seasonal Variation of COD and BOD₅ in the UBL

Figure 2 shows that the site 3 was contaminated in all the season and especially in summer. This is attributed to the discharge of wastewaters from many cities and villages into this site. The microbial activity was increased with the increasing of the temperature. Also, the contamination was observed during spring as a result of the decrease in the level of water (13.01 m/s^3) and the intensive agriculture activity. The variation of seasons was observed in the sites 6 and 7 while the level of contamination increase in summer and this is due to many reasons: the decrease in the level of water (8.01 m/s^3), the activity of industry and the reject of waste water was increase. In addition in the sites 7 the tourist activities increase in summer. The degree of contamination is high in site 9, which may be due to the presence of agricultural Opposite to herbaceous vegetation and fruits tree

4- Microbiological characteristics

The total coliform (TC) includes fecal coliform (FC) and non-fecal coliform.

FC may be separated from the TC group by their ability to grow at higher temperature and they are associated only with fecal materials. Therefore, *Escherichia Coli* is the major practical indicator of faecal contamination (Shaban and Nassif, 2007).

The maximum level of TC and FT in the river was found to reach about 300000 col/100ml, which occurs in sites 2, 3 and 6. Figure 3, shows that the level of contamination of all micro-organisms is much higher in summer than in winter and some bacteria such as *salmonella* is present (sites 6) only in summer, so the season factor is important in the presence of bacteria and in increasing the level of contamination.

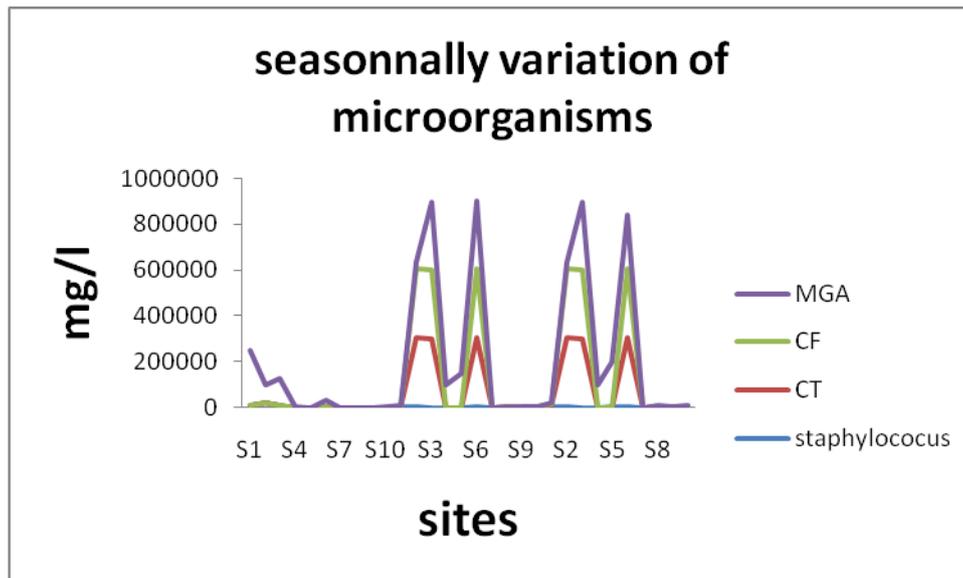


Figure 3: Seasonally variation of microorganisms

5 -Principal Analysis Compound PCA

The second type of multivariate Statistical used in this study was Principal Analysis Compound (PCA), it is a very powerful technique applied to reduce the dimensionality of a data set consisting of a large number of inter-related variables, while retaining as much as possible the variability present in data set. This reduction is achieved by transforming the data set into a new set of variables, the principal components (PCs) are orthogonal (non-correlated) and are arranged in decreasing order of importance. (Wunderlin et al., 2001).

PCA techniques extract the eigen values and eigenvectors from the covariance's matrix orthogonal variables. PC provides information on the most significant parameters, which is describing whole data set affording data reduction with minimum loss of original information. Factor analysis reduces the contribution of less significant variables obtained from PCA and the new group of variables known as varifactors is extracted through rotating the axis defined by PCA (Helena et al., 2000). PCA was applied on the analyzed water (physicals, chemicals and microbials) of the ULB and the Quaraoun Lake in order to extract significant PCs which are subjected to varimax rotation raw generating VFs, and to identify the factors that influences each one. Since there were different elements that may influence the pollution of the lake

water; however, a PCA was conducted. In this study we apply PCA to chemicals, heavy metals and bacteriological parameters for all sampling sites.

PCA of the entire data set (Table 1) evolved seven PCs with eigenvalues > 1 explained about 80.68% of the total variance in the water quality data.

- The first PC accounting for 27.53 % of total variance was correlated with Cr, sulfate, potassium, Cl^- , nitrate and Fe.
- The second PC accounting for 13.26% of total variance was correlated with Ammonium, Na^+ , Cu, $CaCO_3$ and CT.
- The third PC accounting for 13.05% of total variance was correlated with Nitrite, GMA, Salmonella and CF.
- The fourth, fifth, sixth and seventh PC accounting for the total variance of 8.07%, 7.26%, 6.92% and 4.59%; respectively, correlated with none of the parameters.

Analysis of the results and the Table 4 shows that the majority of information is explained by the first three factorial axes, because it is necessary that the thresholds of PCs must be less than 0.95.

Table 4: Thresholds intervals of 0.95

Number	Inferior extremity	Eigenvalues	Superior Extremity
1	3.33	6.88	10.42
2	1.60	3.31	5.02
3	1.58	3.26	4.94
4	0.97	2.01	3.05
5	0.88	1.81	2.74

The variance of different parameters in the formation of three first factorial axes C1,

C2, and C3 are 27.53%, 13.65% and 13.05% or 61.91%; respectively of total information explained.

As a result, the maximum cumulative of total inertia is formed by the planes of factorial axes C1 × C2 and C1×C3. Thus, the physicochemical and microbial meaning of the factorial axes C1, C2 and C3 are necessary. This is because of the projection that can sometimes be unreliable. It is advisable to see the importance of square cosine of the angle formed by the vector of this and the projection plane of the variable to assess the quality of the projection of this variable on this particular factor axis. SPSS shows that the cosine square is higher more the variable is related to the axis factorial. Conversely, plus the square cosine is close to 0 (zero) less the variable is bound to this axis (Eby OULD M, at el 2008). The analysis of correlations between variables and the factorial axes reveals the nature of these axes. Some variables are having low squared cosines from unity, and consequently they are not well represented in projection of the circles where they should not take much space in explaining the factorial axis concerned.

Factorials axes C1, C2, and C3

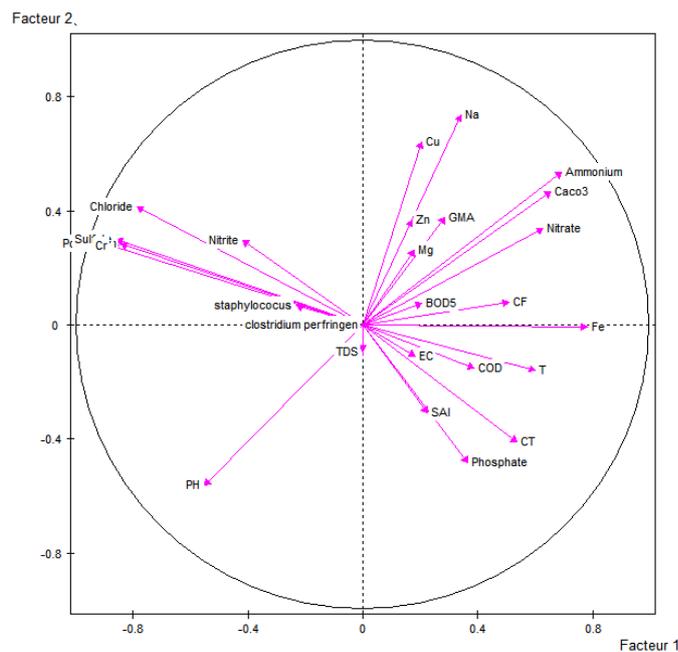


Figure 4: Circle of correlation of different variables in C1 and C2

Figure 4 shows that C1, which explains 27.53% of total variance, has strong positive correlation with Fe^{3+} , CaCO_3 , ammonium, iron, and moderate positive correlation with nitrate, temperature and FC. C1 has strong negative correlation with Cr, SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ . The first principal component C1 is associated with a combination of various hydrogeochemical processes, which can be interpreted as a minerals component of the river water. It indicates the chemical weathering of feldspar by water and ferro minerals together with anthropogenic sources (Hem 1991; Zhang *et al* 1995 and Satyanarayana and Periakali 2003). The presence of FC indicates that anaerobic fermentation undergoes which leads to the formation of ammonia.

However, the variables that contribute in a major way the constitution of the C2 axis are the Na^+ , Cu^{2+} , pH and phosphates of positive side towards negative (Figure 4), this axis shows a gradient increasing concentration of Na^+ , Cu^{2+} , to decrease pH and PO_4^{2-} . For instance, the presence of Na^+ ion suggests ion exchange on the clay or feldspar by weathering materials (Hem 1991). Cu^{2+} is due to the reject of waste water from several industries. The process of dissolution of Na^+ and Cl^- ions indicates a higher rate of weathering in the area. There is no relationship between Na^+ and Cl^- and this means that their presence in water has from different sources. Na^+ comes from the domestic reject and Cl^- comes from fertilizers.

The positive correlation between Phosphate and CT may be explained by the using of phosphate as source of nutrition to the bacteria.

The potassium sulfates association and potassium chloride association and their presence due to the utilization of them as source of fertilizers.

C1 and C2 are insensitive to a microorganism that means their presences are natural (carbonate) and increase by the rejects of wastewater and by utilization of different form of fertilizers.

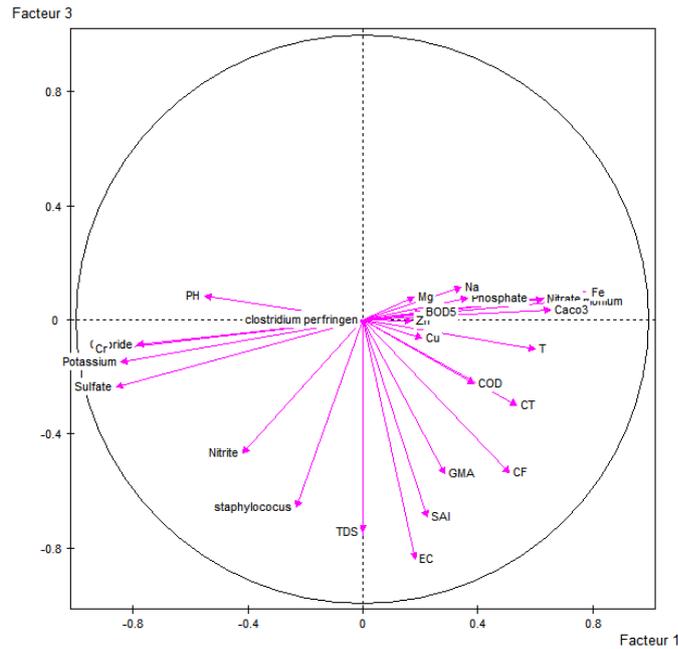


Figure 5: Circle of correlation of different variables in C1 and C3

Figure 5 shows that F3 has negative correlations with EC, TDS, staphylococcus, nitrite, salmonella, FC and GMA. The higher concentrations of TDS observed in the F3 is related to conductivity which is an indication of human pollution due to domestic wastes (Chettri and Smith 1995; Fisher and Mullican 1997 and Scheytt 1997). NO₂ indicates the presence of cycle of nitrification which increases the concentration of oxygen and has positive effect in the increasing of concentration of bacteria; such as staphylococcus, CF, CT, Salmonella. Their presence in the water is also anthropogenic (irrigation return flow, fertilizers, and domestic wastes).

Analysis of factorial designs C1 X C2 and C1 X C3

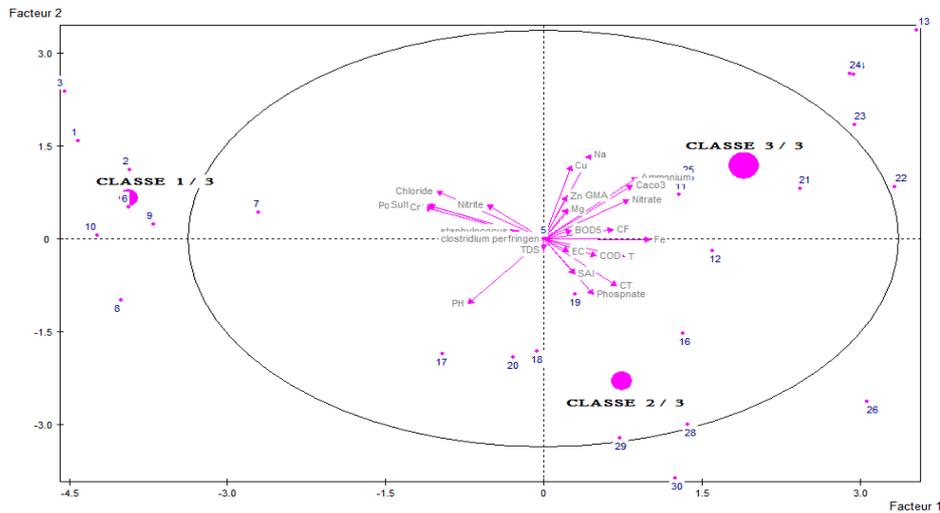


Figure 6: factorial map C1 × C2

Analysis of the factorial map C1 x C2 (Figure 6) allows distinguishing three groups of samples. The first class (1/3) has found in positive side of the axis of C2 and it was done during winter, in opposite situation a third class (3/3) correspond to summer sampling and has found in the positives side of C2; the second class (2/3), which corresponds to spring has found in negatives side in the axis of C2.

The effect of the factor "Season" is important between winter and summer, the class1\3 and class 3\3 are opposite to C2 and the class 3\3 and class2\3 are opposite of C1 and the effect of parameters varies by seasons due to the variation in temperature as well as the rainfall periods.

Some sites of first class (6, 7, 8, 9 and 10) were found in negatives side of the axis of C1 and are characterize by the presence of Cr, SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ and nitrite. In sites 6 and 7 the presence of many industries and the reject of waste water without recycling (Cr and Cl^-). SO_4^{2-} , K^+ , nitrite is present because near the site 9 and 10 many land are cultivated by olive and fruits tree. Sites 1, 2, and 3 of this class have the same characteristics of the positive site of C2: strong correlation classe with Na^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} and

Mg²⁺. This is normal in the sites 3 because all around villages reject their waste without treatments. In the sites 1 and 2 in this time the around land is not cultivated and the debit is low (13.27 m/s³).

The second class (2/3) was found in negatives part of the axis C2 corresponding to mix sampling of spring samples 12,16,17,18,19 and 20 and summer sampling (26,28,29,30) which was found in negatives side of the axis of C2 and this meaning that this sites are characterizes by the presence of high pH, CT and phosphates.

The third class (3/3) formed by summer sampling of the first seven sites (21, 22, 23, 24, 25 and 27), and sampling of four spring sites (13, 14 and 15). The sites 21, 22, 23 are correlated to the positive part of C1. Caco₃, ammonium, Fe, nitrate, temperature and FC are present in these sites and this is normal because bacteria increases with temperature and the first three sites are agricultural sites and they are cultivated with potatoes and wheat. Sites 13, 14 and 24 have strong positive correlation with the positive part of C2, like the sites 1, 2 and 3. Sites 25, 15, 27 and 11 have low correlation to the two axes.

Figure 6 show that the physico-chemical metal and bacterial characteristic of the sites 4 and 5 are not influenced by the season (14, 24, 15, and 25) which means that they don't have considerable pollution.

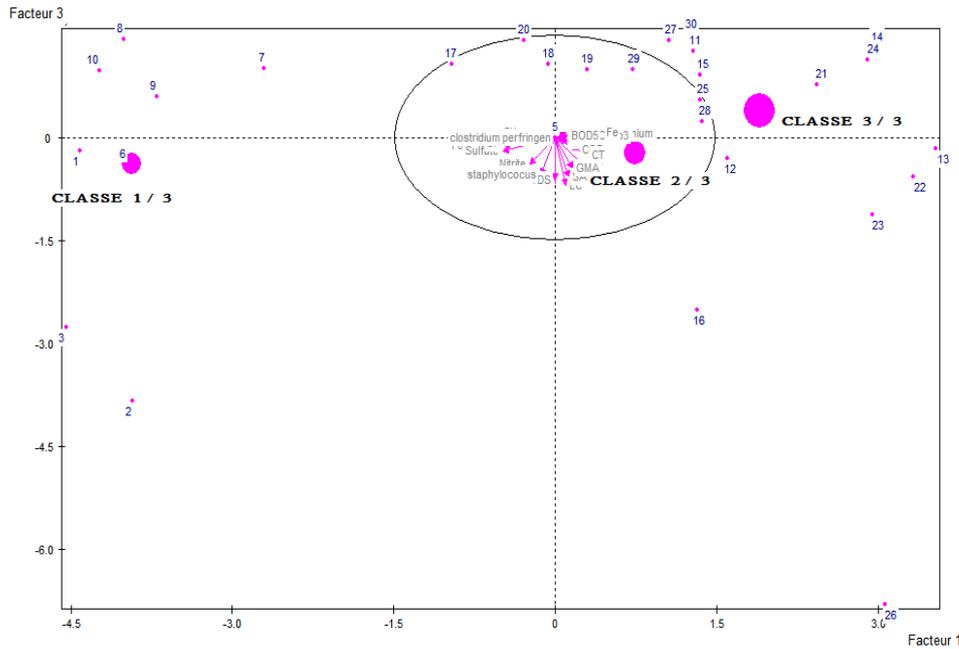


Figure 7: Factorial map C1xC3

The plan C1 × C3 shows three groupings of records: a first grouping note class 1\3 gathering winter surveys, class 2\3 of spring and another class 3\3 of summery readings. It is obvious that there is no difference between the spring and summer sampling. Only site 16 was correlated negatively to C3 and the others sites are positive related to C3.

Concerning ammonium, nitrates and Fe^{2+} , K^+ , the records show that summer submitted to the higher levels. Moreover, there is a positive correlation in ammonia, which supposed to be derived from wastewater. It is noted that the FC have an exclusively faecal habitat and that the nitrates can also be derived from feces by oxidation of ammonium (Gaudreau and Mercier, 1998).

In summer, the increased temperature and evaporation rates raise the dissolution of rocks and these results in the concentration of Ca^{2+} and all the sites are examples of this case .The salinity gradient representing by the concentrations of Na^+ and K^+ which are higher in site 3 during summer.

In summer, the level of FC, FT and salmonella are increased and this due to rejects of wastewater.

PCA shows that nitrite, sulfate, phosphate, Mg and Zn are not significant in determining the type and physicochemical metals of the medium studied.

PCA shows that sites 2, 3 and 6 are contaminated in all seasons by an important domestic (wastewater effluents), agricultures activities, farmers, industrials reject and organic pollutants.

Concerning the sites in the Lake, the results show that site 8 was more polluted because there is a perceptible difference between the various sites, and that the source out of nitrates can have different origins all along the river from the Litani. This difference seems to be influenced by the geographical location of the intake points.

6. Conclusion

Water quality of the river and the Qaraaoun Lake were analyzed by unsupervised pattern recognition display methods (principal component analysis) and SPSS to extract correlation and similarities between variables.

SPSS shows that some parameters are significant correlated such as TDS, EC, Ammonium, Nitrate, Potassium and Phosphate.

The application of PCA achieved significant classification of hydrochemical variables of river water samples based on seasonal and spatial criteria. The application of multivariable statistical techniques on the data collected in this study showed that the ULB and the Qarraoun Lake water quality are changed seasonally.

Diffuse of pollution control is an important issue nowadays, since it has been clearly identified as a cause of water quality degradation in the lake of Qarraoun. In fact, other parameters, such as geology, land use, topography, storm flow and weather, can control or increase the amount of nutrients released.

Different seasons revealed the presence of either mineral or anthropogenic or both sources of pollution and for that the degree of pollution is different from one site to another. Pollution caused by human interference was shown to come from municipal

wastewater and agricultural purposes discharged into the River between the sampling stations 2, 3 and 6. Temporal effects were associated with seasonal variations of river flow, which caused the dilution of pollutants and, hence, variations in water quality.

Therefore, the sewage treatment processing is not carried in all the cities along the river which makes the water in river is not suitable for use.

6. References

AMRANI M. H., 2000. Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Agronomie. "Revue bibliographie sur la pollution sur l'oued Sebou I.A.V Hassan 3-II.

Boschet A.F., Ressources en eau et santé en Europe- Journal, Européen d'Hydrologie, (2002) 1- 39.

Chettri M and Smith G D 1995. Nitrate pollution in ground water in selected districts of Nepal; *Hydrogeol. J.* 3 71–76.

Comair, F. 1998. Pollution problems and surface water losses. *Abaad* 7, 14–19.

Eby OULD M., Ahmed L., El Housseine R., Mustapha L., Mohamed F., Maxime P., Abdel Kader M. et Mohamed F. 2008. Typologie physico-chimique et métallique des eaux du fleuve Sénégal au niveau de la ville de Rosso (Mauritanie). *Journal of Afrique Science*, vol. 3, pp. 394 – 409.

Fawaz, M.: 1992. Water Resources in Lebanon', in Proceedings of the National Workshop of the Status of Water in Lebanon, Beirut, Lebanon, pp. 17–29.

Fisher R S., and Mullican W F 1997. Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride ground water beneath the northern Chihuahuan Desert, Trans-Pecos, Texas, USA; *Hydrogeol. J.* 5 4–16.

Hajjar, Z.: 1993, 'Water Needs in Lebanon: Potable, Agricultural and Industrial', in *Proceedings of the Workshop on Water Affairs in Lebanon and Peace-Process in Project Series of Lebanon Life Studies-5*, Beirut, Lebanon, pp. 67–8.

Hajjar, Z. K. 1997. Lebanese Water and Peace in the Middle East. Dar el ilm lilmalayin, Beirut, Lebanon.

Hem J D 1991. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water: Book 2254, 3rd edn., (Jodhpur, India: Scientific Publishers) 263 p.

Jaber, B.: 1993. Water Availability in Lebanon, in *Proceedings of the Workshop on Water Affairs in Lebanon and Peace- Process on Project Series of Lebanon Life Studies-5*, Beirut, Lebanon, pp. 53–66.

Jurdi, M.: 1998. Follow up National Environmental Surveillance, 1996, Unicef Publications, Beirut, 1998.

Jurdi, M.: 1992. A National Study on the Quality of Potable Water in Lebanon, in *Proceedings of the National Workshop of the Status of Water in Lebanon*, Beirut, Lebanon, pp. 145–17.

Gaudreaud, D., and M. Mercier. 1998. La contamination de l'eau des puits privés par les nitrates en milieu rural. Montérégie, Canada: Régie Régionale de la Santé et des Services Sociaux, Direction de la santé publique.

Lebanese Norm for Drinking Water, 1999. n° 161, ICS 13.060.20.

LRA, 1999. Technical Report. Litani River Authority

Mansour, H.: 1994. Field Report on the Pollution of Al-Litani Waters', Al-Litani National Water Authority.

Oxfam Technical Brief, 2006. Water quality analysis in emergency situations. pp: 1-8.

Rodier, J.1984. L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eau résiduaires, eau de mer, 7^e édition Paris: 67 P.

Satyanarayana M. and Periakali P. 2003. Geochemistry of ground water in ultrabasic peninsular gneissic rocks, Salem district, Tamil Nadu; *J. Geol. Soc. India* 62 63–73.

Scheytt T 1997. Seasonal variations in ground water chemistry near Lake Belau, Schleswing-Holstein, northern Germany; *Hydrogeol. J.* 5 86–95.

Shaban, A. 2011. Analyzing climatic and hydrologic trends in Lebanon. *Journal of Environmental Science and Engineering*, No.3, Vol. 5, 2011.

Shaban, A. and Nassif, N. 2007. Pollution in Qaraaoun Lake, Centre Lebanon. *Journal of Environmental Hydrology*, Vol. 15, papaer 11, 2007.

Stephenson, A., Labounskaia, I. and Stringer, R. 1998. *Heavy Metal and Organic Screen Analysis of Environmental and Waste Samples Associated with Industrial Activities in Lebanon, September, 1997*, Greenpeace Research Laboratory, University of Exter, U.K.

Stumm, W. and Morgan, J. J. 1996. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed., Wiley & Sons, New York, U.S.A.

World Health Organization (WHO), 2006. A Proposal for Updating Lebanese norm of Drinking Water (1999) based on WHO Guidelines.

Wunderlin, D.A., Pilar, D.M., Valeria, A.M., Fabiana, P.S., Cecilia, H.A., Bistoni, M.A., 2001. Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. *Water Research* 35, 2881–2894.

Zhang J, Huang W W, Letolle R and Jusserand C 1995 .Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China – Weathering processes and chemical fluxes; *J. Hydrol.* 168 173–203.

Chapitre 4

Évaluation des qualités de l'eau dans le Lac de Quarraun: Investigation des propriétés Physiques -Chimiques et Microbiologiques

L'urbanisation, la croissance des relations socio-économiques, l'activité d'agriculture et le développement industriel qui deviennent le facteur les plus essentiels, qui augmentent la demande en eau au Liban. Ceci a amené le pays à construire dans les années 1960 le barrage de Qarraoun sur le cours moyen de la rivière Litani (160 km). La capacité maximale de la retenue est de 420 millions de m³. En 2000, la sécheresse estivale et automnale a ramené un volume d'eau estimé à 220 millions de m³ jusqu'au seuil critique de 29 millions de m³. Les études écologiques de ce site sont sporadiques depuis sa construction (Slim, 1996).

L'objectif de cette étude était l'évaluation de la qualité d'eau du réservoir du lac de Qarraoun, et identifier si on peut utiliser cette eau dans différents mode selon le besoin comme une solution pour lutter contre la carence d'eau et pour la production d'énergie électrique.

Durant l'été de 2012, un prélèvement de 11 a été collecté des différentes sites (18) sélectionnées pour faire des analyses physiques, chimiques et microbiologiques. Il a été conservé dans des bouteilles en polyéthylène et traité ultérieurement à l'acide nitrique à 1%. Les pH, T, Ec et TDS ont été mesurés sur le terrain avec une électrode en verre. Les échantillons ont été passés à travers un filtre Millipore de 0.45 µm, la partie destinée à l'analyse des métaux a été acidifiée avec de l'acide nitrique 0.2% v/v et conservée à 4 °C. L'étude des métaux a été réalisée à l'aide de la technique d'absorption atomique. Une flamme d'air acétylène a été utilisée pour la détermination des éléments majeurs tels que Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺. Les ions tels que NO₃⁻; NH₄⁺, PO₃⁻ et SO₄²⁻ ont été mesurés par Spectrophotométrie. Pour détecter la présence des éléments microbiologiques les méthodes de Finstein, 1972; Collins and Lyne, 1987; Veissman and Hammer, 1993 ont été utilisés.

Des méthodes standard d'analyse ont été suivies pour évaluer le Lac comme WHO guidelines, USEP régulation et EEC directives.

Les valeurs de pH sont voisines de la neutralité et deviennent légèrement alcalines (8.07). La dissolution de la calcite et de la dolomite est dominante durant toute la période de l'étude. L'augmentation des concentrations de NH_4^+ indique une présence de NH_4Cl d'origine anthropique, les nitrates, les sulfates et les phosphates sont d'origine diverses : engrais, rejets industriels, fumier.

Le pourcentage des bactéries augmente tout le long du lac et cela dû aux rejets des eaux usées.

Les concentrations en métaux comme le cadmium, le plomb, et le fer augmentent quand le niveau d'eau diminue.

Les données analytiques des différents paramètres ont été interprétées en utilisant le principal analyse des composantes (cluster analyse HCA, et PCA) et par SPSS software (SPSS for Windows, version 16, matrice de corrélation) et par Excel 2007.

Statistiquement l'analyse de data permet de vérifier que le lac est divisée en trois zones et L'eau de la partie central est propre et on peut l'utiliser dans l'irrigation, dans les activités domestiques et dans les industries, etc...

Le lac est complètement pollué environ 80 sites étaient modérément pollués.

L'utilisation de l'indice de pollution (P_i) confirme le résultat de l'ACP qu'on a trois parties : P_i à été moderne a sévère parce que dans cette partie le lac est récemment devenu un collecteur des eaux usées et les activités humaines qui existent tout le long de la rive orientale exagèrent le problème. PNO_3 et PPO_4 - étaient très élevées dans cette partie.

La deuxième partie est caractérisée par une pollution légère et modérée où le barrage entraîne le dépôt des sédiments qui peuvent causer des lits anaérobies.

La troisième partie est caractérisée par la présence d'une légère pollution. Dans cette partie, l'eau peut être utilisée pour l'irrigation, l'élevage et la pêche, et peut être utilisée dans les produits industriels.

Pour utiliser leur eau pour l'irrigation, la concentration de sels dans l'eau doit être faible et dans cette étude, la concentration de Cl^- et Na^+ était très faible. Supplémentaires, les sols dans la plaine de la Bekaa n'ont pas encore souffert d'une forte teneur en sel.

- La présence de bactéries (TC et FC) a éliminé l'idée d'utiliser cette eau pour boire et dans les industries alimentaires et de consommation. Cependant, la filtration et le traitement de désinfection de l'eau est nécessaire et préférable par traitement à l'ozone pour la qualité de l'odeur et du goût.

Environmental Assessment of Water Quality in the Qarraoun Lake: The Investigation of Physico-Chemistry and Microbial Properties

Chaden Haydar^{1,2,3}, Nada Nehme^{1,2,3}, Sadek Awad¹, Bachar Koubaissy¹, Mohamad Fakih¹, Ali Yaacoub⁴, Joumana Toufaily^{1,5}, Frederic Villeras³ and Tayssir Hamieh^{1,2}

¹*Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon.*

²*Faculty of Agricultural Engineering and Veterinary Medicine, Lebanese University Dekwaneh, Beirut, Lebanon.*

³*Laboratoires Environnement et Minéralurgie, LEM, Nancy, France, UMR7569*

⁴*Industrial Research Institute, IRI building, Lebanese University campus, Hadath (Baabda), Beirut, Lebanon*

⁵*School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164, United States of America*

Abstract

The Qarraoun Lake is the largest artificial reservoir in Lebanon, which is located along the Litani River in the Bekaa plain. It represents the connecting point between the Upper and Lower Litani River Basins. Water collected in the lake is used for multipurpose, and mainly for irrigation, and thus for fisheries, power generation and domestic water use. Recently, the Lake has been witnessing severe deterioration in water quality, due to uncontrolled liquid and soil waste disposal in the Upper River Basin, thus the pollutants accumulate into the Lake water. Apart from laboratory analysis for water quality; however, the pollution is obvious through direct observations, smells and water color and patterns. This study aims at assessing the level of pollution in the Lake. Therefore, the physico-chemical and microbiological properties of water were investigated on fifteen selected sampling on representative sites of the Lake. Microbiological and physico-chemical analyses are performed in accordance with the European Standard Methods and Standard Method (WHO). Multivariate statistical methods (Hierarchical Clustering Analysis: HCA, and Principal Component Analysis: PCA) were applied to figure out the influence of pollutants disposal in the Lake of Qarraoun lake. PCA was used to identify a reduced number of four principal components, demonstrated 67.46 % of both temporal and spatial changes. CA shows that the Lake is divided to four clusters, where the central

represent the most favorable one. Pollution index was used to classify the level of pollution of different sites in the Lake.

Keywords: contamination, river water, reservoir, Lebanon, clusters, pollution index.

INTRODUCTION

Water quality is considered the main factor controlling health and the state of disease in all aspects of life, including man and animals and vegetation. However, surface water quality is often subjected to contamination since it is uncovered and in direct touch with human. Pollution as a primary problematic surface water issue is largely controlled with natural processes (weathering and soil erosion) and anthropogenic inputs (municipal and industrial wastewater discharge). The anthropogenic discharges constitute a constant polluting source, whereas surface runoff is a seasonal phenomenon, largely affected by climate within the basin (Singh et al., 2004; Vega et al., 1996).

The Litani River is the largest of its type in Lebanon with about 2180 km² basin area and 178 km from a hydrologic point of view, the basin of the Litani River is divided into two hydrologic units, the Upper and Lower Basins, which are joined at the Qarraoun Lake. This Lake is an artificial construction that was established in 1956 to harvest water for several purposes, namely the hydropower and irrigation ones.

The lake of Qarraoun is a typical example of surface water pollution in Lebanon, since it feeds more than 200.000 people downstream the Litani River and recently water supply has been extended to the neighboring upstream region. Hence, Water pollution in the Lake became a common visible criterion and it has been exaggerated in the last few decades as a result of population growth and the changing climatic conditions. Therefore, the physical, chemical and biological properties have been strongly affected either directly or indirectly caused by human activity and their derivatives. This has been evidenced by several applied studies in Lebanon (Dia, 1993; IDRC, 2007; Shaban and Nassif, 2007; Jurdi et al., 2010; Korfali et al., 2010; ELARAD/UNDP, 2011 and Slim et al., 2011).

Lately, the Qarraoun Lake has given the attention of decision makers in Lebanon, because water from the Lake is oriented within a national project for water supply entitled as Project-800m, where all villages below 800m will be provided by water from the Lake. Nevertheless, it is still cautious since the water of the Lake is polluted. Therefore, there is a great need to determine the aspects of pollutions as well as their levels. Moreover, identifying sources of pollution is another need in order to apply appropriate future plans.

The present study aimed at evaluating the water quality of the Qarraoun Lake at eighteen selected sites. The samples were collected on the month of September 2012, as a typical timing between summer and winter. The resulting data set was manipulated the PCA and CA multivariate techniques to evaluate information about the similarities and dissimilarities exist among the different sampling sites, and to identify water quality variables for spatial dissimilarity, as well as to ascertain the sources where contamination impact is derived from.

2. Material and methods

2.1 Sample collection and analytical procedures

Water samples from 18 sites (figure1 and table 1) were collected at 0.5m depth on September 2012 from the Qara'aoun Lake. The samples were kept in 2 L polyethylene plastic bottles which were previously cleaned with metal free soap, rinsed repeatedly with distilled water, soaked in 10% nitric acid for 24 h, and finally rinsed with ultrapure water. All water samples were maintained at 4°C before reach the laboratory, and then later for processing and analysis.

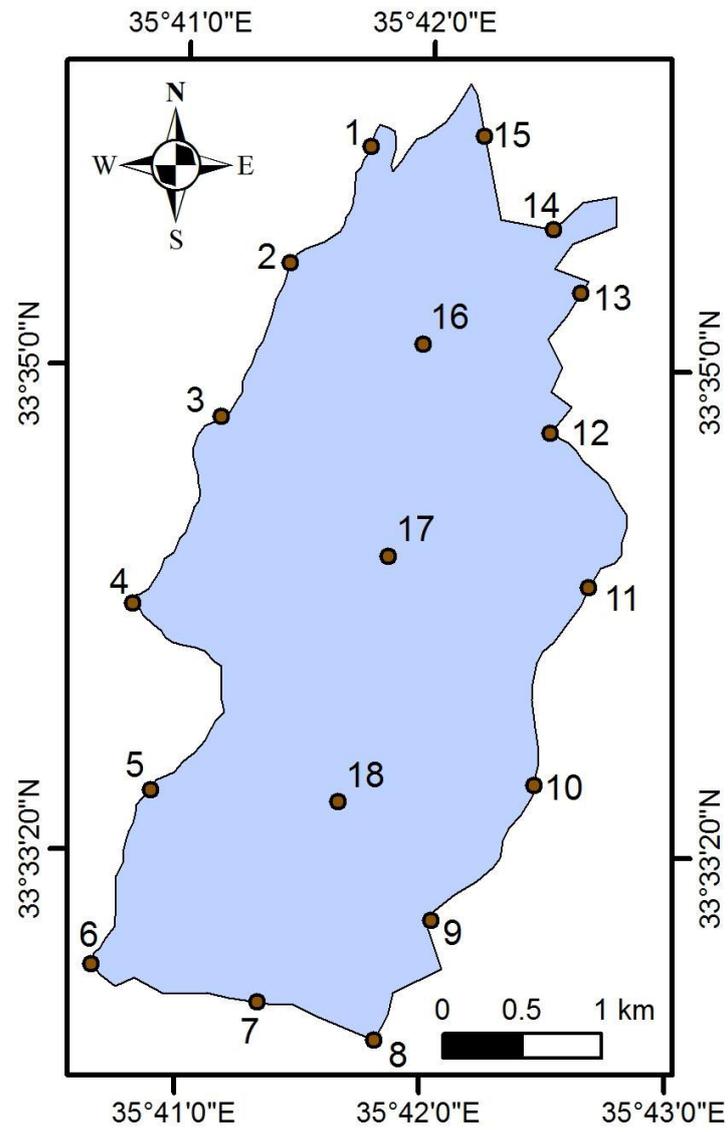


Figure 1: Selected sites

Table 1: Sits of the collected sample from the Qarraoun Lake

Site No.	Samples Lat/long		Site description
	Latitude	Longitude	
1	33° 35' 32"	35° 41' 44"	A littoral site between water and land, facing fruit tree and vineyards
2	33° 35' 16"	35° 41' 30"	Site facing fruit tree and wild open field
3	33° 34' 42"	35° 41' 12"	Site facing sand dunes, fruit and olive tree
4	33° 34' 15"	35° 41' 00"	Site facing herbaceous vegetation, vineyards and olive tree
5	33° 33' 35"	35° 41' 01"	Site facing bare dune and fruit tree
6	33° 33' 01"	35° 41' 02"	Near the equipment and industrial site
7	33° 32' 54"	35° 41' 15"	In the middle of the dam
8	33° 32' 51"	35° 41' 50"	Opposite to the forest and olives tree
9	33° 32' 59"	35° 41' 52"	Opposite to the fruits and horticulture
10	33° 33' 29"	35° 42' 17"	Opposite to the low urban activity
11	33° 34' 06"	35° 42' 25"	Site facing horticulture, fruits and few little urban
12	33° 34' 47"	35° 42' 34"	Opposite to horticulture and herbaceous vegetation
13	33° 34' 57"	35° 42' 30"	Site facing Vineyards
14	33° 35' 25"	35° 42' 44"	Opposite to herbaceous vegetation and fruits tree
15	33° 35' 43"	35° 42' 11"	Site facing to vineyards and Horticulture
16	33° 35' 09"	35° 41' 59"	In the middle of the lake
17	33° 34' 07"	35° 41' 45"	In the middle of the lake
18	33° 33' 49"	35° 41' 41"	In the middle of the lake

Twenty one variables were analyzed and reported in this study. As shown in Table 2, the measurements of water quality parameters are summarized on the basis of standard methods established for surface water monitoring in Lebanon. The temperature, pH, electrical conductivity (EC), TDS and DO of each water sample were measured in-situ using a mercury thermometer, digital pH, EC and DO; respectively. All water samples were analyzed for the physico-chemical parameters within 48 hours of collection. SO₄ was determined spectrophotometrically by the Barium Sulfate Turbidity Method, and NH₄-N was measured with Nessler's reagent. NO₃-N and NO₂-N were analyzed by phenol disulfonic acid colorimetry and N-(1-naphthyl)-ethylenediamine colorimetry, respectively. TN and TP were analyzed by absorption spectrophotometry after decomposition with potassium peroxodisulfate (K₂S₂O₈).

The acid-treated water samples were analyzed for the determination of major cations, Ca, Na, and K were measured by flame photometry, while Mg was determined by the Flame Atomic Absorption Spectrometer (FAAS). For trace and toxic elements, the volume of water samples was reduced by heating at 60°C on an electric hot plate. As it was determined using Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometer method (HGAAS). While, Pb was analyzed by using the Electrothermal Atomic Absorption Spectrometer (ETAAS), and Cr^{+IV} by using the Dinitrodiphenyl Carbazide Spectrophotometric (DCS) method.

Table 2: Water quality parameters, their units and analytical methods used.

Parameters	Unit	Method	Analytical methods
pH	pH	pH	pH Meter Model HI 98103
Temperature	T	°C	Thermometer
Specific Conductivity	Ec	mS/m	Electrometric Hach Model 44600 (0.1µS cm ⁻¹)
Total Dissolved Solid	TDS	mg/L	Electrometric Hach Model 44600 (0.1 mg L ⁻¹).
Nitrate nitrogen	NO3-N	mg/L	Spectrophotometer Method: EPA 352.1
Nitrite nitrogen	NO2-N	mg/L	Spectrophotometric method : EPA 354.1
Ammoniacal nitrogen	NH4-N	mg/L	Spectrophotometric
Phosphates	PO4	mg/l	ISO 6878:2004
Sulphate	SO4	mg/L	Spectrophotometric: AOAC 973.57.
Calcium	Ca	mg/L	Flame Photometer
Magnesium	Mg	mg/L	FAAS
Chloride	Cl	mg/L	Titrimetric
Potassium	K	mg/L	Flame Photometer
Sodium	Na	mg/L	Flame Photometer
Lead	Pb	mg/l	ETASS
metals analysis	Fe, Zn, Cu, Cr, Al, Ba, k, Ni, Mn	mg/l	Atomic Absorption Spectrophotometer (AOAC 974.27).

- In total coliform (TC) counts, and after the necessary dilution was carried out in the water samples, 10 mL of the sample was put into three tubes each with double strength. 1mm was put into each of first three single – strength tubes, and 0.1 mL sample was put into each one of the other three tubes. All these samples contain Brilliant Green Lactose Bile Broth (BGLBB, Oxoid) medium. The tubes were incubated at 37 °C for 24 to 48 h. During this period, the gas accumulation in Durham tubes was observed and The Most Probable Coliform Number index was

determined using the MPN (Finstein, 1972; Collins and Lyne, 1987; Veissman and Hammer, 1993).

- In the faecal coliform (FC) counts, the same process was followed as in the total coliform (TC) counts, but the tubes were incubated at 44.5 °C. The Most Probable Faecal Coliform Number was determined from MPN index considering the gas accumulation in Durham tubes (Finstein, 1972; Collins and Lyne, 1987; Veissman and Hammer, 1993).

2.2-Statistical procedures

Statistical parameters of physico-chemical and microbiological analyses data were used to present the values of water quality characteristics. Pearson's correlation coefficient (r) was used to show correlation between all parameters data using the SPSS Statistical Software 16.0 2007 (SPSS Inc.,). GIC are used to put the data in graph.....Multivariate analysis of data set for the lake water quality was performed using Principal Component and Cluster Analysis techniques.

In this research, the calculations were performed based on the correlation matrix of chemical components, and the PCA were obtained from the standardized analytical data. CA was used to detect spatial similarity for grouping sampling sites located within the monitoring network.

3-Results and Discussion

Lebanon's water supply depends mainly on surface water sources with more than 60% of total available water. Lakes and ponds constitute a major portion of surface water. Thus, the largest artificial lake in Lebanon, the Qarraoun Lake is considered as a fundamental water sources; especially for irrigation purposes. Even though, the lake has been established since more than six decades, yet it is still utilized to compensate a large volume of water shortage in the Bekaa plain and a part of the coastal area as well.

Lately, the Qarraoun Lake is joined to a project at a national level. Thus, water from the lake will be conveyed to the areas below 800 meters. Nevertheless, water in the lake is being contaminated and this can be obviously observed. Therefore,

conveying water to different regions will be harmful for human and crops. For this purpose, we motivated applying this research, and thus water from 18 different sites in the lake was sampled for detailed physiochemical and microbiological analysis. These parameters play a significant role in water quality, and thus distribution and abundance of aquatic organisms and can be used in determining water quality and productivity of lake (kara, 2004).

Table 3: physical parameters of water in the Qarraoun Lac

Sites	Parameters				
	T(°C)	pH	EC ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	TDS (mg/l)	DO
1	28.7	7.89	601	320	4.02
2	28.2	7.86	618	333	4.12
3	27.3	8.07	587	320	3.67
4	27	7.84	501	348	3.43
5	27.2	7.95	341	174	6.76
6	25.4	8.04	359	230	6.97
7	24.5	8.01	378	158	5.65
8	25.3	7.95	608	386	5.02
9	25.7	8.03	530	320	5.21
10	26.6	7.65	612	405	4.03
11	27.2	8	693	548	4.01
12	27.9	7,65	689	511	2.97
13	28.1	7.82	720	530	3.54
14	28.2	7.81	810	589	2.01
15	29.6	8.01	820	559	3.43
16	28.9	7.95	386	156	9.05
17	27.2	7.17	332	166	10.5
18	25.4	7.34	354	172	12.45
WHO (2006)	6.5-8.5	15.57-21.10	Max1500 $\mu\text{s/cm}$	<500 mg/l	<10 mg/l

The temperature of the collected samples ranged from 24.6 to 28.7°C. According to the Lawson (2011) these values were within the acceptable levels for survival (fish), and the pH values of collected water samples ranged from 7.17 to 8.07, within the limit range of 6-9 allowed by the SEPAC for water quality.

In some sites the alkaline (8.07) pH is a result of the presence of carbonates and bicarbonates in high concentration in Qarraoun Lake and this is due to the presence

of Carbonate rocks. These results show that Qarraoun Lake is a favored environment for the living flora and fauna.

Dissolved Oxygen (DO) with a range between 2.01 and 12.45 mg/l is an important parameter of biogenic element, and it is also an important indicator of environmental health water (concentration of nutrients and organic matter). This level reflects the status of biological growth and water environmental pollution (WEI Qin-sheng, 2010). The DO concentration was depending from the changing of temperatures. The lower DO concentrations, the highest concentrations of decaying organic matter. In Qarraoun Lake, a clear decrease in DO (Table 3) levels was noticed in the sites 1-4 (at the effluent of the river in the Lake) as well as between the sites 10 and 14 eastern part of the Lake. This can be attributed to a higher concentration of organic matter there. The higher concentration in DO in sites 4 and 5 for examples is due to the different in the kind of pesticides used to treat the agricultural activities. The highest DO was found at sites 16-18 at the center of lake.

Electrical conductivity is a tool to assess the purity of water. EC and TDS found in the range 332- 820 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 156 – 589 ppm; respectively and they are in acceptable levels, according to WHO.

3.1-Microbial contamination

According to the microbial analysis, the results show that the range of Total Coliform (TC) is 4570 to 27500 col/100 ml. The figure 2 shows that the northern part (sites 1-4) of lakes and the site 14 was more polluted. The less contaminated was the sites 15 to 18 (center).

The concentration of FC varies from 10 col /100 ml in the middle of the lake to 761 col/100 ml in the site 8. The contamination also high in the site 1 which is the point of contact between the Lake and the Litani River effluents. The sites 9, 11, 12 are moderate polluted by FC. The distribution and the level of contamination by fecal and total coliform in the sites are different. For that according to the data, the sites 2, 4, 5, 6, 7, 10, 13, 14, 15 are moderate to less pollute by FC and severe to highly contaminated by TC.

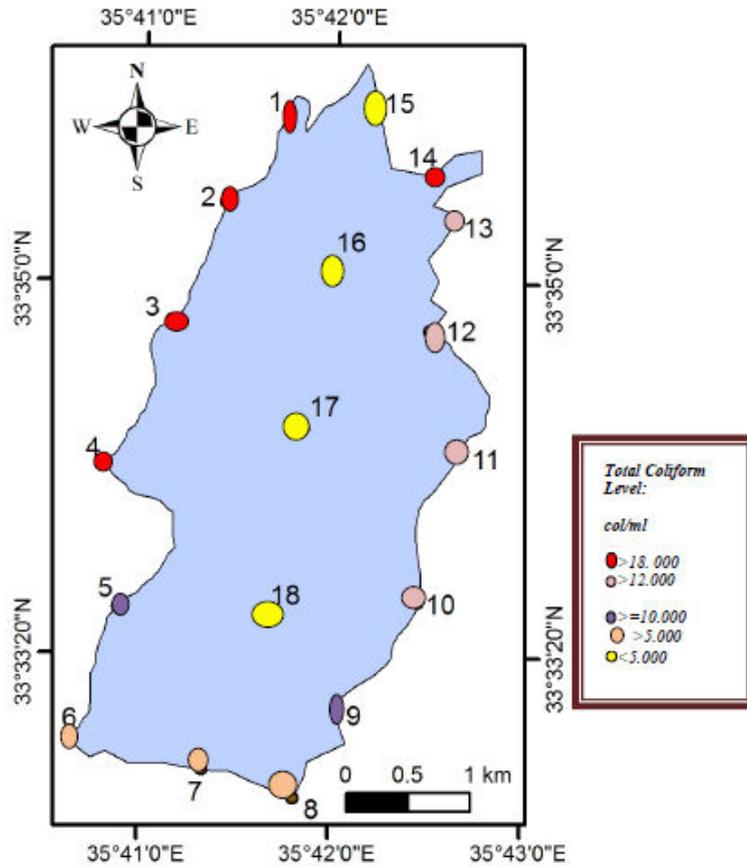


Figure 2: distribution of Total Coliform in the Qarraoun Lake

Table 4: The mean values of nutrient

Parameter (ppm)	Values			WHO (2006)	Libnor (99)
	Min	Mean	Max		
NO ₃ ⁺	0.87	4.93	9.95	Max 50 ppm	45 ppm
NO ₂ ⁺	0.01	0.95	1.89	Max 0.2 ppm	0.05 ppm
NH ₄ ⁺	0.01	1.065	3.09	Max 0.5 ppm	1 ppm
Cl ⁻	0.91	25.15	38.1	Max 250 ppm	200 ppm
PO ₃ ⁴⁺	1.45	2.29	5.45	Max 1 ppm	1 ppm
SO ₄ ²⁻	25.7	32.09056	36.29	Max 250 ppm	250 ppm
Na ⁺	8.1	8.98	9.7	Max 150 ppm	150 ppm
Cd	0.7	1.79333	3.8	0.003 ppm	0.005 ppm
Cu ²⁺	0.02	0.04	0.076	1 ppm	1 ppm
Fe ³⁺	0.01	0.15	1.78	0.3 ppm	0.3 ppm
Mg ²⁺	1-6	2-9	2-7	50 ppm	50 ppm
Br	10.5	26.32	39.98	0.01 ppm	Not available
Zn	0.0037	0.06	0.16	25 ppm	5 ppm

Cr⁶⁺	0.005	0.03	0.07	0.05 ppm	0.05 ppm
Mn	0.002	0.02	0.09	0.05 ppm	0.05 ppm

Table 4 shows that the mean values of nitrite, ammonium, and phosphorus were almost higher than the acceptable guidelines, while the concentration of nitrate, chloride and sulfate were among the acceptable levels.

In order to describe the source of contaminants which are discharging in the reservoir; however, land cover are land used components must be identified. The map (Fig. 3) covers the area surrounded the Lake, and it includes mainly urban and industrial sites, bare soil, and vegetation cover. The map was extracted from Landsat ETM satellite image (30 m resolution) of the year 2012, by using ERDAS-Imagine software for image processing. Thus, a supervised classification was applied for this purpose.

There are several sources of pollution surrounded the Qarraoun Lake. They mainly imply: agricultural residue, farms, and different forms of industries, sewage network outlets, and municipal solid waste dumping. In order to detect the source and the efficiency of contamination, table of correlation (Table 5) between analytic values was plotted. For example industrial discharges (e.g. mineral and tanning processing, etc) can explain the significant association between Fe/Cd and Cd /Mn. While, the association between Nitrate and fecal Coliform ($r = 0.585$, $p < 0.05$) and Nitrate/Total Coliform ($r = 0.696$, $p < 0.05$) are significant and this is due to the domestic wastewater effluents and sewage. Sodium/ chloride ($r = 0.810$ $p < 0.05$) association are significant and Ammonium/iron are due to fertilizers and other agricultural sources.

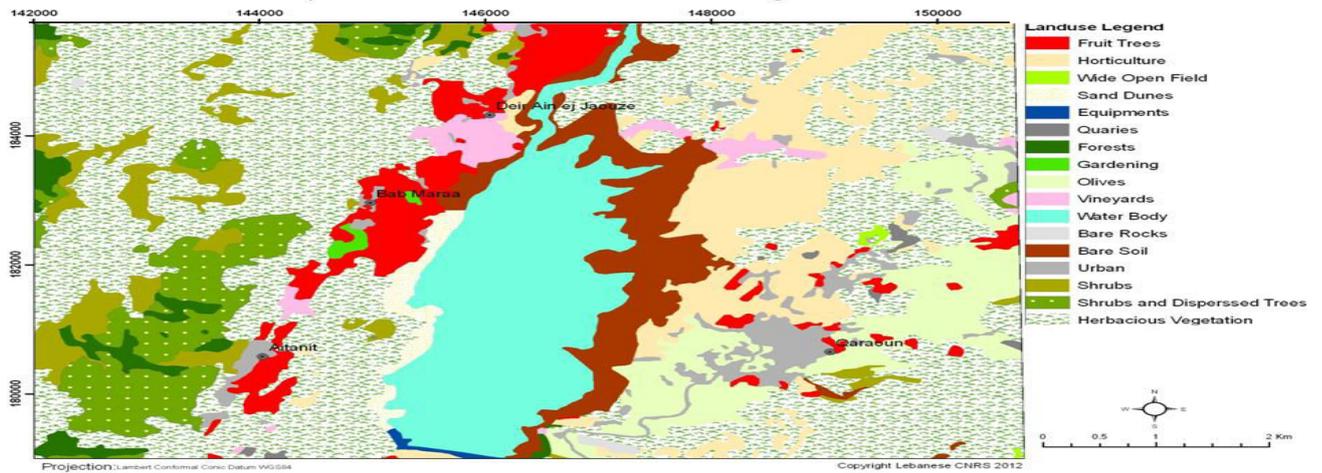


Figure 3: land cover of Qarraoun (CNRS 2012).

Table 5: Matrix of correlation

	T	pH	EC	TDS	DO	NO3	NO2	NH4	Cl	SO4	PO4	Br	Fe	Cd	Zn	Mn	Cu	Cr	Na
T	1.00																		
pH	0.04	1.00																	
EC	0.53	0.25	1.00																
TDS	0.44	0.19	0.96	1.00															
DO	-0.31	-0.55	-0.81	-0.77	1.00														
NO3	0.30	0.46	0.58	0.49	-0.66	1.00													
NO2	-0.04	0.52	0.04	0.12	-0.36	0.11	1.00												
NH4	-0.20	0.38	0.01	0.01	-0.27	0.28	0.38	1.00											
Cl	0.49	-0.37	0.63	0.59	-0.22	0.11	-0.34	-0.23	1.00										
SO4	0.38	0.06	0.24	0.19	-0.30	0.39	-0.16	0.04	0.04	1.00									
PO4	0.28	-0.66	-0.18	-0.15	0.46	-0.42	-0.42	-0.34	0.38	0.18	1.00								
Br	-0.26	0.49	-0.26	-0.33	0.00	0.12	0.25	0.48	-0.40	0.10	-0.22	1.00							
Fe	0.31	0.09	0.09	-0.04	-0.14	0.23	-0.07	0.51	0.02	0.03	0.00	0.12	1.00						
Cd	0.59	-0.22	0.37	0.27	-0.26	0.07	-0.03	0.19	0.46	0.15	0.15	-0.34	0.57	1.00					
Zn	-0.05	0.13	0.38	0.39	-0.50	0.30	0.01	0.23	0.18	0.03	-0.48	-0.18	0.16	0.24	1.00				
Mn	-0.46	0.18	-0.20	-0.09	0.10	0.05	0.33	0.48	-0.43	-0.19	-0.27	0.13	-0.19	-0.38	-0.02	1.00			
Cu	-0.17	0.05	0.43	0.41	-0.33	0.14	-0.34	-0.29	0.20	-0.02	-0.17	-0.21	-0.23	-0.29	0.35	0.06	1.00		
Cr	-0.55	0.11	-0.49	-0.49	0.36	-0.16	-0.08	-0.28	-0.48	-0.35	-0.18	-0.07	-0.33	-0.62	-0.27	0.26	0.11	1.00	
Na	0.54	-0.48	0.46	0.50	-0.08	0.01	-0.22	-0.46	0.81	0.15	0.59	-0.42	-0.23	0.26	-0.16	-0.37	0.10	-0.47	1.00

In order to simplify the evaluation of water quality; however, PCA was applied for physical-chemical nutrient and its correlation with the bacteria.

PCA provides information on the most significant parameters used to describe the entire data set, data reduction, and to summarize the statistical correlation among constituents in the water with a minimum loss of original information (Helena et al., 2000). PCA has been used to determine the structure of the underlying dataset and to identify the unobservable, latent pollution sources.

Projection of the original variables on the sub space of the PCs are called loading and coincides with the correlation coefficients between PCs and variables (Vega et al., 1998). Loading of four retained PCs are presented in Table 6.

Table 6: The four principal components of physical-chemical parameters of the Qarraoun Lake.

Parameters	F1	F2	F3	F4
T	0.23	-0.22	0.23	0.22
pH	0.12	0.34	-0.03	0.27
EC	0.38	-0.06	-0.16	0.10
TDS	0.35	-0.06	-0.19	0.13
DO	-0.36	-0.14	0.09	-0.14
NO₃	0.29	0.16	-0.03	0.08
NO₂	0.05	0.26	0.10	0.23
NH₄	0.09	0.30	0.30	- 0.16
Cl	0.23	-0.31	-0.08	-0.16
SO₄	0.14	-0.06	0.13	0.38
PO₄	- 0.10	-0.36	0.13	-0.01
Br	-0.07	0.25	0.19	0.24
Fe	0.12	0.05	0.43	-0.23
Cd	0.22	-0.15	0.36	-0.25
Zn	0.21	0.11	-0.10	-0.25
Mn	- 0.09	0.25	- 0.11	-0.10
Cu	0.10	-0.02	-0.48	-0.03
Cr	-0.24	0.14	-0.29	-0.14
Na	0.14	-0.37	-0.08	0.13
TC	0.25	0.19	0.10	-0.28
FC	0.28	0.16	-0.10	- 0.08
Eigenvalue	5.91	4.63	2.57	1.71
Variability%	26.89	21.09	11.69	7.80
Cumulative %	26.89	47.98	59.66	67.46

The four components of PCA analysis showed 67.46 % (Table 6) of the variance data set as the eigenvectors classified the 21 physico-chemical parameters into four groups. The first component (F1), is accounting for 26.89% of total variance was correlated with T, TDS, Ec, NO₃, TC, FC, Zn, Cd, Cu, Na, SO₄, Cl⁻ positives and with DO, Cr negatives.

The second component (F2) included NO₂, NH₄, pH, Mn and Br. This component is accounting for 21.09% of the total variance measured that demonstrated strong positive loadings for major ions.

The third components (F3) is accounting for 11.69% of total variance. It was correlated positive with Fe, Cd, PO₄ and negative with Cu.

The fourth components (F4) included SO₄, which demonstrated 7.80% of the total variance.

Analysis of the results shows that most of the variables are highly contributed by F1, F2, and F3. The majority of information is explained by the first three factorial axes, for that we take it in consideration during this study.

3.2- Cluster analysis

Is usually used and it is defined as the classification of similar objects into groups where the number of groups as well as their forms are unknown (Kaufman et al., 1990) with the primary purpose being the assembly of objects based on the characteristics they possess. Hierarchical agglomerative clustering is the most common approach, which provides instinctive similarity relationships between any sample and the entire data set, is typically illustrated by a dendrogram (tree diagram). The dendrogram presents a picture of the groups and their proximity to one another, with a dramatic reduction in the dimensionality of the original data (Alberto et al., 2001).

H e r a r c h i c D i r e c t C l a s s i f i c a t i o n

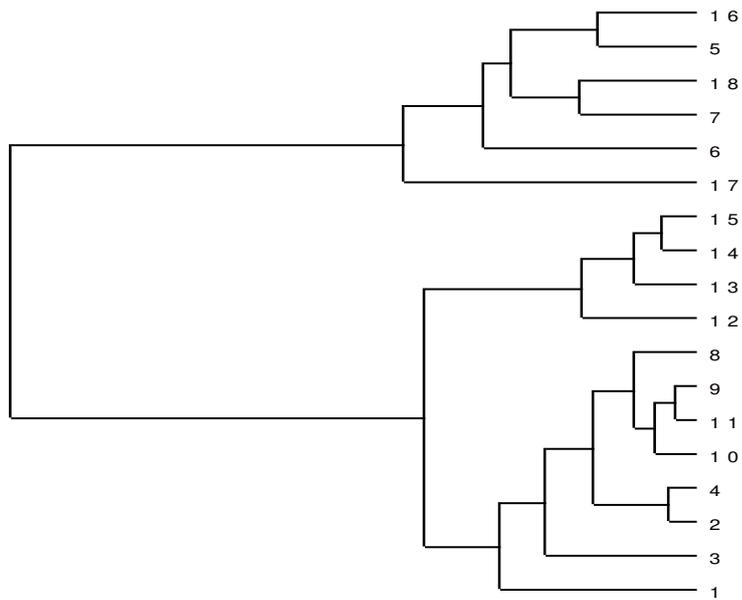


Figure 3: Agglomerative hierarchical clustering based on the PCA scores

A dendrogram of sampling sites obtained by Ward's method is shown in figure 3. It was divided into:

- Cluster 1 corresponded to sites 1, 3, 2, 4, 10, 11, 9, 8,
- Cluster 2 corresponded to sites 12, 13, 14, 15,
- Cluster 3 corresponded to the site 17, and
- Cluster 4 corresponded to sites 6, 7, 18, 5, 16.

Cluster analysis revealed that water quality measured at these sites appeared to be affected by different pollutant sources, and thus describes the different properties at each site with respect to chemical and microbial variables. Therefore, we apply the pollution index P method to demonstrate the results of CA analysis. The Detail of the comprehensive pollution index is below:

$$P = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i/S_i$$

Where P is comprehensive pollution index, C_i is the measured concentration of the pollutant (mg/L), S_i represents the limits allowed by the WHO for water quality, and n is the number of selected pollutants. Ultimately, the values determined for P could be used to classify the water quality level of the Lake (Table 7).

Comprehensive pollution index (P)	Water quality level
≤ 0.20	Cleanness
0.21-0.40	Sub-cleanness
0.41-1.00	Slight pollution
1.01-2.0	Moderate pollution
≥ 2.01	severe pollution

Table 7: Standard of surface water quality classification (Y. Zhao et al, 2012)

The values of the comprehensive pollution index (table 8) were 2.72, 1.08, 1.25, 1.35, 1.09, 1.13, 1.37, 1.59, and 1.09 for the sites 1, 3, 2, 4, 10, 11, 9, 8; respectively. This demonstrates severe to moderate pollution index. In sites 1, 2, 3, the quality of water was determined to have influenced by the direct discharge from the Litani River and it was characterized by high concentration of metals nutrients and bacteria. Figure 4 show that site 1 was characterized by severe pollution index, while sites 2 and 3 were characterized by moderate pollution index. Also, sites 8 and 9 were subjected to many tourist attractions, in addition to the presence of industrial activities for that they characterized by moderate pollution. Whilst, site 11 is characterized by the presence of fruits and olive tree. All these sites are characterized by the presence of high levels of bacteria, nitrite, ammonium, potassium and manganese, and this is due to the excessive fertilizers and animal wastes from the neighborhood.

Table 8: Single and comprehensive pollution index

Sites	P NO3	P NO2	P NH4	P Cl	P SO4	P PO4	P Na	P Fe	P Mn	P Cu	P
Site 1	6.89	3.8	6.14	0.10	0.12	2.4	0.05	5.93	1.8	0.03	2.72
Site 2	0.11	5.35	3.34	0.10	0.14	1.5	0.05	0.6	1.34	0.02	1.25
Site 3	0.197	4.66	2.02	0.10	0.12	1.89	0.05	0.4	1.34	0.03	1.08
Site 4	0.08	4.91	3.6	0.11	0.13	2.00	0.06	0.23	2.34	0.03	1.35
Site 5	0.10	6.76	0.02	0.00	0.13	1.56	0.05	0.2	0.77	0.02	0.96
Site 6	0.09	9.45	6.18	0.00	0.12	1.45	0.05	0.03	1	0.03	1.84
Site 7	0.02	3.35	1.34	0.02	0.12	1.65	0.05	0.06	1.52	0.07	0.82
Site 8	0.10	5.62	1.74	0.10	0.12	1.74	0.05	0.03	1.29	0.05	1.09
Site 9	0.11	5.97	4.62	0.10	0.12	1.93	0.06	0.29	1.3	0.04	1.59
Site 10	0.15	3.35	2.68	0.10	0.13	2.01	0.06	0.4	2.4	0.06	1.13
Site 11	0.09	5.24	4.02	0.10	0.12	2.64	0.06	0.4	1.04	0.03	1.37
Site 12	0.04	9.35	1.52	0.15	0.11	2.65	0.06	0.16	1.22	0.04	1.53
Site 13	0.10	5.02	0.3	0.13	0.13	2.1	0.06	0.06	3.31	0.05	1.12
Site 14	0.16	4.84	0.4	0.12	0.13	2.31	0.06	0.03	0.86	0.06	0.9
Site 15	0.13	1.15	0.12	0.15	0.13	2.31	0.06	0.1	1.12	0.07	0.53
Site 16	0.03	6.45	0.14	0.09	0.12	3.42	0.06	0.33	0.07	0.02	1.07
Site 17	0.02	0.05	0.04	0.12	0.14	5.45	0.06	0.03	0.07	0.03	0.60
Site 18	0.01	0.3	0.12	0.12	0.10	2.35	0.06	0.06	1.12	0.04	0.43

Cluster 2 corresponded to sites 12, 13, 14 and 15 and the comprehensive pollution indices of these sites are 1.53, 1.12, 0.9 and 0.53; respectively. This demonstrates slight to moderate pollution index. All these sites are characterized by the presence of nutrients such as phosphate, nitrite and bacterial contamination. Also, these sites are adjacent to open areas, which are cultivated by fruits tree and important human activity.

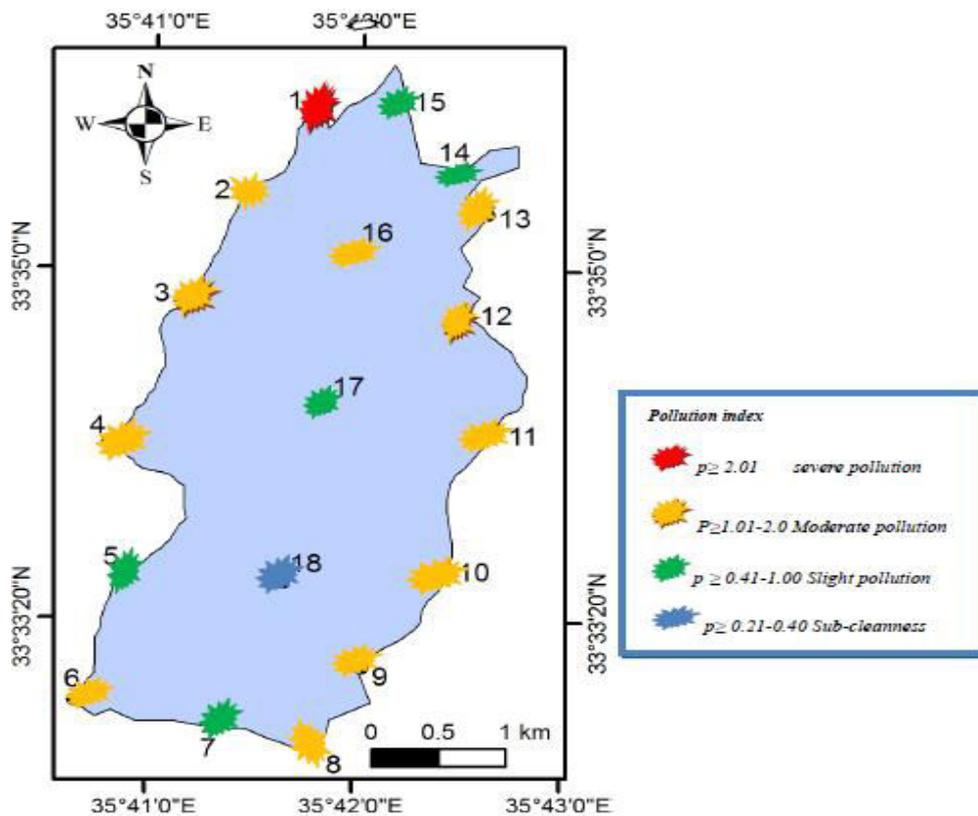


Figure 4: level of pollution Index in investigated sites

Cluster 3 corresponded to the site 17 was determined to be slight polluted, with a comprehensive pollution index value of 0.60 Whereas, cluster 4 corresponded to sites 6, 7, 18, 5, 16 with 1.84, 0.82, 0.43, 0.96, 1.07 pollution indices. Sites 6 and 16 were characterized by moderate pollution influenced by the presence of nitrite and phosphate may due to the inputs of fertilizers because it seems that the site 16 cultivated by fruits. Sites 5 and 7 were characterized by slight pollution and the Sub-cleanness site is the site 18.

The spatial variation of water quality in the Qaraoun Lakes showed that the water quality in the centre was better than all the sites surrounding the lake and can be used for many purposes (irrigation, industrial activities).

4-Conclusion

Different multivariate statistical techniques were used to evaluate variations in water quality of the Qaraoun Lake. PCA helped to identify the sources responsible for water quality variations in the Lake. The main reason of quality deterioration in the Lake is found to be attributed to the discharge from the Litani River, the

residues of agricultural, in addition of irrigated lands that relies on fertilizers and industrial activities, the domestic sewage and pollution from the surrounding villages to the Lake.

Clusters showed that the Lake is divided into three parts: in the first one there is receiving site which is characterized by the river inflow where evaporation rate is high, for thus severe pollution exists. The level of contamination by bacteria (TC and FC) was high. The pollution index was severe to moderate in this part because the lake has recently become a wastewater collector and Human activities that exist near the lake exaggerate the problem, especially along the eastern shore where settlements are found. Pollution index of nitrite and phosphate was high in the western and an eastern site of this part.

The second part is characterized by slight to moderate pollution where the dam induces sediments deposition that may cause anaerobic beds.

The third part is characterized by the presence of slight pollution and the sub-cleanness parts. In this part, water can be used for irrigation, livestock, and fisheries and can be use in the industrials after treatment.

The lake is completely polluted about 80 of sites were moderate polluted in the western and eastern site for that:

- To use their water in irrigation, the concentration of salts in water must be low and in this study, the concentration of Cl^- and Na was very low (table). Additional, the Bekaa plain soils do not yet suffer from a high salt content. For that the reservoir water is fully suitable for irrigation use.

- The presence of bacteria (TC and FC) eliminated the concept of using this water for drinking and in food and drinking industries; additionally WHO guidelines (WHO, 1996) require that all water intended for drinking must be free from bacteria (CF). However, filtration and disinfection treatment of water is necessary and preferable by ozone treatment for the quality of odour and taste.

Study of sediment is necessary to the lakes of Qarraoun.

5- References

Alberto WD, Del Pilar DM, Valeria AM, Fabiana PS, Cecilia HA, De Los Angeles BM. Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: Suquia River basin (Cordoba—Argentina). *WaterRes* 2001; 35: 2881–94.

Collins CM, Lyne PM (1987). Microbiological Methods, Butter Worths &Co. Ltd., London, p. 543.

Dia A., 1993. Cycles des principaux paramètres physic-chimiques de deux Rivières Libanaises (Oronte et Yahfoûfa). *Lebanese Science Bulletin*, (6), 1, pp. 47-59.

ELARD /UNDP, 2011. Business Plan for Combating Pollution of the Qaraoun Lake Final Business Plan References *Prepared by* 186.

Finstein MS (1972). Pollution Microbiology a Laboratory Manual, Marcel Dekker, New York, p. 273.

Helena B, Pardo R, Vega M, Barrado E, Fernandez JM, Fernandez L. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga river, Spain) by principal component analysis. *Water Res* 2000; 34: 807–16

IDRC, 2007. “Towards an Ecosystem Approach to the Sustainable management of the Litani Watershed- Lebanon”. Litani River Authority, Lebanese National Council for Scientific Research, Development Studies association.

Jurdi M., Korfali S., El Rez M., Karahagopian N. & Kriedyieh K., 2010. Current Situation in the Litani River Basin: Water Quality Issues. *Vision For Managing Water Resources in the Litani Basin*, LRA, USAID, Lebanon.

Kara, Y.I.K. and D. Basaran, 2004. Investigation of some physical and chemical parameters of water in the lake Isykli in Denizli, Turkey. *Int. J. Agri. Boil.*, 6: 275-277.

Kaufman L, Rousseeuw P J. Finding groups in data: an introduction to cluster analysis. New York: Wiley; 1990.

Korfali S. I. & Jurdi M. S., 2010. Speciation of metals in bed sediments and water of Qaraaoun Reservoir, Lebanon. *Environmental Monitoring and Assessment*. Retrieved November 4, 2010. from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20865319>.

Lawson, E.O., 2011. Physico-chemical parameters and heavy metal contents of water from the Mangrove Swamps of Lagos Lagoon, Lagos, Nigeria. *Advances in Biological Research*, 5: 8-21.

SEPA. State Environmental Protection Administration of China. Environmental quality standard for surface water, China (GB3838-2002). Beijing: China Environmental Science Press; 2002 (in Chinese).

Shaban A. & Nassif N., 2007. Pollution in Qaraaoun Lake, Central Lebanon. *Journal of Environmental Hydrology*, 15, 1-14.

Slim, k., 1996. Contribution a l'étude de la flore algologique du bassin du litani. *Leb. Sci. Res. Reports* 1 : 65-73.

Singh KP, Malik A, Mohan D, Sinha, S. 2004. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)-a case study. *Water Res*, 38: 3980-92

Slim K., Atoui A., El Zein G., Temsah M., 2011. Etude de l'impact du changement Climatique sur la qualité de l'eau et la prolifération toxique des cyanobactéries du Lac karaoun (Liban) *Larhyss.10* :29-43

U.S. Environmental Protection Agency. Drinking Water and Health: What You Need to Know! 1999. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water. <www.epa.gov/safewater/dwhealth.html>. Accessed March 21, 2001.

Veissman W, Hammer MJ (1993). Water Supply and Pollution Control, Fifth Ed., Harper Collins College Publishers, New York, p. 860.

WEI Qin-sheng,WEI Xiu-hua,XIE Lin-ping,et al. Features of Dissolved Oxygen Distribution and Its Effective Factors in the Southern Yellow Sea in Spring,2007. *ADVANCES IN MARINE SCIENC* 2010, 28(2):179-185.

WHO. 2006. Guidelines for Drinking-Water Quality, third ed. WHO, Geneva,Switzerland.

Y.Zhao , X.H. Xia, Z.F. Yang*, F. Wang. Assessment of water quality in Baiyangdian Lake using multivariate statistical techniques. *Procedia Environmental Sciences* 8 (2011) 1240–1253

Chapitre V:

*Une comparaison entre les variations
saisonnnières des métaux lourds dans l'eau
et les sédiments dans la partie supérieure
de la rivière du Litani, Liban.*

L'eau est un important vecteur de transport de contaminants métalliques. Elle est le siège de transformations biologiques et chimiques des métaux. La majorité des contaminants métalliques (jusqu'à 90%) se trouvent associés aux particules des sédiments (Eggleton et Thomas, 2004).

Les métaux lourds comportent un aspect fondamental de la contamination de l'eau et de sédiment dans les rivières, et ils doivent être périodiquement surveillés. Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement des métaux dans les sédiments et dans le cours d'eau. Les polluants émis dans les cours d'eau se trouvent dans un premier temps soit dissous, soit associés aux particules en suspension.

Les particules en suspension sont vouées à décanter et à se déposer au fond du cours d'eau pour former les sédiments. Ces sédiments vont subir des transformations : la diagenèse. Lors de dragages ou de crues, ces sédiments vont être perturbés.

Le présent travail de recherche est ainsi consacré à la caractérisation chimique et minéralogique de sédiments incluant leur qualification en termes de niveaux, tendances, sources et de mobilité des ETM.

La détermination de l'ampleur de la contamination nécessite une connaissance bien approfondie des caractéristiques chimiques, physiques et minéralogiques du sédiment; en premier lieu la nature et la taille des particules et la solubilisation- précipitation de certains phases. En effet, les ETM ont une grande capacité d'absorption sur la matière en suspension MES et leur abondance dans le MES est directement proportionnelle à la surface spécifiques de ses particules.

Durant ce travail, le contenu de métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) dans l'eau et les sédiments a été déterminé le long des tributaires de rivière de Litani. L'échantillonnage a été fait sur la partie supérieure de la rivière pendant différentes saisons au cours des années 2010-2012.

L'objectif principal de cette étude est de: (i) d'analyser les caractéristiques minéralogiques et géochimiques des sédiments et de l'eau de la ULRB, (ii) le calcul du facteur de contamination (*cf*) et le degré de contamination afin de connaître la répartition relative et accumulation de métaux majeurs dans la contamination des sédiments et (iii) d'évaluer l'influence de la géochimie minéralogique et la caractérisation des sédiments et de l'eau en utilisant une analyse statistique multi variée.

Par conséquent, différentes approches analytiques ont été employées comprenant principalement la capacité d'échange cationique, la diffraction des rayons X et le Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). L'ACP a été également exécuté pour diagnostiquer la corrélation entre le contenu en métal dans l'eau et en sédiments. On l'a évidemment noté par le calcul du facteur de contamination (*cf*) et le degré de contamination que la concentration de Pb, Cd, Cu, Cr and Zn dans tous les échantillons de sédiments sont supérieures aux normes en hiver excepté le Fe qui montre une augmentation remarquable.

Les facteurs saisons n'ont aucune rôle sur la distribution des métaux dans les sédiments, tandis que les effets des ces facteurs apparaissent sur la variation des métaux lourdes dans l'eau.

A Seasonally Comparison between Heavy Metals in Water and Sediments of the Upper Litani River Basin, Lebanon

Chaden Moussa Haydar^{1,2,3}, Nada Nehme^{1,2,3}, Sadek Awad², Ali Yaacoub⁴, Joumana Toufaily^{2,3,5}, Frederic Villieras¹ and Tayssir Hamieh^{2,3}

¹Laboratoires Environnement et Minéralurgie, LEM, Nancy, France, UMR7569

²Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon.

³Faculty of Agricultural Engineering and Veterinary Medicine, Lebanese University Dekwaneh, Beirut, Lebanon.

⁴Lebanese Cleaner Production center, IRI building, Lebanese University campus, Hadath (Baabda), Beirut, Lebanon.

⁵School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164, United States of America.

Abstract

Surface water quality is largely influenced by both natural processes and anthropogenic inputs. The study involves the evaluation and interpretation of the concentration of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) and the sources of pollution in water and sediment of the Upper Litani River Basin. It was investigated during three seasons of rainy (February), mid-rainy spring (May) and wet (September), during the years 2010-2012 during different flow rates. Sediments were characterized by a set of chemical analyses, cations exchange capacity, mineralogical X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). To assess metal contamination in sediment, Consensus-Based Sediment Quality Guidelines of Wisconsin (CBSQG) were applied. The metals contamination in the sediments was also evaluated by contamination factor (C_f) and the test results showed that the effect of seasonal variations was important in the Upper Litani River Basin. Principal component and Pearson's correlation were also performed in this study to compare and determine the correlation between metals in water and sediments. The concentrations of Pb, Cd, Cu, Cr and Zn in all sediment samples are above the norms in winter while Fe was increased in summer.

Keywords: sediments; DRX; contamination factors Index, river, pollution.

*Corresponding author. E-mail address: chadenyaacoub@hotmail.com, phone: +961 03757719.

1- Introduction

The particulate materials that are included in water of ponds, lakes, springs, streams, and other aquatic systems are called sediments (ASTM 2001a). Sediments in surface water are most vulnerable to various pollution aspects including heavy metals due to their ease of access for the disposal of urban and industrial processes, which occupy untreated waste water, municipal sewage effluent and surface run-off. Toxicity appears after exceeding level of indispensability (Kabata-Pendias and Pendias, 1992; Radha et al., 1997; Li et al., 2004).

The mineralogical properties of sediments reflect the geological history of transport and sorting process. In the recent years, the investigation of sediments by the absorption of infrared rays has attracted considerable interest (Fysh and Fredericks, 1983).

Heavy metals are among the most persistent of pollutants in the ecosystem such as water and sediments because of their resistance to decomposition under natural conditions. Metals have low solubility in water, get adsorbed and accumulated on bottom sediments (Jain et al., 2008). In fact, the bioavailability of heavy metals in soil depends on many factors such as pH, cation exchange capacity, and the speciation of the metals. In addition, the different mineralogical composition between the sources affects the mobility of heavy metals (Filipinski and Grupe, 1990), and consequently the availability of heavy metals to soil micro-organisms (Giller et al., 1998).

The study of river sediments is becoming more important, nationally and internationally and in Lebanon, there are 17 rivers' but there are few data concerning the concentration of heavy metals in the sediment of the river (Samira Ibrahim Korfali et al., 2005) and no reported data concerning the Upper Litani River sediments.

The Litani River is the longest and largest river in Lebanon, with a length of 172km and basin area of about 2180km². The river basin extends between latitudes 33°50' & 34°50'N, and longitudes 35°15' & 36°25'E. The Litani River Basin was formed due to the pre-existence of the median depression, which diverted water streams to join and flow together. It is located between the Mont Lebanon and the Anti-Lebanon mountain chains. This perennial river originates primarily from Al Oleik spring in Hosh Barada in the

Bekaa plian, and flows southward parallel to the two adjacent mountain chains. It deviates to the west in a deep V-shaped valley southwest of Marjaayoun, and then to discharge finally into the Mediterranean Sea at Qasmieh area, 7 km north of Tyr (Sour).

The Litani River Basin can be hydrologically classified into two major units, the Upper and Lower units, that are separated by the Qara'aoun Lake, an artificial reservoir constructed in 1956. Therefore, this study focuses on the Upper Litani River Basin (ULRB).

The two adjacent mountain chains of the ULRB are geologically composed largely of carbonate rocks which are dated to the Jurassic, Cretaceous, Tertiary and Quaternary periods. Most of these rocks are of karstified and fractured limestone and dolomitic limestone. Such lithologies exhibit high permeability and are subjected to erosion caused by flowing water. (Khair, 1993). The river supplies water to many domestic and agricultural purposes in the ULRB.

Hence, The main objective of this study is to: (i) analyze the mineralogical and geochemical characteristics of the sediments and Water of the ULRB, (ii) calculate the contamination Factor (cf) and the degree of contamination in order to know the relative distribution and accumulation of major metals in sediment contamination and (iii) assess the influence of the mineralogical geochemical and characterization of the sediment and water using multivariate statistical analysis.

2-Materials and methods

2.1- Samples collection

Seven sampling sites were chosen along the ULRB. Figure 1 shows the geographic distribution of the sites. The characteristics for each sampling sites can be as follows:

Site 1: Urban and agricultural lands.

Site 2: Road with high traffic density; farms and industry for dairy products.

Site 3: intensify agricultural land: potatoes and wheat; farms; industries for slaughter of poultry; coffee shops and tourist activities.

Site 4: Electricity station; water industry above 400m.

Site 5: Villages; different industries; tourist activities and restaurant; in front Lebanese France hospital.

Site 6: End of intensive agricultural land; potatoes and wheat; farm; road with high traffic density (Lebanon- Damascus); paper mills; tanneries.

Site 7: Road with intensive traffic density; Massabki hotels;

The selection of these sites was based, firstly, on the practicability of collecting sediments; especially accessibility, and secondly their location with respect to typical activities of industries like dairy and poultry farms, tanneries, paper mills, wheat and potatoes plants, tourist and high vehicle movements located around the ULRB and their effect in the reject direct of pollutants .

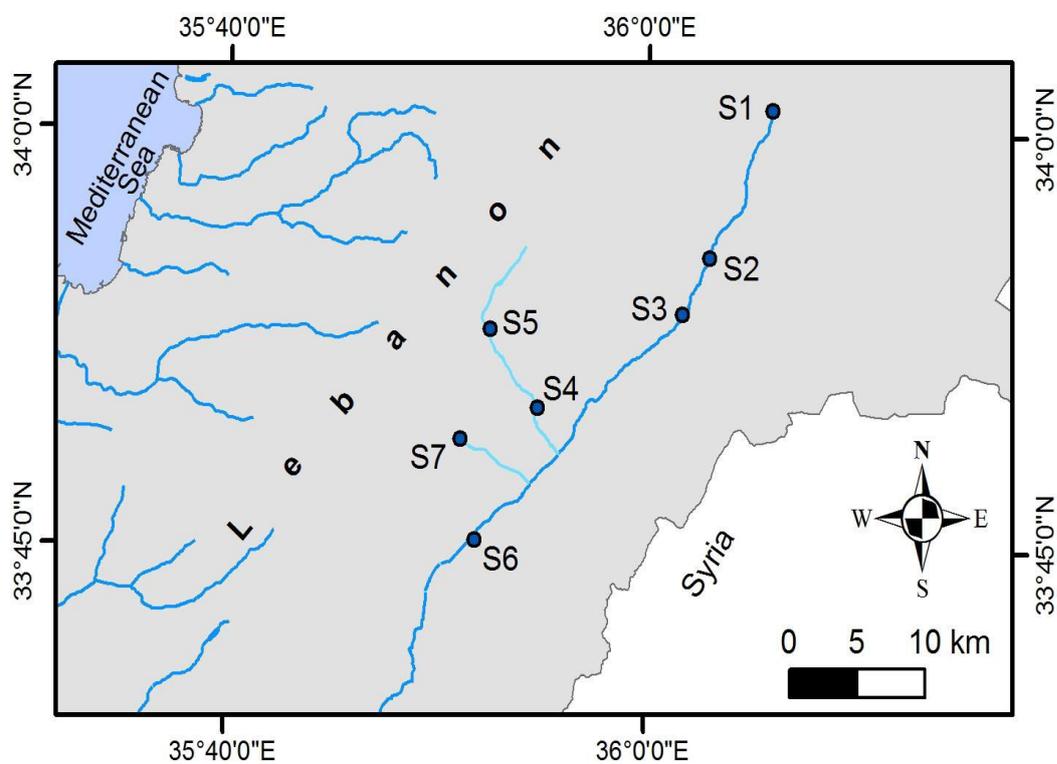


Figure 1: Description of selected sites

Sediments were collected during the rainy (February), mid rainy (may) and dry season (September) over two years 2010-2012. During winter the ULRB carries huge loads of suspended sediments which result turbid water, whereas in the dry season the river runs off with low energy and no turbidity appears. During this study the average annual discharge of the ULRB is $17.19\text{m}^3/\text{sec}$; while the average discharge for the wet season is $22.29\text{m}^3/\text{sec}$ and that of the dry season is $8.81\text{m}^3/\text{sec}$.

Approximately 2kg of sediment were collected at each of the sampling points at the sediment– water interface (i.e. surface river bed sediments) using a polyethylene bags. Water samples were collected simultaneously with sediments at each sampling site using two 1 L polyethylene bottles. Each bottle was supplied by 2 % of nitric acid to acidified (pH < 2) and stored in portable coolers before transport them to the laboratory.

The pH, EC (electrical conductivity) and TDS (Total Dissolved Solids) were determined *in-situ* and water samples subsequently filtered through 0.45µm membrane in the laboratory. The methodology of water analysis was describ in the article “Physiochemical and Microbial Assessment of Water Quality in the Upper Litani River Basin, Lebanon” (Moussa Haidar et al., 2011). Sediment samples were dried at room temperature and sieved; the sediment size <65µm size was retained.

2.2- Sediment total metal digestion

The concentrations of Pb, Cd, Fe, Mn, Cr, Cu, and Zn were measured using the Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with Ultra Sonic Nebulizer (USN) (Model: Perkin Elmer Optima 3000). The samples were filtered by filtration system through membrane filter with pore size 0.45µm before analyses using Standard Methods (APHA 1992). Sediment samples were digested using microwave digestion techniques as reported by Littlejohn et., al (1991) in which 0.5 mg of sample was placed in Teflon vessel with 5 ml HNO₃ (65%), 2 ml HF (40%) and 2 ml H₂O₂(30%) by using Microwave digestion system (model: MILESTONE mls-1200 mega). An aliquot of the filtration of the samples was taken (i.e. about 100 ml). Digestion solutions were measured for the total heavy metals using ICP-OES (APHA 1995).

Digestion extracts were used to analyze total metal concentrations by Atomic Absorption Spectrophotometer AAS. Blanks containing all the components except sediments were analyzed to determine background interferences. All measurements were performed in triplicate and average values were reported.

2.3- Sediment pH, TDS and EC analysis

Approximately 10 g of air-dried sediments was suspended in 50 mL of deionized water and manually agitated for 5 min. The suspension was allowed to rest for about 1 hour with occasional shaking until the pH, TDS and EC were measured.

2.4 - CEC, XDR and FTIR measurements

Cation Exchange Capacity was measured after it was exchanged with cobalt hexamine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) and dosage of its residual concentration in the equilibrium solution (Mantin, 1969 and Morel, 1957). 1.5 g of sample was dispersed and shaken during two hours at 30°C in 30 mL of cobaltihexamine solution ($16,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L). Samples were then centrifuged for one hour at 46.251g. Supernatants analyzed on a UV–Visible Spectrophotometer, using cobalt absorption band at 472nm to derive CEC from residual concentration in cobaltihexamine. Measurements were always carried out in duplicate to check for further reproducibility.

Sediment samples were analyzed by XRD (X- Ray Diffraction) using 1g of randomly oriented powder, put on a rotating sample holder and leveled with a glass slice to obtain a flat surface. XRD was also acquired using zincite (ZnO) as internal standard. In this latter case, samples were first mixed with 0.111g of ZnO and ground in an agate mortar for 5minutes. XRD patterns were collected on a D8 Advance Bruker AXS Diffractometer equipped with a Lynx Eye fast linear detector using Cobalt $K\alpha$ radiation ($\lambda=0.17903$ nm) at 35 kV and 45 mA. Intensities were recorded from 3 to 64°2 θ with a 0.035°2 θ step using a 3-second counting time per step. In the presence of standard, intensity were recorded from 4 to 80°2 θ with a 0.02°2 θ step using a 3-second counting time per step. Data reduction and analysis were performed with the *EVA* software (*DIFFRAC plus* from Bruker) and diffraction peaks were identified by comparison with powder diffraction files.

FTIR spectra were collected on bulk samples powder mixed with KBr (potassium bromate) as a transparent matrix. Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectra were recorded on a Bruker IFS-55 Spectrometer in the range from 4,000 to 600 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} . Spectra were obtained from the average of 200 scans collected during 2min. Data reduction and analysis were performed using *OPUS* program from Farmer (1974), Marel and Beutelspacher (1976); Russel and Fraser (1994).

2.5- Statistical analysis of sediments

Multivariate statistical analyses, such as Pearson's correlation analysis, Cluster analysis (CA) and Factor analysis (FA) were performed in this study to reflect the degree of dispersion distribution of different metals. Pearson's correlation analysis was carried out by using SPSS16 of 2007. Cluster analysis (CA) is a multivariate technique, whose primary purpose is to classify the objects of the system into categories or clusters based on their similarities. While, Factor analysis was carried out to assess the relationship using SPSS16.

3. Results and discussion

3.1- Concentration of heavy metals in water

Seasonal variations do not have a remarkable influence on the physical characteristics of water. The pH values of the ULRB range between 7.7 and 8.5, which is due to the intensive agricultural activities and the fertilizers such as ammonium phosphates. The conductivity and total dissolved solids were found within the permissible limits: 384-1484 $\mu\text{s/cm}$ and 159-321 mg/l, but only in sites S3 and S6 (1688 and 1780 $\mu\text{s/cm}$) were high and this could be justified by the presence of intensive industrial activities that often release wastes directly to the river without treatment.

The total concentration and the mean values of element concentrations in the water samples of the three seasons during 2010-2012 are shown in Table 1. The heavy metals were differently distributed in all the selected sites and this due to the presence of many different aspects of activities such as industries, intensive agricultural, urbanism and tourist and thus are mainly responsible for elevated levels of the measured elements in ULRB. Mean concentration of heavy metals were ranging within the following intervals: Mn: 0.49-1.17mg/l; Fe: 0.23-1.78mg/l; Zn: 0.28-0.54mg/l; Pb: 0.11-0.91mg/l; Cr: 0.03-0.54 mg/l; Cd: 0.04-0.05 mg/l; Cu: 0.10-0.20mg/l; and this allowing to arrange the metals from higher to lower mean content in this area as: Mn > Fe > Zn > Pb > Cr > Cd > Cu.

Table 1: Concentration of heavy metals

Heavy Metals in water mg/l	Season	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	Norms (WHO, 2006)
Pb	Rainy (r)	0.101	0.762	0.05	0.048	0.05	0.11	0.09	0.01
	Mid rainy(m)	0.145	0.953	0.15	0.09	0.09	0.13	0.12	
	Dry (d)	0.43	1.02	0.30	0.45	0.21	0.43	0.78	
	Mean	0.22	0.91	0.16	0.069	0.11	0.22	0.33	
Cd	Rainy (r)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.003
	Mid rainy(m)	0.017	0.081	0.009	0.016	0.016	0.01	0.01	
	Dry (d)	0.051	0.045	0.034	0.035	0.025	0.02	0.035	
	Mean	0.05	0.07	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	
Fe	Rainy (r)	5	7	2.9	0.7	1	1	1	< 0.3
	Mid rainy(m)	0.315	0.007	0.009	0.016	0.01	0.01	0.01	
	Dry (d)	0.04	0	0.03	0	0	0.01	0	
	Mean	1.78	2.33	0.98	0.23	0.33	0.34	0.33	
Mn	Rainy (r)	0	0	0	0	0	0	0	< 0.05
	Mid rainy(m)	0.02	0.09	0.1	0.06	0	0.01	0.02	
	Dry (d)	3.49	2.32	2.43	1.62	1.47	2.06	2.15	
	Mean	1.17	0.80	0.84	0.56	0.49	0.69	0.72	
Cr	Rainy (r)	0.80	0.1	0.80	0.1	0.1	0.1	0.1	< 0.05
	Mid rainy(m)	0.84	0.04	0.84	0.04	0.005	0.00	0.01	
	Dry (d)	0.299	0.309	0.22	0.044	0.19	1.44	0.73	
	Mean	0.54	0.12	0.10	0.03	0.07	0.48	0.25	
Cu	Rainy (r)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	1
	Mid rainy(m)	0.041	0.059	0.02	0.068	0.06	0.05	0.11	
	Dry (d)	0.299	0.309	0.22	0.44	0.19	0.17	0.18	
	Mean	0.14	0.15	0.11	0.20	0.12	0.10	0.13	
Zn	Rainy (r)	0.15	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	5
	Mid rainy(m)	0.11	0.976	0.68	0.761	0.70	1.34	0.78	
	Dry (d)	0.20	0.029	0.10	0.053	0.04	0.10	0.06	
	Mean	0.43	0.40	0.32	0.30	0.28	0.54	0.34	
pH	Mean	7.8	8.2	8.4	7.7	7.8	8.5	8.01	6.5-8.5
EC	Mean	345	1134	923	319	574	1484	860	<500
TDS	Mean	171	687	456	159	273	884	520	Max1500 µs/cm

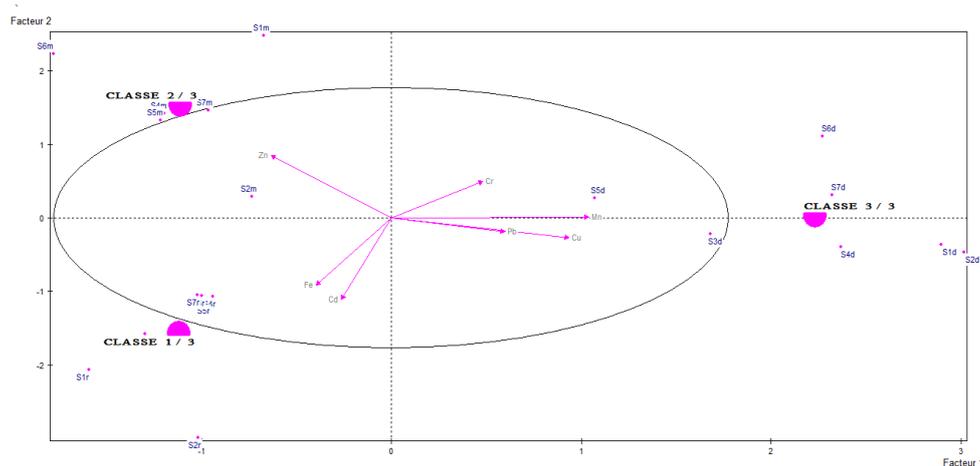


Figure 2: Seasonal distribution of heavy metals in water

Figure 2 shows that metals concentration was varied between different seasons. Thus, Pb, Mn, Cu and Cr were high in concentration in dry season (class 3). Fe and Cd, were important in rainy season (class 1). Zn was observed in high concentration in mid rainy (class 2).

According to Suresh et al. (2011b), if the correlation coefficient between the metals is high, then metals have common sources, mutual dependence and identical behavior during the transport. The absence of correlation among the other metals suggests that the contents of these metals are not controlled by a single factor. However, it is controlled by a combination of geochemical support phases and their mixed associations. In the present study, Pearson's correlation coefficient matrix among the selected heavy metals is shown in Table 2. The highly significant positive correlation ($r = 0.612$) between the concentrations of Fe and Cd suggests that the association of the two elements originates from a common source, and also during transportation or deposition processes and this also confirm with what present in Figure 2.

Significant positive correlations between the contaminants Mn and Cu ($r = 0.791$) indicates the same source of input; the Figure 2 confirms that these metals are associated and concentrated in the dry season.

The concentrations of Zn during the winter closure period were lower than those after the mid rainy period (Table 1). This is because of the increased consumption of this element

by the others compound present in water. The negative correlation between Cu and Zn concentrations ($r = -0.617$) is may be a result of precipitation of the elements as hydrous metal oxides (El-Sayed & El-Sayed, 1980) and by the concentrations of Zn increase in mid rainy season and Cu more concentrated during the winter closure period. The major sources of Zn are the domestic wastes, municipal wastes followed by dumping and atmospheric deposition (Issa, et al., 1996).

Table 2: Correlation matrix of metals in water

	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	pH	TDS	EC
Pb	1									
Cd	.035	1								
Fe	.073	.612*	1							
Mn	.422	-.335	-.339	1						
Cu	.021	-.137	-.202	.791**	1					
Cr	.028	-.330	-.233	.379	.079	1				
Zn	-.119	-.387	-0.19	-.542*	-.617**	-.048	1			
pH	-.123	-.088	.120	.138	-.116	.341	.129	1		
TDS	.316	-.066	.037	-.021	-.167	.142	.146	.207	1	
EC	.392	.010	.003	-.019	-.171	.101	.133	.192	.988**	1

*.correlation is significant at the level (2-tailed)

**correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

However, the relationship between EC and TDS varies with the concentration of salts in the water and the proportions of the various salts present. While, the correlation between TDS and EC ($r=0.988$) was positive and significant.

3.2- Sediment Analysis

The pH measured in the sediments was shown higher than that in the water ranged between 7.00 and 8.45, which is slightly alkaline and this may be partly contributing to the increased concentration of heavy metal ion in the sediments due to precipitation of dissolved metals. EC and TDS are related together and they were increased, EC was ranged from 319 to 1484 $\mu\text{m}/\text{cm}$ and TDS varies from 171 to 884 (Table 3).

Table 3: Physical parameters of sediments and CEC in the ULRB.

Sites	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
pH	8.30	8.45	8.25	7.00	7.03	8.23	8
TDS mg/l	171	565	456	159	273	884	597
EC 1500 μ s/cm	345	1134	923	319	574	1484	1023
CEC meq/100g	29.12	21.71	22.76	3.72	4.13	23.59	14.37

3.2.1. Mineralogical characterization

3.2.1. A- Capacity of exchange cations

CEC of a soil represents the total amount of exchangeable cations that the soil can absorb. The actual CEC of the soil depends on the pH of the soil; a neutral soil (pH ~7) will have a higher CEC. In other words, the CEC of a soil with pH-dependent charge will increase with an increase of pH (Fig. 3). The CEC ranges from 3.72 to 29.12 meq 100 g⁻¹.

River sediments are usually composed of fine grains of minerals with high cation exchange capacity (CEC) such as clay minerals and iron oxides. In general, the more clay and clay loams in the soil, the higher the CEC 20-50 meq 100 g⁻¹.

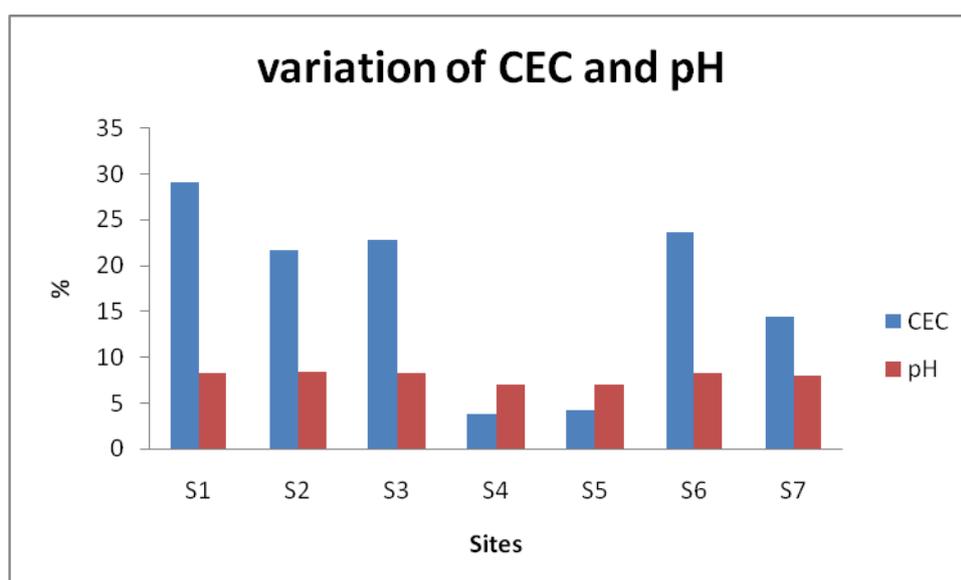


Figure 3: Relationship between CEC and pH in the ULRB.

The CEC and the pH of sites 4 and 5 are low. According to the results of CEC, clay minerals and loamy soils were predominant in all the sites of the ULRB where sand effluents are abundant.

3.2.1. B- DRX analysis

Sediment is the loose of sand, clay, silt and other soil particles that settle at the bottom of water body (Davies and Abowei, 2009). The accumulation and distribution of elements depend mostly on the characteristics of the geological material (i.e. parent rock) such as mineral species and grain sizes (Taylor, 2007).

The mineral composition of the sediments was determined by X-ray Fluorescence Spectrometry.

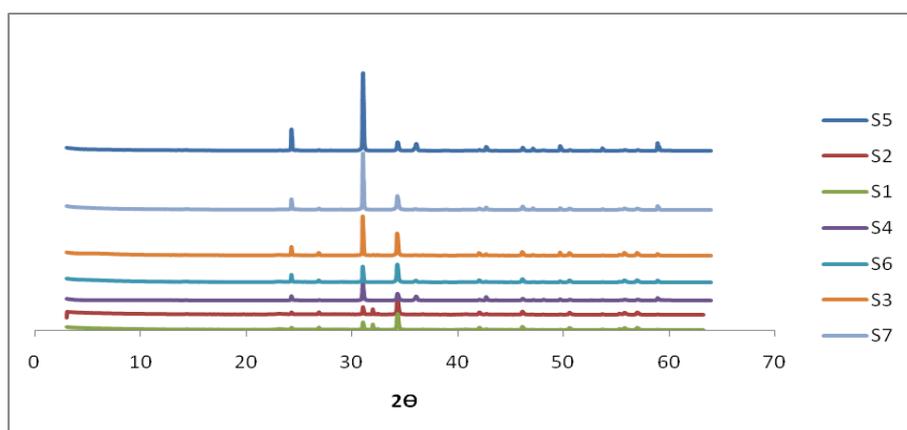


Figure 4: Distribution of minerals in the investigated sites in the ULRB.

As tested by DRX

The major components in the inorganic phase of ULRB sediments were as follows (Figure 4): the predominance of quartz is clearly observed than calcite CaCO_3 and dolomite $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$ and Koalonite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$. Most of the visible coarse materials in the stream bed are limestone/dolostone. Calcite was decreased from the first two sites (i.e. S1 and S2) in downstream of the river and the percentage of quartz was increased. This is due to the leaching of CaCO_3 by the cultural soils. The concentration of CaCO_3 in water during the two years of study was increased from 200 to 570 mg/l (Moussa Haidar et al., 2011) from the S1 till S7, and this confuses with the result of DRX that the amount of calcite decrease from source to S7.

Other determined components were: Anorthoclase: (Na_{0.7}K_{0.3}) (Al_{1.02}Si_{2.98}O₈) in sites 1 and 3; hematite Fe₂O₃ (Fe₂O₃); orthoclase KAlSi₃O₈ in site 2 and Goethite: Fe³⁺(OH) in site 4.

3.2.1. C- Granulometric analysis

Granulometric analysis has been carried out to determine the percentage of sand, silt and clay in the present sediments since they have strong influence on both magnetic susceptibility and heavy metal contents (Lietal, 2011; Parker, 2008).

The grain size distribution in the samples indicates that the clay is the main component with mean value of 39 %. The average silt content is 36%, while the least constituents is sand (i.e. averaging 25%). The obtained results show that the characteristics of sediments in the ULRB are loamy clay. In sites 4 and 5 (i.e. the effluents) the average of fine sand (<50µm fraction) content in sediment samples is 46% which is the most constituent of these sites, while the average of silt is 34% and is clay is 20%, which means that the characteristics of these sediment are mainly loamy.

3.2.1. D- FTIR analysis Frequencies

The minerals such as Quartz, Calcite, Kaolinite, Dolomite and other components such as Anorthoclase, Hematite, Orthoclase and Goethite identified by comparing the observed wave numbers with available literature (Russell, 1987; Ramasamy et al.,2009a). The relative distribution of major minerals can be quantified by calculating the extinction coefficient for the characteristic peaks of quartz and kaolinite at around 464 cm⁻¹ and 1032 cm⁻¹; respectively and for calcite at 1430.92 cm⁻¹.

In overall view, the amount of Montmorillonite is less than kaolinite and very much less than quartz and calcite (table 4). The result of FTIR confirms with the result of DRX.

Table 4: Observed absorption wave numbers and corresponding minerals from FTIR spectra

Mineral	Site No.	Observed wave (cm ⁻¹)
---------	----------	-----------------------------------

Quartz: SiO₂	S1- S4-S5 -S6 -S7	464.4; 692.3
	S2- S3- S7	460.5; 793.5; 520.4
	S6	466.6
Kaolinite: Al₂Si₂O₅(OH) 4 %	S1-S3- S7	1032;
	S2- S6- S7	3693,9; 3620.7; 3622.6
Calcite:	S1-S2-S3-S4-S5-S6	1430.92
	S7	1035.7;1421
Mont-morillonit	S1	872
	S3 - S4 - S6	874.5; 877
Feldspar	S6	535.1

3.2.2- Heavy metals in sediments

Sediment analysis plays an important role in assessing the pollution status of the environment (Mucha et al., 2003). The analysis of heavy metal levels in sediment samples helps in the interpretation of water quality (Heiny & Tate, 1997).

The distributions of heavy metals in sediments are dependent on the sampling locations along the river and are found to be not uniform. Descriptive statistics, including mean, standard deviation are performed after analysis and present in the Table 5.

Table 5: Heavy metals values over three different seasons in 2010-2012

	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn
Rainy Mean	72.4	1.4	14583	434.8	65.7	103	207
Mid Rainy Mean	11.65	2.6	9587	140	98.9	28	168
Dry Mean	36.5	2.5	23037	362.4	227.1	87	72
Std. Dev	36.55	10.26	9092	158.2	47.9	64.2	93.1
Limestone	2.82	0.007	3651	-	23.5	-	-
GBSQG	36	0.99	20,000	460	32	43	120

All concentrations are as mg/kg, dry weight; Std. Dev: standard deviation;

a GBSQG (Wisconsin Department of Natural Resources, 2003).
b Limestone values adapted from Abdel-Rahman and Nader (2002) and Li (2000).

The contamination of the sediment by metals was evaluated by comparison their mean with the sediment quality guideline proposed by Consensus-Based Sediment Quality Guidelines of Wisconsin (CBSQG) by Wisconsin Department of Natural Resources, (2003). The mean of metal concentrations in the sediments was present in different forms. There was decrease in the order of Fe > Mn > Zn > Cr > Pb > Cu > Cd in rainy season while in mid rainy the variation are: Fe > Zn > Mn > Cu > Cr > Pb > Cd and in wet season: Fe > Mn > Cu > Cr > Zn > Pb > Cd.

The mean of dry season of Fe content is 6 times than the limestone reference value, similarly the wet season ratio is 4.

Pb values exceed the limestone reference value (2.82) in all season and at all sites. According to CBSQG, the mean of Pb in rainy season is classified as heavily polluted while Pb in mid rainy and dry are classified as not polluted.

According to the two references, the sediments are therefore regarded as Copper- Cadium contaminated;

In summer, the mean concentration of Zinc is lower than the normal according to CBSQG (Table 5) in the low flow rate, but the contamination appears in rainy and mid rainy seasons. Downstream dilution from this source can adequately explain the dry season progressive decline. According to CBSQG the river is not contaminated by Mn. The contamination of Cr doesn't exceed the norm during the mid rainy season, but it appears in the two other seasons.

3.2.3- Assessment of heavy metals contamination by Contamination Factor

In order to assess the degree of contamination in the ULRB, contamination factor (C_f) or enrichment ratio (ER) and the degree of contamination (C_d) are used. C_f can be used to differentiate between the metals originating from anthropogenic activities and those from

natural processes, and to assess the degree of anthropogenic influence. The results of the calculation of contamination Factor (C_f) for the heavy metals in sediments in the rainy, mid rainy and dry seasons are shown in Tables 6, 7 and 8; respectively. The contamination factors are calculated according to the following formula:

$$C_f = \text{Measured concentration} / \text{back ground concentration}$$

Where, Background value of the metal = Metal Consensus Based Sediment Value (mg/kg dry) given by Wisconsin Departmental of Natural Resources (2003). The degree of contamination (C_d) was defined as the sum of all contamination factors.

Table 6: Contamination factor (C_f) of Heavy metals in sediment during the rainy season

C_f	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	C d
S1	2.45	1.33	1.13	0.9	0.9	5.84	1.87	14.42
S2	1.46	1.39	0.52	1.35	1.35	2.27	1.29	9.63
S3	2	2.2	0.47	0.76	0.76	0.44	0.74	7.37
S4	0.49	1.34	0.69	0.84	0.84	0.8	1.1	6.1
S5	0.85	1.26	0.69	0.91	0.91	1.16	1.2	6.98
S6	3.08	1.28	0.87	1	1	2.52	2.76	12.51
S7	3.76	1.28	1	0.82	0.82	3.81	3.1	14.59
Mean	2	1.44	0.76	0.94	0.94	2.4	1.72	10.22
Background value	36	0.99	20.000	460	32	43	120	

Table 7: Contamination factor (C_f) of Heavy metals in sediment during the mid rainy season

C_f	Pb	cd	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	Cd
S1	5.6	3.43	0.31	0.1	8.02	2	1.6	21.15
S2	5.1	1.6	0.76	0.03	0.25	0.27	0.64	8.65
S3	4.2	1.8	0.62	0.63	5.1	10.2	1.62	24.17
S4	0.27	3.2	0.09	0.26	2.66	0.23	1.13	17.57

S5	0.27	2.2	0.1	0.3	2.55	0.3	1.26	6.98
S6	6.5	3.8	0.86	0.76	0.76	0.25	2.24	15.17
S7	0.5	2.6	0.52	0.05	1.34	0.53	1.31	6.85
Mean	3.2	2.66	0.46	0.3	3	2	1.4	14.42

Table 8: Contamination factor (C_f) of Heavy metals in sediment during the dry season

C_f	Pb	cd	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	Cd
S1	8.05	2.5	0.58	0.69	0	4.3	0.28	16.4
S2	7.77	2.3	0.71	0.73	0	1.6	0.36	13.47
S3	13.8	2.4	1.99	0.59	2.5	0.43	0.3	22.01
S4	0	3	0.93	0.92	0.9	0.93	0.71	7.39
S5	0.7	3.2	0.96	0.85	0.93	1.4	1.03	9.07
S6	8	2.4	1.6	0.91	1	2.28	1.3	17.49
S7	8	2.3	1.71	0.79	1.87	3.09	0.21	17.97
Mean	6.6	2.5	1.2	0.7	1.02	2	0.59	14.8

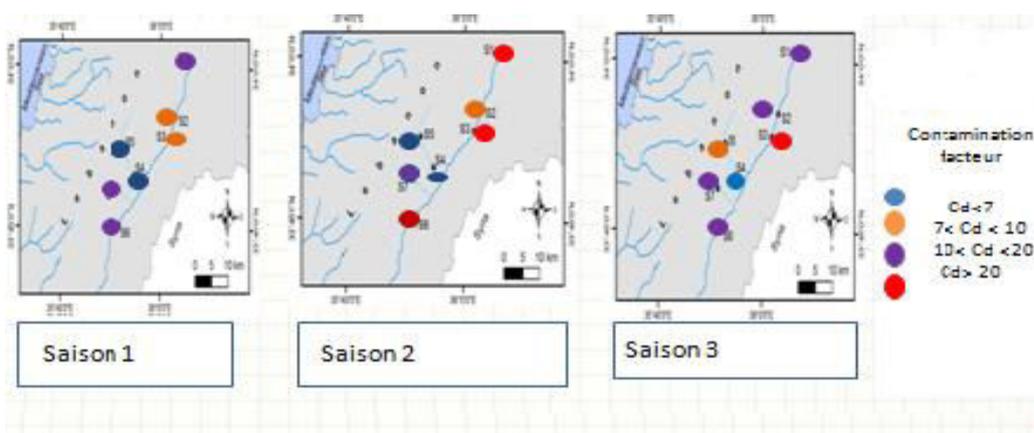


Figure 5: Levels of contamination in the three investigated seasons in the ULRB.

In the present study, the contamination factors were calculated from the concentrations of the heavy metals in the sampling points of the study area. Contamination Factor (C_f) of the heavy metals in sediments showed that the effect of seasonal variations was important: The C_f values were higher in the dry season than in the wet season for Pb, Cd and Cu. Normally, as the C_f values increase the contributions of the anthropogenic origins also increase.

In rainy season, the maximum contamination was found in sites S1 and S7 where the degree of contamination is 14.42 and 14.59; respectively. The classification of level of

contamination of Cf is done according to Hakanson 1980. The low contamination factors appear when $Cf < 1$ and this is present in all the sites for Cu and Mn (mean =0.94); Fe (mean =0.76) and for Pb in sites S4 and S5. When Cf is between $1 < Cf < 2$, it is considered as moderate pollution, and this is the case of Pb, Cd and Zn. When Cf is between $3 > Cf < 6$, the contamination is considerable and this is the case of Cr (Mean = 2.4).

In mid rainy season, the level of contamination increases and this appears in all sites, where the degree of contamination is 24.17 in site S3. According to Hakanson 1980, the low contamination factors appear when $Cf < 1$, for Fe and Mn in the entire sites. In site S1, there are all forms of contamination: moderate pollution for Cr and Zn; considerable pollution for Pb, Cd and severe pollution for Cu. The pollution of Pb is classified as considerable to severe S6 ($Cf > 6$); except in sites S4 and S5. Cd (except S1), Zn and Cu exist as moderate pollution in all sites.

In dry season, the degree of contamination is 22.01 in site S3. Pb is classified as a severe contamination in all sites, except in sites S4 and S5. No variation in the mean of level of contamination of Cd and Mn (in the entire sites). In all sites, the degree of contamination of Zn and Cu showing a decreasing in Cf . In sites S3, S6 and S7 Fe showing a moderate pollution $Cf > 1$.

3.2.4- Multivariate statistical methods

The multivariate statistical analyses such as Pearson's correlation, Cluster and Factor analysis have been carried out to find out the interrelation among the parameters obtained from elemental and mineralogical analysis.

1-Pearson's correlation analysis

Pearson's correlation coefficient matrix among the selected heavy metals, physical parameters such as EC, TDS, PH, and CEC; and the concentration of relative distribution of quartz (Q), Calcite (C), Dolomite (D) and kaolinite (K) are shown in Table 9. Lead tends to remain tightly bound to sediments under oxidizing conditions. Positive correlation coefficients are observed among the metals Pb and Mn ($r = 0.549$), and this is

normal, because, lead in sediments is primarily found in association with manganese hydroxide (Jaagumagi, 1990a). Significant correlations between the contaminants of Pb and Cu ($r = .796$), Cr ($r = 0.848$), Zn ($r = .562$); and TDS ($r = 0.449$); this is due to the same source of contamination, such as wastewater, industrial and agricultural activities. Cd and Cr ($r = 0.445$); Mn and Cu ($r = .582$); Cu and Cr ($r = 0.721$); Cu and Zn ($r = 0.649$); TDS and Ec ($r = 0.988$).

Table 9: Correlations Matrices of sediments

	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	CEC	pH	TDS	EC	Q	K	C	D
Pb	1														
Cd	.292	1													
Fe	.292	.257	1												
Mn	.549''	.412	.351	1											
Cu	.796''	.127	.251	.491'	1										
Cr	.614''	.445'	.309	.582''	.721'	1									
Zn	.562''	-.148	-.224	-.007	.649''	.194	1								
CEC	.404	.339	.166	-.015	.114	.343	.104	1							
pH	.380	.339	.162	-.064	.112	.254	.175	.848''	1						
TDS	.449'	-.033	.264	.066	.149	.055	.344	.369	.207	1					
EC	.421	.033	.256	.067	.094	-.042	.276	.384	.192	.988''	1				
Q	.162	-.135	.023	.089	-.067	-.180	.288	.065	.137	.506'	.450'	1			
K	.289	.375	-.018	.507	.101	.381	.076	.865''	.611''	.294	.317	.092	1		
C	.042	.337	-.139	.114	-.091	.127	.118	-.515'	.097	.206	.262	.221	.775''	1	
D	-.248	-.230	-.203	.017	-.093	-.165	.049	-.482'	-.262	.379	-.463'	.524	-.437	-.181	1

Q = quartz; C = Calcite; D = dolomite; K = kaolinite

From Table 9, the relation such as heavy metals–minerals cannot be observed. The major minerals quartz, calcite, dolomite and koalonite are not correlated with any of the studied metals with very few exceptions. However, sand mineral (i.e. quartz) has positive correlation with EC ($r = 0.450$) and TDS ($r = 0.506$);

CEC and pH ($r = 0.848$) have positive correlation and significant and this was observed in all the sites. The CEC of Kaolinite are strongly depends on the particle size (both thickness and diameter in the (001 plane) and pH value. Particle size is more important than crystallinity in affecting kaolinite CEC. This study shows that the hydroxyls on the exposed basal surfaces may be ionizable in aqueous solutions. A higher pH value gives rise to more negative charges, which lead to a higher CEC value. A high positive correlation between CEC and kaolinite is found to be due to smectite layers on the surface of the kaolinite. CEC and dolomite are positively correlated ($r = 0.515$), and this is due to the competition between Ca^{2+} and Mg^{2+} (substitution) to incorporated in CEC.

Calcite and Dolomite was significant positively correlated ($r = 0.775$), because the majority of rock lithologies in Lebanon is principally formed from dolomite and calcite.

2- Principal Compound Analysis (PCA).

Factor analysis is carried out on the data set (16 variables as in the above analyses). FA yielded three factors with explaining 63.44% of the total variance (Table 10). The first factor accounted for 30.44 % of the total variance, and it is mainly characterized by high positive loading of concentrations of Pb, Cr, Cu, Mg, CEC, pH, TDS, EC Quartz, Koalonite and Calcite.

Table 10: Loading Factor of variables

Variables	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Pb	0.84		
Cd			0.60
Fe		0.43	
Mn		0.32	

Cu	0.64		
Cr	0.65		
Zn	0.37		
CEC	0.65		
pH	0.68		
TDS	0.65		
EC	0.64		
Q	0.19		
K	0.57		
Cal	0.40		
D		0.29	
Variability%	30.4	18.2	14.7
Cumulative%	30.4	48.6	63.44

Factor 2 accounted for 18.29 % of the total variance, which mainly consists of positive loading of Fe, Mn, and Dolomite. Finally, factor 3 accounted for 14.71% of total variance and showed positive loading of Cd. From the overall factor analysis, calcite is the major factor and quartz is the least important factors to increase the heavy metals concentrations.

Figure 5 allows distinguishing that the factor of seasonal variations is not important, because we have combination between the sampling sites.

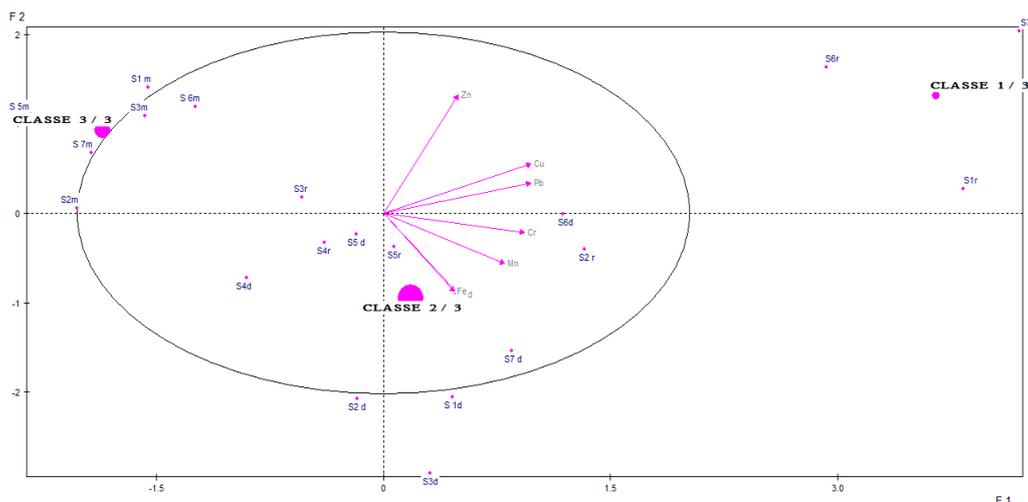


Figure 6: Circle of correlation of metals in F1 and F2

The first class (1/3) has found in the positive side of the axis of F1 and F2 and it contains S1r, S6r and S7r was done during rainy season. It is characterized by the presence of Pb, Cu and Zn. In opposite situation, a third class (Class 3) corresponds to spring (mid rainy) and has found in the positives side of C1 and C2 and this means that no variation occurs; the second (class 2), corresponds to mixed of sites summer (wet) and some rainy sampling has found in negatives side in the axis of C1 and C2 and have the influence of Cr, Mn and Fe.

4- Conclusion

Likewise, several Lebanese rivers, the Litani River became contaminated by a spectrum of deterioration aspects including microbiological and chemical pollutants. This has been occurred lately due to a number of factors including mainly the lack of monitoring approaches, and it was exacerbated by the challenging climatic conditions and population increase and the related agricultural practices. Yet, few concerns are given to this issue; while the deterioration of river water and sediments has become intolerant, and this was reflected by the existing diseases appear in many localities which are located within the river basin.

As a major aspect of pollution in water and sediments, heavy metals with their severe impact on human life were investigated over different seasons between the years 2010 and 2012 in the upper tributaries of the Litani River. There was a clear seasonal variation

in heavy metals contents in water over these seasons, and thus dry periods show much more contamination ratio due to the low flow rate and capacity.

This study shows that a higher pH value gives rise to more negative charges, which lead to a higher CEC value. A high positive correlation between CEC and kaolinite is found to be due to smectite layers on the surface of the kaolinite. CEC and dolomite are positively correlated ($r= 0.515$), and this is due to the competition between Ca^{2+} and Mg^{2+} (substitution) to incorporated in CEC.

ACP shows that the factor of seasonal variations is not important in heavy metals contents in sediment, because we have combination between the sampling sites.

5- Reference

Abdel-Rahman, A-FM Nader FH. 2002. Characterization of the Lebanese Jurassic-Cretaceous carbonate stratigraphic sequence: a geochemical approach. *Geol. J.* 37, 69–91.

APHA. 1992. American public health association “APHA” Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 18th edn. 536 pp.

APHA. 1995. American public health association “APHA” Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 19th edn. 698 pp.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2001a. Standard test methods for measuring the toxicity of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates. E1706-00. *In: ASTM 2001 Annual Book of Standards Volume 11.05.* West Conshohocken, Pennsylvania.

Casas et al., 2003 J.M. Casas, H. Rosas, M. Sole, C. Lao. Heavy metals and metalloids in sediments from the llobregat basin, Spain *Environ Geol*, 44 (2003), pp. 325–332.

Davies, O. A. and Abowei, J. F. N. (2009). Sediment quality of lower reaches of Okpoka Creek, Niger Delta, Nigeria. *European Journal of Scientific Research* 26(3): 437 – 442.

El-Sayed, M.A. & El-Sayed, M.Kh. 1980. Levels of heavy metals in the surface water of a semi-enclosed basin along the Egyptian Mediterranean coast. *Vas Hournees Etud. Pollution Commission International pour l'Exploration Scientifique de la Mer. Méditerrané (C.I.E.S.M.)*, Monaco, 225–233 pp.

Emerson R. & Lewis C.M. 1939. Factors influencing the efficiency of photosynthesis, *Amer. J. Boto.* 26: 808–822.

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

Farmer V.C. (1974) Layer silicates. In *Infrared Spectra of Minerals*, Farmer V.C. ed., Mineralogical Society, London, pp. 331-363.

Filipinski and Grupe, M. Filipinski, M. Grupe Verteilungsmuster lithogener pedogener und anthropogener Schwermetalle in Böden. *Z. Pflanz Bodenkunde*, 153 (1990), pp. 69–73.

Fysh, S.A., Fredericks, P.M., 1983. Fourier Transform infrared studies of Aluminous goethites and haematites. *Clays and Clay Minerals* 31, 377–381.

Giller et al., K.E. Giller, E. Witter, S.P. McGrath. 1998. Toxicity of heavy metals to micro-organisms and microbial processes in agricultural soils: a review *Soil Biol. Biochem.*, 30 (1998), pp. 1389–1414.

Heiny, J.S. & Tate, C.M. 1997. Concentrations, distributions and comparison of selected trace elements in bed sediment and fish tissue in the South, Platte, River, Basin, USA, 1992–1993. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 32: 246–259.

Issa, Y.M., Elewa, A.A., Rizk, M.S. & Hassouna, A.F.A. 1996. Distribution of some heavy metals in Qaroun Lake and River Nile, Egypt. *Menofiya Journal of Agricultural Research* 21: 733–746.

Li Y-H. 2000. A Compendium of Geochemistry. Princeton, NJ, USA: Princeton University Press, 475 pp.

Li, X.D., Lee, S.L., Wong, S.C., Shi, W.Z., Thornton, I., 2004. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environ. Pollut.* 129, 113–124.

L. Hakanson.1980. An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approaches, *Water Research*, 14, pp. 975– 1001,

C.K. Jain, G. Harish and G.J. Chakrapani, Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India. *Environ. Monit. Assess.*, 141 (2008), pp. 35–47.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1992. Trace Elements in Soils And plants, second ed. Florida CRC Press, Boca Raton.

Mantin I., Glaeser R. 1960. Fixation des ions cobaltihexamines par les montmorillonites acides. *Bull. Groupe Fr. argiles* 12, 188.

Marel, H.W.v.d. et Beutelspacher, H. 1976. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Amsterdam.

Morel L.R. 1957. Etude expérimentale des phénomènes d'échange sur différents minéraux argileux. *Ann. Agr.* 8, 5-90.

Mucha, A.P., Vasconcelos, M.T.S.D. & Bordalo, A.A. 2003. Macro benthic community in the Douro Estuary: relations with heavy metals and natural sediment characteristics. *Environmental Pollution* 121: 169–180.

Radha, R., Tripathi, R.M., Vinod, K.A., Sathe, A.P., Khandekar, R.N., Nambi, K.S.V., 1997. Assessment of Pb, Cd, Cu, and Zn exposures of 6- to 10-year-old children in Mumbai. *Environ. Res.* 80, 215–221.

Ramasamy, V., Rajkumar, P., Ponnusamy, V., 2009a. Depth wise analysis of recently excavated Vellar river sediments through FTIR and XRD studies. *Indian Journal of Physics* 83, 1295–1308.

Russell, J.D. et Fraser, A.R. 1994. Infrared Methods. In *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* (Ed. M.J. Wilson). Chapman & Hall, London.

Russell, J.D., 1987. In: Wilson, M.J. (Ed.), *Infrared Methods—A Hand Book of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Blackie and Son Ltd., New York, p. 133.

Samira Ibrahim Korfali & Brian E. Davies 2005. Seasonal variations of trace metal chemical forms in bed sediments of a karstic river in Lebanon: implications for self-purification. *Environmental Geochemistry and Health* p: 385–395

Suresh, G., Ramasamy, V., Meenakshisundaram, V., Venkatachalapathy, R., Ponnusamy, V., 2011b. Influence of mineralogical and heavy metal composition on natural radionuclide contents in the river sediments. *Appl. Radiat. Isot.* 69, 1466–1474.

Taylor, M.P., 2007. Distribution and storage of sediment-associated heavy metals downstream of the remediated Rum Jungle Mine on the east branch of the Finniss River, Northern Territory, Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 92, 55–72.

Wisconsin Department of Natural Resources. (2003). Concensus based sediment quality guidelines. Recommendations for use and application. Department of interior, Washington D.C. 20240 pp 17.

Yang, T., Liu, Qingsheng, Chan, Lungang, Liu, Zhendong, 2007. Magnetic signature of heavy metals pollution of sediments: case study from the East Lake in Wuhan, China. *Environ. Geol.* 52, 1639–1650.

Chapitre 6:
Qualité d'eau dans la partie supérieure de
Litani, Liban



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Physics Procedia 55 (2014) 279 – 284

Physics

Procedia

Eighth International Conference on Material Sciences, CSM8-ISM5

Water Quality of the Upper Litani River Basin, Lebanon

**Chaden Moussa Haydar^{1,2,3}, Nada Nehme^{1,2,3}, Sadek Awad¹, Bachar Koubaissy¹,
Mohamad Fakh¹, Ali Yaacoub⁴, Joumana Toufaily^{1,5}, Frederic Villeras³ and
Tayssir Hamieh^{1,2}**

¹Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon.

²Faculty of Agricultural Engineering and Veterinary Medicine, Lebanese University Dekwaneh, Beirut, Lebanon.

³Laboratoires Environnement et Minéralurgie, LEM, Nancy, France, UMR7569

⁴Industrial Research Institute, IRI building, Lebanese University campus, Hadath (Baabda), Beirut, Lebanon

⁵School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164, United States of America.

Abstract

Water pollution is a major problem in Lebanon, which has been exacerbated lately. However, surface water sources are most exploited, and more certainly the water from

rivers. The Litani River has been lately subjected to several aspects of deterioration in its quality. This includes the major physiochemical characteristics. The aims of this study are to assess the seasonal variations in water quality in the Upper Litani River Basin, including the Qaraaoun Lake. The collected samples were from representative sites along the river, and this was carried out at several dates during 2010 and 2011. The carried analysis implies the physical (pH, T°, TDS, EC), chemicals (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO²⁻₄, NH₃⁺, NO⁻₃, PO²⁻₄, K⁺, Heavy metals. This resulted numeric data are being compared with WHO guidelines. In addition, PCA was applied to evaluate the data accuracy. It can be conclude that the measured variables used are creditable for the assessment.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of [CSM8] *Keywords*: stream, contamination, Human wastewater, laboratory testing.

1. Introduction

There are many controls for water quality in Lebanon. The changing climatic conditions accompanied with population growth have become a major problem. This is found in arid and semiarid regions with a per capita of less than 500 m³/ year.

In Lebanon, the average rainfall rate ranges between 800 mm and 1400 mm [1]. In addition, snow covers more than 2000 km² and feeds the existing springs and rivers [2]. Thus, Lebanon encompasses fifteen rivers and more than 2000 major springs. The Litani River, as the largest Lebanese rivers with a length of about 172 km and basin area of 2186 km², has a discharge of about 360 million m³/ year [3].

There are two major hydrologic units of the Litani River Basin (figure 1). These are the Upper and Lower Litani Basin, which are joined in the middle part of the basin at the Qaraaoun Lake (i.e. capacity of 220 milion m³). The miscellany of land uses in the river basin, notably the agricultural, makes it vulnerable to many pollution aspects. Thus, agricultural pollutants are tremendous, with a special emphasis on fertilizer [4], [5], [6]. Therefore, components of pollution imply heavy metals, bacteria and nutrients.

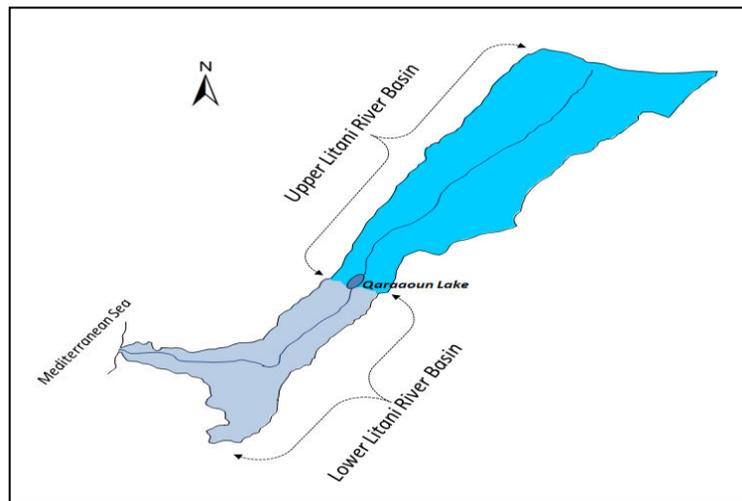


Figure 1: Litani Bassin [2]

The objective of this study is to evaluate the physical, chemical and microbiological characteristics of water in the river basin, as well as in the Lake of Qaraaoun. Also, it aims to monitor the seasonal variations in water quality at the ten representative selected sites.

2. Material and methods

Water samples were collected during the season of 2011-2012 seasons from the determined sites of the Upper Litani River Basin; while, three samples were collected from the Qaraaoun Lake.

Bottles for sampling were supplied by 2% of nitric acid to acidified ($\text{pH} < 2$) and stored in portable coolers. For the microbiological analysis, 500 ml were collected in borosilicate glass bottles. Physical parameters were in-situ tested including: pH, T° , Total Dissolved Solid (TDS) and Electrical Conductivity (EC). The instrument (Hanna instruments: pH Meter Model HI 98103 and Hach Model 44600 Conductivity/TDS Meter) immersed into the lake water for fifteen minutes where it is able to take a measurement every one minute. The rest of parameters were determined in laboratory following the Standard Methods WHO and Lebanese Standards Institution [7] as follows:

- pH measurements were taken with a Hanna instruments pH Meter Model HI 98103, with a pH range from 0.00 to 14.00 and a resolution of 0.01 pH. Temperature, electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS) were measured directly in the field using Hach Model 44600 Conductivity/TDS Meter.
- Water samples were filtered through 0.45 μm filter (Merck) and divided into two parts: one bottle was acidified with nitric acid ($\text{pH} < 2$) and stored at 4 $^\circ\text{C}$ for heavy metal analysis. By Atomic Absorption Spectrophotometer with an air/acetylene flame and background correction with a deuterium lamp to remove solid impurities. The Hydride generator Mercury vaporizer unit was used to detect Arsenic, Selenium and Mercury.
- IRI Spectrophotometer Method: EPA 352.1 and EPA 354.1, was used to measure nitrate AND nitrites. While, ISO 6878:2004 was used to determine the total phosphates; the Sulphate was determined by AOAC 973.57. The alkalinity was determined by the phenolphthalein method (ISO 7980:1986) as calcium carbonates CaCO_3 .

3. Results and Discussion

All the samples were analyzed for various parameters and the results of physico-chemical, heavy metals and microbiological properties obtained during the study was found inconsistent with the standard values of water quality given by the World Health Organization [8].

The water of the Upper Litani River Basin and the Qaraaoun Lake is characterized by $\text{CaCO}_3 > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{2+} : \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Heavy metals were not detectable.

For data analysis of three different multivariate statistical techniques were applied. The statistical computations of the physico-chemical parameters was performed using the SPSS software (SPSS for Windows, Version 16, correlation matrix), Excel 2007 and Principal Component Analysis (PCA) were applied to evaluate both the spatial and temporal variations in water-quality data matrix of the Upper Litani River Basin without losing any information.

3.1-Correlation matrix

The temporal variations of the river water-quality parameters were first evaluated through season-parameter correlation matrix using the Pearson correlation coefficient. The correlation matrix determines the variance of each constituent in relationship with each of the others. Therefore, the following remarks were resulted: A TDS meter is based on the electrical conductivity (EC) of water, in this study the EC is the double of TDS (figure 1).

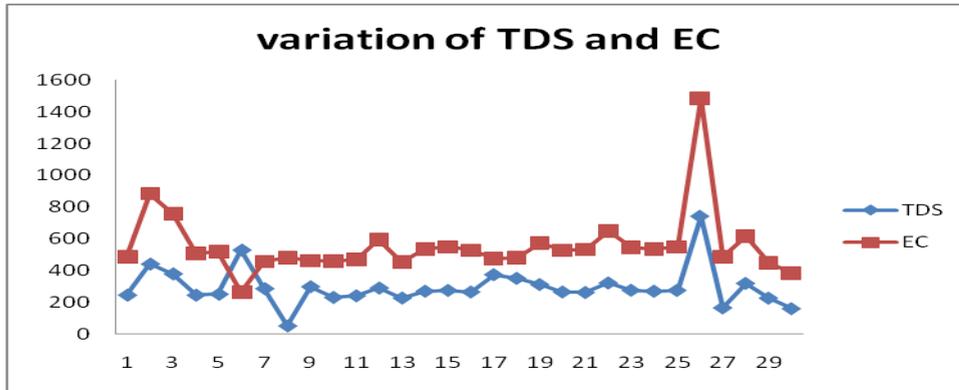


Figure 1: Correlation between TDS and EC

Chemical compositional relations in water show that Ammonium has a significant correlation with NO_3^- , CaCO_3 , Na^+ , Cu^{2+} , and Fe^{3+} . The ammonia/Nitrate association ($r = 0.45$) indicates inputs of fertilizers and other agricultural sources. Nitrate has a strong correlation with CaCO_3 (Table 12). Nitrite was positive correlated with Cl^- and sulfate. K^+ has strong correlation with Cl^- , SO_4^{2-} and Cr. The potassium/sulfate association is due to the inputs of potassium sulfate as fertilizers. Chloride has a strong correlation with SO_4^{2-} , and Cr. SO_4^{2-} showed a strong correlation with Cr^{3+} . CaCO_3 has a moderate correlation Na, and Cu. Na has a moderate correlation with Cu^{2+} . This significant association can explain by the reject or discharges of sewage and domestic wastewater inputs

Table 1: Matrix of Correlation

	NH4	NO3	NO2	PO4	K	Cl-	SO4 ²⁻	CaCO3	Na	Cr	Cu	Fe	Cd	Mg
NH4	1.00													
No3	0.45	1.00												
NO2	-0.18	-0.27	1.00											
PO4	0.01	-0.04	-0.06	1.00										

K	-0.43	-0.46	0.40	-0.47	1.00									
CL	-0.26	-0.46	0.49	-0.43	0.83	1.00								
SO42-	-0.45	-0.47	0.51	-0.41	0.94	0.85	1.00							
CaCO3	0.58	0.92	-0.23	-0.01	-0.43	-	-0.42	1.00						
						0.43								
Na	0.62	0.36	0.13	-0.18	-0.03	0.11	-0.07	0.45	1.00					
Cr	-0.48	-0.45	0.41	-0.24	0.84	0.77	0.83	-0.39	-	1.00				
									0.21					
Cu	0.45	0.31	0.07	-0.08	-0.05	0.14	0.03	0.46	0.45	-0.05	1.00			
Fe	0.64	0.28	-0.25	0.27	-0.61	-	-0.66	0.34	0.38	-0.73	0.03	1.00		
						0.54								
Cd	0.22	0.18	0.11	0.04	-0.16	-	-0.05	0.14	0.18	-0.15	0.09	0.10	1.00	
						0.08								
Mg	0.27	-0.01	-0.03	-0.03	-0.16	-	-0.15	0.02	0.38	-0.25	0.00	0.28	-0.10	1.00
						0.04								

3.2- Principal Analysis Compound PCA

PCA provides information on the most significant parameters. PCA was applied on the analyzed water (physicals and chemicals) provides information on the most significant parameters. PCA was applied on the analyzed water (physicals and chemicals) of the river water and the Quaraoun Lake in order to extract significant PCs which are subjected to varimax rotation raw generating VFs, and to identify the factors that influences each one. Since there were different elements that may influence the pollution of the lake water.

PCA of the entire data set evolved seven PCs with eigenvalues > 1 explained about

90.92% of the total variance in the water quality data.

The first PC accounting for 39.75 % of total variance was correlated with Cr, sulfate, potassium, Cl⁻, and nitrate. The second PC accounting for 17.94 % of total variance was correlated with phosphates. The third PC accounting for 10.2% of total variance was correlated with Mg. The fourth, fifth, sixth and seventh PC accounting for the total variance of 8.21%, 6.11%, 4.65 % and 4.01%; respectively, correlated with none of the investigated parameters.

For that, the majority of information is explained by the first three factorial axes, The variance of different parameters in the formation of three first factorial axes C1, C2, and C3 are 39.75 %, 17.94% and 13.05% or 67.94 %; respectively of total information explained.

As a result, the maximum cumulative of total inertia is formed by the planes of factorial axes C1 × C2. The analysis of correlations between variables and the factorial axes reveals the nature of these axes. Some variables are having low squared cosines from unity, and consequently they are not well represented in projection of the circles where they should not take much space in explaining the factorial axis concerned.

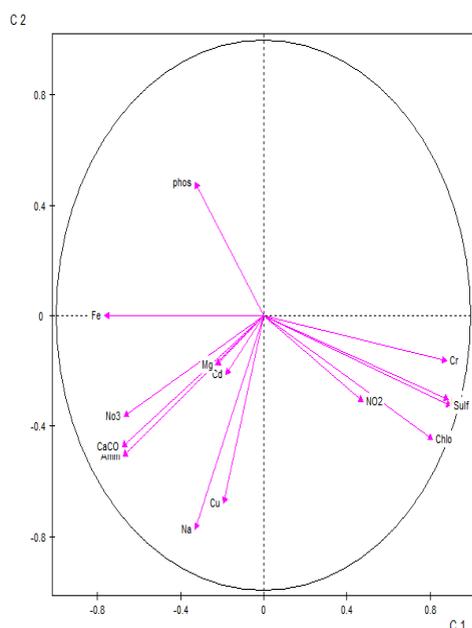


Figure 2: Circle of correlation of different variables in C1 and C2.

Figure 2 shows that C1, which explains 39.75% of total variance has strong positive correlation with Cr, sulfate, potassium, Cl⁻ and nitrite and strong negative correlation with Ammonium CaCO₃, NO₃ and Fe.

The second C2 accounting for 17.94% of total variance was positive correlated with phosphorus

However, the variables that contribute in a major way the constitution of the C2 axis are the phosphates of positive side towards negative (Figure 2) and negative correlated with Na⁺ and Cu²⁺.

4. Conclusion

Water quality of the Upper Litani River Basin and the Qaraaoun Lake were analyzed by unsupervised pattern recognition display methods (principal component analysis) and SPSS to extract correlation and similarities between variables.

Thus, SPSS shows that some parameters are significant correlated such as TDS, EC, Ammonium, Nitrate, Potassium and Phosphate.

Different seasons revealed the presence of either mineral or anthropogenic or both sources of pollution and for that the degree of pollution is different from one site to another. Pollution caused by human interference was shown to come from municipal wastewater and agricultural purposes discharged into the River between the sampling stations 2, 3 and 6. Temporal effects were associated with seasonal variations of river flow, which caused the dilution of pollutants and, hence, variations in water quality.

5. References

- [1] Hajjar, Z. K. *Lebanese Water and Peace in the Middle East*. Dar el ilm lilmalayin, Beirut, Lebanon. 1997
- [2] Shaban, A. 2011. Analyzing climatic and hydrologic trends in Lebanon. *Journal of Environmental Science and Engineering*, No.3, Vol. 5, 2011.
- [3] LRA. Technical Report. Litani River Authorit. 2010, *www.litani.gov.lb*.
- [4] Fawaz, M.: ‘Water Resources in Lebanon’, in *Proceedings of the National Workshop of the Status of Water in Lebanon*, Beirut, Lebanon, pp. 17–29. 1992.
- [5] Jaber, B.: 1993, ‘Water Availability in Lebanon’, in *Proceedings of the Workshop on Water Affairs in Lebanon and Peace- Process an Project Series of Lebanon Life Studies-5*, Beirut, Lebanon, pp. 53–66.
- [6] Hajjar, Z.: ‘Water Needs in Lebanon: Potable, Agricultural and Industrial’, in *Proceedings of the Workshop on Water Affairs in Lebanon and Peace-Process in Project Series of Lebanon Life Studies-5*, Beirut, Lebanon, 1993. pp. 67–8.

- [7] Lebanese Norm for Drinking Water, n° 161, ICS 13.060.20, 1999.
- [8] World Health Organization (WHO) « A Proposal for Updating Lebanese Norm of Drinking Water (1999) based on WHO Guidelines », 2006.
- [9] Hem J D Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water: Book 2254, 3rd edn. (Jodhpur, India: Scientific Publishers) 263 p. 1991.

Chapitre 7 :

*Évaluation de taux de contamination par
les métaux lourds dans le lac de Quarroun.
Lebanon*



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Physics Procedia 55 (2014) 285 – 290

Physics

Procedia

Eighth International Conference on Material Sciences, CSM8-ISM5

Assessing contamination Level of Heavy Metals in the Lake of Qaraaoun. Lebanon

Chaden Moussa Haydar^{1,2,3}, Nada Nehme^{1,2,3}, Sadek Awad¹, Bachar Koubaissy¹, Mohamad Fakh¹, Ali Yaacoub⁴, Joumana Toufaily^{1,5}, Frederic Villeras³ and Tayssir Hamieh^{1,2}

¹Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon.

²Faculty of Agricultural Engineering and Veterinary Medicine, Lebanese University Dekwaneh, Beirut, Lebanon.

³Laboratoires Environnement et Minéralurgie, LEM, Nancy, France, UMR7569

⁴Industrial Research Institute, IRI building, Lebanese University campus, Hadath (Baabda), Beirut, Lebanon

⁵School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164, United States of America.

Abstract:

Water pollution in the Lake of Qaraaoun became a common criterion and it has been exaggerated in the last few decades as a result of population growth and the changing climatic conditions. The Qaraaoun Lake is the largest artificial reservoir in Lebanon, which is located along the Litani River. It represents the connecting point between the Upper and Lower Litani River Basins. The study aimed at assessing the levels of heavy metals concentration of and their sources in the sediment of the Qaraaoun Lake at three representative sites during dry season of the year 2012.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of [CSM8] **Keywords:** Igeo index, stream, sediments, pollution.

1. Introduction

With the over-expanding population in the Upper Litani River Basin in Lebanon, there is the urgency for proper conservation and efficient utilization of freshwater bodies for sustainable development. The population pressures in the basin caused an acceleration of the progressive deterioration of water quality, because of the increased domestic, municipal, agricultural and industrial activities, and effluent being discharged into water bodies and increase in environmental degradation resulting from urbanization.

An impounded reservoir along the Litani River, the largest river in Lebanon, the Qaraaoun Lake (photo 1) exists to represent an important source of water supply for the downstream regions. The major environmental concerns are erosion, siltation and pollution of the river, garbage and human wastes and excreta disposal, effluents from industries, activities. In addition, agricultural activities in the basin have caused considerable damage to the environment and polluted the river. Human contact and use of the water for bathing, washing, swimming, irrigation and gardening are also intense in the basin.

Industrial wastes from agricultural processing factories and other industries are discharged into the river. This paper aims at assessing the present water quality of the upper Litani River at the Qaraaoun Lake in relation to agricultural and other activities in the basin.

2-Materials and methods

2.1- Sample collection

Six sampling sites were chosen (Table 1) along the lake. The selection of these sites was based, firstly, on the practicability of collecting sediments (especially accessibility) and secondly to describe the main activities of industries like dairy and poultry farms, tanneries, paper mills, wheat and potatoes plants, tourist and high vehicle movements located around the lakes. Table 1 summarized the characteristics for each of the sampling sites.

Table 1: Characteristics of sampling point.

Sites	Latitude	Longitude	Possible pollution sources
Q1	33° 35' 32"	35° 41' 44"	Connection between the Litani River and Quaraaoun Lake
Q2	33° 34' 15"	35° 41' 00"	Site facing herbaceous vegetation, vineyards and olive tree
Q3	33° 33' 01"	35° 41' 02"	Near the equipment and industrial site
Q4	33° 32' 51"	35° 41' 50"	Opposite to the fruits, horticulture, olives tree and to the forest
Q5	33° 34' 06"	35° 42' 25"	Site facing horticulture, fruits and few little urban
Q6	33° 35' 43"	35° 42' 11"	Site facing to vineyards and Horticulture

Sediments were collected during dry season (July, august and September) of the year 2012. Approximately 2 kg of sediments were collected at each of the sampling sites at

the sediment– water interface (surface river sediments) using a polyethylene bags. Sediment samples were dried at room temperature and sieved; the sediment size $<65\mu\text{m}$ size was retained.

2.2- Sediment total metal digestion

The concentrations of heavy metals were measured using the Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with Ultra Sonic Nebulizer (USN) (Model: Perkin Elmer optima 3000). The samples were filtered by filtration system through membrane filter of pore size $0.45\mu\text{m}$ before analyses using Standard Methods [1]. Sediment samples were digested using microwave digestion techniques as reported by Littlejohn et al (1991) in which 0.5mg of the sample was placed in Teflon vessel with 5ml HNO_3 (65%), 2ml HF (40%) and 2ml H_2O_2 (30%) by using Microwave digestion system (Model: MILESTONE mls-1200 mega). An aliquot of the filtration of the samples was taken (about 100 ml). Digestion solutions were measured for total heavy metals using ICP-OES [2].

Digestion extracts were used to analyze the total metal concentrations by AAS. Blanks containing all the components except sediment were analyzed to determine background interferences. All measurements were performed in triplicate and average values reported.

2.3 - Multivariate statistical method

The multivariate statistical analyses such as excel and Pearson's correlation, which was carried out by using SPSS16 of 2007, have been carried out to find out the interrelation among the parameters obtained from elemental and mineralogical analysis.

3- Result and discussion

3.1-Heavy metals in sediments

Sediment analysis plays an important role in assessing the pollution status, in terms of heavy metals content, of the environment [3]. The total metal concentrations for each sampling site found in sediments in this study are shown in Table 2. Heavy metals contents were ranging over following interval: Pb: 25.3-62.4 mg/kg; Cd: 0.99 - 2.8 mg/kg; Fe: 4.97- 9.73; Mn: 0.0234-0.0891 mg/kg; Cu: 36.1-77.4 mg/kg; Zn: 129.1-232.8 mg/kg; Cr: 132 -205mg/kg; Al: 8.56-12.3 mg/kg; Ca: 33.9- 59.8mg/kg; Ni:45-107 mg/kg; Mg: 1.12-1.44mg/kg dry weights, allowing to arrange the heavy metals from higher to lower mean content in the study area as: Zn> Cr> Ni> Cu> Ca> Pb> Al> Fe> Cd> Mg> Mn. Figure 1 shows the major distribution of metals in sites.

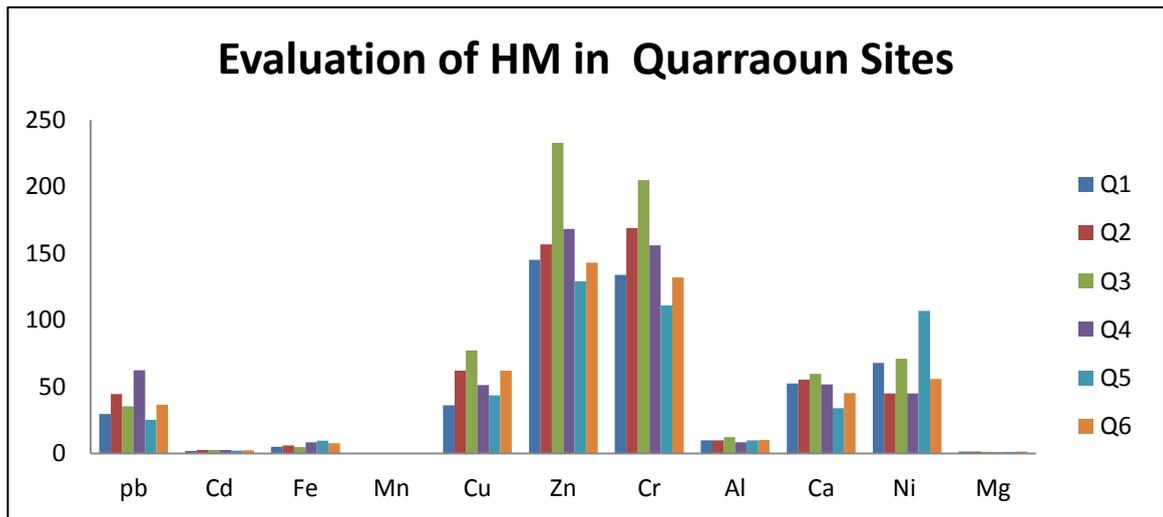


Figure 1: Distribution of metals in sediments.

It is clear that Pb content is more concentrated in the Q4, Fe in the Q5, Cu, Zn, Cr, Al, and Ca in the Q3 and Ni in the Q5.

Table 2: The Concentration of Metals

	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Al	Ca	Ni	Mg
Q1	29.7	1.9	5.19	0.087	36.1	145.2	134	9.86	52.5	68	1.44
Q2	44.5	2.7	5.99	0.089	62.1	156.7	169	9.92	55.3	45.1	1.4
Q3	35.5	2.8	4.97	0.075	77.4	232.8	205	12.3	59.8	71	1.32
Q4	62.4	2.7	8.42	0.068	51.2	168.2	156	8.56	51.9	45	1.12
Q5	25.3	2.3	9.73	0.025	43.7	129.1	111	9.8	33.9	107	1.24
Q6	36.7	2.5	7.71	0.023	62.1	143.1	132	10.1	45.3	56	1.42
Mean	39.0	2.4	7	0.06	55.4	162.5	151.1	10.9	49.7	65.3	1.3
GBSQG*	36	0.99	20.0	460	32	120	43	-	-	23	-

* GBSQG = (Wisconsin Department of Natural Resources, 2003)

The contamination of sediment by heavy metals was evaluated by comparison their mean with the sediment quality guideline proposed by Consensus-Based Sediment Quality Guidelines of Wisconsin [4].

According to United States Environmental Protection Agency (USEPA), the resulted data from this study was compared accordingly to figure out the status quo of heavy metal contents (Table 3).

Table 3: EPA Guidelines for sediments (Mg/kg dry weights)

Metals	Not polluted	Moderately polluted	Heavily pollutes	Present study
Pb	<40	40-60	>60	25.3 -62.4
Cd	-	-	>6	0.99 – 2.8
Cr	<25	25-75	>75	132 – 205
Cu	<25	25-50	>50	36.1- 77.4
Zn	<90	90-200	>200	129.1- 232.8
Ni	11	-	57	45- 107

Thus, the chemical contaminations in the sediments were evaluated by comparison with the sediment quality guideline proposed by USEPA (Table 3).

The present study shows that all investigated sites are characterized by moderate to heavily pollute by Pb and Zn, heavily for Cr and Ni and Cu and Zn are moderately polluted to heavily.

3.2 - Assessment of heavy metals contamination by Index of geo-accumulation (Igeo)

In order to assess the degree of contamination in the Quarsaoun Lake; however, the geo-accumulation (Igeo) are used. It is a common criterion to evaluate the heavy metal

pollution in sediments, which was originally defined by to determine metals contamination in sediments, by comparing current concentrations with pre-industrial levels and can be calculated by the following equation [5].

$$I_{geo} = \text{Log } 2(C_n/1.5B_n)$$

Where, C_n is the concentration of element ‘n’ and B_n is the geochemical background value [In this study we considered B_n =world surface rock average given by [6] The coefficient 1.5 is incorporated in the relationship to account for possible variation in background data due to lithogenic effect. The geo-accumulation index (I_{geo}) scale consists of seven grades (0-6) ranging from unpolluted to highly pollute (as shown in Table 4).

In the present study, the I_{geo} were calculated from the concentrations of the heavy metals in the sampling points in the study area.

According to the Muller scale, the calculated results of I_{geo} values (as shown in Table 5) indicated that all the selected sites are considered as unpolluted to moderately pollute. The heavy metals (i.e. Pb, Cd, Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni) content presented in sediments of Qaraaoun was recorded as unpolluted for all stations because $0 < I_{geo} < 1$.

Table 4: Muller’s Classification for the GEO-Accumulation index.

Geo Value	Class	Sediment Quality
<0	0	Unpolluted
0-1	1	From unpolluted to moderate polluted
1-2	2	Moderately polluted
2-3	3	Moderately to strongly polluted
3-4	4	Strongly polluted
4-5	5	Strongly to extremely polluted
>6	6	Extremely polluted

Table 5: Geo-Accumulation Index Values for the sediments samples of the Qaraaoun Lake.

Igeo Index										
Site	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Al	Ca	Ni
Q1	0.16	0.38	0.05	0.00	0.22	0.24	0.62	-	-	0.88
Q2	0.24	0.54	0.08	0.00	0.58	0.39	1.18	-	-	0.59
Q3	0.19	0.56	0.07	0.00	0.72	0.58	1.43	-	-	0.92
Q4	0.34	0.81	0.08	0.00	0.47	0.42	1.08	-	-	0.58
Q5	0.14	0.69	0.09	0.00	0.40	0.32	0.77	-	-	1.40
Q6	0.20	0.50	0.07	0.0	0.58	0.27	0.92	-	-	0.79

3.3- Correlation Coefficient

Pearson's correlation coefficient matrix among the selected site for investigating heavy metals is presented in the Table 6. Significant correlations between the contaminants of Cd and Cu ($r=0.84$), Cd and Cr ($r=0.70$), Mn and Ca ($r=0.83$), Cu and Zn ($r=0.79$), Cu and Cr ($r=0.79$), Cu and Al ($r=0.69$), Zn and Cr ($r=0.93$), Zn and Al ($r=0.72$), Zn and Ca ($r=0.75$), Cr and Ca ($r=0.88$), could indicate the same or similar source inputs.

4. Conclusion

The results of this study provide valuable information about heavy metal contents and the physical characteristics of sediments from different sampling sties of the Qaraaoun Lake. The order of the mean concentrations of tested heavy metals were: Zn> Cr> Ni>

Cu> Ca> Pb> Al> Fe> Cd> Mg> Mn, and this conducted to conclude that Pb are more concentrated in the Q4, Fe in the Q5, Cu, Zn, Cr, Al, and Ca in the Q3, Ni in the Q5.

The correlations between metals indicate that the same source of pollution which is anthropogenic (human activities and agricultural).

According to USEPA: all the sites are moderate to heavily polluted for Pb and Zn , heavily polluted for Cr and Ni and moderately polluted to heavily for Cu.

All the sites are ranges over no-polluted to moderately polluted condition.

According to the analyze of *Igeo* present between 0 and 1 this meaning that all the sites of Quaraaoun lakes are consider as unpolluted to moderately polluted.

5. References

[1] APHA. American public health association ‘‘APHA’’ Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 18th edn. 536 pp. 1992.

[2] APHA. American public health association ‘‘APHA’’ Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 19th edn. 698 pp. 1995.

[3] Mucha, A.P., Vasconcelos, M.T.S.D. & Bordalo, A.A.. Macro benthic community in the Douro Estuary: relations with heavy metals and natural sediment characteristics. *Environmental Pollution* 121: 169–180. 2003

[4] Wisconsin Department of Natural Resources. Concensus based sediment quality guidelines. Recommendations for use and application. Department of interior, Washington D.C. 20240 pp 17.(2003).

[5] G. Muller, “Heavy metals in the sediment of the Rhine-Changes seity,” *Umsch. Wiss. Tech.* 7, pp. 778-783, 1979.

[6] J. M. Martin, and M. Meybeck, “Elemental mass balance of materials carried by major world rivers,” *Mar Chem*, 7, pp. 173-206, 1979.

Conclusion

Conclusion perspectives et recommandations

Dans les pays en voie de développement, l'accès des populations à l'eau potable constitue une priorité qui conditionne l'avenir de tout développement. Ainsi, l'eau est indispensable à toute forme de vie animale et végétale et à toute activité humaine : elle est la vie.

Les eaux de surface sont présentes dans certaines localités. Cependant, la connaissance de leurs propriétés (qualité, quantité, origine, fragilité) reste insuffisante. Si les pollutions industrielles n'existent pratiquement pas dans ces régions, les pollutions liées aux zones de concentration démographique, en l'absence de système d'évacuation et de traitement des eaux usées, sont réelles.

Les eaux de surface au Liban constituent donc un apport non négligeable pour le développement durable de l'agriculture, de l'élevage et de l'industrie dans le pays. Elles permettent également en temps de pluviométrie normale, la réalimentation de certaines nappes aquifères et surtout la préservation de l'équilibre de l'écosystème.

Pourtant, l'exploitation des ressources en eau au Liban se base à la fois sur les eaux de surface comme sur les eaux souterraines. Cependant, l'utilisation des eaux de surface est dominante en raison de la facilité des processus d'exploitation et plus particulièrement l'eau des rivières. Au Liban, la rivière de Litani joue un rôle très important comme source principale d'eau de surface.

Du point de vue de l'hydrologie, cette rivière est divisée en deux parties, la partie supérieure du bassin de Litani incluant le lac de Qarraoun et qui s'étend de la source principale dite El Oullaik située au Sud ouest de la ville de Baalbek jusqu'au lac cité ci avant, puis la partie inférieure du bassin de Litani qui commence de l'exutoire du lac jusqu'à Al Qasmieh en finissant son chemin dans la mer Méditerranée. L'eau recueillie dans le lac est utilisée pour des nombreux usages, et principalement pour l'irrigation, et donc pour la pêche, la production d'électricité et la consommation d'eau domestique.

Durant ce projet de travail, il a été mis en place l'étude de la morphologie, la géologie, l'hydrogéologie, du bilan hydrologique au niveau de cette plaine (précipitations, évapotranspirations, ruissellements et infiltrations des eaux), des conditions de recharge des aquifères, la qualité chimique des eaux, le faciès géochimique des aquifères et les conditions de précipitation/dissolution des minéraux.

Conclusion perspectives et recommandations

Localement, la moyenne de température atmosphérique est de 23°C, elle varie en fonction des altitudes, se caractérise par de larges fluctuations entre le jour et la nuit. Dans les régions montagneuses altitudes supérieure a 2000 m, le maximum reste au dessous de 25 °C. La température des eaux de surface est en évolution parallèle à celle de l'air, elle atteint le minimum en janvier et le maximum en août.

Le Litani a 16 affluents qui prennent leurs sources des versants Est du Mont- liban et Ouest de l'Anti- Litani. Les deux affluents principaux du Litani sont le Ghouzaïel et le Berdawni. Le Ghouzaïel prend sa source dans la région d'Anjar (versant Ouest de l'Anti-Liban) avec un écoulement important même pendant la période d'étiage, alors que le Berdawni prend ses sources du Jabel Sannine entre les villages Qaa-el- Rim et Hezzerta (versant Est du Mont liban). Dans la Bekaa, la pluviométrie annuelle augmente en allant du Nord au Sud, à Baalbek elle atteint 400 mm, à Haouch El Omara elle est estimée à 600 mm, et enfin au Quaraoun elle dépasse les 800 mm. Le débit moyen de la rivière de Litani est mesuré à une valeur de 15,67 m³/s.

En géologie, suite aux missions de terrain réalisées dans la Bekaa, le Mont-Liban et l'Anti-Liban, il est bien évident que les formations calcaires carbonatées du mésozoïque occupent la plus grande superficie des deux chaînes montagneuses : le Cénomanién (calcaire, calcaire marneux) domine la grande partie des deux massifs montagneux surtout au niveau de leurs compartiments Nord (Qornet es Saouda) ; au niveau de leurs deux compartiments Sud, le Jurassique (calcaire + dolomie) affleure au J. Barouk et J. El Cheikh (Hermon) ; dans la plaine de la Bekaa, ce sont les formations du Tertiaire (Paléogène + Néogène) et du Quaternaire qui la comblent. Le Paléogène représenté par l'Éocène, affleure surtout au niveau de la Bekaa Sud et Ouest, il est moins évolué au centre et au Nord. Le Néogène affleure dans la région à partir du centre de la plaine et continue de se manifester au Nord, il est représenté par des dépôts continentaux (conglomérats et marnes lacustres).

Des autres formations du Turonien mélangé avec le Cénomanién, du Sénonien, affleurent au niveau des piémonts du Mont-Liban et les avant-monts de l'Anti-Liban. Ce nombre des affleurements des couches géologiques dans la région d'étude et l'existence des deux failles principales qui limitent la plaine de deux côtés ainsi que plusieurs autres failles secondaires existant au niveau de la plaine et ses contreforts, sont à l'origine d'une

Conclusion perspectives et recommandations

complexité hydrogéologique au niveau : du mélange ou d'interconnexion entre aquifères, du sens d'écoulement des eaux souterraines et du nombre ou du lieu des résurgences superficielles.

En hydrogéologie, les 4 aquifères qui existent au niveau de cette région sont : le Jurassique (Karst profond bien évolué, captif), le Crétacé représenté par le Cénomano-Turonien (Karst profond bien évolué, captif), l'Éocène (Karst) et le Néogène (dépôts continentaux). Verticalement, la captivité des aquifères est un des facteurs qui sont à l'origine d'une interconnexion ou d'un mélange entre les eaux souterraines, le Jurassique alimente le Cénomaniens qui alimente à son rôle les aquifères sur-jacents (Éocène et Néogène) ; une drainance ascendante se rassemble à une autre descendante par gravité, c'est au niveau des failles que la première drainante existe grâce à la soumission des eaux sous pression (forte charge) due à leur infiltration vers des fortes profondeurs.

En Hydrochimie, les formations calcaires carbonatées (calcite + dolomite) qui constituent les couches géologiques sont à l'origine du faciès géochimique calco-magnésien, bicarbonaté des aquifères ; les eaux sont à saturation et/ou sursaturation vis-à-vis de la calcite et de la dolomite, et à sous-saturation vis-à-vis du Gypse, Halite, Aragonite et Anhydrite.

Une pollution locale des aquifères par des nitrates et des sulfates dissous existe au niveau de la plaine de la Bekaa. Cette pollution est liée à l'utilisation des engrais dans l'agriculture d'une part, et à un mélange avec des eaux usées (égouts) d'autre part.

Les formations argileuses ou marneuses n'agissent pas sur les caractéristiques géochimiques des eaux de recharge durant leur infiltration, grâce à une absence d'échange ionique au niveau de ces formations, d'une manière que les eaux de recharge gardent toujours leur faciès géochimique jusqu'à leur arrivée à la nappe.

Récemment, le Qarraoun lac est le plus grand réservoir artificiel au Liban, qui est situé le long du fleuve Litani dans la plaine de la Bekaa, il représente le point de jonction entre les bassins supérieur et inférieur de la rivière Litani. L'eau recueillie dans le lac est utilisée pour des usages différents, principalement pour l'irrigation, la production d'électricité et la consommation d'eau domestique. Ce lac a subi dans les dernières années une détérioration de

Conclusion perspectives et recommandations

sa qualité d'eau, en raison de liquide incontrôlée et l'élimination des déchets du sol dans le bassin supérieur du fleuve, ainsi les polluants s'accumulent dans l'eau du lac.

Par conséquent, durant cette étude, les propriétés physico-chimiques et microbiologiques de l'eau de la rivière du Litani (6 sites) et du Qarraoun lac (18 sites), ont été analysées. Les analyses microbiologiques et physico-chimiques sont effectuées en conformité avec les méthodes standards européennes et méthode standard (OMS).

Pour évaluer la qualité de l'eau de la rivière et du lac Qarraoun, différentes méthodes de statistiques (l'analyse en composantes principales: PCA et Cluster) ont été appliquées pour déterminer l'influence des polluantes dispositions dans la rivière et le lac Qarraoun.

SPSS utilisé pour en extraire la corrélation et les similitudes entre les variables. SPSS montre que certains paramètres sont bien corrélés comme TDS, CE, ammonium, nitrate, potassium et phosphate.

L'application des techniques statistiques multi-variées sur les données recueillies dans cette étude a montré que la qualité de l'eau de la partie supérieure du Litani et du lac Qarraoun est modifiée de façon saisonnière. En effet, d'autres paramètres, tels que la géologie, utilisation des sols, la topographie, les flux de tempête et les conditions météorologiques, peuvent contrôler ou augmenter la quantité de nutriments libérés.

Concernant l'eau de la rivière du Litani, PCA montre que la saison sèche représente la plus mauvaise qualité de l'eau : taux de nitrate, de métaux et de microbe.

Différentes saisons ont révélé la présence des polluants minéraux ou anthropiques. Le degré de pollution diffère d'un site à un autre. Les variations saisonnières de débit de la rivière a causé la dilution des polluants et, par conséquent, des variations dans la qualité de l'eau.

Les taux de nitrates et nitrites et des nutriments sont très élevé à houch el Rafika et Bednayl où les activités agronomiques sont importantes.

En plus au Bednayl, les rejets des eaux usées et des différents types d'industries augmentent le taux de pollution. Le taux de pollution par les métaux était très élevé dans le site 6 où les

Conclusion perspectives et recommandations

activités industrielles et agronomiques sont importantes. Le niveau de pollution diminue au niveau d'affluents de Berdawni.

La pollution anthropique était observée au niveau du Masabbki, où les activités industrielles et hôtelières sont importantes. Le taux de métaux lourds était très élevé.

Le processus de traitement des eaux usées n'est pas réalisé dans toutes les villes le long de la rivière, de ce fait l'eau dans la rivière n'est pas utilisable à l'emploi et spécialement au niveau du Houch el rafika, Bednayl et Darzanoun. La pollution dépasse les normes utilisées durant cette étude.

La rivière Litani a été contaminée par un spectre d'aspects de détérioration y compris les polluants microbiologiques et chimiques. Cela a été produit dernièrement en raison d'un certain nombre de facteurs, dont principalement le manque de méthodes de suivi, et il a été exacerbé par des conditions climatiques difficiles et l'augmentation de la population et les pratiques agricoles connexes.

Pourtant, quelques préoccupations sont données à ce sujet, tandis que la dégradation de l'eau des rivières et les sédiments est devenue intolérable, et cela a été reflété par les maladies existantes dans de nombreuses localités qui sont situées dans le bassin hydrographique. Comme un aspect majeur de pollution dans l'eau et les sédiments, les métaux lourds avec leurs graves répercussions sur la vie humaine ont été étudiés au cours des différentes saisons entre les années 2010 et 2012 dans les affluents supérieurs de la rivière Litani.

Il y avait une variation saisonnière claire dans le contenu en métaux lourds au cours de ces saisons, et donc les périodes sèches montrent beaucoup plus de taux de contamination en raison de faible débit.

Il est essentiel d'appliquer un système de surveillance le long des cours d'eau de la rivière. Cela peut représenter un système d'alerte précoce pour étudier périodiquement les métaux lourds contenus dans les différentes localités, et donc toute anomalie peut être contrôlée et traitée afin de conserver cette source d'eau majeure au Liban.

Conclusion perspectives et recommandations

Concernant le Lac, l'analyse par Cluster (CA) montre que le lac est divisé en quatre groupes, où les centres représentent la région la plus propre et la plus favorable aux différents modes d'utilisation. L'indice de pollution a été utilisé pour classer le niveau de pollution des différents sites.

L'analyse ACP a permis d'identifier les sources responsables des variations de qualité de l'eau dans le lac. La principale raison de la détérioration de la qualité dans le lac se trouve être attribué à la décharge de la rivière Litani, les résidus de produits agricoles, en plus de terres irriguées, qui s'appuie sur les engrais et les activités industrielles, les eaux usées domestiques et de la pollution dans les villages environnants pour le lac.

Le partitionnement de données (CA) a montré que le lac est divisé en trois parties: dans la première partie le taux d'évaporation est élevé, la pollution ainsi sévère existe. Le niveau de contamination par des bactéries (TC et FC) était élevé. L'indice de pollution a été sévère à modéré dans cette partie parce que le lac est récemment devenu un collecteur des eaux usées et les activités humaines qui existent près du lac exagèrent le problème.

La deuxième partie est caractérisée par une pollution modérée où le barrage entraîne le dépôt des sédiments qui peuvent causer des lits anaérobies.

La troisième partie est caractérisée par la présence d'une légère pollution. Dans cette partie, l'eau peut être utilisée pour l'irrigation, l'élevage et la pêche.

Le lac est complètement pollué environ 80 % des sites étaient modérément pollués. La présence de bactéries (TC et FC) a éliminé l'idée d'utiliser cette eau pour boire et dans les industries alimentaires et de consommation, les lignes directrices en outre l'OMS (OMS, 1996) exigent que toutes les eaux destinées à la consommation doivent être exemptées de bactéries (FC). Cependant, la filtration et le traitement de désinfection de l'eau sont nécessaires et le traitement à l'ozone est préférable pour la qualité de l'odeur et du goût.

Concernant les sédiments du lac, l'étude qui a été effectuée qui montre que les sédiments sont modérément pollués par les métaux lourds.

Conclusion perspectives et recommandations

On peut proposer que des mesures correctives soient nécessaires pour améliorer la qualité de l'eau, suggérer des études scientifiques plus poussées, et décrire des initiatives plus larges pour une meilleure gestion des ressources en eau dans le bassin du fleuve Litani.

Recommandations

-Augmenter la connaissance des habitants sur le problème de l'eau en incluant des aspects essentiels sur la pollution d'eau et ses sources.

-Initier les habitants à installer des filtres de traitement pour purifier l'eau en suggérant des matériels pour se débarrasser des polluants solides et microbiologiques.

-Développer des systèmes de surveillance pour contrôler d'une manière périodique la qualité d'eau. Ces systèmes demandent des stations de suivi fixes et mobiles.

-Prévenir la propagation excessive des engrais au niveau des terrains agricoles.

-Consacrer des sites bien définis pour le déversement qui doivent être loin des sources d'eau.

-Des législations et des lois environnementales doivent être appliquées avec un accent sur la pollution et la consommation d'eau.

-Il doit y avoir un contrôle gouvernemental au niveau des zones des ressources d'eau, notamment pour les rivières, sources et lacs.

-Suivre et appliquer les études d'impact environnemental pour conserver la qualité des ressources d'eau.

-Mettre en place des lois régulant la qualité physico-chimique des rejets domestiques et industriels (traitement de la pollution à l'amont).

Conclusion perspectives et recommandations

-L'application du principe pollueur payeur à l'ensemble des utilisateurs.

Perspectives:

-L'étude d'un grand nombre de puits qui se trouvent tous le long de la rivière du Litani est nécessaire.

-L'Analyse des polluants organiques est évidemment nécessaire et complémentaires à la présence étude.

-L'étude des l'application des techniques de rémediation, de phytoremediation et de biorémediation; En cultivant des espèces végétales rémediatrices tout au long des berges de la rivière.

-L'Analyse des pesticides dans l'eau et dans les sédiments sur tous les cours de la rivière.

Annexe

Annexe 1: Fiche d'analyses physico-chimiques sur le site

<u>Cours d'eau:</u>	<u>Groupe:</u>
<u>Lieu:</u>	<u>Date:</u>

Vos mesures:

Paramètres	Mesures	Paramètres	Mesures
pH		Température air en °C:	

Température et pH

Classe	1A	1B	2	3	4
Qualité	Excellente	Bonne	Passable	Médiocre	Pollution excessive
Température eau en °C:	inférieur à 20°	de 20° à 22°	de 25° à 25°	de 25° à 30°	supérieure à 30°
pH	de 6,5 à 8,5		inférieure à 6,5 et supérieure à 8,5	inférieur à 5,5 et supérieur à 9,5	

Annexe 2 : Méthodologies de digestion de sédiment

Sediment samples were digested using microwave digestion techniques as reported by Littlejohn et al (1991) in which 0.5 mg of sample was placed in Teflon vessel with 5 ml HNO₃ (65%), 2 ml HF (40%) and 2 ml H₂O₂ (30%) by using Microwave digestion system (model: MILESTONE mls-1200 mega). An aliquot of the filtration of the samples was taken (about 100 ml). Digestion solutions were measured for total heavy metals using ICP-OES (APHA 1995).

Digestion extracts were used to analyze total metal concentrations by AAS. Blanks containing all the components except sediment were analyzed to determine background interferences. All measurements were performed in triplicate and average values reported.

2.3- Sediment pH, TDS and EC analysis

Approximately 10 g of air-dried sediment was suspended in 50 mL of deionized water and manually agitated for 5 min. The suspension was allowed to rest for about 1 h with occasional shaking until the pH, TDS and EC was measured.

Annexe 3 : méthodologies des analyses des anions.

1- Dosage d'ammonium

1- Principe:

Le réactif de Nessler (iodo-mercure de potassium alcalin) en présence d'ions d'ammonium est décomposé avec formation d'iodure de dimercuriammonium qui permet le dosage spectrophotométrique des ions ammonium

2- Matériels

- Fioles jaugées 25ml, 50ml
- Pipettes 5ml, 10 ml (3)
- Spectrophotomètre (420nm)

Produits chimiques:

Tartrate double de potassium et de sodium

Iodure de potassium

Dichlorure de mercure

Hydroxide de sodium 9 N

Ammonium chlorure

Verreries

Préparation de solution

1-peser 50 g de tartrate II de potassium et du sodium puis ajouter à 100 ml d'eau distillée.

2-réactif de Nessler.

Iodure de potassium 5 g

Dichlorure de mercure solution saturée 40 ml

NaOH 9 N

Iodure de potassium dans 3.5 ml DI

Puis dichlorure de mercure puis NaOH on fait l'ajustement jusqu'a 100 ml

NB: NaOH 9N

1M=1N

1M→40 g

9→x =9x40=360g/1l

180g/500 ml

90g/50ml

3-Solution mère étalon 1g/l d'Ammonium:

Chlorure d'ammonium 2.97 g

Eau distiller 1000 ml

3.1-solution fille 10 mg/l d'Ammonium

10 ml de la solution mère dans 1000 ml eau distille

Établissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées 50 ml

No de fioles	T	1	2	3	4	5	6	7
Solution d'ammonium 10 mg/l	0	1	2	5	10	15	20	25
Eaudistillee	50	49	48	45	40	35	30	25
Solution tartrate	2	2	2	2	2	2	2	2
Reactif de Nessler	2	2	2	2	2	2	2	2

Laisser au repos 10 mn.

Pour l'échantillon on prend 50 ml de l'échantillon et on continue la même procédure.

2- Dosage de Nitrates

Principe:

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent de para-nitro-salicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrophotométrie.

Appareil

Spectrophotomètre 415nm

Solution

Solution de salicylate a 1 % toutes les 24 h

Sel di sodique de l'éthylène diamine tétra étique

Hydroxide de sodium

Acide sulfurique concentré

Azoture de sodium

Nitrate de potassium anhydre

Mode opératoire

1-Salicylate de sodium 1%

1g de salicylate de Na dans 100 ml

NB doit être préparé avant 24 h

2-Solution Hydroxide de sodium

Hydroxide de sodium 20 g

EDTA 5 g
Eau distillé 100 ml

On met l'hydroxyde de sodium dans 80 ml eau distillé on y ajoute L'EDTA puis on ajuste jusqu'a 100 ml.

3-Solution Azoture de sodium

Azoture de sodium 50 mg
Eau distillée 100 ml

4-Solution mère étalon azote nitrique a 100 mg/l

Nitrate de potassium anhydre 772 mg
Eau distillée 1000 ml

A renouveler toutes les 2 mois

4.2-Solution filles Azoture de nitrique 5 mg/l:

5 ml de la solution mère dans 100 ml eau distillée

Établissement de la courbe d'étalonnage

No	T	1	2	3	4
Solution Azoture nitrique 5 mg/l	0	1	2	5	10
Eaudistillée	10	9	8	5	0
Solution Azoture de Na	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Acide acetique	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

Attendre 5 mn, évapore a 75-80°C, ajouter 1 ml de solution Salicylate de Na, puis
Mélange et évapore. Laisser refroidir, puis ajouter 1 ml acides sulfuriques concentrés.

Après 10 mn, ajouter 15 ml d'eau distillée et 10 ml hydroxyde de Na

Pour l'échantillon :

10 ml de l'échantillon

0.5 Azoture de Na

Puis la même procédure.

3- Dosage de phosphate

Principe:

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les ortho phosphate donne un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage spectrophotométrie. Certain forme organique pouvant être hydrolysée au cour de l'établissement de la coloration et donner des ortho phosphates, le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium.

Appareil

Spectrophotomètre ($\lambda=700-800$ nm)

Solution

Acide sulfurique 15%

Solution de molybdate d'ammonium

Acide ascorbique

Solution de tartrate II d'antimoine et de Potassium

Dihydrogène phosphate de potassium

Mode opératoire:

1-Acide sulfurique 15 %

153 ml de l'Acide ascorbique concentré dans 1000ml d'eau distillée

2-Solution ammonium molybdate

40 g dans 1 L conserve en flacon polyéthylène à 4°C

3-Acide ascorbique

20 g dans 1 L

NB : il faut que l'acide ascorbique soit préparé chaque jour

4-Solution de Tartrate II d'antimoine et de potassium

0.28 g dans 100 ml

5-Réactif

Acide sulfurique 50 ml

Tartrate II d'antimoine et de potassium 5 ml

Molybdate d'ammonium 15 ml

Eau distillée 100ml

NB conserver à 4°C

6-Solution mère étalon à 50 mg/l de phosphore :

Dihydrogène phosphate de K desséché au préalable à l'étude à 100°C

219.7 mg dans 100 ml d'eau distillée

Puis acidifier par 1 ml Acide sulfurique 15 % avant d'ajuster le volume

7- Solution fille étalon 1 mg/l de phosphore

1 ml de la solution dans 50 ml eau distillée

La courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 25 ml

No de fiole	T	1	2	3	4	5
Solution étalon de Phosphate 1 mg/l	0	1	5	10	15	20
Eau permutée	20	19	15	10	5	0

Introduire dans chaque fiole

1 ml Acide ascorbique

4 ml réactif

Ajuster jusqu'a 25 ml par eau distillée

Attendre 30 minutes

5- Dosage de nitrite:

Préparation de réactif:

- réactif A : Il faut mélanger 10ml de HCL concentrée avec 1g de sulfanilamide et complété jusqu'a 100ml (conserver dans le réfrigérateur pour 6 mois)
- réactif B: il faut dissoudre 0.14 g de N- naphthylenediamine NNED dans 100ml d'eau distillée
- préparation du standard:
 - standard1: 49.28 mg/l de Na₂NO₂ dans 1 litre d'eau distillée
 - standard 2: 4.928 mg mettre 10ml de la standard 1 dans 900ml d'eau distillée (if faut utilisée fraiche)

Établissement d'une courbe d'étalonnage:

Tube	Blank	1	2	3	4	5	sample
VNO2 ml secondary	0	0.5	1	1.5	2.5	3	3 ml
VH2O	5	4.5	4	3.5	2.5	2	0
Final mg/l NO2	0	0.33	0.66	0.99	1.65	1.98	?
Reagent A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Reagent B	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

Il faut maintenir les tubes 10min.

- Spectre d'absorption 543 nm.

Annexe 4 : Les résultats**Tableau 1 : Spectrométrie d’Absorption Atomique des métaux lourds**

Échantillons	Cd (ug/l)	Zn (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Cr (mg/l)
S1	1.5	0.0430	0.0113	0.0637	-
S2	2.5	0.1659	0.0108	0.0583	0.0190
S3	-	0.0520	0.0255	0.0346	0.0064
S5	1	0.0650	0.0287	0.0496	0.0149
S6	0.7	0.0647	0.0108	0.0523	0.0712
S7	1	0.0387	0.0089	0.0258	0.0531
S8	-	0.1172	0.0087	0.0330	0.0308
S9	-	0.0673	0.0250	0.0395	0.0728
S10	3.6	0.0677	0.0056	0.0244	0.0055
S11	1.3	0.0037	0.0021	0.0239	-
S12	2	0.0038	0.0127	0.0361	-

Tableau 2 : Matrice de corrélation des métaux lourds

	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Al	Ca	Ni	Mg
Pb	1.00										
Cd	0.59	1.00									
Fe	0.10	0.00	1.00								
Mn	0.30	0.05	-0.77	1.00							
Cu	0.19	0.84	-0.35	0.06	1.00						
Zn	0.21	0.61	-0.57	0.43	0.76	1.00					
Cr	0.35	0.70	-0.67	0.61	0.79	0.93	1.00				
Al	-0.48	0.25	-0.59	0.11	0.69	0.72	0.61	1.00			
Ca	0.41	0.40	-0.85	0.83	0.52	0.75	0.88	0.40	1.00		
Ni	-0.77	-0.42	0.37	-0.49	-0.31	-0.20	-0.44	0.24	0.67	1.00	
Mg	-0.55	-0.38	-0.61	0.16	0.07	-0.13	0.01	0.38	0.21	0.10	1.00

Tableau 3 : Matrice des valeurs – tests des métaux

	Pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Al	Ca	Ni	Mg
Pb	99.99										
Cd	1.65	99.99									
Fe	0.24	0.01	99.99								
Mn	0.77	0.13	-2.49	99.99							
Cu	0.47	3.00	-0.89	0.14	99.99						
Zn	0.53	1.75	-1.59	1.12	2.44	99.99					
Cr	0.91	2.11	-1.98	1.73	2.65	4.14	99.99				
Al	-1.28	0.63	-1.65	0.27	2.05	2.22	1.75	99.99			
Ca	1.07	1.03	-3.09	2.87	1.41	2.37	3.33	1.02	99.99		
Ni	-2.52	-1.09	0.95	-1.31	-0.78	-0.50	-1.16	0.61	-2.00	99.99	
Mg	-1.51	-0.98	-1.75	0.41	0.18	-0.32	-0.04	0.99	0.51	-0.26	99.99

Tableau 4 : Valeur de précipitation

	Sept	Oct	Nov	Dec	Jan	Feb	Ma	April	May	June	July	August
station 4	0.09	0.07	0.10	0.137	0.08	0.23	0.35	0.49	0.34	0.17	0.13	0.10
station 6	0.0	0.116	0.073	0.135	0.181	0.289	0.25	0.34	0.471	0.160	0.165	0.100
	Dec	Jan	Feb	Mar	Apr	May	June	July	Aug	Sept	Oct	Nov
sta1=yahfoufa	0.564	0.61	1.26	1.83	1.7	0.7229	0.36	0.25	0.1	0.097	0.27	0.46
sta2=berdawni	0.307	0.22	5.44	2.95	2.6	2.16	0.45	0	0	0	0	0
sta 3= ghazial	1.19	1.31	4.52	5.45	4.07	3.21	2.10	1.3	0.98	0.63	0.74	0.83
sta 4= qab elias	0.411	0.66	4.33	1.41	0.60	0.30	0.2	0.22	0.197	0.19	0.10	0.06
sta 5= quarraoun	5.73	4.62	18.2	20.1	13.8	12.7	4.1	0.6	0.65	0.26	0.49	0.94

Tableau5 : Valeur moyenne des débits

Spring	La moyenne de débits annuelle
	(Mm ³)
Ghaleh	31.25
Amiq	22.22
Qab El-iass	21.51
Jdita	4.14
Khryzat	9.45
Chtoura	14.49
Anjar	63.5
Chamsine	14.7
Ras El-Ain (Terbol)	7.02
Ain El-Bayda	8.21
Ain Ez-Zarqa	77.05
Sheitta	9.69
Berdaouni	44.51
Al-Allaq	12.35
Al-Faour	3.61

Tableau 6 : Valeur des métaux et CEC

lib	pb	Cd	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	Mg	CEC	PH	TDS	EC	Q	K	Cal	D
S1r	882	132	22770	4186	1197	2514	2254	14300	29.125	8.3	171	345	23.65	6	32.5	4.03
S2 r	528	138	10510	6226	464	978	1556	43200	21.715	8.45	565	1134	32.02	5.55	58.5	6
S3r	708	22	9526	3518	116	192	890	67000	22.767	8.25	456	923	30.57	2.15	14	1.74
S4r	178	92	13940	3900	274	346	1324	45000	3.727	7.91	159	319	44.8	1	20.5	13.46
S5r	308	116	13880	4200	289	503	1450	34500	4.135	7.98	273	574	24.46	1.06	6.89	3.44
S6r	1110	128	12500	4628	940	1102	3312	67200	23.599	8.23	884	1484	64.27	4.53	29.4	5.93
S7r	1354	128	18960	3788	1319	1642	3728	89000	14.372	8.5	597	1032	20.5	1.45	9.39	1.17
S1 m	204	34	6300	42	264.4	90	1922	5600	29.125	8.3	171	345	23.65	6	32.5	6
S2m	184	16	15200	18	8	118	774	6700	21.715	8.45	565	1134	32.02	5.55	58.5	1.74
S3m	152	18	12420	284	166.2	102	1952	8900	22.767	8.25	456	923	30.57	2.15	14	13.46
S4 m	10	32	1850	120	85.4	44.2	1362	3450	3.727	7.91	159	319	44.8	1	20.5	3.44
S 5m	12	22	2100	140	8	130	1522	6730	4.135	7.98	273	574	24.46	1.06	6.89	5.93
S 6m	236	38	17320	350	24.5	110	2688	8700	23.599	8.23	884	1484	64.27	4.53	29.4	1.17
S 7m	18	26	11920	26	64	228	1572	5600	14.372	8.5	597	1032	20.5	1.45	9.39	4.03
S 1d	290	240	11710	3201	0	1890	340	12200	29.125	8.3	171	345	23.65	6	32.5	6
S2 d	280	260	14389	3420	0	688	440	47800	21.715	8.45	565	1134	32.02	5.55	58.5	1.74
S3d	500	240	39800	2720	80	203	360	84000	22.767	8.25	456	923	30.57	2.15	14	13.46
S4d	0	20	18700	4270	140	403	860	42400	3.727	7.91	159	319	44.8	1	20.5	3.44
S5 d	260	20	19340	3920	300	605	1240	45200	4.135	7.98	273	574	24.46	1.06	6.89	5.93
S6d	900	24	23120	4200	320	982	1560	50800	23.599	8.23	884	1484	64.27	4.53	29.4	1.17
S7 d	312	28	34200	3640	600	1322	260	95200	14.372	8.5	597	1032	20.5	1.45	9.39	6

Tableau 7 : Valeur des données durant les trois prélèvements

	PH	T	TD	EC	Amm	Nit	Nitri	Ph	Po	Ch	S	Caco3	Na	Cr	Cu	Fe	Cd	Mg	Zn	Pb	AL	Ba	Ni	Mn	BOD	COD	sta	CT	CF	salm	cl	
			S					o																5		p				p		
S1	8	16	24	48	0.013	3.0	0.39	0.2	.99	120	46.	250	7,8	0.4	0.0	0.2	ND	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	20	10	0	0	0	0	
			4	8		6		98			4			43	0	20											00					
								4						2	6	5											0					
S2	7.7	16	44	88	0.21	3.0	3.34	0.5	20.	120	29.	266	3	0.4	0.0	0.2	ND	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	20	20	0	10	0	0	
			0	4		3		68	8		6			72	7	20											00		00			
								9						5	8	8											0					
S3	7.7	17	37	75	0.115	1.8	2.71	0.3	45.	170	51.	230	4.5	0.3	0.1	0.4	ND	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7	30	10	0	0	0	0	
			8	6		7		78	06		4			08		47											00					
								6							3	3											0					
S4	7.2	13	24	51	0.021	1.8	2.3	0.2	22.	120	29.	250	4.5	0.3	0.1	0.1	nd	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	20	20	0	0	0	0	
			4	0				2	5		5			3	1	1											00					
S5	7.4	13	25	52	0.025	2.3	2.5	0.4	22.	130	35.	220	5	0.4	0.1	0.1	ND	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	20	10	0	0	0	0	
			0	0				6	5		6			4	4	4											00					
S6	8	16	52	26	0.025	3.0	0.08	0.4	24.	170	41.	240	0,1	0.3	0.1	0.0	ND	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	20	60	0	0	0	0	
			8	4		6		34	63		6			23	15	4											00					
								6						8	4																	
S7	7.8	14	28	45	0.219	2.1	0.2	0.5	22.	120	19.	250	5	0.3	0.1	0.4	ND	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	20	0	0	0	0	0	
			5	7				4	4		1			02	4																	
Q1	8.1	13	50	48	0.3	4.0	0.8	0.5	25.	170	19.	200	0.1	0.3	0.0	0.3	ND	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5	20	10	0	0	0	0	

Annexe

	8.66	10	436	872	<0.2	17	0.2	<0.5	4	37	0.02	270	<0.1	0.02	0.1	1	<0.1	1	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	47	40						
S6	8.1	13	195	385	<0.2	20	0.2	<0.5	5	32	0.02	250	<0.1	0.02	0.1	1	<0.1	1	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	27	<30						
S7	7.5	7.5	275	548	<0.2	20	0.2	<0.5	3	32	0.02	270	<0.1	0.02	0.1	3	<0.1	1	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	23	<30						
Q1	7.5	7.5	260	521	<0.2	30	0.2	<0.5	2	18	0.02	250	<0.1	0.02	0.1	7	<0.1	1	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	12	37						
Q2	8.1	8.1	282	565	<0.2	27	0.2	<0.5	4	12	0.02	230	<0.1	0.02	0.1	1	<0.1	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	<5	<30						
Q3	PH	T	TD	EC	Amm	Nit	Nitrit	Ph	Pot	Chlori	Sul	Caco3	Na	Cr	Cu	Fe	Cd	Mg	Zn	Pb	AL	Ba	Ni	Mn	BOD	COD	sta	CT	CF	salm	clo	
			S		oni	rate		osph	ass	de	fat													5		ph			onell	stri		
					m	e		hat	iu		e															lo			a	diu	m	
								e	m																	co				pe	rfri	ng
																										cus				en		
S1	7.34	18	225	438	1.528	9.8	3.8	0.234	13.98	253	44.42	300	10.2	0.041	1.322	0.315	0.017		0.961	0.15	ND			0.02	29	90	2400	0	0			
S2	8	17	346	688	0.745	11.7	104	0.045	3.694	366	95.1299			0.059	0.041	0.007	0.006		0.3875	0.009				0.01			16000	0	0	0	PO	
S3	7.82	18	365	733	9.349	9.87	9.9	0.1449	9.901	478	23.85	260	11	0.0221	0.083	0.0095	0.009		0.976	0.76				0.1	5	20	2000	200	200			
S4	7.63	18	532	253	9.245	5.85	0.94	0.297	5.922	309	30	270	10.6	0.025	0.043	0.016	0.004		0.6813	0.005				0.06	5	20	2000	0	0			
S5	8.26	10	106	211	1.245	1.33	0.73	0.07	1.695	112.6	4.857	280	2.3	0.068	0.006	0.011	0.016		0.761	0.005					5	20	7200	2000	0			
S6	8.25	11	115	231	2.952	1.05	0.48	0.221	1.047	56.3	5.857	300	2.13	0.065	0.005	0.012	0.011		0.705	0.005					5	20	7000	2500	2500	PO	S	
S7	7.8	19	407	820	7.915	0	12.3	0.668	17.52	338	28	260	15.5	0.055	0.012	0.002	0.001		1.3448	0.12				0.18	5	20	9600	2000	2000	PO	S	
S8	8.2	14	157	340	0.622	2.65	1.29	0.3161	1.542	56.3	6.714	280	5.08	0.0148	0.032	0.013	0.001		0.786	0.009				0.01	5	20	4000	600	600			
Q1	8.21	16	185	370	1.642	3.98	1.41	0.1449	4.056	197	22.428	290	9.24	0.0388	0.003	0.012	0.003		0.9207	0.003				0.02	5	20	1300	0	0			
q2	8.28	19	179	358	3.433	4.19	1.5	0.109	4.322	197	23.285	250	8.51	0.066	0.001	0.012	0.005		0.619	0.007				0.02	5	20	0	0	0			
Q3	7.75	19	176	361	1.613	5.02	1.32	0.258	4.151	197	23.1428	230	9.8	0.009	0.0034	0.013	0.004		0.6032	0.103				0.01	5	20	4400	200	200			

Tableau 8 : Valeur des sédiments

sediment	Cd	Fe	Mn	Cu	Ca	Cr	Zn	Pb
S1	0.066	6,8	2.1	0.6	12.6	1.26	1.13	0.4413
S2	0.069	5.3	3.1	0.2	29.89	0.49	0.78	0.2642
S3	0.011	4.8	1.8	0.1	1.009	0.1	0.45	
S4	0.046	6.9	2	0.1	18.28	0.17	0.66	0.0887
S6	0.064	6.3	2.3	0.5	32.71	0.55	1.66	0.5054
S7	0.064	7.8	1.9	0.7	25.56	0.82	1.86	0.6768
Q1	0.058	18	8.1	0.7	0.666	2.16	1.47	0.4723
Q3	0.076	1.1	2.4	0.5	30.85	1.67	1.51	0.4965

Tableau 8 : Les coordonnées des sites

OULAIK	36°05'54E = 36,098=x	34°00'53N = 34,014= y	1009+10 m
Ain alsouda	36°06'22E=36,1061	34° 01'41N=34,028	1012+10 m
Houch el rafika	36°02'56 E=36,048	33°55'32 N= 33,925	957+10m
Bednayel	36°01'40 E=36,027	33°53 3'1N=33,891	925+10m
Berdawni 1	35°53'07 E=35,885	33°52'00N= 33,866	1150+10m
Berdawni 2	35°54'49 E=35,913	33°50'05N= 33,8347	923+10m
Darzanoun	35°38'55E=35,893	33°46'40 N= 33,777	890+10m
Masakbi	35°51'09E=35,852	33°48'56 N=33,815	934+10m
Qaraoun	35°41'06 N=35,685	33° ⁰³ 4'04 N=33,567	857+10m

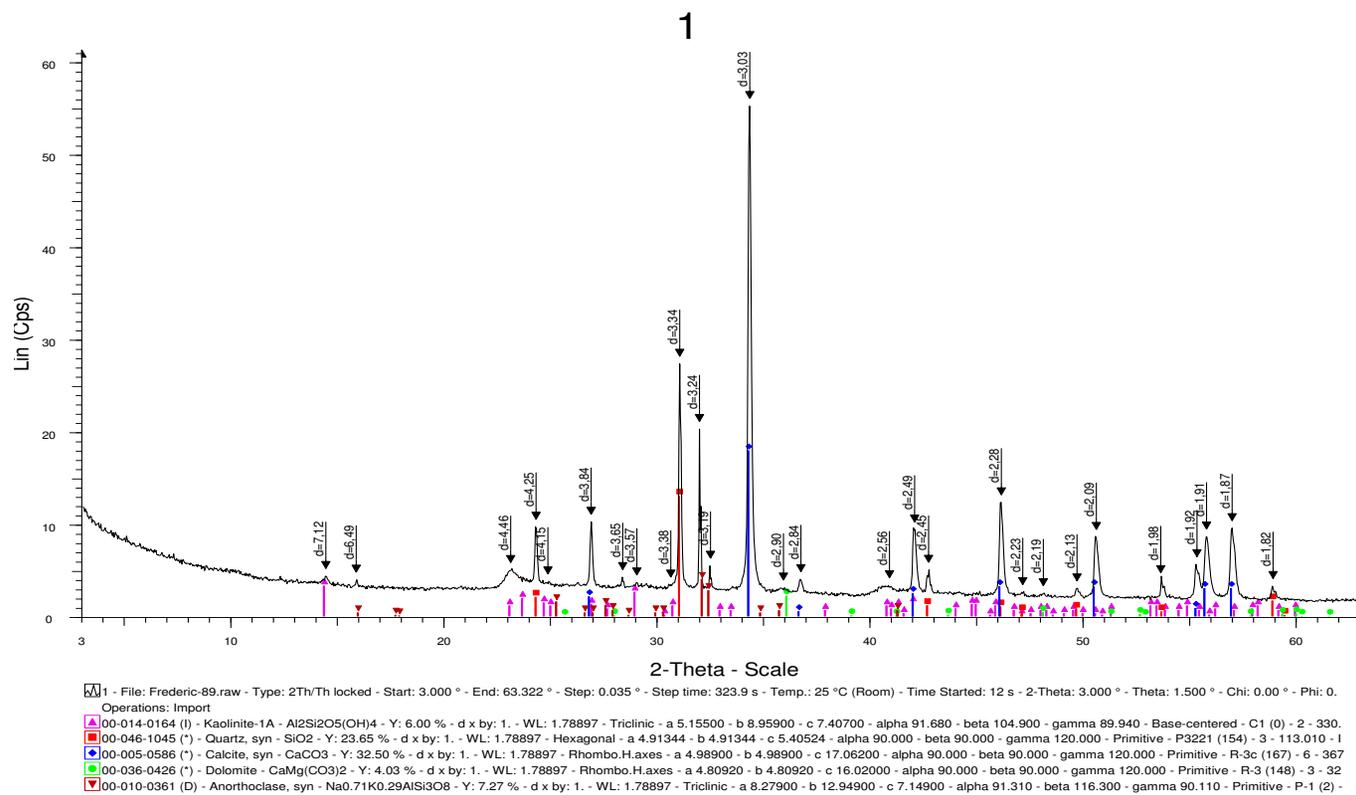


Figure 1 : DRX de site1 « Ouleik »

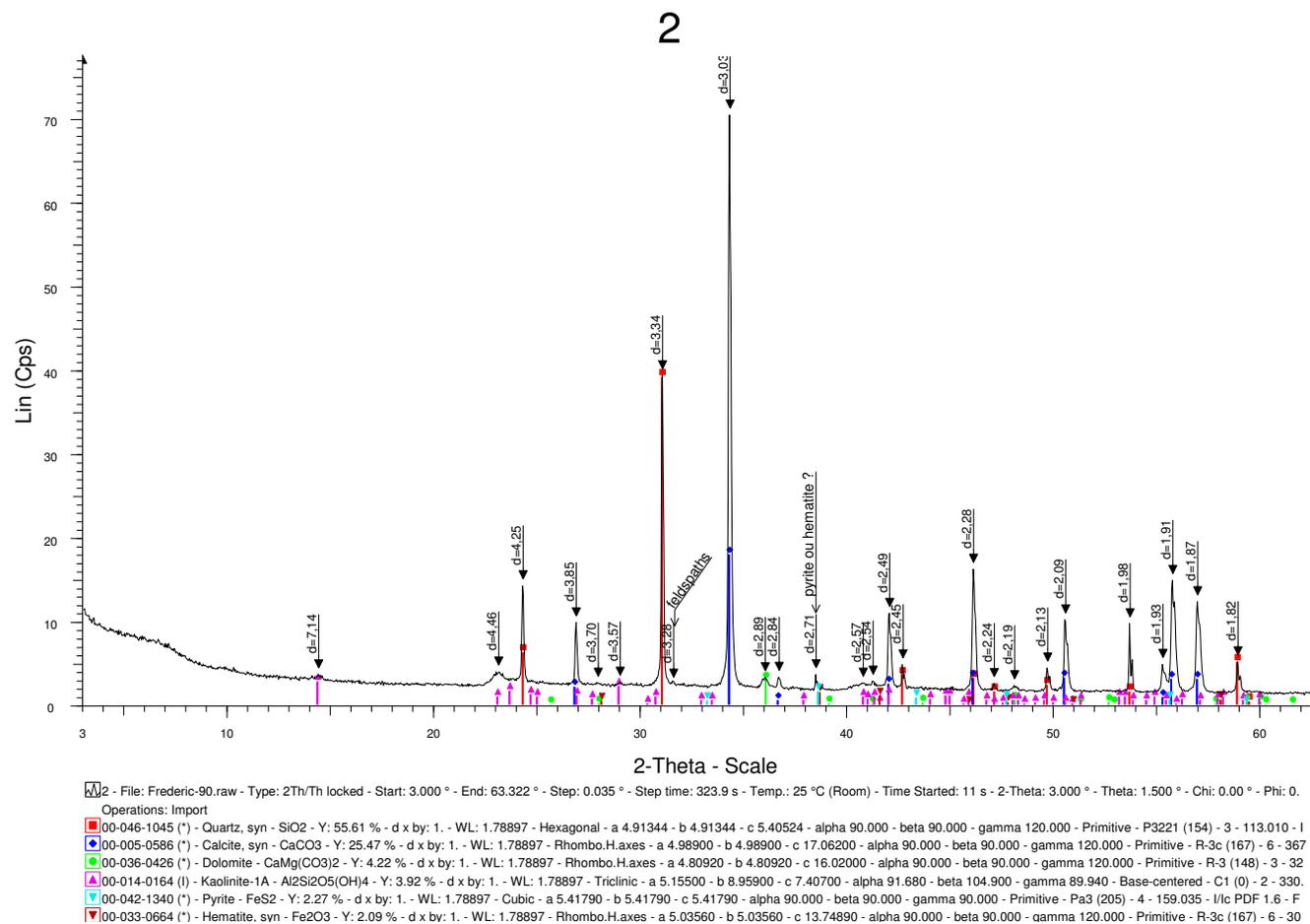


Figure 2 : DRX de site2 « Ain el Souad »

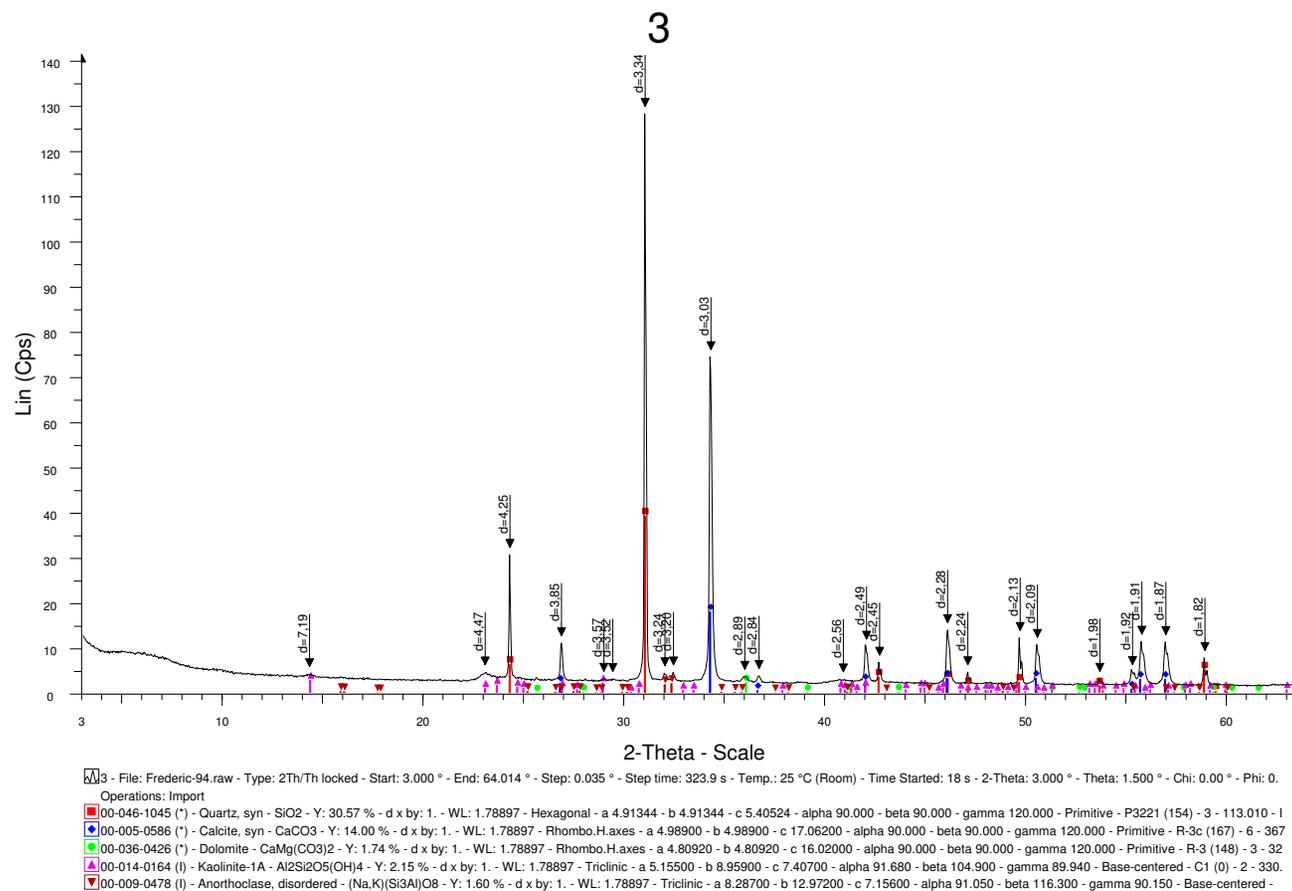


Figure 3 : DRX de site 3 « Houch el Rafika »

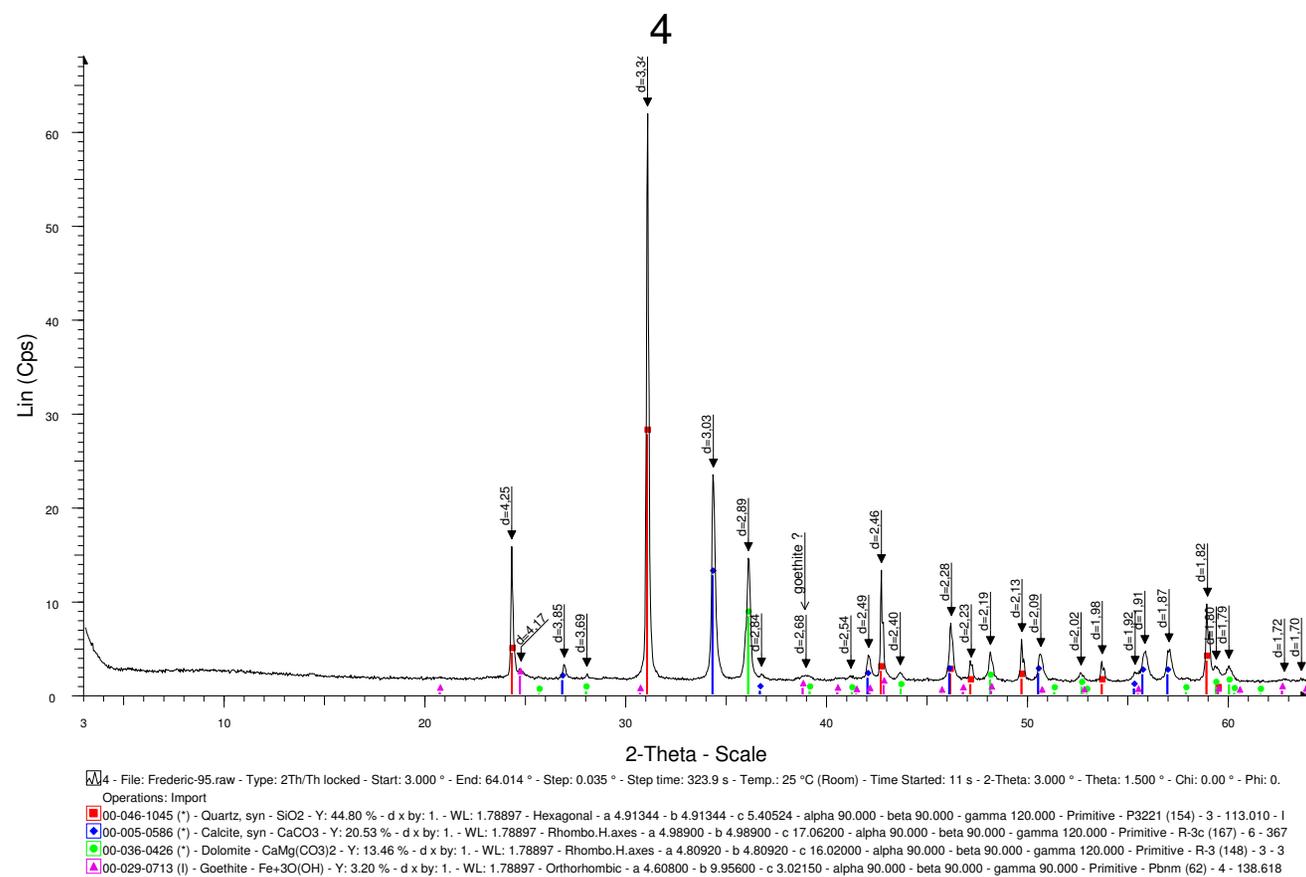


Figure 4 : DRX de site 4 « Bednayl »

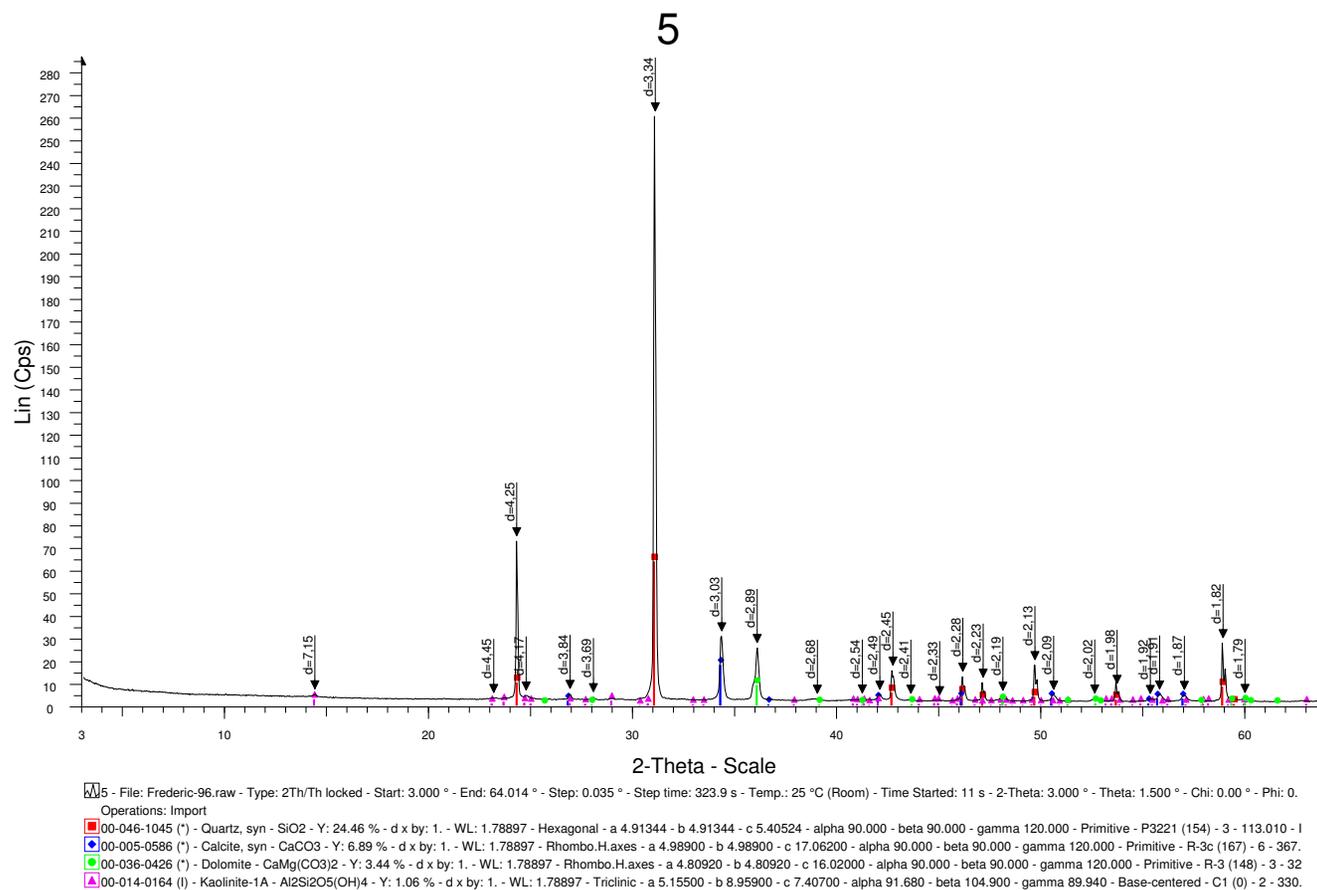


Figure 5 : DRX de site 5 « Berdawni 1 »

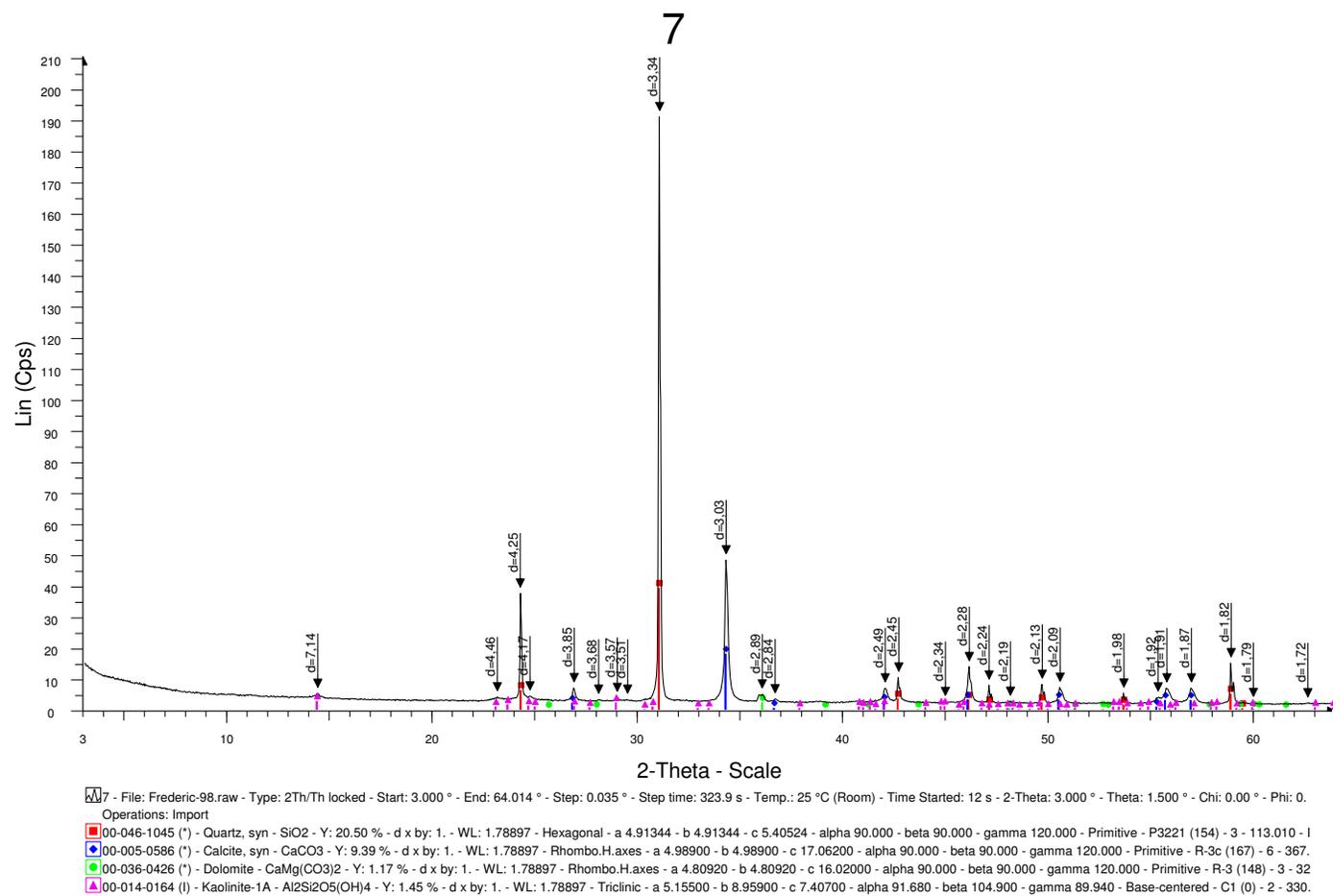


Figure 7 : DRX de site 7 « Darzanoun »

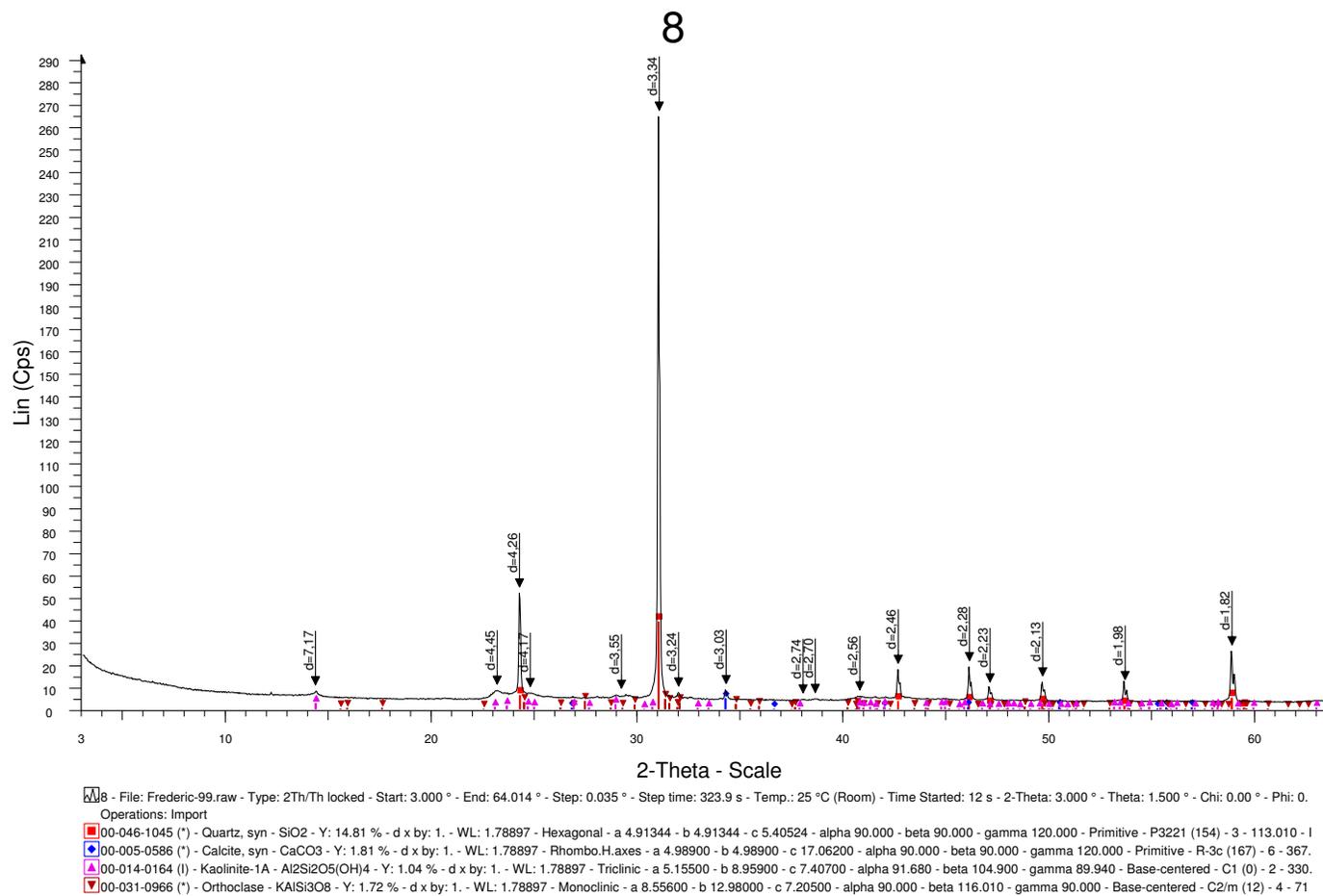


Figure 8 : DRX de site 8 « Masabki »

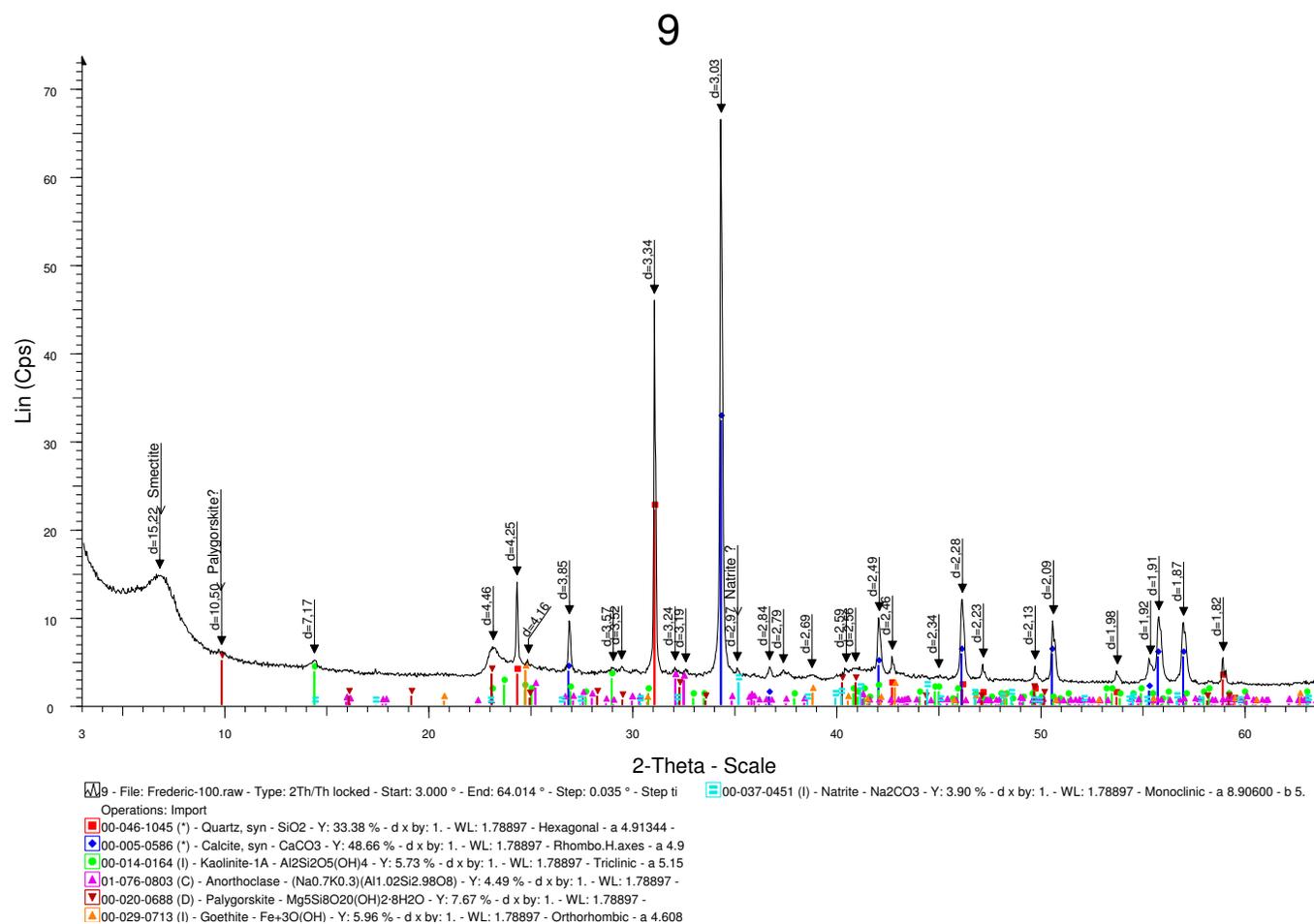


Figure 9 : DRX de site 9 « Qarraoun 1 »

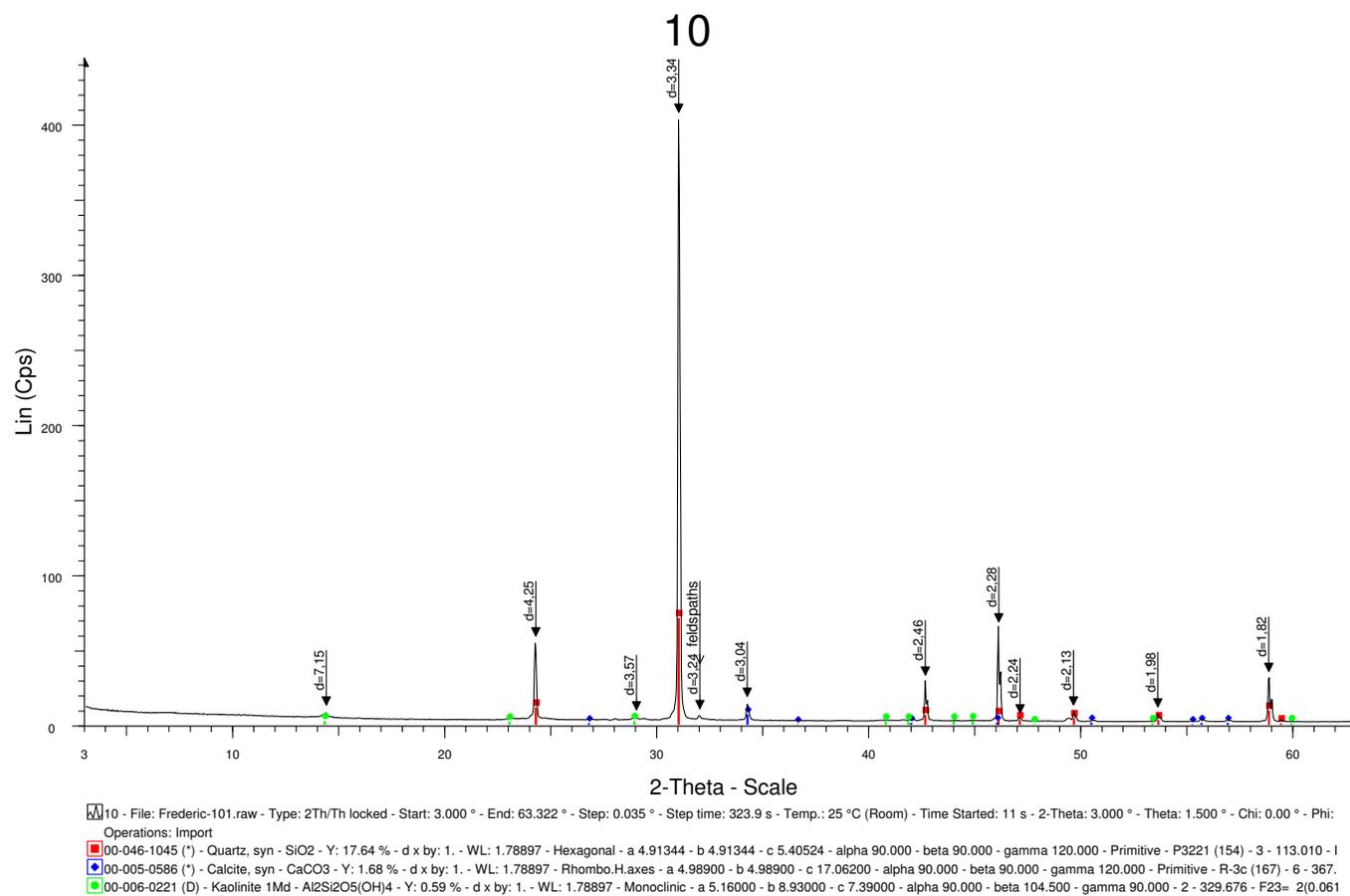


Figure 10 : DRX de site 10 « Qarraoun 2 »

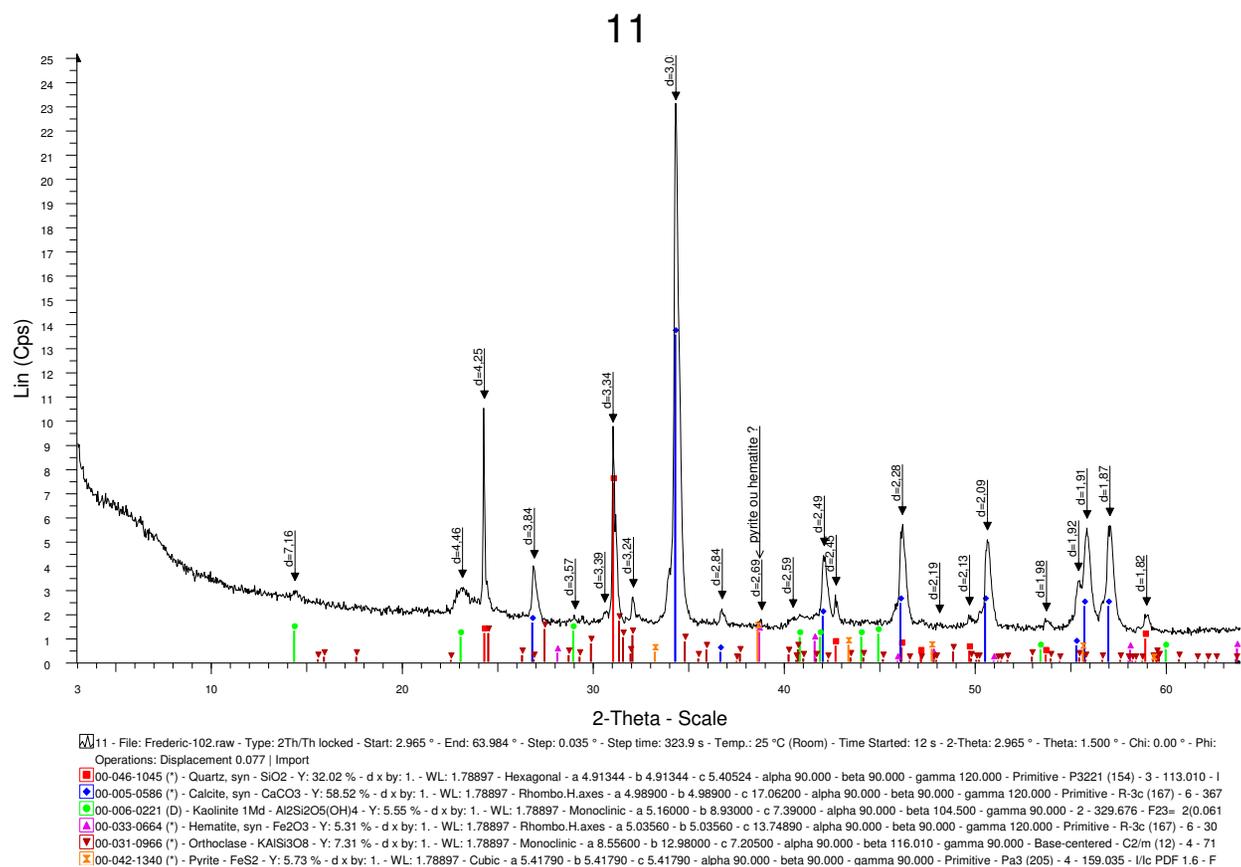


Figure 11 : DRX de site 11 « Qarraoun 3 »

Annexe 5 : L'Analyse statistique des données

L'étude du bassin versant du Litani telle que nous l'avons envisagée à travers l'évolution spatiale et temporelle de la composition physique et chimique élémentaire de l'eau et de sédiments conduit à l'obtention d'un ensemble complexe de données tridimensionnelles : variables (éléments chimiques), temps (dates de prélèvement), espace (sites d'échantillonnage). Plusieurs questions peuvent alors se poser : quelles sont les variables liées? Les relations identifiées entre les variables définissent-elles une structure spatiale commune à toutes les dates? Ces relations sont-elles stables dans le temps? Ou bien, ces relations définissent-elles une structure temporelle commune à tous les sites? Dans ce cas, ces relations sont-elles homogènes dans l'espace? Pour décomposer et analyser les aspects spatiaux et temporels d'une base de données de ce type, de nombreuses méthodes d'analyse ont été développées. Parmi celles-ci, les principales stratégies utilisées se basent sur : (1) des représentations graphiques des données,

(2) différents tests statistiques, non paramétriques (CHI²), ou paramétriques (coefficient de corrélation, ANOVA...), (3) des méthodes d'ordination (ACP, AFC...) ou de classification (cluster). Ces différentes stratégies, loin d'être exclusives, sont au contraire souvent mises en œuvre de façon complémentaire.

Les représentations graphiques permettent d'apprécier rapidement, de façon visuelle, des gradations progressives ou, au contraire, des ruptures dans l'évolution temporelle ou spatiale des variables. Elles permettent également la mise en évidence de relations éventuelles entre deux variables. Ces représentations graphiques sont donc très souvent utilisées. Néanmoins, elles deviennent vite difficilement interprétables lorsque le nombre de sites, de dates ou de variables est important. Pour contourner ce problème, des graphiques peuvent être réalisés à partir de valeurs moyennes (dans le temps ou dans l'espace) ou d'indices.

L'inconvénient majeur de l'utilisation de ces valeurs est de résumer *a priori* les informations recueillies par des paramètres uni variés ne fournissant qu'une image, soit très globale, soit très réduite, de l'état du système fluvial. Aussi, cette approche est

essentiellement utilisée pour réaliser une première description globale du système avant d'effectuer des tests statistiques.

Les principaux tests statistiques utilisés dans les études environnementales ainsi que leurs conditions d'utilisation sont présentés. La plupart de ces tests statistiques ont l'avantage, non seulement d'identifier l'existence ou non des effets d'un paramètre (espace, temps, variables) sur un autre, mais aussi de quantifier ces différents effets en leur donnant un degré de signification. Aussi, de nombreux chercheurs mettent en œuvre, en compléments de ces calculs, des méthodes d'analyses de données multi variées.

Tableau 1: Principaux tests statistiques utilisés pour les études environnementales d'après Wonnacott et Wonnacott (1991)

Problématiques	Conditions 1	Condition 2	Test à utiliser
Comparaison de deux pourcentages (2 variables qualificatives a K classes)	Loi normale	Effective >5	Test de X2
		Effective < 5	Test exact de fichier
Comparaison de 2 moyennes (1 variable qualitative a deux classes et 1 variable quantitative)	Loi normale	Séries indépendantes ou séries appariées	Test de student ou ANOVA
Comparaison de 2 médianes (1 variable qualitative a deux classes et 1 variable quantitative)	Loi non normale	Séries indépendantes	Test de Mann-whitney
		Séries appariées	ANOVA
Comparaison de plusieurs médianes (1 variable qualitative a deux classes et 1 variable quantitative)	Loi non normal ou petits échantillons		Test de Krushai –walls
Liason entre deux variable quantitatives	Loi normale		Coefficient de corrélation r de Pearson
	Loi non normal ou petits échantillons		Coefficient de spearman

Les analyses multivariées ont plusieurs finalités, mais elles peuvent se résumer à des méthodes statistiques de réduction de l'information. Elles sont cependant descriptives et il y a peu de moyens de quantifier les résultats par des degrés de signification.

Pour essayer d'isoler les facteurs de co-variabilité, mais aussi les anomalies des données dont nous disposons, une étude statistique classique ne suffit pas.

Il existe plusieurs méthodes statistiques qui permettent de résumer l'information contenue dans une matrice de données. Parmi celles-ci, l'Analyse en Composantes Principales

(ACP) permet : (1) de réduire le nombre de variables, et (2) de détecter une structure dans les relations entre variables, ce qui revient à ordonner les variables. Par conséquent, l'ACP est utilisé comme une méthode de synthèse des données (on dit encore "réduction"), ou de détection de structure.

1. Principe de l'Analyse en Composantes Principales

La réduction des données à l'aide d'une analyse factorielle se base sur la logique de rotation des axes. Dans un espace à deux dimensions, lorsque deux variables x et y sont corrélés, elles définissent un nuage de points ayant une forme, une structure particulière.

Pour étudier la structure de ce nuage, on le réduit de plusieurs points de vue. On recherche par exemple la tendance centrale, en prenant la moyenne de toutes les variables x et la moyenne de toutes les variables y . On obtient alors un point G situé au centre de gravité de ce nuage.

Nous avons procédé à une réduction des données. On peut alors observer comment les points s'écartent de G , en d'autres termes, on observe les tendances de dispersion autour du centre de gravité, ceci dans le but de détecter une structure du nouveau nuage de points. Lorsque nous avons plus de deux variables, nous pouvons penser que ces variables définissent un "espace", de la même manière que deux variables définissent un plan. Ainsi, lorsque nous avons trois variables, nous pouvons tracer un nuage de points tridimensionnel, et à nouveau, ajuster un plan à travers les données. Avec plus de trois variables, il devient impossible d'illustrer les points dans un nuage, toutefois, la logique de rotation des axes pour maximiser la variance d'un facteur demeure la même. Après avoir trouvé la droite pour laquelle la variance est maximale, il demeure une certaine dispersion autour de cet axe. Dans l'Analyse en Composantes Principales (ACP), dès lors que le premier facteur a été extrait, à savoir, que la première droite a été tracée à travers les données, nous continuons à chercher une droite qui va maximiser la dispersion

restante et ainsi de suite. C'est de cette manière que les facteurs consécutifs seront extraits. Puisque chaque facteur consécutif est défini pour maximiser la dispersion qui n'est pas captée par le facteur précédent, les facteurs consécutifs sont indépendants les uns des autres. En d'autres termes, les facteurs consécutifs ne sont pas corrélés, ils sont orthogonaux les uns par rapport aux autres.

2- Conditions d'utilisation de l'ACP

L'utilisation de l'Analyse en Composantes Principales implique une stratégie déterminée d'analyse de données. En tout premier lieu, il convient de sélectionner les échantillons (observations) et les variables (éléments, débits, taille des bassins versants...) que nous voulons exploiter conformément à l'objectif fixé. Une fois la thématique de l'analyse définie, la matrice de données constituée (tableau des données d'entrées) est contrôlée au regard de divers critères.

- (1) La forme de la matrice doit être telle que le nombre d'observations n soit supérieur au nombre de variables p .
- (2) La matrice ne doit pas comporter de valeurs manquantes et l'ordre de grandeur des variables doit être examiné.
- (3) Les variables doivent être continues.
- (4) Les relations éventuelles entre les variables doivent être de type linéaire.

3. Interprétation d'une ACP

L'extraction des axes factoriels (encore appelés composantes principales ou plus simplement facteurs) permet d'obtenir une meilleure représentation des distances entre les variables d'une part et entre les échantillons d'autre part.

L'interprétation des composantes principales extraites comprend généralement deux étapes. La première consiste à examiner l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points. Cette inertie est estimée par les valeurs propres (encore appelées "eigenvalues" ou variances expliquées). La deuxième étape consiste à examiner les éléments (variables et / ou observations) contribuant à construire et définir les composantes principales extraites. Ces éléments sont notamment décrits par les graphiques d'influence, les "loadings" (pour les variables) et les "scores" (pour les observations). Rappelons que le tableau d'analyse est constitué de n observations et p variables.

3.1. Les valeurs propres

Les valeurs propres définissent l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points. Il faut imaginer l'inertie comme une mesure de l'étendue du nuage de points dans la direction définie par l'axe factoriel.

Les pourcentages d'inertie des composantes principales définissent le pouvoir explicatif de chaque facteur extrait. Ils correspondent en effet à la part d'information qui est décrite par chaque composante principale extraite. Ce pourcentage P est calculé pour chaque composante principale i de la manière suivante :

$$P_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{k=1}^n \lambda_k} * 100$$

=

Où n représente le nombre de composantes principales totales et

λ_i la valeur propre associée à un axe factoriel. Le nombre total de composantes principales est égal à n , mais l'intérêt de l'analyse est de retenir un plus petit nombre x de composantes principales représentant un maximum de variance.

Le paramètre complémentaire à la valeur propre est la variance résiduelle. Celle-ci définit la part d'information qui n'est pas expliquée par le modèle.

Pour x composantes principales retenues, si la variance expliquée totale est proche de 100 % (ou si la variance résiduelle totale est proche de 0 %), le modèle explique la plupart des

variations exprimées par les données. Si ce n'est pas le cas, il existe un bruit de fond dans les données. Ainsi, les résultats de l'ACP fournissent une information structurée, représentée par les x premières composantes principales, et un bruit de fond correspondant à la partie aléatoire de l'information représentée par les x' composantes principales suivantes. La sélection des x composantes principales intéressantes permet de discriminer l'information structurée de l'information aléatoire. Pour déterminer le nombre de composantes principales à retenir, il existe de nombreuses méthodes, les unes empiriques, les autres basées sur les propriétés statistiques des valeurs propres. Pour cette étude, nous avons choisi de n'utiliser que les méthodes les plus fréquemment employées, à savoir : le "*Kaiser criterion*" et le "*scree test*".

Par ailleurs, notons que certains auteurs (Rzempoluck, 1998) préconisent de choisir un nombre pair de facteurs. En effet, si les facteurs sont orthogonaux entre eux, donc non corrélés, il est très probable qu'il existe des corrélations croisées (*log-cross-correlation*) entre les paires de facteurs.

3.2. Les graphiques d'influence

Les graphiques d'influence permettent de tester l'impact d'une donnée sur le modèle.

Un exemple de graphique d'influence est montré dans la figure 2.20. Ce graphique représente, pour une composante principale donnée, les variances résiduelles de chaque échantillon en ordonnée, et les taux d'inertie (ou poids, "leverage") de chaque échantillon en abscisse. Dans ce graphique, un échantillon avec une variance résiduelle forte est dit "aberrant", car il est mal expliqué par le modèle. Un échantillon avec un fort taux d'inertie est dit "influent", car il impacte notablement le modèle. Si cet échantillon n'a pas une variance résiduelle forte, il peut parfaitement être conservé dans la suite de l'analyse. En revanche, l'échantillon doit être exclu de l'analyse si celui-ci possède à la fois une forte variance résiduelle et un fort taux d'inertie.

En effet, un échantillon possédant ces caractéristiques est non seulement mal décrit par le modèle (qui décrit l'ensemble des échantillons), mais il déforme également le modèle. Dans ce cas, le modèle va davantage mettre en valeur une information dégagée par un

échantillon en particulier plutôt que de décrire une information commune à l'ensemble des échantillons.

Ainsi, l'échantillon joue sur la stabilité du modèle fourni par l'ACP.

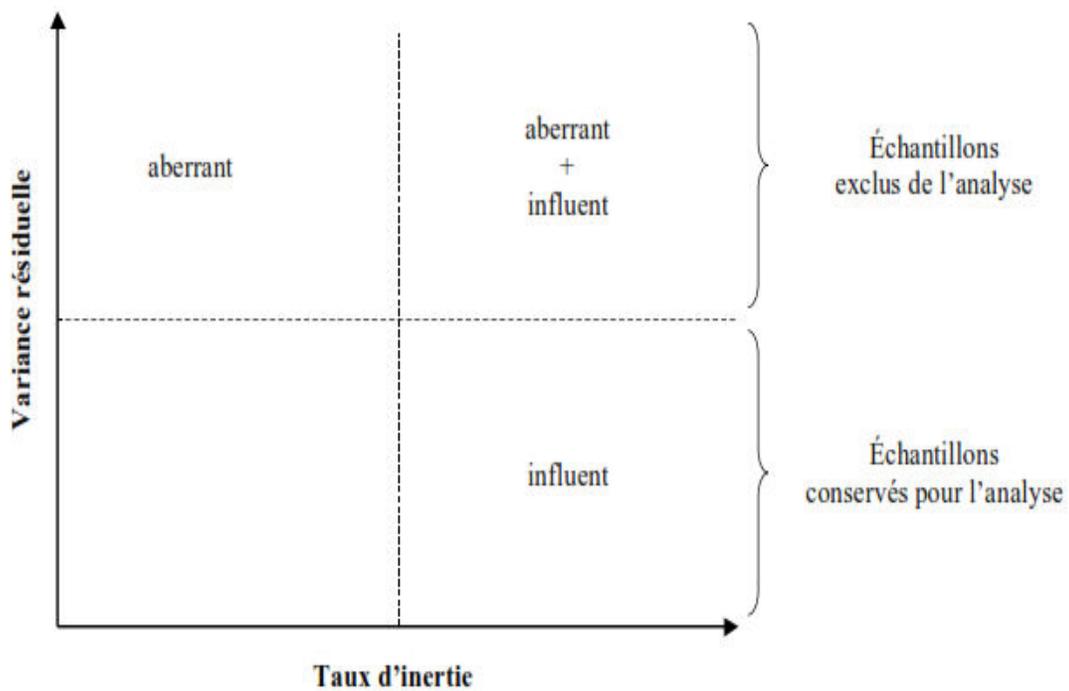


Figure 1 : Caractéristique d'un graphique d'influence

Une autre manière de tester la stabilité du modèle défini par l'ACP passe par une validation croisée. La validation croisée consiste à répéter n fois les opérations suivantes (où n est le nombre d'observations dans le tableau de données) :

- (1) retirer une observation

(2) déterminer la variance expliquée sur les observations restantes.

A l'issue de ces calculs, on obtient une variance expliquée dite "validée" que l'on peut alors comparer à la variance expliquée calibrée (fournie par le modèle de départ).

Si les variances calibrée et validée sont différentes, les composantes principales examinées ne sont pas stables, il est probable que la matrice de départ contient des échantillons aberrants. Ces derniers correspondent aux observations pour lesquelles la variance validée diffère le plus de la variance calibrée.

3.3. Les "Loadings" ou coordonnées des variables

Les "loadings", ou coordonnées des variables, définissent la contribution de chaque variable à l'inertie d'une composante principale. Autrement dit, ils fournissent une estimation de la participation d'une variable à la formation d'une composante principale. Ces valeurs représentent l'information la plus importante à prendre en considération dans l'interprétation des composantes principales. Les coordonnées des variables peuvent être interprétées comme des corrélations entre les composantes principales et les variables. Ainsi, dans le plan formé par deux composantes principales, la répartition des variables doit être interprétée en termes de vecteurs. Dans la figure 2.21 nous avons présenté les différentes situations possibles. Les variables définies par les vecteurs V_1 et V_2 sont fortement corrélées entre elles. Elles sont bien expliquées par la composante principale 1, car l'angle que forment ces vecteurs avec ce dernier est proche de 0° . C'est la variable définie par le vecteur 1 qui est la mieux expliquée par la composante principale 1. Les variables définies par les vecteurs V sont anticorrélées, car l'angle qu'ils forment est proche de 180° . Elles sont bien expliquées par la composante principale 2. La variable définie par le vecteur V est expliquée, pour une partie par la composante principale 1, pour une autre partie par la composante principale 2. Enfin, la variable V qui se situe au centre du graphique n'est expliquée ni par le facteur 1, ni par le facteur 2. et V .

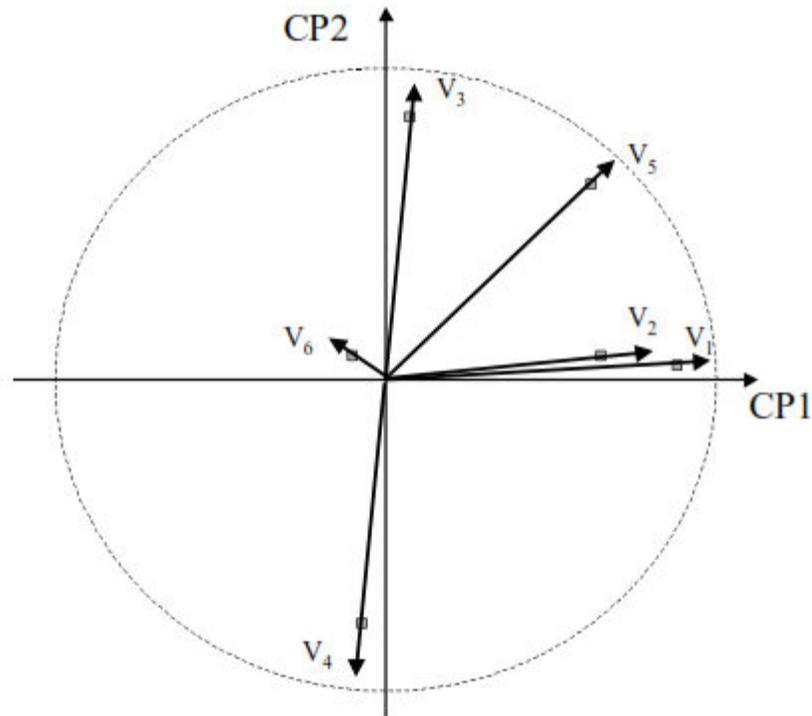


Figure 2: Exemple de graphique "loadings"

3.4-Les "scores" ou coordonnées des observations

Les "scores", ou coordonnées des observations, définissent la contribution de chaque échantillon à l'inertie d'une composante principale. Les graphiques "scores" permettent de décrire la structure des données dans le plan des observations. Ils mettent en évidence les différences ou les similarités entre les échantillons.

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

- un échantillonnage le plus exhaustif possible sur l'ensemble du bassin, et à un pas de temps de 15j,
- une identification d'un maximum d'éléments,
- un traitement statistique global de la base de données ainsi constituée

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

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

11.1.29

AOAC Official Method 973.53
Potassium in Water
Atomic Absorption Spectrophotometric Method
First Action 1973

A. Principle

Method is applicable to determination of 0.01–2 mg K/L of surface and saline waters and domestic and industrial wastes. Na may interfere if present at much higher levels than K but effect may be avoided by approximate matching Na concentration of standards with that of sample.

Synthetic H₂O analyzed by 19 analysts in 10 laboratories showed the following results on exact increments of K salt:

Table 973.53 Statistical Results for Water Containing Exact Increments of K Salt

Added, mg K/L	Standard deviation		Bias	
	%	mg K/L	%	mg K/L
1.5	11	0.17	+4.8	0.07
1.4	16	0.22	+6.6	0.09
8.0	8	0.64	+7.6	0.60
7.5	9	0.66	+8.7	0.64
20.0	6	1.11	+7.4	1.5
19.0	8	1.58	+7.4	1.4

B. Apparatus

Atomic absorption spectrophotometer.—Equipped with Belling-type burner, set at 766.5 nm.

C. Reagents

(a) *Deionized distilled water.*—See 973.48C(a) (see 11.1.11). Use for preparation of reagents and standards, and as dilution H₂O.

(b) *Potassium standard solutions.*—(1) *Stock solution.*—100 mg K/L. Dissolve 0.1907 g KCl, dried at 110°, in H₂O, and dilute to 1 L. (2) *Working solutions.*—Prepare dilute standard solutions in range of interest at time of analysis. If HNO₃ is used to preserve samples, add corresponding amount to working standard solutions.

D. Determination

(Caution: See Appendix B, safety notes on AAS.)

Follow manufacturer's instructions for apparatus operation. Optimize conditions for maximum absorption and stability. Beginning with blank and working toward highest standard, aspirate solutions and record readings. Repeat standard solutions and samples enough times to secure reliable average reading for each solution. If necessary, dilute sample with H₂O to bring into range for direct reading.

For instruments which read directly in concentration, set curve corrector to read out proper concentration. Otherwise, plot calibration curve, using concentration range producing absorption of 0–80%. Before plotting, convert % absorption to absorbance: $A = \log(100/\%T) = 2 - \log \%T$, where $\%T = 100 - \% \text{ absorption}$. Curves are frequently nonlinear. Increase number of standards in that portion of curve.

Read mg K/L from calibration curve or directly from readout system.

$$\text{mg K/L in sample} = (\text{mg K/L}) \text{ in aliquot} \times D$$

$$D = (\text{mL aliquot} + \text{mL H}_2\text{O added})/\text{mL aliquot.}$$

References: Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1983 (available from National Technical Information Service, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, Stock No. NTIS PB84-128677); FWPCA Method Study 1; Mineral and Physical Analyses, June 1969 (available from National Technical Information Service, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, PB-230827); JAOAC 56, 295(1973).

CAS-7440-09-7 (potassium)

11.1.33

AOAC Official Method 973.57 Sulfate in Water Turbidimetric Method First Action 1973

A. Principle

Sulfate is precipitated in dilute HCl with BaCl₂ under controlled conditions to form BaSO₄ crystals of uniform size. A of suspension is measured and sulfate concentration is obtained from standard curve.

Method is applicable to drinking and surface waters and domestic and industrial wastes. Dilute samples to concentration of ≤40 mg SO₄/L. Color and suspended matter interfere. Some suspended matter is removed by filtration. Remaining interference is corrected by blank which omits BaCl₂.

Synthetic H₂O samples containing exact increments of inorganic SO₄ analyzed by 34 analysts in 16 laboratories showed following results:

Table 973.57 Statistical Results for Water Containing Exact Increments of Inorganic SO₄

Increment as mg SO ₄ /L	Standard deviation		Bias	
	%	mg SO ₄ /L	%	mg SO ₄ /L
8.6	27	2.3	-3.7	-0.3
9.2	20	1.8	-8.3	-0.8
110	7.1	7.9	-3.0	-3.3
122	6.1	7.5	-3.4	-4.1
188	5.1	9.6	0.0	+0.1
199	5.9	11.8	-1.7	-3.4

B. Apparatus

(a) *Magnetic stirrer*.—Adjustable, but once set must operate at constant speed. Stirring bars must be of identical shape and size. Exact speed is not critical, but it should be constant for each series of samples and standards and should be at maximum at which no splashing occurs. Timing device to permit operation for exactly 1 min is desirable.

(b) *Photometer*.—Nephelometer, spectrophotometer set at 420 nm with 4–5 cm cell, or filter photometer with filter having maximum *T* near 420 nm with 4–5 cm cell.

C. Reagents

(a) *Conditioning reagent*.—Mix 50 mL glycerol with solution of 30 mL HCl, 300 mL H₂O, 100 mL alcohol or isopropanol, and 75 g NaCl.

(b) *Barium chloride*.—Crystals, 20–30 mesh. Dispense from 0.2–0.3 mL measuring spoon.

(c) *Sulfate standard solution*.—100 μg SO₄/mL. Dilute 10.41 mL 0.0200N H₂SO₄ to 100 mL, or dissolve 147.9 mg anhydrous Na₂SO₄ in H₂O and dilute to 1 L.

D. Determination

Pipet 5 mL conditioning reagent into 100 mL sample or aliquot diluted to 100 mL in 250 mL Erlenmeyer, and mix on magnetic stirrer. While stirring, add spoonful of BaCl₂ crystals and begin timing. Stir exactly 1 min at constant speed. Immediately transfer

some solution into cell and measure turbidity at 30 s intervals for 4 min. Record maximum reading. Conduct blank determination without BaCl₂ and subtract reading.

Prepare standard curve by carrying 0–40 mg SO₄/L, in 5 mg increments, through entire determination. Introduce standard solution with every 3–4 samples.

$$\text{mg SO}_4/\text{L} = \text{mg SO}_4 \text{ from curve} \times 1000/\text{mL sample}$$

References: Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1983 (available from National Technical Information Service, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, Stock No. NTIS PB84-128677); FWPCA Method Study 1; Mineral and Physical Analyses, June 1969 (available from National Technical Information Service, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161, PB-230827); JAOAC **56**, 295(1973).

Résumé

A la quantité limitée de l'eau disponible au Liban, vient s'ajouter un nouveau problème, la dégradation de la qualité des eaux superficielles menacées continuellement par la pollution et la salinisation. Les utilisations agricoles et industrielles et l'augmentation de la population génèrent des pollutions des cours d'eau qui posent des problèmes environnementaux et sanitaires. Afin de limiter et d'anticiper ces pollutions, il est nécessaire de disposer de méthodes d'évaluation des effets des systèmes de culture sur la pollution des eaux de rivière. Pour cela, nous avons sélectionné la rivière Litani qui est la plus longue rivière et la plus importante au Liban, sur laquelle deux dispositifs de suivis ont été mis en œuvre entre 2010 et 2013. En raison de l'absence de données sur la qualité de l'eau, nous proposons dans cette étude de vérifier les paramètres de pollution du bassin supérieur qui constitue la majorité de surface du bassin.

L'objectif de ce projet est de réaliser une étude prospective sur la qualité de la ressource en eau du bassin supérieur du Litani en incluant le lac de Qarraoun, de comprendre la relation entre la recharge et la consommation d'eau et, si pertinent, de proposer des solutions pour une meilleure gestion des eaux polluées.

L'étude porte sur l'interprétation des sources de pollution en mesurant de nombreux paramètres physicochimiques (pH, T °, TDS, Ec), chimiques (Na, Ca², Mg², Cl⁻, SO₄²⁻, NH₃, NO₃⁻, PO₄³⁻, K, DBO₅ et DCO), les métaux lourds (Fe, Ni, Zn, Cu, Cr, Al, Ba, Pb, Mn) et des paramètres microbiologiques de l'eau et les sédiments de la partie supérieure du bassin Litani et dans le lac. Des échantillons ont été prélevés au cours des trois saisons d'hiver (Février), du printemps (mai) et d'été (Septembre) en 2010-2013. Les analyses microbiologiques et physico-chimiques sont effectuées en conformité avec les méthodes standards européennes et méthode standard (OMS). Des méthodes statistiques multi-variées (analyse hiérarchique de la concentration : HAC, et de l'analyse en composantes principales : PCA) et la corrélation de Pearson ont ensuite été appliquées pour déterminer l'influence des polluantes dans le lac et la rivière.

Mots-clés: contamination de l'eau, rivière Litani, analyses en composantes principales.

Abstract

Lebanon has abundant water, but its river is polluted. The Litani River is the largest one, draining from north to south in the central core of the country (Bekaa Valley) before turning west to the sea. It crosses down a rather deep valley and passes by several urban agglomerations and industrial zones, which use its water as a discharge system of their waste. This study shows the impact of the anthropic activities on the water quality of this river. Physical (pH, T°, TDS, Ec), chemical (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NH₃⁺, NO₃⁻, PO₄²⁻, K⁺, BOD₅ and COD), heavy metals (Fe, Ni, Zn, Cu, Cr, Al, Ba, Pb, Mn) and microbiological parameters of water quality assessment and sediment for the Upper Litani River Basin was performed. They were investigated during three seasons of rainy, mid-rainy spring and wet season, during the years 2010-2013 to determine correlation between chosen chemical water parameters and bottom sediments parameters.

Microbiological and physico-chemical analyses are performed in accordance International methods (e.g. European Standard Methods, WHO). In addition, Multivariate statistical methods (Hierarchical Clustering Analysis: HCA, and Principal Component Analysis: PCA) and Pearson's correlation were applied to figure out the influence of pollutants disposal in the Lake and the River as well.

Sediments were characterized by a set of chemical analyses, cations exchange capacity, mineralogical X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). To assess metal contamination in sediments, Consensus-Based Sediment Quality Guidelines of Wisconsin (CBSQG) were applied. The metals contamination in the sediments was also evaluated by contamination factor (*C_f*), and the results showed that the effect of seasonal variations was important in the Upper Litani River Basin and the degree of contamination was increased in dry season. All the sites are characterized by moderate to highly microbial polluted range and some site was highly polluted and contaminated.

Keywords: chemical parameters, water quality, bottom sediment, PCA, Lebanon.

